CHIMIA

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

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. Dr. H. NITSCHMANN, 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. 14 · 1960

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Druckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Albers-Schönberg G. / H. Schmid: Die Struktur des Plumericins und verwandter Verbindungen	4	127
Albert Ph.: Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la purification très poussée des métaux	6	218
Bates R. G.: Electrometric *p*H Determination	4	111
Baumann C. G. / W. Dietsche / C. H. Eugster: Nachweis der makrozyklischen Natur des Dihydropalustrins (5. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide)	3	85
Biemann K.: The Application of Mass Spectrometry in Amino Acid and Peptide Chemistry	12	363
Braun D.: Ein einfacher Weg zur Darstellung von Poly-*p*-mercaptostyrol	1	24
Brubacher G. / U. Gloor / O. Wiss: Zum Stoffwechsel von β-Apo-8'-carotinal (C_{30})	1	19
Brunisholz G. / J. P. Quinche: Zur analytischen Chemie der Seltenen Erden. Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen	10	343
Bruyn P. de: Eine Umlagerung in der Anthracenreihe. Katalyse durch Schwefelverbindungen	11	361
Bukowiecki A.: Von den Aufgaben und Methoden der Korrosionsforschung und -prüfung	2	55
Cruse K.: Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration	4	97
Dietsche W. / C. H. Eugster: Zur Struktur des Palustrins	10	353
Engeler A.: Aufgabenbereich der Hauptabteilung C der EMPA	2	44
Feitknecht W.: Professor Dr. Wilhelm Buser	2	41
Fink P.: Probleme der Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe	3	73
Grauer R.: Das Kohlensuboxyd	1	11
Grob E. C. / W. Eichenberger: Zum Vorkommen von Monohydroxy-α-carotin	10	352
Grütter W. F. / B. H. Messikommer: Optimalgesetze in der chemischen Reaktortechnik	11	363
Hatem Simone: L'affinité de l'histamine pour les substances cancérigènes et l'action solvant	2	59
Hatem Simone: Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium	4	130
Hausser K. H.: Chemische Anwendungen der Elektronenresonanz	5	153
Hofmann A.: Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauberpilze	9	309
Hopff H.: Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe	1	16
Kohlschütter H. W.: Über Silicagel	8	285
Leemann H. G.: Spektropolarimetrie	1	1
Leemann H. G. / H. R. Schenk: Über eine neuartige Lösung der Spektrendokumentation	6	228
Leonard N. J.: Neue Ergebnisse über transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen	6	231
Mapper D.: Neutron Activation Analysis as an Analytical Tool	7	241
Marbet R. / G. Saucy: Eine neue Synthese von Pseudojonon und analogen Verbindungen	11	362
Martin H.: Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese	6	202
Marxer A. / A. F. Thomas: Reaktionen von Kojisäure und Hydrazin	4	126
Milner G. W. C.: Recent Developments in Polarography	4	106
Molnár I.: Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen	11	364
Monnier D. / J. Vogel / H. Haerdi / P. E. Wenger: Dosage de traces de cobalt par polarographie (rayons cathodiques), par spectrophotométrie et par activation aux neutrons	4	128
Neukom H.: Über Farbreaktionen von Uronsäuren mit Thiobarbitursäure	5	165
Nitschmann H. / R. Beeby: Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der Milch, XIV: Aminosäurezusammensetzung des aus *k*-Casein durch Lab in Freiheit gesetzten Glyko-Makropeptids	9	318
Oswald H. R. / H. Jaggi: Die Elementarzelle von Kupfer(II)-hydroxid	1	22
Raggenbass A.: Séparation des produits de fission	7	262
Rodewald H. J.: Die «künstlichen» Diamanten von W. Prandtl und die Verwandschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem Moissan-Verfahren der Diamantsynthese	3	82

	Heft Fasc.	Seite Page
Rodewald H. J.: Neues über die Diamantsynthese der General Electric Co.	5	162
Rüegg R. / A. Langemann / G. Ryser / O. Isler: Über die Synthesen von Chinonen mit isoprenoider Seitenkette	4	129
Schmid H.: Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie	7	248
Schwieter U.: Synthesen des Vitamins A_2	11	362
Semenza G.: Chromatographie von Polyelektrolyten: VI. Proteinchromatographie auf Ionenaustauscher-Cellulosederivaten	10	325
Sheppard N.: Applications of High-Resolution Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy to Organic Chemistry	5	145
Simon W.: Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium	6	189
Simon W. / C. Tomlinson: Thermoelektrische Mikrobestimmung von Molekulargewichten, Teil I: Übersichtsartikel	9	301
Thürkauf M. / W. Kuhn: Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation	6	212
Wälchli O.: Die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln	3	78
Weber W.: Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden	2	50
Weder G.: Der heutige Stand der Waschmittelprüfung	3	69
Weibel J.: Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen auf Baumwolle und Nylon	2	46
Willi A. V.: Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen	1	20
Winterstein A. / B. Hegedüs: Zum Nachweis biologisch aktiver Aldehyde	1	18
H. Zahn: Anwendung der röntgenographischen Methoden zur Charakterisierung von Peptiden	12	401
H. Zuber: Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen	12	405
Zurschmide F.: Beitrag zur Bestimmung von Chlordioxyd, Chlor, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim Kesting-Prozeß anfallen	1	23

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Adey W. R. B 138
Aebi H. V 29
Aeschbacher R. V 384
Albers-Schönberg G. 127; V 173
Albert A. B 137
Albert Ph. 218
Allais A. B 320
Amiel J. B 178, 179
Ammon F. v. B 135
Anderson G. W. V 370, 371
Anderson L. B. B 294
Anner G. V 422
Anteuer I. V 30
Antonov W. K. V 374
Arens J. F. V 366
Arnold E. B 92
Arnold W. V 172
Arya V. P. V 425
Asmus E. B 137
Aubry J. B 178
Aus der Au, V 177
Azároff L. V. B 138

B

Baker J. W. B 234
Ballon N. E. B 321
Barton D. H. R. B 33
Bass A. M. B 294
Bates R. G. 111
Batzer H. B 91
Baumann C. G. 85; V 174
Baumann P. B 136
Baumgartner E. V 30
Bayer F. B 293
Bayer J. V 368
Beard H. C. B 321
Beeby R. 318
Beer H. V 29
Bendel H. V 176
Benedetti-Pichler A. A. B 273
Benson S. W. B 276
Benzing E. B. 181
Beránková R. V 379
Bernauer K. V 172
Bernhard K. V 29, 30
Bessman S. P. B 180
Bettex-Galland M. V 29
Beyer H. B 91
Beyerman H. C. V 373
Biäsch H. B 137
Bieber H. B 94
Biemann K. 393; V 380
Biernat J. V 371
Bigwood E. J. B 180
Billing B. H. B 180
Biltz H. B 386
Birkhimer Carolyn A. V 368
Birks L. S. B 276
Blicke F. F. B 139
Blom A. V. B 179
Blomeyer F. B 33
Blout E. R. B 276
Blum R. E. B 277
Bodansky M. V 368
Boekelheide V. B 359
Bollinger O. E. V 176
Borel C. V 29
Bothorel P. B 130
Boussière G. B 140
Boussières, B 272
Brand J. C. D. B 295
Brandt L. B 94
Braun D. 24
Bretschneider H. B 136
Brintzinger W. V 425
Broida H. P. B 294
Brossi A. V 174, 423
Brubacher G. 19; V 29
Bruderer H. V 423
Brunisholz G. 343; V 382
Brunner J. V 175
Bruster V. B 63
Bruyn P. de, 361; V 422
Buchanan J. M. B 385
Bucksteeg W. B 135
Buerger M. J. B 138
Bukowiecki A. 55
Burdon J. B 274
Buser Therese, M 28; V 30
Bütler R. V 29

C

Cahn R. S. B 179
Chaney A. L. B 180
Charlot G. B 177
Charonnat R. B 179
Chemiakine M. M. V 374
Chimiak A. V 379
Choppin G. R. B 321
Chrétien A. B 178
Churgin J. I. V 368
Ciepka G. B 179
Clubb M. E. V 373
Clump C. W. B 294
Collongues R. B 32
Cook J. W. B 274
Cordier P. B 63
Cottrell T. L. B 63
Cowan G. A. B 321
Cox R. H. B 139
Cram D. J. B 384
Crockford H. D. B 386
Cross A. D. B 275
Cruse K. 97
Cullity B. V 29

D

Dalgliesh C. E. B 180
Dannenberg H. B 272
Davies C. W. B 92
Deenan T. K. B 321
Delépine M. B 179
Determann H. V 374
Devoe J. R. B 321
Dietrich H. V 366
Dietsche W. 85, 353; V 174, 422
Djerassi C. B 276
Dolique R. B 139
Domange L. B 138, 139, 178
Dreiding A. S. V 424
Drew C. M. B 235
Druckrey H. B 272
Dryden C. E. B 135
Dualszky S. V 368
Dünkelberg E. A. M 28
Duval C. B 178, 179
Duval Raymonde, B 178, 179

E

Eggert J. B 273
Eichenberger J. V 383
Eichenberger W. 352
Eigen M. B 92
Eirich F. R. B 272
Eisenbrand J. B 271
Ek J. B 180
Eley D. D. B 135
Elkins H. B. B 33
Elks J. B 33
Elliott D. F. V 373
Elvine P. J. B 427
Elving P. J. B 137
Engel B. G. V 425
Engeler A. 44
Engels K. B 137
Epprecht W. V 176
Eugster C. H. 85, 353; V 174, 422
Exer B. V 30
Eyer H. B 135
Eyring H. B 294

F

Faucherre J. B 178
Favarger P. V 29
Feitknecht W. 41
Fesenmeyer H. P. V 422
Feterowsky S. B 178
Fieser L. F. B 177
Fieser Mary, B 140
Fink P. 73
Fischbeck K. B 136
Fischer A. V 173
Fischer E. O. B 180
Fischer W. B 386
Fischler P. V 422
Flaschenträger B. B 272
Fodor G. B 274
Foerst W. B 271
Fœx M. B 140
Forfar J. O. B 180
Foust A. S. B 294
Francis G. E. B 140
Frank H. S. B 92
Frei J. V 29
Freitag H. B 92
Fresenius W. B 276
Freundlich W. B 178
Frey A. J. V 423
Frey H. E. B 275
Friedheim E. A. V 174
Friedrichs J. B 276
Fuchs O. B 62

G

Gallais F. B 177
Galley R. M. V 175
Garschagen H. B 276
Gaume-Mahn, B 272
Gauthier J. A. B 63
Gay L. V 383
Gehrig O. V 384
Geloso M. B 178
Georgi F. B 138
Gerecke M. V 174
Gibian H. V 380
Gilgen A. V 29
Gilreath E. S. B 136
Glandorf K. V 384
Glasser O. B 93
Gloor U. 19; V 29
Goldschmidt St. V 367
Goldsmith H. A. B 427
Gorup B. V 173
Götze W. B 136
Granger G. W. B 138
Grauer R. 11
Greene S. A. B 235
Grinberg A. A. B 178
Grob E. C. 352
Groß H. V 371
Grütter W. F. 363; V 425

Gurd F. R. N. B 277
Güterbock H. B 295
Guttmann St. V 368
Guyer A. V 422
Guyer P. V 422

H

Hackspill L. B 32
Haerdi H. 128; V 174
Hagenmuller P. B 32
Haïssinsky, B 140, 178
Haitinger M. B 271
Hallstein W. B 136
Hamer W. B 92
Hammond G. S. B 384
Hanahan J. B 277
Hänni H. V 384
Harned H. S. B 92
Hasselmann R. B 94
Hatem Simone, 59, 130; V 175
Haußer K. H. 153
Häußler R. V 369
Hayes W. J. B 93
Heath R. G. B 138
Hebb C. O. B 138
Hecht F. B 273
Hegedüs B. 18; V 29
Heilbronner E. B 177
Hendrickson J. B. B 274
Henley E. J. B 94
Henry la Blanchetais, B 272
Hérold A. B 32
Herrmann B. V 30
Heß E. B 136
Heusler K. M 421
Heußer H. B 33
Hill A. V. B 294
Hine J. B 181
Hippel A. R. v. B 34
Hock L. B 273
Hofmann A. 309
Hölemann P. B 94
Hollemann A. F. B 360, 427
Holmes H. L. B 274
Honegger C. G. B 138
Honzl J. V 367
Hopff H. 16
Horvath G. V 29
Hosemann R. B 275, 427
Huber M. V 383
Hügi Th. V 175
Huxley H. E. B 294
Hyde E. K. B 321

I

Inhoffen H. H. B 33
Irmscher K. B 33
Irving H. M. N. H. B 180
Isabay J. B 32
Isler O. 129; V 174
Isliker H. V 29

J

Jackman L. M. B 275
Jacobs P. D. B 277
Jaggi H. 22
Jahnke H. B 33
James W. O. B 274
Janda M. V 172
Jander G. B 137, 276, 385
Jaquenoud P. A. V 373
Jarvis D. V 376
Jaswon M. A. B 139
Jebsen-Marwedel H. B 91
Jeger O. B 359; V 422
Jellinek J. S. B 135
Job P. B 179
Jordan D. B 138
Josephson B. B 180
Jost W. B 294
Justi E. B 294

K

Kaiser H. B 94
Kaiser R. B 273
Kalvoda J. V 422
Kamel M. V 172
Kammermeyer K. B 136
Karrer P. B 360; V 172
Katritzky A. R. B 295
Kaufmann H. P. B 32
Kiger P. B 63
Kimpel W. B 276
Kingery W. D. B 33, 92
Kirschbaum E. B 385
Kisfaludy L. V 368
Kiss J. V 174
Kittel H. B 136
Klages F. B 33
Kleinberg J. B 321
Klemm W. B 386
Kluthe R. V 29
Kneule F. B 62
Knight H. S. B 235
Knight S. B. B 386
Knipling D. F. B 93
Kobe K. A. B 91
Kohlschütter H. W. 285
Koller P. V 29
Kölln H. O. B 137
Kolthoff I. M. B 137, 427
Kordes E. B 293
Kortüm G. B 293
Kraut H. B 272
Kreß K. E. B 275
Krevelen D. W. van, B 135
Krieghoff H. V 176
Küchler L. B 272
Kuhn A. B 426
Kuhn W. 212; V 29
Kulka M. B 359
Kutter F. B 179
Kyburz E. V 423

L

Lagowski J. M. B 295
Laitinen H. A. B 385
Lange N. A. B 179
Langemann A. 129; V 174
Langenbeck W. B 91
Lanz P. V 379
Lardy H. A. B 271
Laue M. v. B 427
Leemann H. G. 1, 228
Lehnartz E. B 139, 272
Leonard N. J. 231; B 274, 359
Lergier W. V 422
Lettré, B 33
Leuthardt F. B 33; V 29
Lewis E. S. V 174
Liebmann H. B 93, 135, 234
Lipmann F. B 294
Longsworth L. G. B 92
Loriers, B 272
Loudon J. D. B 274
Low Barbara, B 294
Lübke K. V 380
Lukeš R. V 172; 173
Lüthi Max, M 27, 28
Lyssy G. H. B 177
Lyssy Th. V 174

M

Macdonald A. M. G. B 386
Maeyer L. de, B 92
Maier R. V 30
Malaprade L. B 178
Manske R. H. F. B 274, 359
Mapper D. 241
Maranville L. F. B 92
Marbet R. 362; V 423
Marion L. B 274
Marshl W. H. B 180
Martens S. B 138
Martin H. 202
Marxer A. 126; V 172
Mathieu J. B 320
Mauras H. B 273
Maus L. B 294
Mayer J. R. B 136
McKetta J. J. B 91
Medzihradsky K. V 375
Meerwein H. V 172
Melander M. B 138
Messikommer B. H. 363; V 425
Michel A. B 179
Milner W. G. C. 106
Miocque M. B 63
Mitch E. V 424
Moghissi M. V 29
Mohler H. B 62
Molnár I. 364; V 423
Monnier D. 128; V 174
Morette A. B 140
Mörikofer A. B 177
Morris B. B 277
Morris D. V 373
Moscowitz A. B 276
Moser H. V 377
Mothes K. B 274
Müller H. B 63
Müller P. B 93
Mulligan W. B 140
Musgrave W. K. R. B. 274
Mysels K. J. B 181

N

Nachmansohn D. B 139, 294
Náray-Szabó I. B 272
Nast R. B 180
Natta G. B 135
Neff H. B 139
Neher R. B 180
Neilands J. B. B 92
Neukom H. 165
Niederwieser A. V 378
Nitschmann H. 318

O

Oeteren K. A. van, B 136
Offhaus K. B 135
Oldřich H. B 92
Openshaw H. T. B 359
Orgel L. E. B 180
Oswald H. R. 22
Ott H. V 423
Owen J. A. B 180

P

Paoloni L. B 294
Paquin A. M. B 136
Parsons R. B 273
Pascal P. B 32, 139, 178, 179, 272, 386
Pasquon I. B 135
Pataki G. V 378
Patterson A. B 92
Patton H. W. B 235
Pauling L. B 293
Pecsok R. L. B 235
Pedrazzini M. M. B 277
Peeters H. B 180
Pellerin F. B 63
Penneman R. A. B 321
Perey P. B 32
Pfaehler A. W. B 137
Pfeiffer C. C. B 138
Phillips J. P. B 321
Photaki Iphigenia, V 375
Pietsch H. E. B 31, 270
Pijck J. B 321
Pilkuhn M. B 294
Pitet G. B 63
Pleß J. V 377
Poduška K. V 371
Portwich F. V 29
Poulenc P. B 179

Prabucki A. L. V 383
Prelog V. B 359
Prondczynsky G. v. B 136
Pulver R. V 30
Purpira D. P. B 138

Q

Quinche J. P. 343

R

Radmacher W. B 33
Raggenbass A. 262
Rakadjieva A. V 379
Ramsay W. N. M. B 180
Ravdel G.A. V 374
Reichert B. B 426
Reimer L. B 134
Remy H. B 276
Rey E. V 424
Rice F. O. B 294
Richarz W. V 422
Richter F. B 360, 427
Richter R. H. H. V 30
Rieder H. P. B 138
Riezler W. B 320
Ritz W. V 177
Robertson J. B. B 294
Robinson R. A. B 92
Röck H. B 360
Rodewald H. J. 83, 162
Rohmer R. B 140
Rometsch R. V 175
Rosculet G. V 367
Rose A. J. B 93
Rosen M. J. B 427
Roth E. B 386
Roth M. V 423
Rothen A. V 425
Rottenberg M. B 138
Rowlinson I. S. B 234
Rudinger J. V 367, 379
Rüegg R. 129; V 174
Ruf F. V 384
Ruf M. B 135
Rychlik I. V 379
Rydon H. N. V 376
Ryser G. 129; V 174

S

Saucy G. 362; V 423
Saunier R. B 63
Saxton J. E. B 359
Scadden E. M. B 321
Scatchard G. B 92
Schäfer K. B 293
Scheibe W. B 294
Schenk H. R. 228
Scherb K. B 135
Schindewolf U. B 138
Schmid H. 127, 248; V 172, 173
Schuler L. B 360
Schultz O.-E. B 385
Schulz G. B 180
Schündehütte K. H. B 234
Schwab G.-M. B 273
Schwabe K. B 359
Schwarzenbach G. V 173
Schwieter U. 362; V 423
Schwyzer R. V 173, 366
Scopes P. M. V 373
Scott W. T. B 63
Selwood P. W. B 135
Semenza G. 325
Sharpe A.G. B 274
Shedlovsky T. B 92
Sheehan J. C. B 271
Sheppard N. 145
Siggia S. B 94
Silver S. B 180
Simmons S. W. B 93
Simon W. B 177, 189, 301, 383
Smith H. M. B 92
Smythies J. R. B 138
Sobecka Z. B 63
Sobotka G. B 180
Sokołowska T. V 371, 372
Soussellier Y. B 359
Speakman J. C. B 295
Šrogl J. V 173
Stacey M. B 274
Stackelberg M. V. B 274
Stadler P. V 423
Staehelin M. V 29
Staněk J. B 359
Stanier R. B 385
Stauff J. B 426
Stelakatos G. C. V 370
Stern E. S. B 359
Sternberg H. W. B 180
Stewart C. P. B 180
Stork G. B 274
Studer M. V 90
Studer R. O. V 379, 422
Stumpf P. K. B 92
Suhr H. V 174
Sulzer P. V 176
Surbeck-Wegmann E. V 366
Sykes A. S. B 138

T

Taschner E. V 371, 372, 379
Tatlow J. C. B 274
Taube H. B 180
Theobald J. M. V 371
Theodoropoulos D. V 377
Thomas A. F. 126; V 172
Thompson P. T. B 92
Thormann K. B 136
Thürkauf M. 212
Tishler M. B 271
Tomita M. B 272
Tomlinson C. 301
Tompsett S. L. B 180
Tongue H. B 136
Tribalat, B 178
Trombe, B 272
Tschesche, B 33
Tucker S. H. B 235
Tyler C. B 34

U

Ubbelohde A. R. B 92
Ulich H. B 294

V

Vallbo S. B 138
Vannotti A. V 29
Velander E. B 275
Vilbrandt F. C. B 135
Vogel J. 128; V 174
Vogler K. V 379, 422
Vossius V. B 181

W

Wagner G. B 293
Wagner H. B 135; B 30, 383
Wagner-Jauregg Th. V 423
Walas S. M. B 135
Wälchli O. 78
Wasielewski Cz. V 371
Weber H.H. B 294
Weber W. 50
Weder G. 69
Weibel J. 46
Weidel W. B 272
Weingaertner, B 272
Weise J. B 276
Weißberger A. B 234
Weißmann Ch. V 172
Weisz P. B. B 135
Wendt H. B 137
Wenger P. E. 128; V 174
Wenzel L. A. B 294
Werth G. B 271
West T. S. B 138
Wettstein A. B 33; V 421, 422
Weygand F. V 367, 378
Wiberg E. B 427
Widmann A. B 136
Wiedemann M. B 272
Wieland P. V 421
Wieland Th. V 374
Wilck R. B 135
Wildi P. V 176
Wildman W. C. B 274
Willi A. V. 20; V 173, 422
Williams M. W. V 371
Wilson I. B. B 294
Winkler W. V 175
Winnacker K. B 272
Winsel A. B 294
Winter C. H. B 34
Winterstein A. 18; V 29
Wiß O. 19; V 29
Wittfoht A. M. B 181
Wizinger R. B 385; V 172
Wormall A. B 140
Wroblewski F. B 180
Wüllenweber K. H. B 136
Wunderly Ch. B 63
Würsch J. V 379
Wyler H. V 424

Y

Young G. T. V 371, 373
Young T. F. B 92

Z

Zabin I. B 277
Zahn H. 401; V 380
Zamecnik P. C. B 385
Zdansky A. E. B 136
Zehender F. V 176, 426
Zervas L. V 375
Zimmermann H. B 272
Ziegler H. B 385
Ziegler K. B 180
Zipp O. V 374
Zuber H. 405; V 380
Zurschmiede F. 23
Zymalkowski F. B 385

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Absorption, B 136

Absorption in einer Gasblasen-Schwebeschicht, V 422

Absorption, Die UV- – als Hilfsmittel bei Peptidsynthesen, V 379

Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie, N 320

Abwässern, Mechanisch-biologische Reinigung von –, V 425

Abwasser-Biologie; Handbuch der Frischwasser- und –, Band II, Lfg. 3, B 93; Lfg. 4, B 234

Abwasserbiologischer Herbstkurs, München 1960, N 134

Abwasserbiologischer Einführungskurs, München 1961, N 382

Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer –, V 176, 425

Abwasserreinigung, Tagung 1960 in Zürich, V 176

Académie des Sciences de l'U.S.S.R., Moscou, Institut pour la Chimie des Matières Naturelles, V 374

Acenaphthylenen, Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro- –, 364; V 423

Achema-Tagung 1961, N 292

acides aminés secondaires, Formation de la liaison peptidique avec les –, V 373

Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung der wässerigen Alkalipolysulfidlösungen, Über die –, V 173

ACKERET J. C 292

Action of Leucineaminopeptidase on Some Amino Acid Derivatives Encountered in Peptide Synthesis, V 379

ADAMS J. B. C 292

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XI, B 135

Advances in Clinical Chemistry, Vol. 1 and 2, B 180

Advances in Fluorine Chemistry I, B 274

Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Vol 1, B 91

AEBI H. N 26

Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen, M 88; N 171, 381

Agrikulturchemische Versuchsanstalt Liebefeld-Bern, C 233

Air Pollutants, The Chemical Analysis of –, B 277

Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, Institut für Organische Chemie, V 368

akademische Freiheit im Zeitalter der Technik, Die –, C 418

Akuammicin und C-Fluorocurarin, Über –, V 172

Albatex HW, Mitteilungen 144

Aldehyde, Zum Nachweis biologisch aktiver –, 18; V 29

Aldosteron-ähnlicher Corticoide, Synthese –, V 421

Aldosteron, Ubichinon und –, V 172

Alizarinechtblau RFE, Mitteilungen 240

Alkalipolysulfidlösungen, Über die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung der wässerigen –, V 173

Alkaloids, The –, Vol. VI, B 274; Vol. VII, B 359

Alkaloide in Drogen und Drogenzubereitungen, Die quantitative Bestimmung der –, B 385

Alkaloide, Schachtelhalm- –, 85, 353; V 174

Altersbestimmungen mit Hilfe des radioaktiven Kohlenstoffisotops ^{14}C, C 418

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen am Rheinfall, 83, 162; C 25; N 233

aluminothermischen Verfahren, Die «künstlichen Diamanten» von W. PRANDTL und die Verwandtschaft zwischen den – und dem MOISSAN-Verfahren der Diamantsynthese, 83

American-Swiss Foundation for Scientific Exchange, C 133

Americium and Curium, Radiochemistry of –, B 321

Amide Formation during Azide Syntheses, V 367

Amino Acid Derivatives, Action of Leucineaminopeptidase on Some – Encountered in Peptide Synthesis, V 379

Amino Acid and Peptide Chemistry, The Application of Mass Spectrometry in –, 393; V 380

α-amino acides α-substitués, Nouvelles méthodes d'obtention des – et emploi de ces substances pour la synthèse de certains peptides, V 374

Amino-acids, The Synthesis of Methyl and Benzyl Esters of – by Means of Alkyl Sulphites, V 371

Aminoacylierung der Hydroxylgruppe von Serin und verwandten Verbindungen, Zur –, V 377

p-Aminobenzoesäure, Kinetik der Decarboxylierung von – in leichtem und schwerem Wasser, V 422

Aminodicarbonsäuren in Polypeptiden, Über die Ermittlung der Bindungsart von –, V 375

Aminodicarbonsäuren, Über die Zyklisierung von einigen –, V 172

Aminodicarbonsäureester, Nebenreaktionen bei der Decarbobenzoxylierung der – mittels HBr-Eisessig, V 368

Aminosäurederivaten, Reaktion von Dichlormethyl-alkyl-äthern mit –, V 371

Aminosäurezusammensetzung des aus *k*-Casein durch Lab in Freiheit gesetzten Glyko-Makropeptids, 318

AMMANN H. M 420

Amylalkohols, Die Rolle des – bei der Fettbestimmung nach GERBER, V 384

analyse bromatologique, Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'–, 7 série, B 63

analyse qualitative, L'– et les réactions en solution, B 177

Analyse, Die chemische –, B 293, 385

Analyse der Fette und Fettprodukte, B 32

Analyse von Gemischen, Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen –, 343

Analyse von Gummimischungen, Methoden zur chemischen –, B 275

Analyse, Internationale Kommission für – (C.I.A.), N 419

Analysenverfahren für technische Gläser und ähnliche Stoffe, Entwicklung spektrochemischer –, B 94

Analysis, Chemical –, Vol. 10, B 277; Vol. 11, B 276; Vol. 12, B 427

Analysis, Chemical – (LAITINEN), B 385

Analysis of Chemical Process Systems, Continuous –, B 94

Analysis, The Chemical – of Air Pollutants, B 277

Analysis, Elementary Titrimetric –, B 386

Analysis of Surface-Active Agents, Systematic –, B 427

Analysis, X-Ray Spectrochemical –, B 276

Analysts Pocket Book, B 136

Analytical Applications of Diamino-Ethane-Tetra-Acetic Acid, B 138

Analytical Biochemistry, N 270

Analytical Chemistry, Treatise on –, Part 1, Vol. 1, B 137

Analytical Tool, Neutron Activation Analysis as an –, 241

analytischen Chemie, Handbuch der –, B 276

analytische Chemie in der Reaktortechnik; 4. Kongreß über –, Gatlinburg (Tennessee) 1960, N 233

analytischen Chemie, Zur – der Seltenen Erden, 343

analytische Chemie und angewandte Spektroskopie; Kongreß für –, Pittsburgh 1961, N 269
analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, 16; 382
Analytischer Nachweis von Inhibitoren in elektrischen Isolierölen, V 424
Angst & Pfister AG, Zürich, C 269
Anorganische Chemie, Band I, B 272
anorganische Chemie, Experimentelle Einführung in die –, B 386
anorganischen Chemie, Gmelins Handbuch der –, B 31, 270, 271
anorganischen Chemie; Lehrbuch der – (Remy), Band 2, B 276
anorganischen Chemie, Lehrbuch der – (Hollemann/Wiberg), B 427
anorganischen Chemie, Lehrbuch der analytischen und präparativen –, B 137
anorganischer Substanzen, Optische Daten zur Bestimmung – mit dem Polarisations-Mikroskop, B 293
Anthracenreihe, Eine Umlagerung in der –, 361; V 422
β-Apo-8′-carotinal (C_{30}), Zum Stoffwechsel von –, 19; V 29
Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, B 275
Arbeitsgemeinschaft Korrosion, Jahresbericht 1959, N 269
Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten, 3. Weltkongreß über die Verhütung von –, N 382
Arginine-Vasopressine, Synthesis of Peptides Related to –, V 373
Arigoni M. D. V 172
aromatischer Säuren, Thermodynamische Ionisationskonstanten – mit den Trimethylammonio-Substituenten, V 173
Arsenic – Antimoine – Bismuth, B 139
Arsenic, Radiochemistry of –, B 321
Arzneimittel, Patente 36, 280
Arzneistoffe, Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für –, N 87
Association des Chimistes de Genève, N 356, 381
Äthoxyacetylen, Reaktion von – mit N-Acylaminosäuren, V 366
(Äthylendiamintetraessigsäure); Analytical Applications of Diamino-Ethane-Tetra-Acetic Acid, B 138
atom, Demain l'–, B 359
«Atom für den Frieden»-Preis, C 171
Atomenergie, Dokumentationsdienst der Schweizerischen Vereinigung für –, N 381
Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, C 26; N 419; V 175
Atomenergiebehörde, Britische – (AEA), N 320
Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 106, 241
Atul Products Ltd., Atul (Indien), N 419
Ausbildung in der Industrie, B 137
Ausstellung über Fördertechnik, London 1960, N 87
Ausstellung für Technik und Industrie; Internationale –, Charleroi 1960, N 293
Automatic Titrators, B 321
Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, N 320
Azide Syntheses, Amide Formation during –, V 367
Azidsynthese, Neue Anwendungsformen der –, V 366

B

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, C 381; M 88
Baeschlin K. N 269
Bakker C. C 171
Baldinger E. C 292
Baldinger F. V 425
Bamford C. H. N 134
Basler Chemische Gesellschaft, N 26, 62, 87, 134, 171, 233, 356, 381, 419
Baumann E. V 90
Baumann H. M 88
Baumgartner E. C 29
Baumwolle, Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen auf – und Nylon, 46
Bawn C. E. H. N 134
Bayer AG; Farbenfabrik –, Leverkusen, M 88
Behrendt W. N 381
Joh. A. Benckiser GmbH, Chemische Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, V 384
Bendix Corporation, New York, N 381
Benoist-Preis, Marcel- –, C 25, 87, 380
Benzylestern, Über die Verwendung von – bei Peptidsynthesen, V 369
Bergakademie Clausthal-Zellerfeld, 97
Berner Chemische Gesellschaft, 1, 231, 285, 309; N 26, 62, 134, 171, 233, 381, 419
bernsteinsäuren, Konfiguration der 2,3-Dimercapto- –, V 174
Betacyane, Untersuchungen über –, V 424
Betriebserfahrungen in Frankreich (Plutoniumfabrik in Marcoule), V 175
Betriebshandbuch der Lackherstellung, B 137
Betriebstechnik, B 135, 136
Bewertung der Wasserqualität, Die –, B 135
Bicyclo-(3,2,0)-hept-2-en-6-on, Neue Reaktionen von –, V 424
Bieler A. C 233; M 270
Bignami E. C 233
Bildaufzeichnung, Methoden der – mit Ausnahme der klassischen photographischen Verfahren, M 420
Bindungsart, Über die Ermittlung der – von Aminodicarbonsäuren in Polypeptiden, V 375
Biochemical Preparations, Vol. 7, B 271
Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für –, 18, 19; V 29
Biochemische Vereinigung Bern, 309; N 26, 62, 419
Biochemistry, Analytical –, N 270
Biologie; Handbuch der Frischwasser- und Abwasser- –, Band II, Lfg. 3, B 93; Lfg. 4, B 234
Biologie; Hormone, Einführung in ihre Chemie und –, B 92
biologisch aktiver Aldehyde, Zum Nachweis –, 18; V 29
biologische Prüfung von Holzschutzmitteln, Die –, 78
Biologische Versuchsanstalt, Bayerische –, N 134, 382
Biology, Molecular –, B 294
^{14}COOH-Biotin, Untersuchungen über den Einbau von – in Extrakte aus Hühnerleber, V 29
«Blasenkammer», C 418
Blaser J. P. C 292
Bloch E. N 233
Blutgerinnung, Zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten in «phosphatfrei» bezeichneten Mitteln zur Verhinderung der – und zur Brühwurstherstellung, V 384
Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes, Zentrallaboratorium, C 87
Boekkelheide V. N 26
Boissonnas Ch.-G. C 418
Bonanomi J. C 292
Bond, The Nature of Chemical –, B 293
Bonds, The Strengths of Chemical –, B 63
Boveri W. N 381
Bradford Dyer's Association Ltd., Bradford (Yorkshire), N 134
Bradley W. M 88
Brandenberger E. M 356
Braun R. V 425
Brenner M. V 366
Brennstoffelemente, V 176
bromatologique, Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse –, 7^{e} série, B 63
Brown, Boveri & Co., Baden, C 87
Bücherbesprechungen, B 31, 62, 91, 134, 177, 234, 270, 293, 320, 359, 384, 426
Bücher, Weitere eingegangene –, B 34, 64, 94, 140, 181, 235, 277, 295, 321, 360, 364, 427
Bücherrezensenten:
Abrecht H. 276
Aebi H. 34, 93, 180, 272, 275, 385
Aegler H. U. 137
Ammann H. 181, 271, 426
Arm H. 234, 293
Bauder A. 295
Beyeler E. 136
Bieler A. 34, 62, 94, 135, 136
Bieri B. 275
Brochon R. 63, 177
Brönnimann M. 134
Buser Therese, 63

Bücherrezensenten (Fortsetzung)
Bussmann Gertrud, 273
Bütler R. 63
Chardonnens H. 320
Dahn H. 383
Düric G. 427
Fallab S. 427
Geiger A. 31
Gerber W. 63
Grob E. C. 33
Hengelhaupt E. 136
Hess W. 137
Heusser H. 277
Hintzsche E. 271
Högger D. 33
Hopff H. 180, 272, 295
Huber K. 92, 273, 274, 294, 321, 359
Ibl N. 178, 293, 294
Jaggi H. 293
Keller-Schierlein W. 177
Koller P. 32
Kreienbühl L. 138
Leemann H. G. 276
Lerch P. 321, 359
Maag Th. 137
Marti W. 294
Marxer A. 137, 295, 426
Meier W. 91, 276
Minder W. 320
Miserez A. 277
Monnier D. 32, 139, 140, 178, 179, 272, 386
Mühlemann H. 135
Müller J. M. 274, 359, 385
Nitschmann H. 33, 427
Nowacki W. 34, 93, 139, 276, 293, 427
Oswald H. R. 138, 275
Portzehl Hildegard, 294
Potterat M. 273
Primas H. 275, 293
Rey E. 179, 235, 272, 360
Richterich R. 92, 138, 139
Schaltegger H. 91, 271
Schindler P. 136, 137, 276, 385, 386
Schmal A. 179
Schmidt E. 179
Schneider W. 137, 138, 180
Schumacher E. 235
Schwarzenbach G. 178
Signer R. 91
Stamm O. 385
Suter H. 270
Tamm Ch. 33, 177
Tavel P. v. 275
Thürkauf M. 63, 136, 360, 385
Waser P. 139
Willi A. V. 92, 181, 276, 294
Wyttenbach A. 33, 140, 360
Zehender F. 93, 135, 234
Zollinger H. 234
Bugmann R. C 62
Bührle & Co.; Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, –, M 320, 356
Burnet F. M. F. C 381
Burri W. M 89
Buser Therese, 89
Buser, Professor Dr. Wilhelm –, 41
Buser W. M 27, 28, 89
Buser-Fonds, Wilhelm- –, M 234
Butylestern, Über die Anwendung von tert. – als Carboxylschutzgruppen bei Synthese von Glutathion, V 372
Butylestern, Über die Darstellung von α-tert. – der Glutaminsäure und ihre Anwendung zur Synthese von Peptiden, V 371
Butyl Esters in Peptide Synthesis, Tertiary –, V 371

C

Cadmium, Radiochemistry of –, B 321
Cahiers de synthèse organique, vol. VI, B 320
Calcium; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 31
calcul direct, Tables pour le – des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures, B 273
Calculations, Chemical Engineering –, B 94
California Institute of Technology, Pasadena, N 233
Campiche S. C 292
cancérigènes, L'affinité de l'histamine pour les substances – et l'action solvant, 59
Carboxyl Activation for Peptide Synthesis, On the –, V 370
Carboxylschutzgruppen, Über die Anwendung von tert. Butylestern als – bei Synthese von Glutathion, V 372
Carotin, Zum Vorkommen von Monohydroxy-α- –, 352
carotinal, Zum Stoffwechsel von β-Apo-8′- – (C_{30}), 19; V 29
Casein der Milch, Das Lab und seine Wirkung auf das –, 318
Cassamins, Die Konstitution des – und des Erythrophlamins, V 425
Castolin S. A.; Soudures –, St-Sulpice, C 355
Catalysis, Advances in – and Related Subjects, Vol. XI, B 135
Cellulosederivaten, Proteinchromatographie auf Ionenaustauscher- –, 325
Cellulosefabrik Attisholz AG, Attisholz, 23
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 262
Centre National de Recherche Scientifique, Paris, 59, 130
Centre National de Recherche Scientifique, Vitry-sur-Seine, 218
Century 21 Exposition, Seattle 1962, N 382
CERN, Meyrin-Genf, C 26, 62, 171, 269, 292, 418
C-Fluorocurarin, Über Akuammicin und –, V 172
Chemical Analysis, Vol. 10, B 277; Vol. 11, B 276; Vol. 12, B 427
Chemical Analysis (Laitinen), B 385
Chemical Analysis of Air Pollutants, The –, B 277
Chemical Bond, The Nature of –, B 293
Chemical Engineering Calculations, B 94
Chemical Engineering Economics, B 34
Chemical Engineering Plant Design, B 135
Chemical Engineers, Reaction Kinetics for –, B 135
Chemical Kinetics, The Foundations of –, B 276
Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity, B 139
Chemical Nomenclature, An Introduction to –, B 179
Chemical Process Systems, Continuous Analysis of –, B 94
Chemical Reviews, Russian –, N 356
Chemie, ein Hilfsbuch für höhere Mittelschulen, B 136
Chemie-Dissertationen 1959, 167
Chemie und Biologie; Hormone, Einführung in ihre –, B 92
Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe, 16
Chemie; 32. Internationaler Kongreß für industrielle –, Barcelona 1960, N 171
Chemie; 18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte –, Montreal 1961, N 382
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für –, Jahresbericht 1958, N 62, 87
Chemie des Kernreaktors; 1. Kongreß über –, Gatlinburg 1960, N 233
Chemie, Repetitorium der –, B 33
Chemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte –, 16, 382
Chemie; Vortragstagung Industrielle –, Linz 1960, N 292
chemische Analyse, Die –, B 293, 385
chemische Analyse von Gummimischungen, Methoden zur –, B 275
Chemische Gesellschaft London, N 171
Chemische Gesellschaft, Schweizerische –, 85, 126, 127, 128, 129, 130, 353, 361, 362, 364; N 26; V 172, 421
Chemische Gesellschaft Zürich, 231; N 26, 62, 171, 233, 356, 381, 420
chemische Industrie, Schweizerische –, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
Chemische Industrie; Schweizerische Gesellschaft für –, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
chemischen Laboratorium, Das Glas im –, B 276
Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich, V 383
chemischer Reaktionsausbeuten, Die Optimierung –, V 425
chemischen Reaktortechnik, Optimalgesetze in der –, 363
chemischen Technik, Dynamische Programmierung in der –, V 425

chemische Technik; Europäisches Treffen für – und Achema-Tagung, Frankfurt am Main 1961, N 292
chemischen Technik, Grundlagen der –, Band 6, B 62
Chemische Technologie, Band 3, B 272
chemische Thermodynamik, Einführung in die –, B 293
chemisches Wörterbuch, Deutsch-polnisches –, B 63
Chemistry, Handbook of –, B 179
Chemistry of Industrial Toxicology, The –, B 33
Chimia, C 61, 87; M 27, 28, 89, 270
chimie analytique pure et appliquée, Mises au point de – et d'analyse bromatologique, 7e série, B 63
Chimie Générale, Précis de – et de Chimie Minérale, Vol. I, B 138
chimie minérale, Nouveau traité de –, B 32, 139, 140, 178, 179, 272, 386
Chimie minérale, Patente 143, 391
Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique), B 177
Chinonen mit isoprenoider Seitenkette, Über die Synthesen von –, 129; V 174
Chlorantinlichtgrau AVLL, Mitteilungen 392
Chlordioxyd; Beitrag zur Bestimmung von –, Chlor, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim Kesting-Prozeß anfallen, 23
Chrom, Elemente der sechsten Nebengruppe (–), B 276
Chrome – complexes du chrome – Molybdène – Tungstène – Hétéropolyacides, B 178
chrome; Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le – et le glucinium, 130; V 175
Chromatographie von Polyelektrolyten, 325
Chromatographie, Dünnschicht-–, V 378, 383
Chromatographie, Die Anwendung der Gas-– zur Bestimmung der Fettsäuren in natürlichen Fetten, V 383
Chromatographie, Über die praktische Anwendung der Gas-–, V 383
Chromatographie, Über den Einsatz der Gas-– im organisch-chemischen Laboratorium, 189
Chromatographie, Gas-–, B 273
Chromatographie, Die Gas-– in der Stearinfabrikation, V 384
chromatographische Trennung, Gas-– von N-Trifluoracetyl-dipeptid-methylestern, V 378
chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen, Einfaches –, 343
Chromatography, Principles and Practice of Gas –, B 235
Chromium, Radiochemistry of –, B 321
Chronik, C 25, 61, 87, 133, 170, 233, 268, 292, 319, 355, 380, 418
CIBA Aktiengesellschaft, Basel, 126, 364, 405; C 62, 170, 268, 380; M 88; N 419; V 90, 380, 421, 422, 425; Mitteilungen 40, 68, 144, 240, 360, 392, 434
Cibacetschwarz B mikrodispers, Mitteilungen 392
Cibacronbrillantorange GP, B 392
Cibacrongelb G, Mitteilungen 68
Cibacrontürkisblau GF, Mitteilungen 144
Cibanongelbbraun FG, Mitteilungen 40
Cibanonschwarz FR Mikropulver für Färbung, Mitteilungen 392
Cibaphasol-Färbeverfahren für Wolle und Wollmischartikel, Das –, Mitteilungen 434
C.I.T.C.E., Comptes Rendus de la 9e réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (–), B 178
Clinical Chemistry, Advances in –, Vol. 1 and 2, B 180
CLUSIUS K. C 25, 292
cobalt; Complexion de l'histamine par le nickel, le –, le chrome et le glucinium, 130; V 175
cobalt; Dosage de traces de – par polarographie (rayons cathodiques), par spectrophotométrie et par activation aux neutrons, 128; V 174
cholestérol-4-^{14}C, L'absorption intestinale et la dégradation du – en présence de diverses graisses, V 29
Colloid Chemistry, Introduction to –, B 181
Colloquium Spectroscopicum Internationale; VIII. –, Luzern 1959, Gesamtausgabe der Vorträge und Referate, N 382
–; IX. –, Lyon 1961, N 382
Colourists, Goldene Medaille der Society of Dyers and Colourists, C 292
Comité internationale de la Détergence (C.I.D.), N 26, 419
Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris, M 88
Complexes du fer, du cobalt et de nickel, B 179
Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium, 130; V 175
Comptes Rendus de la 9e réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (C.I.T.C.E.), Paris 1957, B 178
CONDLIFFE P. N 62
Construction of High Pressure Chemical Plant, The Design and –, B 136
Continuous Analysis of Chemical Process Systems, B 94
Co-ordination Chemistry; International Conference on –, London 1959, B 180
CORTHESY J. C. C 233
Corticoide, Synthese Aldosteron-ähnlicher –, V 421
Corrosion, Fédération Européenne de la –, N 292, 355, 382
Corrosion and Metal Finishing Exhibition, London 1960, N 355
Cotonificio Legler, S.p.A., Ponte San Pietro, C 269
Crystal Growth, B 275
Crystal Physics, Studies in –, B 139
Crystallography; International Union of –, 5. Generalversammlung, Cambridge (England) 1960, N 269
Crystallography, The Powder Method in X-Ray-–, B 138
cuirs; Préparation et traitement des –, peaux, Patente 392
Culmomarasmin, Über die Isolierung von –, einem peptidartigen Welkstoff aus den Stoffwechselprodukten von *Fusarium culmorum* ETH 4229, V 174
curarin, Über Akuammicin und C-Fluoro-–, V 172
Cystein- und Cystinpeptide, Über –, V 375
L-Cysteinyl-penta- and -hexa-glycyl-L-cysteines, The Synthesis and Oxidation of –, V 376
Czechoslovak Academy of Science, Prague, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, V 367, 371, 379

D

DAHN H. C 355; N 87, 356
DDT. The Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance, Vol. II, B 93
Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure, Kinetik der – in leichtem und in schwerem Wasser, V 422
Dechema-Erfahrungsaustausch, N 171
Dechema, Jahrestagung 1960, N 87; 1961, N 292
Dechema-Monographien, Bände 30 und 31, B 94; Bände 32 bis 34, B 135, 136; Bände 35 und 36, B 275; Band 37, N 293
Demain l'atom, B 359
DEMOLL R. N 134
DENNILAULER R. M 88
Design, Chemical Engineering Plant –, B 135
Design and Construction of High Pressure Chemical Plant, The –, B 136
Destillation im Laboratorium, B 360
Destillation, Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der –, 212
Destillationstechnik, Einiges aus der –, V 383
Destilliertechnik, Fortschritte der –, Band 37 der Dechema-Monographien, N 293
Destillier- und Rektifiziertechnik, B 385
Détergence, Comité internationale de la – (C.I.D.), N 26, 419
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für organische Chemie, V 371
Deutsch-polnisches chemisches Wörterbuch, B 63

Deutscher Wetterdienst, Aerologische Station München, N 356, 381
Diamantsynthese, Die «künstlichen Diamanten» von W. PRANDTL und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem MOISSAN-Verfahren der –, 83
Diamantsynthese der General Electric Co., Neues über die –, 162
Diazoniumsalzen, Zur Reaktion von – mit Rhodanid, V 174
Dicarbobenzoxyhistidine, Some Reactions of –, V 373
Dichlormethyl-alkyl-äthern, Reaktion von – mit Aminosäurederivaten, V 371
DIESBACH H. DE, C 170
Diffusions-Elektroden, Hochbelastbare Wasserstoff- – für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck, B 294
Dihydro-geraniol und Phytol, Versuche mit signiertem –, V 30
Dihydro- und Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2 und 1,4), Zur Kenntnis der isomeren –, V 174
Dihydropalustrins, Nachweis der makrozyklischen Natur des –, 85; V 174
2,3-Dimercapto-bernsteinsäuren, Konfiguration der –, V 174
DIMROTH K. M 88
Diorit, Schwerwasserreaktor, C 319
dipeptides, Sur la racémisation du *p*-nitrophénylester des –, V 368
Diphasol EV, Mitteilungen 434
Dispersion, Optical Rotatory –, B 276
Dissertationen, Chemie- – 1959, 167
Dissoziationskonstanten, Zusammenstellung von scheinbaren – im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser, B 177
DNP-Peptiden, Über die Spaltung von – mit Hilfe wasserfreier Trifluoressigsäure, V 379
Dokumentation, Über eine neuartige Lösung der Spektren- –, 228
DORMAEL A. VAN, M 88
DÖRR F. M 88
Drogen und Drogenzubereitungen, Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in –, B 385
Dünnschicht-Chromatographie, V 378, 383
Du Pont de Nemours International S. A., Genève, N 381
Durand & Huguenin, Basel, M 88
DURRER R. C 380
Dyers and Colourists, Goldene Medaille der Society of –, C 292
Dynamische Programmierung in der chemischen Technik, V 425

E

Eastman Research AG, Zürich, N 381
échangeurs d'ions, Les – en chimie analytique, V 382
Economics, Chemical Engineering –, B 34
EGGERT J. C 355; M 420
Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum, C 26
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, C 319; N 381
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Aufgabenbereich der Hauptabteilung C der –, 44
Eidgenössische milchwirtschaftliche Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern, V 384
Eidgenössische Technische Hochschule, 16, 55, 169, 189, 301, 383, 425; C 25, 26, 62, 87, 133, 170, 233, 268, 269, 319, 355, 380, 418; M 27, 88, 89, 420; N 62, 134, 171, 233, 356, 381, 420; V 175, 176, 383
Abteilung für Pharmazie, C 87
Abteilung für Reaktortechnik, C 87
Antrittsvorlesung, 55
Dissertationen, 169
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), C 133
Institut für Tierernährung, V 383
Organisch-Chemisches Laboratorium, 189, 301, 383, 425
Photographisches Institut, M 420
Photographisches Kolloquium, N 26, 62, 134, 171, 233, 356, 381, 420
Physikalisches Institut, Fortbildungskurs über Kernphysik und Kernenergie, C 26
Technisch-Chemisches Laboratorium, 16; M 89; V 422
Eidophor-Demonstration in Zürich, V 90
Eidophor-Fernsehverfahren, C 233
Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie, B 360
Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, B 178
Einführung in die chemische Physiologie, B 139
Einführung in die chemische Thermodynamik, B 293
Einführung in die Kernphysik, B 320
Einführung in die Makromolekulare Chemie, B 91
Einführung in die höhere Mathematik, B 137
Eisessig, Nebenreaktionen bei der Decarbobenzoxylierung der Aminodicarbonsäureester mittels HBr- –, V 368
Eisessig, Peptidsynthesen in –, V 367
EKEBERG B. C 381
Electricity and Magnetism, The Physics of –, B 63
Electrochemical Constants, Handbook of –, B 273
Electrolytic Solutions, The Structure of –, B 92
Electrometric *p*H Determination, 111
Electronic Outline of Organic Chemistry, An –, B 235
Electronics Instruments Ltd., Richmond, Mitteilungen 96
électronique, Chimie –, B 177
elektrischen Isolierölen, Analytischer Nachweis von Inhibitoren in –, V 424
elektrisches Laborwärmegerät, Ein neues –, Mitteilungen 240
Elektrische Methoden, 97; M 27
elektrochemische Thermodynamik; Tagungen des Internationalen Komitees für – und Kinetik, Brüssel 1961, N 292
Elektrolyten, Chromatographie von Poly- –, 325
Elektrometallurgie, Patente 95, 324
Elektrometrische *p*H-Messungen unter extremen Bedingungen, B 359
Elektroden, Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions- – für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck, B 294
Elektron; Raum, Zeit und –, B 179
Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, B 134
Elektronenresonanz, Chemische Anwendungen der –, 153
Elektronenröhren, C 418
Elektronentheorie der organischen Chemie, B 234
Elektrische Rechenmaschine IBM 709 im CERN, C 418
elektronisches Rechenzentrum in Zürich, Ein neues –, N 381
Elektrophorese, Stofftrennung durch Ionenwanderung und –, 202
Elektrowärme 1958/59, Jahrbuch der –, B 63
Elements of the Kinetic Theory of Gases, N 355
Elementary Titrimetric Analysis, B 386
Elementarzelle von Kupfer (II)-hydroxid, Die –, 21
EMPA, Zürich, 55; M 27
EMPA-C, Aktuelle Prüfmethoden der –, 44, 69; M 27
EMPA-C, St. Gallen, 44, 46, 50, 69, 73, 78; M 27
Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, International –, N 355
Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns –, 11. Band, B 271
Energie, Prinzip der Erzeugung mechanischer – durch makromolekulare Systeme, V 29
Energiequellen, UNO-Konferenz über neue –, N 419
Engineering, Chemical – Calculations, B 94
Engineering, Chemical – Economics, B 34
Engineering, Chemical – Plant Design, B 135
Engineers, Reaction Kinetics for Chemical –, B 135
Entwicklung spektrochemischer Analysenverfahren für technische Gläser und verwandte Stoffe, B 94
ENZ CH. C 319

enzymatiques, Les interactions – à travers de minces membranes, V 425
enzymatischer Reaktionen, Die Verwendung – für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen, 405; V 380
Enzyme Chemistry, Outlines of –, B 92
EPPRECHT G. W. C 170
Erdöl, Kautschuk aus –, M 27
ERLENMEYER H. C 87
Erythrophlamins, Die Konstitution des Cassamins und des –, V 425
ESCHENMOSER A. C 170
Esso Research Ltd. England, M 27
Esters, Racemization Studies with the Aid of Active –, V 368
Eucepa-Symposium, Wien 1960, N 320
EUGSTER C. H. N 381
Eurochemic, Mol (Belgien), C 292; V 175
Europa-Universität, C 171
Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Jahresbericht 1958, N 62, 87
EVANS E. B. M 27
EVANS J. G. N 134
Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie, B 386

F

Fabrikationsfehler, Glastechnische –, B 91
FALLAB S. C 133
Farbe und Konstitution; Symposium über – von organischen Verbindungen, Antwerpen 1956, B 385
Färben von Haaren, Patente 434
Farbenchemie, Symposium über –, Basel 1960, M 88, 89
Färbeverfahren für Wolle und Wollmischartikel, Das Cibaphasol- –, Mitteilungen 434
Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von –, C 62; N 233
Farbreaktionen von Uronsäuren mit Thiobarbitursäure, Über –, 165
Farbstoffe, Patente 184, 298
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 40, 68, 144, 360, 392, 434
Fédération Européenne de la Corrosion, N 292, 355, 382
FEICHTINGER H. C 170
Feinmühle, Kleine Labor-–, Mitteilungen 68
FEITKNECHT W. V 172
Fermi-Preis, Enrico- –, C 25
FERN A. S. M 88
FERRERO P. C 269
Fette und Fettprodukte, Analyse der –, B 32
Fettbestimmung nach GERBER, Die Rolle des Amylalkohols bei der –, V 384
Fettsäuren, Die Anwendung der Gas-Chromatographie zur Bestimmung der – in natürlichen Fetten, V 383
F. I. C. C. I. A. (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie), M 28
Filtration, Klärung und –, B 179
FISCHER F. V 90
FISCHER H. O. L. C 233
fission, Séparation des produits de –, 262
Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium, B 178
Fluoreszenz-Mikroskopie, B 271
Fluorine Chemistry, Advances in – I, B 274
Fluorine; Radiochemistry of –, Chlorine, Bromine and Iodine, B 321
5-Fluoruracil und Ribonucleinsäuresynthese, V 29
Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische –, Jahresbericht 1958, N 62, 87
Föderation Korrosion, Europäische –, N 292, 355, 382
FORD E. und H. C 171
Fördertechnik, Ausstellung über –, London 1960, N 87
Förderung der Forschung an der ETH, Gesellschaft zur –, C 233
Förderung Studierender, Großzügige –, C 170
Formation and Trapping of Free Radicals, B 294
Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, B 94
Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 5, B 360
Foundations of Chemical Kinetics, The –, B 276
Francium, Radiochemistry of –, B 321
Freiheit, Die akademische – im Zeitalter der Technik, C 418
FREY-WYSSLING A. C 418
FRIESER H. N 381, 419
Frischwasser und Abwasser-Biologie; Handbuch der –, Band II, Lfg. 3, B 93; Lfg. 4, B 234
Fritsch Alfred, Idar-Oberstein, Mitteilungen 68
Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry, B 136
Fundamentals of Physical Chemistry, B 386
Fusarium culmorum ETH 4229, Über die Isolierung von Culmomarasmin, einem peptidartigen Welkstoff aus den Stoffwechselprodukten von –, V 174

G

Gallensäuren und verwandte Naturstoffe; Über Sterine, –, 2. Band, B 33
Gase; Allgemeine Grundlagen und Anwendungen auf –, Band I der Statischen Theorie der Materie, B 293
Gases, Elements of the Kinetic Theory of –, N 355
Gasanalyse, B 293
Gasblasen-Schwebeschicht, Absorption in einer –, V 422
Gas-Chromatographie, B 273
Gas-Chromatographie, Die Anwendung der – zur Bestimmung der Fettsäuren in natürlichen Fetten, V 383
Gas-Chromatographie, Die – in der Stearinfabrikation, V 384
Gas-Chromatographie; Internationales Symposium über –, Michigan 1961, N 320
Gas-Chromatographie, Über den Einsatz der – im organisch-chemischen Laboratorium, 189
Gas-Chromatographie, Über die praktische Anwendung der –, V 383
Gas-chromatographische Trennung von N-Trifluoracetyl-dipeptid-methyl-estern, V 378
Gas Chromatography, Principles and Practice of –, B 235
Gasflaschen, Messung des Temperatur- und Druckverlaufes beim Füllen und Entspannen von Dissous- –, B 94
GEE G. N 134
Gefriertrocknungsapparate für das Laboratorium, Mitteilungen 240
J. R. GEIGY AG, Basel, C 292; N 233; M 28
GEISS J. C 133
Gelatinefabrik Winterthur, N 134
Gemischen, Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von –, 343
General Electric Co., Neues über die Diamantsynthese der –, 162
geraniol, Versuche mit signiertem Dihydro- – und Phytol, V 30
Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse, B 273
GERBER A. M 356
GERBER W. C 292
Germanium; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 271
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, 16, 382
Gesellschaft für Automatik, Schweizerische –, N 320
Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische –, 18, 19; V 29
Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik, Schweizerische –, V 30
Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH, C 233
Gevaert; Photo-Produits –, Mortsel-Anvers, M 88
Gewässerschutztagung 1960 im Tessin, V 425
GIOVANNINI E. V 172
Glas, Das – im chemischen Laboratorium, B 276
GLASER D. A. C 418
Gläser und ähnliche Stoffe, Entwicklung spektrochemischer Analysenverfahren für technische –, B 94
Glastechnische Fabrikationsfehler, B 91
GLEMSER O. N 171

glucinium; Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le chrome et le –, 130; V 175
Glutaminsäure, Über die Darstellung von α-tert. Butylestern der – und ihre Anwendung zur Synthese von Peptiden, V 371
Glutathion, Über die Anwendung von tert. Butylestern als Carboxylschutzgruppen bei Synthese von –, V 372
Glycin- und Prolin-Resten, Versuche zur Synthese zyklischer Peptide mit –, V 173
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 31, 270, 271
Golay M. C 292
Goldstein H. C 355
graisses, L'absorption intestinale et la dégradation du cholestérol-4-^{14}C en présence de diverses –, V 29
Gränacher Ch. C 170
Grenzflächenaktive Stoffe; III. Internationaler Kongreß für –, Köln 1960, N 26, 134, 269, 419
Gretag Aktiengesellschaft, Zürich, V 90
Grether W. N 233
Griseofulvinreihe, Syntheseversuche in der –, V 423
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, B 139
Grundlagen der chemischen Technik, Band 6, B 62
Grüne A. N 419
Gugerli U. M 88
Guggenheim E. A. N 355
Gummimischungen, Methoden zur chemischen Analyse von –, B 275
Glyko-Makropeptids, Aminosäurezusammensetzung des aus *k*-Casein durch Lab in Freiheit gesetzten –, 318
Gysin H. N 233

H

Haaren, Färben von –, Patente 434
Haase G. N 233, 356
F. M. Haemmerle; Textilwerk –, Dornbirn, C 269
Hafnium; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 271
Halbleiterphysik, C 418
Hälg W. C 87
Handbook of Chemistry, B 179
Handbook of Electrochemical Constants, B 273
Handbuch der analytischen Chemie, B 276
Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lfg. 3, B 93; Lfg. 4, B 234
Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band I, Teil 2, B 273
Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 40, 68, 96, 144, 240, 360, 392, 434
Harvey Lectures; The –, Series 54, B 385
Harzen, Indisch-schweizerisches Unternehmen zur Herstellung von synthetischen –, N 419
Heilbronner E. C 25; M 88
Helvetica Chimica Acta, C 418; V 172, 421
Hemmeler W. C 26
Heterocyclic Chemistry, B 137, 295
High Pressure Chemical Plant, The Design and Construction of –, B 136
High-Temperature Processes, Kinetics of –, B 33
Hill R. N 134
histamine, L'affinité de l'– pour les substances cangérigènes et l'action solvant, 59
histamine; Complexion de l'– par le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium, 130; V 175
Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck, B 294
Hochfrequenztitration, Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der –, 97
Hochschul-Chemiker, Der –, M 28
Hochstrasser U. C 133
Hoechst AG; Farbwerke –, Frankfurt am Main, M 88
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 18, 19, 129, 362; C 355; M 88; V 379, 422, 423
Hofman A. N 62
Holenstein A. C 233
Holzer H. N 26
Holzschutzmitteln, Die biologische Prüfung von –, 78
Hopff H. M 88
Hörler A. V 425
Hormone, Einführung in ihre Chemie und Biologie, B 92
Houtermans F. G. C 292
Hydrazin, Reaktionen von Kojisäure und –, 126; V 172
Hydrolyse der *p*-Nitrophenylester der Peptide und ihrer Carbobenzoxyderivate, V 368
Hydroxylgruppe, Zur Aminoacylierung der – von Serin und verwandten Verbindungen, V 377
Hydroxysäuren als Heterobestandteil, Synthese heteromerer Peptide mit –, V 380
Huisgen R. N 356, 419
Human and Veterinary Medecine, Vol. II von DDT, the Insecticide Dichlorodiphenyltrichlorotriethane and Its Significance, B 93
Hummler F. C 292
Hünig S. M 88
Hüser R. C 292

I

Ibl N. N 292
I. C. I., Zürich, C 62
Ilford Ltd., Ilford, M 88
ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie), Basel 1959, 97, 145, 189, 241
– Basel 1962, M 27; N 269
Im Obersteg J. C 355
Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, M 88
Indisch-schweizerisches Unternehmen zur Herstellung von synthetischen Harzen, N 419
Industrial Toxicology, The Chemistry of –, B 33
Industrie, Ausbildung in der –, B 137
industrie chimique en Europe 1958–1959, L'–, B 135
Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 40, 68, 96, 144, 240, 360, 392, 434
Industrie, Schweizerische chemische –, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
Industrie; Schweizerische Gesellschaft für Chemische –, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
Industriechemikalien, M 27
industrielle Chemie; 32. Internationaler Kongreß für –, Barcelona 1960, N 171
Industrielle Chemie; Vortragstagung –, Linz 1960, N 292
Informationen, N 26, 62, 87, 134, 171, 233, 269, 292, 319, 355, 381, 419
Infra-Red Spectroscopy, Introduction to Practical –, B 275
Ingenieur- und Architekten-Verein, Schweizerischer –, V 175
Inhibitoren in elektrischen Isolierölen, Analytischer Nachweis von –, V 424
Inhoffen H. H. N 356, 381
INKA-Belüftungsverfahren für Belebtschlammanlagen, V 176
Inorganic Chemistry, Fundamental Concepts of –, B 136
Insecticide; DDT, the – Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance, Vol. II, B 93
Insektizide, Zur semiquantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer – in Pflanzenmaterial mit Hilfe der Papierchromatographie, V 383
Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris, N 26
Institut de police scientifique, Lausanne, N 381
Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches –, Würenlingen, C 319; N 381
Institut für technische Physik an der ETH, Abteilung für industrielle Forschung am – (AFIF), C 233
interactions enzymatiques, Les – à travers de minces membranes, V 425
Interkama 1960, Düsseldorf, N 319
International Business Machines, Zürich, N 270

International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE), Bruxelles 1961, N 292
International Conference on Co-ordination Chemistry, London 1959, B 180
International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, N 355
International Review of Neurobiology, Vol. 1, B 138
International Union of Crystallography, 5. Generalversammlung, Cambridge (England) 1960, N 269
Internationale Ausstellung für Technik und Industrie, Charleroi 1960, N 293
Internationale Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 97, 145, 189, 241; M 27; N 269
Internationale Kommission für Analyse (C. I. A.), N 419
Internationale Kommission für Terminologie (C. I. T.), N 419
III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, N 26, 134, 269, 419
32. Internationaler Kongreß für industrielle Chemie, Barcelona 1960, N 171
18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Montreal 1961, N 382
Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik (Interkama), Düsseldorf 1960, N 319
2. Internationale Kunststoffmesse, Utrecht 1960, N 171
Internationales Symposium über Gas-Chromatographie, Michigan 1961, N 320
Internationales Symposium über «Naturkautschuk heute», N 87
Internationale Tagung über Verarbeitungstechnologie der Kunststoffe, Amsterdam 1960, N 134
13. Internationale Tagungen über das Wasser, Liège 1960, N 87
14. Internationaler Wasser-Kongreß der Europäischen Föderation Korrosion, Liège 1961, N 382
Internationaler Wasserkongreß, Berlin 1961, N 234
Interplas 61, London 1961, N 171
Introduction to Chemical Nomenclature, An –, B 179
Introduction to Colloid Chemistry, B 181
Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy, B 275
Ionenaustauscher-Cellulosederivaten, Proteinchromatographie auf –, 325
Ionenwanderung und Elektrophorese, Stofftrennung durch –, 202
Ionisationskonstanten, Thermodynamische – aromatischer Säuren mit den Trimethylammonio-Substituenten, V 173
ions, Les échangeurs d'– en chimie analytique, V 382
Isler O. M 88
Isolierölen, Analytischer Nachweis von Inhibitoren in elektrischen –, V 424
Isolierung von Culmomarasmin, Über die –, einem peptidartigen Welkstoff aus den Stoffwechselprodukten von *Fusarium culmorum* ETH 4229, V 174
Isomerisierung des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentenoxims, Die – zu einem Oxazolin-Derivat, V 423
Isoriboflavin, Über die quantitative Bestimmung von Riboflavin und – und über deren gegenseitige Beeinflussung im Wachstumstest an *Lactobacillus casei* und an Ratten, V 30
Isotope, Anwendung radioaktiver – zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, 248
Isotopeneffekt, Der kinetische Lösungsmittel-– auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen, 20
Isotopenmethoden, 241; M 27
Isotopen-Studiengesellschaft, Jahrestagung 1961 in Frankfurt, N 292
Isotopic Tracers, B 140

J

Jaag O. C 133; V 425
Jaenicke W. N 134
Jahrbuch der Elektrowärme 1958/59, B 63
Jahrbuch der Lackchemie, 1. Ausgabe: Reaktionslacke, B 136
Jaunin R. C 355
Jenny W. M 89
Jonon, Eine neue Synthese von Pseudo-– und analogen Verbindungen, 362; V 423
Journées de la Protection contre la Corrosion, Paris 1960, N 355

K

Kälte-Kongreß in Kopenhagen 1959, 10. Internationaler –, V 30
Käppeli R. C 170, 268
Karrer-Medaille, Paul- –, C 292
Katalyse durch Schwefelverbindungen, 361; V 422
Kationochemie, Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen –, V 172
Kautschuk aus Erdöl, M 27
Kautschukbüro, Internationales –, N 87
Kehrichtbeseitigung, V 425
Kendall J. D. M 88
Kernchemie, Physikalische –, B 138
Kernenergie, Studientagung 1960 in Zürich, V 175
Kernforschung und Landwirtschaft, N 320
Kernforschungsorganisation, Europäische – (CERN), C 26, 62, 171, 292, 418
Kernphysik, Einführung in die –, B 320
Kernreaktors; 1. Kongreß über Chemie des –, Gatlinburg (Tennessee) 1960, N 233
Kerntechnik, Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der –, V 30
Kern-Wissenschaft und -Technik, B 94
Kesting-Prozeß; Beitrag zur Bestimmung von Chlordioxyd, Chlor, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim – anfallen, 23
Ketosäure, Über anomale Reaktionen der aliphatischen –, V 173
Kindhauser G. E. C 355
Kinetics, The Foundations of Chemical –, B 276
Kinetics of High-Temperature Processes, B 33
Kinetik der Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure in leichtem und in schwerem Wasser, V 422
Kinetik; Tagungen des Internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und –, Brüssel 1961, N 292
kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt, Der – auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen, 20
Kißling & Co., Zürich, C 233
Kläranlagen, Ausrüstung von – mit Spezialeinrichtungen, V 176
Kläranlage des Waffenplatzes Monte Ceneri, V 425
Klärgas, Stromerzeugung aus – mittels Gasmotorenaggregaten, V 177
Klärung und Filtration, B 179
Klein E. N 171
Knorr Nährmittel Aktiengesellschaft, Thayngen, C 61
Knott E. B. M 88
Kodak Ltd., Harrow (England), M 88
Kodak-Pathé S. A., Vincennes-Paris, M 88
Kohlenstoffatomen, Neue Ringschlußreaktionen mit nicht-aktivierten – in Verbindungen der Steroidreihe, V 422
Kohlensuboxyd, Das –, 11
Kojisäure und Hydrazin, Reaktionen von –, 126; V 172
Kolb O. K. N 62, 233
Kolloidchemie, B 426
Kolloidchemisches Taschenbuch, B 426
Komplexverbindungen, Einführung in die Chemie der –, B 178
4. Kongreß über analytische Chemie in der Reaktortechnik und 1. Kongreß über Chemie des Kernreaktors, Gatlinburg (Tennessee) 1960, N 233
Kongreß für analytische Chemie und angewandte Spektroskopie, Pittsburgh 1961, N 269
Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe; III. Internationaler –, Köln 1960, N 26, 134, 269, 419
Kongreß für industrielle Chemie; 32. Internationaler –, Barcelona 1960, N 171
Kongreß für reine und angewandte Chemie; 18. Internationaler –, Montreal 1961, N 382

Kongresse; Versammlungen, –, V 29, 90, 172, 382, 421
Konstitution des Cassamins und des Erythrophlamins, Die –, V 425
Konstitution von organischen Verbindungen; Symposium über Farbe und –, Antwerpen 1956, B 385
Korrosion; Arbeitsgemeinschaft –, Jahresbericht 1959, N 269
– Europäische Föderation –, Symposium 1961 in Frankfurt am Main, N 292
Korrosion, Europäische Föderation –, N 292, 355, 382
Korrosionsforschung und -prüfung, Von den Aufgaben und Methoden der –, 55
Korrosionstagung, Paris 1960, N 355
KORTÜM G. N 356
Kosmetologie, B 135
KRUMMENERL TH. N 134
KUHN H. M 88; N 26
KÜHNE H. N 171
Kunstfasern, Patente 188, 430
Kunstharzausrüstungen, Die Prüfung von – auf Baumwolle und Nylon, 46
«künstlichen Diamanten», Die – von W. PRANDTL und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem MOISSAN-Verfahren der Diamantsynthese, 83
Kunststoffe, M 27
Kunststoffe, Die –, B 180
Kunststoffe, Chemie und Eigenschaften der –, 16
Kunststoffe, Filme über –, N 134
Kunststoffe, Internationale Tagung über Verarbeitungstechnologie der –, Amsterdam 1960, N 134
Kunststoff-Formgestaltung und -verarbeitung, N 381
Kunststoffmesse; 2. Internationale –, Utrecht 1960, N 171
Kunststoff-Tagung; 9. Deutsche –, Berlin 1961, N 382
Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 2: Deutsch-Englisch, B 181
MUNZ M. C 381
Kupfer; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 31
Kupfer(II)-hydroxid, Die Elementarzelle von –, 22
Kurze Mitteilungen, 16, 59, 83, 126, 165, 228, 318, 352, 361
Kybernetik, Perspektiven der –; Raum, Zeit und Elektron (–), B 179

L

Lab, Das – und seine Wirkung auf das Casein der Milch, 318
LABHART H. M 88
Laboratoire de Recherches, Paris, 361
Laboratorium, Destillation im –, B 360
Laboratorium, Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen –, 189
Laboratorium, Das Glas im technischen –, B 276
Laboratorium für photographisch-chemische Technologie, Fribourg, M 420
Laborfeinmühle und -siebmaschine, Kleine –, Mitteilungen 68
Laboratoriums-Glasgeräte und verwandte Geräte, N 87
Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie, 97, 145, 189, 241; M 27
Laboratoriumstechnik, B 94
Laborwärmegerät, Ein neues elektrisches –, Mitteilungen 240
Lackchemie, Jahrbuch der –, 1. Ausgabe: Reaktionslacke, B 136
Lackherstellung, Betriebshandbuch der –, B 137
Lactobacillus casei, Über die quantitative Bestimmung von Riboflavin und Isoriboflavin und über deren gegenseitige Beeinflussung im Wachstumstest an – und an Ratten, V 30
LANDAU L. C 381
Landwirtschaft, Kernforschung und –, N 320
LANG K. N 26
LARIVE H. M 88
LAUE M. VON, C 171
LÄUPPI E. C 292
LEDERER E. N 26
Lederle Laboratories, Pearl River, N.Y., V 370, 371
Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden; Zusammenhänge zwischen –, 50
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, B 137
Lehrbuch der anorganischen Chemie (HOLLEMANN/WIBERG), B 427
Lehrbuch der anorganischen Chemie (REMY), Band 2, B 276
Lehrbuch der organischen Chemie (BEYER), B 91
Lehrbuch der organischen Chemie (HOLLEMANN/RICHTER), B 427
Lehrbuch der organischen Chemie (KARRER), B 360
Lehrbuch der Organischen Chemie (KLAGES), Band I, 2. Hälfte, B 33
Lehrbuch der Organischen Chemie (LANGENBECK), B 91
Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung, B 273
Lehrbuch der physikalischen Chemie, Kurzes –, B 294
Lehrbuch der physiologischen Chemie, B 33
Leipziger Frühjahrsmesse 1960, N 26
Leipziger Herbstmesse 1960, N 269
Leitz-Werke, Wetzlar, C 418
Leuchtstoffe, Patente 188
Leucineaminopeptidase, Action of – on Some Amino Acid Derivatives Encountered in Peptide Synthesis, V 379
leucocytaires, Etude de processus enzymatiques – chez la femme enceinte, V 29
LEUTHARD F. C 133
LIBBY W. C 418
LIEBMANN H. N 134, 382
Liechtenstein, Landtag des Fürstentums –, C 355
Lipide aus Leber, Haut und subkutanem Fettgewebe; Einfluß zirkumskripter UV-Bestrahlung auf den Linolsäuregehalt der –, V 29
Lipide Chemistry, B 277
Liquids and Liquid Mixtures, B 234
Lochkarten-Anlage, Neue IBM-Klein- –, N 270
Lösungsmittel-Isotopeneffekt, Der kinetische – auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen, 20
Luganersee, Entwicklung und Sanierung, V 425
LÜTHI MAX, M 89
Lyolab-Geräte, Mitteilungen 240

M

«macro Plastic», 2. internationale Kunststoffmesse, Utrecht 1960, N 171
Magnetism, The Physics of Electricity and –, B 63
Makromolekulare Chemie, Einführung in die –, B 91
makromolekulare Chemie, 2. Symposium über –, M 89
makromolekulare Systeme, Prinzip der Erzeugung mechanischer Energie durch –, V 29
Mannich-Reaktion, Die –, B 426
MÄRKI E. V 425
Mass Spectrometry in Amino Acid and Peptide Chemistry, The Application of –, 393; V 380
Mass Spectrometry in Amino Acid and Peptide Chemistry, The Application of –, 393; V 380
Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry, Cambridge (Mass.), 393; V 380
MASSAROTTI A. V 425
Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe, Probleme der –, 73
Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband der –, C 170
Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Aufgabenbereich der Hauptabteilung C der Eidgenössischen –, 44
Materie; Statische Theorie der –, Band I, B 293
Mathematik, Einführung in die höhere –, B 137

MATHYER J. N 381
Matières plastiques, Patente 141, 389
MAYER J. E. N 355
Measurements, Property – at High Temperatures, B 92
Mechanismus in der organischen Chemie, Reaktivität und –, B 181
MEDAWAR P. B. C 381
Medecine; Human and Veterinary –, Vol. II von DDT, the Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance, B 93
Medicinal Chemistry, Vol. IV, B 139
membranes, Les interactions enzymatiques à travers de minces –, V 425
MENZI K. M 88
mercaptostyrol, Ein einfacher Weg zur Darstellung von Poly-*p*- –, 24
Meß- und Regeltechnik, B 275
Meßtechnik in der Chemie, Laboratoriums- und –, 97, 145, 189, 241; M 27
Messung des Temperatur- und Druckverlaufes beim Füllen und Entspannen von Dissousgasflaschen, B 94
Metabolite, Über einige Stoffwechselwirkungen von Tofranil und seiner –, V 30
Metallforschungszentrum, Ein – in St-Sulpice, C 355
Metallurgie, Patente 95, 324
Metallurgie des Urans, V 175
métaux, Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la purification très poussée des –, 218
Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen, B 275
D-(+)-6-Methoxy-β-methyl-tryptamin, Zur Synthese von –, V 423
1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentenoxims, Die Isomerisierung des – zu einem Oxazolin-Derivat, V 423
methylverzweigter Verbindungen im Tierkörper, Zum Abbau –, V 30
MEYER E. C 134
Michigan State University, N 320
Mikrobestimmung von Molekulargewichten, Thermoelektrische –, 301
mikrochemischen Methoden, Handbuch der –, Band I, Teil 2, B 273
Mikroskop, Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations- –, B 293
Mikroskopie, Fluoreszenz- –, B 271
Milch, Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der –, 318
minérale, Chimie –, Patente 143, 391
minérale, Chimie –, théorique et expérimentale (Chimie électronique), B 177
minérale, Nouveau traité de chimie –, B 32, 139, 140, 178, 179, 272, 386
Minérale, Précis de Chimie Générale et de Chimie –, Vol. I, B 138
MIRIMANOFF A. C 418
Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, 7^e série, B 63
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 40, 68, 96, 144, 240, 360, 392, 434
Mitteilungen, Kurze –, 16, 59, 83, 126, 165, 228, 318, 352, 361
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 27, 88, 171, 234, 270, 293, 320, 356, 382, 420
MOHLER H. C 61
MOISSAN-Verfahren der Diamantsynthese, Die «künstlichen Diamanten» von W. PRANDTL und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem –, 83
Molecular Basis of Nerve Activity, Chemical and –, B 139
Molecular Biology, B 294
Molecular Science and Molecular Engineering, B 34
Molecular Structure, B 295
Molekulargewichten, Thermoelektrische Mikrobestimmung von –, 301
Molekularphysik, C 418
Molybdenium, Radiochemistry of –, B 321
monochromateurs à lame courbe, Tables permettant le dépouillement des diagrammes de rayons X et abaques de réglage des –, B 93
Monohydroxy-α-carotin, Zum Vorkommen von –, 352
Montreal General Hospital, Montreal, N 419
Mosse-Annoncen AG, Zürich-Basel, M 28
MÜLLER H. G. N 356, 381
MÜLLER P. N 233
MURALT A. VON, C. 292
Muscle Concentration, Elementary Processes of Nerve Conduction and –, B 294
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 40, 68, 144, 360, 392, 434
Mustermesse, Schweizer –, ILMAC, 97, 145, 189, 241; C 355; M 27, 88; N 62, 87, 269
MUXFELDT H. N 381, 419

N

N-Acylaminosäuren, Reaktion von Äthoxyacetylen mit –, V 366
Nägeli-Preis, Otto– zur Förderung der medizinischen Forschung, C 133
NAKATEN H. M 88
NASON A. N 270
National Bureau of Standards, Washington, 111
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 133, 418
National Institute of Health, Bethesda, N 62
National Institute for Medical Research, London, V 373
Nature of Chemical Bond, The –, B 293
Naturforschende Gesellschaft Bern, 309
Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische –, C 292; N 269
«Naturkautschuk heute», Internationales Symposium über –, N 87
Naturstoffe; Über Sterine, Gallensäuren und verwandte –, 2. Band, B 33
Nebenreaktionen bei der Decarbobenzoxylierung der Aminodicarbonsäureester mittels HBr-Eisessig, V 368
Nerve Activity, Chemical and Molecular Basis of –, B 139
Nerve Conduction and Muscle Contraction, Elementary Processes of –, B 294
Nestlé Alimentana S. A., Vevey, C 233
Neurobiology, International Review of –, B 138
Neuen Technik, Sonderausgabe der – über das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung, N 381
Neutron Activation Analysis as an Analytical Tool, 241
neutrons; Dosage de traces de cobalt par polarographie (rayons cathodiques), par spectrophotométrie et par activation aux –, 128; V 174
nickel; Complexion de l'histamine par le –, le cobalt, le chrome et le glucinium, 130; V 175
NIGGLI A. C 319
p-nitrophénylester, Sur la racémisation du – des dipeptides, V 368
NITSCHMANN H. C 87; M 89
N,N'-Carbonyldiimidazole, The Use of – as a Regent in Peptide Synthesis, V 370
Nobelpreis für Chemie, C 418
– für Medizin, C 381
– für Physik, C 418
Nobelstiftung, C 381
Nomenclature, An Introduction to Chemical –, B 179
Normung, Internationale –, N 87
Nouveau traité de chimie minérale, tomes III et IV, B 32; tome VII: Scandium, Yttrium, Eléments des terres rares, Actinium, B 272; tome XI: Arsenic – Antimoine – Bismuth, B 139; tome XII: Vanadium – Niobium – Tantale – Protactinium, B 140; tome XIV: Chrome-complexes du chrome – Molybdène – Tungstène – Hétéropolyacides; tome XV, fasc. 1: Uranium, B 386; tome XVI: Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium, B 178; tome XVIII: Complexes du fer, du cobalt et du nickel; tome XIX: Ruthénium – Osmium – Rhodium – Iridium – Palladium – Platine, B 179
NOWACKI W. N 134
N-Trifluoracetyl-dipeptid-methylestern, Gas-chromatographische Trennung von –, V 378

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Applications of – in Organic Chemistry, B 275
Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy, Applications of High-Resolution – to Organic Chemistry, 145
Nuclear Science Series, B 321
Nylon, Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen auf Baumwolle und –, 46

O

oberflächenaktive Stoffe; III. Internationaler Kongreß für –, Köln 1960, N 26, 134, 269, 419
OESCHGER H. C 319
Olefinen, Über die Telomerisation von niederen –, V 422
Oligopeptide, Plastein-aktive –, V 374
Omni Ray AG, Zürich, N 381
Optical Rotatory Dispersion, B 276
Optics and Spectroscopy; New Frontiers in –, Symposium in Pittsburgh 1961, N 269
Optimalgesetze in der chemischen Reaktortechnik, 363
Optimierung chemischer Reaktionsausbeuten, Die –, V 425
Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop, B 293
Optische Methoden, 145; M 27
Organic Chemistry, B 384
Organic Chemistry, An Electronic Outline of –, B 235
Organic Chemistry, Applications of High-Resolution Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy to –, 145
Organic Chemistry, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in –, B 275
Organic Chemistry, Physical Methods of –, Part 1, B 234
Organic Syntheses, Vol. 38 and 39, B 271
organique, Cahiers de synthèse –, vol. VI, B 320
organisch-chemischen Laboratorium, Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im –, 189
organischen Chemie, Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der –, 241
organischen Chemie, Einfache Versuche auf dem Gebiete der –, B 360
organischen Chemie, Elektronentheorie der –, B 234
organischen Chemie, Lehrbuch der – (BEYER), B 91
organischen Chemie, Lehrbuch der – (HOLLEMANN/RICHTER), B 427
organischen Chemie, Lehrbuch der – (KARRER), B 360
Organischen Chemie; Lehrbuch der – (KLAGES), Band I, 2. Hälfte, B 33
Organischen Chemie, Lehrbuch der – (LANGENBECK), B 91
organischen Chemie, Reaktivität und Mechanismus in der –, B 181
organischen Kationochemie, Untersuchungen auf dem Gebiet der –, V 172
Organische Technologie I, B 272
Organischen Verbindungen; Symposium over Kleur en Structuur van –, Antwerpen 1956, B 385
Organische Zwischenprodukte, Patente 238
Österreichischer Chemiker, Verein –, N 292
Outlines of Enzyme Chemistry, B 92
Oxazolin-Derivat, Die Isomerisierung des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclo-pentenoxims zu einem –, V 423
Oxidation, The Synthesis and – of L-Cysteinyl-penta- and -hexa-glycyl-L-cysteines, V 376
Oxytocin and Vasopressin, Synthesis of Nona- and Decapeptides Related to –, V 373

P

PALLMANN H. C 233
palustrins, Nachweis der makrozyklischen Natur des Dihydro- –, 85; V 174
Palustrins, Zur Struktur des –, 353; V 422
Papierchromatographie und Papierelektrophorese, Vorträge über –, N 419
Papierchromatographie, Zur semiquantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer Insektizide in Pflanzenmaterial mit Hilfe der –, V 383
Papierelektrophorese, Die –, B 63
Papierindustrie, Abwässer in der Zellstoff- und –, C 320
papierverarbeitenden Betriebe, Probleme der Materialprüfung der –, 73
Partikelakzelerator, C 418
Passavant-Werke (Deutschland), V 176
Patente, Neue Schweizer –, 36, 65, 95, 141, 184, 238, 280, 298, 324, 389, 430
– Vorbemerkung der Redaktion, 430
– Bearbeiter der Patent-Rubrik:
COMTE J.-L. 184, 430
HALTER A. 65, 298
HEMMELER W. 36, 238, 280
MARMIER M. 141, 389
TSCHUDI W. 95, 324
Patentrecht, Das schweizerische –, B 277
PAULI W. C 269
peaux; Préparation et traitement des cuirs, –, Patente 392
PELLETIER S. W. N 171
Peptiden, Anwendung der röntgenographischen Methoden zur Charakterisierung von –, 401; V 380
Peptiden, Über die Darstellung von α-tert. Butylestern der Glutaminsäure und ihre Anwendung zur Synthese von –, V 371
Peptide Synthesis, Action of Leucineaminopeptidase on Some Amino Acid Derivatives Encountered in –, V 379
Peptide Chemistry, The Application of Mass Spectrometry in Amino Acid and –, 393; V 380
peptides, Nouvelles méthodes d'obtention des α-amino acides α-substitués et emploi de ces substances pour la synthèse de certains –, V 374
Peptide Synthesis, On the Carboxyl Activation for –, V 370
Peptide, Synthese heteromerer – mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil, V 380
Peptide Synthesis, Tertiary Butyl Esters in –, V 371
Peptide Synthesis, The Use of N,N'-Carbonyldiimidazole as a Regent in –, V 370
Peptide, Versuche zur Synthese zyklischer – mit Glycin- und Prolin-Resten, V 173
Peptiden und Proteinen, Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von –, 405; V 380
peptidique, Formation de la liaison – avec les acides aminés secondaires, V 373
Peptid-Symposium, 3. Europäisches –, Basel 1960, 366, 393
Peptidsynthesen, Die UV-Absorption als Hilfsmittel bei –, V 379
Peptidsynthesen, Über die Verwendung von Benzylestern bei –, V 369
Peptidsynthesen in Eisessig, V 367
PERLIA X. C 87
peroxydatischer Reaktionen, Zur Umsatzbegrenzung – in verschiedenen Geweben, V 29
PESTEMER M. M 88
PETITPIERRE M. N 381
Petrochemie; Wintertagung 1960 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich, M 27, 89
Petroleum Chemistry and Refining, Advances in –, Vol. 1, B 91
PEYROU CH. C 133
PFISTER K. M 420
Pflanzenmaterial, Zur semiquantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer Insektizide in – mit Hilfe der Papierchromatographie, V 383
Pflanzenwachstums, Beeinflussung des –, Patente 299
Pharmakologie; Schweizerischer Verein für Physiologie, Physiologische Chemie und –, V 29
*p*H Determination, Electrometric –, 111
*p*H-Messungen, Elektrometrische – unter extremen Bedingungen, B 359
Physical Chemistry and Chemical Physics, International Encyclopedia of –, N 355

Physical Chemistry, Fundamentals of –, B 386
Physical Methods of Organic Chemistry, Part 1, B 234
Physics of Electricity and Magnetism, The –, B 63
Phosphaten, Zum Nachweis von Mono- und Poly- – in «phosphatfrei» bezeichneten Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung und zur Brühwursttherstellung, V 384
Phosphopeptides of Serine, On –, V 377
«Phosphorazo»-Methode, Die Frage der Racemisierung bei der Peptidsynthese nach der –, V 367
Photochemie, Die Photographie als Teilgebiet der –, M 420
Photographie, Wintertagung 1961 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Bern, M 382, 420
photographischer Schichten, Die Herstellung und Verarbeitung –, M 420
physikalischen Chemie, Fortschritte der –, B 360
physikalischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der –, B 294
physikalischen Chemie, Lehrbuch der – in elementarer Darstellung, B 273
physikalische Chemie, Russische Zeitschriften für –, N 171
Physikalische Kernchemie, B 138
Physiologie, Einführung in die chemische –, B 139
Physiologische Chemie, 2. Band, B 272
physiologischen Chemie, Lehrbuch der –, B 33
Physiologische Chemie und Pharmakologie; Schweizerischer Verein für Physiologie, –, V 29
Phytol, Versuche mit signiertem Dihydrogeraniol und –, V 30
Pilze, Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauber- –, 309
Pintsch-Bamag AG, V 177
Pista S. A., Genf, V 176
Max-Planck-Institut, Heidelberg, Institut für Chemie, 153
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr, N 381
Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen, N 62
Max-Planck-Medaille, C 381
Plastein-aktive Oligopeptide, V 374
plastiques, Matières –, Patente 141, 389
Platin; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 31
PLATTNER G. M 356
PLETSCHER A. C 355
Plumericins, Die Struktur des – und verwandter Verbindungen, 127; V 173
Polarisations-Mikroskop, Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem –, B 293
polarographie; Dosage de traces de cobalt par – (rayons cathodiques), par spectrophotométrie et par activation aux neutrons, 128; V 174
Polarographische Arbeitsmethoden, B 274
Polarography, Recent Developments in –, 106
Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polen), V 371, 372, 379
Pollutants, The Chemical Analysis of Air –, B 277
polnisches chemisches Wörterbuch, Deutsch–, B 63
Polyelektrolyten, Chromatographie von –, 325
Polyisobutylen, B 295
Polymer, N 134
Polymer Science USSR (Visokomolekuliarnye Soedineiia), N 356
Polymyxinen, Versuche zur Synthese von – mit in α-Stellung verknüpfter Seitenkette, V 422
Polypeptiden, Über die Ermittlung der Bindungsart von Aminodicarbonsäuren in –, V 375
Poly-*p*-mercaptostyrol, Ein einfacher Weg zur Darstellung von –, 24
Polyterpenoide, V 172
PORTER G. M 88
Powder Method in X-Ray Crystallography, The –, B 138
PRANDTL, Die «künstlichen Diamanten» von W. – und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem MOISSAN-Verfahren der Diamantsynthese, 83
Präparationsmethoden, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und –, B 134
Précis de Chimie Générale et de Chimie Minérale, Vol. I, B 138
Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, V 172
Preparations, Biochemical –, Vol. 7, B 271
PRESTON C. M 88
Pretema AG, Zürich, C 62
Principles and Practice of Gas Chromatography, B 235
Principles of Unit Operations, B 294
Process, Continuous Analysis of Chemical – Systems, B 94
produits de fission, Séparation des –, 262
Programmierung, Dynamische – in der chemischen Technik, V 425
Prolin-Resten, Versuche zur Synthese zyklischer Peptide mit Glycin- und –, V 173
Property Measurements at High Temperatures, B 92
Proteinen, Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und –, 405
Proteinchromatographie auf Ionenaustauscher-Cellulosederivaten, 325
Protonen-Synchrotron des CERN in Genf, C 26
Prüfmethoden; Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und –, 50
Prüfung von Kunstharzausrüstungen auf Baumwolle und Nylon, Die –, 46
Pseudojonon, Eine neue Synthese von – und analogen Verbindungen, 362; V 423
psychotropen Wirkstoffe, Die – der mexikanischen Zauberpilze, 309
PULLMAN B. M 88
purification très poussée des métaux, Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la –, 218
Pyrochemie, Herbsttagung 1960 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich, M 89, 320, 356

Q

quantitative Bestimmung der Alkaloide in Drogen und Drogenzubereitungen, Die –, B 385
QUASTEL J. H. N 419

R

racémisation du *p*-nitrophénylester des dipeptides, Sur la –, V 368
Racemisation Studies with the Aid of Active Esters, V 368
Racemisierung, Zur Frage der – bei der Peptidsynthese nach der «Phosphorazo»-Methode, V 367
Radicals, Formation and Trapping of Free –, B 294
radioaktiver Isotope, Anwendung – zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, 248
Radiochemie, Kurse für – 1961, in Wiesbaden, Karlsruhe, Liverpool und Wageningen (Holland), N 419
Radiochemische Monographien, N 171
Radiochemistry of Cadmium – Arsenic – Francium – Thorium – Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine – Americium and Curium – Chromium – Rhodium – Molybdenium, B 321
Radioisotope-Informationsbüro der AEA, N 320
Radioisotopenkonferenz, Kopenhagen 1960, N 134
Radionuklide, N 320
Rank Precision Industries Ltd., London, N 62, 233
Ratten, Über die quantitative Bestimmung von Riboflavin und Isoriboflavin und über deren gegenseitige Beeinflussung im Wachstumstest an *Lactobacillus casei* und an –, V 30
Raum, Zeit und Elektron, B 179
RAUSCHERT M. N 419

rayons cathodiques; Dosage de traces de cobalt par polarographie (–), par spectrophotométrie et par activation aux neutrons, 128; V 174
Reactions of Dicarbobenzoxyhistidine, Some –, V 373
Reaction Kinetics for Chemical Engineers, B 135
réactions en solution, L'analyse qualitative et les –, B 177
Reaktion von Äthoxyacetylen mit N-Acylaminosäuren, V 366
Reaktion von Dichlormethyl-alkyl-äthern mit Aminosäurederivaten, V 371
Reaktionen von Kojisäure und Hydrazin, 126; V 172
Reaktionen, Neue Ergebnisse über transannulare Wechselwirkungen und –, 231
Reaktionen, Die Verwendung enzymatischer – für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen 405; V 380
Reaktionsausbeuten, Die Optimierung chemischer –, V 425
Reaktionslacke, B 136
Reaktionsmechanismen, Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von – in der organischen Chemie, 248
Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, B 181
Reaktor, 100-Watt- – der Universität Basel, C 26
Reaktor AG, Würenlingen, V 30, 175
Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, C 319; N 381
Reaktorprojekte in der Schweiz, V 175
Reaktortechnik; 4. Kongreß über analytische Chemie in der –, Gatlinburg (Tennessee) 1960, N 233
Reaktortechnik, Optimalgesetze in der chemischen –, 363
Rechenmaschine IBM 709 im CERN, Elektronische –, C 418
Rechenzentrum in Zürich, Ein neues elektronisches –, N 381
Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen, Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die –, 405; V 380
Rektifiziertechnik, Destillier- und –, B 385
Repetitorium der Chemie, B 33
Resonance Spectroscopy, Applications of High-Resolution Nuclear-Magnetic- – to Organic Chemistry, 145
Resonanz, Chemische Anwendungen der Elektronen- –, 153
Review of Neurobiology, International –, Vol. 1, B 138
Rey E. M 27
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutsches Wollforschungsinstitut an der –, 401; N 356; V 380
Rheology, Vol. III, B 272
Rhodanid, Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit –, V 174
Rhodium, Radiochemistry of –, B 321
Riboflavin, Über die quantitative Bestimmung von – und Isoriboflavin und über deren gegenseitige Beeinflussung im Wachstumstest an *Lactobacillus casei* und an Ratten, V 30
Ribonucleinsäuresysnthese, 5-Fluoruracil und –, V 29
Richter; Gedeon –, Budapest, V 368
Riester O. M 88
Rinderer L. C 292
Ringschlußreaktionen, Neue – mit nichtaktivierten Kohlenstoffatomen in Verbindungen der Steroidreihe, V 422
Ris H. C 292
Roberts J. D. N 233
Rockefeller Institute, New York, N 171
Rohner, C 62
Rohner AG, Pratteln, Mitteilungen 240
Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG, Gerlafingen, C 380
Röntgen, W.C. – und die Geschichte der Röntgenstrahlen, B 93
Röntgen-Feinstruktur-Analyse, Grundlagen und Anwendung der –, B 139
röntgenographischen Methoden, Anwendung der – zur Charakterisierung von Peptiden, 401; V 380
Röntgen-Preis, C 292
Röntgenstrahlinterferenzen, B 427
Rotatory Dispersion, Optical –, B 276
Rotorzerkleinerer, Der – und sein Einsatz, V 176
Rücklaufverhältnisses, Die Bedeutung des – bei der Destillation, 212
Ruf H. M 27
Russian Chemical Reviews (Uspekhi Khimii), N 356
Russian Journal of Physical Chemistry, N 356
Russische Zeitschriften für physikalische Chemie, N 171
Ruthénium – Osmium – Rhodium – Iridium – Palladium – Platine, B 179
Ruzicka-Preis, C 355
Ruzicka L. C 62

S

Salvis AG, Luzern, Mitteilungen 240
Salzsäure; Beitrag zur Bestimmung von Chlordioxyd, Chlor, freier – und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim Kesting-Prozeß anfallen, 23
Sandoz AG, Basel, 1, 228, 309; C 62, 170; M 88; N 62; V 368, 373
Sapamin PB, Mitteilungen 360
Sauerländer H. M 28
Sauerstoff; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 31
Säuren, Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer – mit den Trimethylammonio-Substituenten, V 173
Scandium, Yttrium, Eléments des terres rares, Actinium, B 272
Scientific Exchange, American-Swiss Foundation for –, C 133
Schachtelhalmalkaloide, 85, 353; V 174
Schädlingsbekämpfung, Patente 65, 299
Schaltegger H. C 269
Scheibe G. M 88; N 26
Schenkel H. M 88
Schering AG, Berlin, V 380
Scherrer P. C 87
Schindler M. O. V 172
Schlager E. C 170
Schlammfaulung, V 177
Schmid H. N 381, 419
Schoenemann K. N 134
Schöpf C. C 292; N 171, 233
Schottky W. C 418
Schramm G. N 62
Schröter W. V 425
Schürer M. C 292
Schwefelverbindungen, Katalyse durch –, 361; V 22
Schweizer Ch. M 171
Schweizer S. C 170

Schweizerischer Chemiker-Verband:

Berufsbild *Der Hochschul-Chemiker*, M 28
Bieler A. †, M 270
Chemiker-Kammer, Schweizerische –, M 28, 89
Chimia, Bericht über die –, M 28, 89
– Redaktion der *Chimia*, C 61, 87; M 27, 89, 270
Generalversammlung 1960, Protokoll der 41. –, M 89
Generalversammlung 1961, M 382, 420
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1959, M 28, 89
Herbsttagung 1960 in Zürich: Pyrochemie, M 89, 320, 356
ILMAC, Basel 1959, 97, 145, 189, 241; M 27
– Basel 1962, M 89
Mitglieder, Neue –, M 27, 29, 62, 90, 172, 270, 293, 382
Mitteilungen, M 27, 88, 171, 234, 270, 293, 320, 356, 382, 420
Schweizer Ch. †, M 171
Sommertagung 1959: Aktuelle Probleme der EMPA-C, 44
Studienreise nach den USA 1961, M 270
Symposium über Farbenchemie, Basel 1960, M 88, 89
Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1959, Bericht über die –, M 27, 89
Wintertagung 1960 in Zürich: Petrochemie, M 27, 89
Wintertagung 1961 in Bern: Photographie, M 382, 420
Wissenschaftliche Kommission des Verbandes, M 27, 171, 234

Schweizerische Chemiker-Zeitung, M 171
Schweizerische Chemische Gesellschaft: Winterversammlung in Genf, 27. Februar 1960, 85, 126, 127, 128, 129, 130; N 26; V 172
Sommerversammlung in Aarau, 24. September 1960, 353, 361, 362, 364; V 421
Winterversammlung in Fribourg, 4. März 1961, V 421
Schweizerische chemische Industrie, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, 16, 382
Schweizerische Gesellschaft für Automatik, N 320
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, 18, 19; V 29
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Wirtschaft 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik, V 30
Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, V 175
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 292; N 269
schweizerische Patentrecht, Das –, B 277
Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, C 170
Schweizerischer Verein für Physiologie, Physiologische Chemie und Pharmakologie, V 29
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, C 26; N 381, 419; V 175
Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, C 62; N 233
Schwermetallen, Zur Rolle von – im Wirkungsmechanismus von Strahlenschädigung und Strahlenschutz, V 425
SCHWYZER R. C 170
SEABORG G. T. C 25
Secfroid, Lausanne, Mitteilungen 240
Seltenen Erden, Zur analytischen Chemie der –, 343
Sensibilisation, Über die spektrale photographische –, M 420
Séparation des produits de fission, 262
Serin und verwandten Verbindungen, Zur Aminoacylierung der Hydroxylgruppe von –, V 377
Serine, On Phosphopeptides of –, V 377
Serum-Haptoglobinen, Reindarstellung und Charakterisierung von –, V 29
Shell Chemie Gmb; Deutsche –, Frankfurt am Main, M 27
Shell International Chemical Comp. M 27
Siebmaschine, Kleine –, Mitteilungen 68
Siegfried AG, Zofingen, 364; V 423
Silicagel, Über –, 285
Sinagen-Farbstoffe, Mitteilungen 240
SKINNER H. W. B. C 62
Société Suisse de Biochimie, V 29
Society of Dyers and Colourists, Goldene Medaille der –, C 292
Solutions, The Structure of Electrolytic –, B 92
SONTHEIM R. N 381
Sorensen-Ardag, Zürich, Mitteilungen 96
Spaltstoffmaterialien und Aufbereitung, V 175
Spaltung von DNP-Peptiden, Über die – mit Hilfe wasserfreier Trifluoressigsäure, V 379
Spectrochemical Analysis, X-Ray –, B 276
Spectrometry, The Application of Mass – – in Amino Acid and Peptide Chemistry, 393; V 380
spectrophotométrie; Dosage de traces de cobalt par polarographie (rayons cathodiques), par – et par activation aux neutrons, 128; V 174
Spectroscopicum; Colloquium – Internationale: VIII. –, Luzern 1959, IX. –, Lyon 1961, N 382
Spectroscopy, Applications of High-Resolution Nuclear-Magnetic-Resonance – to Organic Chemistry, 145
Spectroscopy, Introduction to Practical Infra-Red –, B 275
SPEICH R. C 170
Spektrendokumentation, Über eine neuartige Lösung der –, 228
spektrochemischer Analysenverfahren, Entwicklung – für technische Gäser und verwandte Stoffe, B 94
Spektropolarimetrie, 1
Spektroskopie; Kongreß für analytische Chemie und angewandte –, Pittsburgh 1961, N 269
SPRING F. M 356
SPÜHLER W. C 233
Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, N. J. V 368
Statische Theorie der Materie, Band I, B 293
STAUBER A. V 425
Stearinfarbrikation, Die Gas-Chromatographie in der –, V 384
STEIGER K. C 269
Steinfels AG, Seifenfabrik Friedrich –, N 26; V 384
Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe; Über –, 2. Band, B 33
STERN O. C 418
Steroids, B 177
Steroidreihe, Neue Ringschlußreaktionen mit nicht-aktivierten Kohlenstoffatomen in Verbindungen der –, V 422
Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern, C 26, 269
STILLI E. M 89
Stoffel & Co., St. Gallen, C 269
Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese, 202
Stoffwechsel; Der –, B 272
Stoffwechsel von β-Apo-8'-carotinal (C_{30}), Zum –, 19; V 29
Stoffwechsel des Tofranils, Über den –, V 30
Stoffwechselwirkungen von Vitamin A, V 29
Strahlenschädigung und Strahlenschutz, Zur Rolle von Schwermetallen im Wirkungsmechanismus von –, V 425
Strengths of Chemical Bonds, The –, B 63
Stromerzeugung aus Klärgas mittels Gasmotorenaggregaten, V 177
Structure of Electrolytic Solutions, The –, B 92
Structure, Molecular –, B 295
Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen, Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und –, 405; V 380
Studies in Crystal Physics, B 139
STUECKELBERG E. C. G. C 292
STURM, N 26
styrol, Ein einfacher Weg zur Darstellung von Poly-*p*-mercapto- – 24
SUCKFÜLL F. M 88
Sulfane, Über die Acidität der – und die Zusammensetzung der wässerigen Alkalipolysulfidlösungen, V 173
Sulfhydrylgruppen, Die Bedeutung der – bei der Komplementfixierung, V 29
Sulzer Aktiengesellschaft; Gebrüder –, Winterthur, M 28; V 176, 177, 383
SUREAU R. M 88
Surface-Active Agents, Systematics Analysis of –, B 427
SUTER H. R. C 170
Symposium über Farbenchemie, Basel 1960, M 88, 89
Symposium über Gas-Chromatographie; Internationales –, Michigan 1961, N 320
Symposium over Kleur en Structuur van Organische Verbindungen, Antwerpen 1956, B 385
Symposium über makromolekulare Chemie, 2. – 1961, M 89
Symposium über «Naturkautschuk heute», Internationales –, N 87
Synthese Aldosteron-ähnlicher Corticoide, V 421
synthèse de certains peptides, Nouvelles méthodes d'obtention des α-amino acides α-substitués et emploi de ces substances pour la –, V 374
Synthese einer geschützten Dekapeptidsequenz des Tyrocidins A, V 366
Synthese von Glutathion, Über die Anwendung von tert. Butylestern als Carboxylschutzgruppen bei –, V 372
Synthese heteromerer Peptide mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil, V 380
Synthese von D-(+)-6-Methoxy-β-methyltryptamin, Zur –, V 423
synthèse organique, Cahiers de –, vol. VI, B 320

Synthese von Peptiden, Über die Darstellung von α-tert. Butylestern der Glutaminsäure und ihre Anwendung zur –, V 371
Synthese von Polymyxinen, Versuche zur – mit in α-Stellung verknüpfter Seitenkette, V 422
Synthese von Pseudojonon, Eine neue – und analogen Verbindungen, 362; V 423
Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen, 364; V 423
Synthesen von Chinonen mit isoprenoider Seitenkette, Über die –, 129; V 174
Synthesen des Vitamins A_2, 362; V 423
Syntheseversuche in der Griseofulvinreihe, V 423
Syntheses, Organic –, Vol. 38 and 39, B 271
Synthesis of Methyl and Benzyl Esters of Amino-acids, The – by Means of Alkyl Sulphites, V 371
Synthesis of Nona- und Decapeptides Related to Oxytocin and Vasopressin, V 373
Synthesis and Oxidation of L-Cysteinyl-penta- and -hexa-glycyl-L-cysteines, The –, V 376
Synthesis of Peptides, The – Related to Arginine-Vasopressine, V 373
synthetischen Harzen, Indisch-schweizerisches Unternehmen zur Herstellung von –, N 419
Systematic Analysis of Surface-Active Agents, B 427
Systematische organische Chemie; Band I des Lehrbuchs der Organischen Chemie, 2. Hälfte, B 33
Szilard L. C 171

T

Tables permettant le dépouillement des diagrammes de rayons X et abaques de réglage des monochromateurs à lame courbe, B 93
Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures, B 273
Tagung über Verarbeitungstechnologie über Kunststoffe, Internationale –, Amsterdam 1960, N 134
Techn. Hoogeschool, Delft (Netherlands), V 373
Technik, Die akademische Freiheit im Zeitalter der –, C 418
Technik, Dynamische Programmierung in der chemischen –, V 425
Technik; Europäisches Treffen für chemische – und Achema-Tagung, Frankfurt am Main 1961, N 292
Technik, Grundlagen der chemischen –, Band 6, B 62
Technik, Schweizerischer Verband der Materialprüfungen der –, C 170
Technik und Industrie; Internationale Ausstellung für –, Charleroi 1960, N 293
Technikum Winterthur, Kurs über Reaktortechnik, C 26
technischen Chemie, Ullmanns Encyklopädie der –, 11. Band, B 271
Technische Hochschule Braunschweig, Institut für Organische Chemie, N 356, 381, 419
Technische Hochschule Darmstadt, C 134, 292
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie, 285
Technische Hochschule Karlsruhe, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, N 134
Technische Hochschule München, M 88; N 26, 381, 420; V 367, 378
Institut für wissenschaftliche Photographie, M 88; N 381, 420
Organisch-Chemisches Institut, V 367
Physikalisch-Chemisches Institut und elektrochemisches Institut, M 88; N 26
Technologie, Chemische –, Band 3, B 272
Telomerisation von niederen Olefinen, Über die –, V 422
Temperatures, Property Measurements at High –, B 92
températures, Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes –, B 273
Terminologie, Internationale Kommission für – (C.I.T.), N 419
Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2 und 1,4), Zur Kenntnis der Dihydro- und –, V 174
Textilveredlung, Patente 67, 431
Thermodynamik, Einführung in die chemische –, B 293
Thermodynamik und Kinetik; Tagungen des Internationalen Komitees für elektrochemische –, Brüssel 1961, N 292
Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit den Trimethylammonio-Substituenten, V 173
Thermoelektrische Mikrobestimmung von Molekulargewichten, 301
Thiobarbitursäure, Über Farbreaktionen von Uronsäuren mit –, 165
Thorium, Radiochemistry of –, B 321
Thürkauf M. C 355
Tierkörper, Zum Abbau methylverzweigter Verbindungen, V 30
Tiselius A. C 381
Titration, Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenz- –, 97
Titrators, Automatic –, B 321
Titriertechnik, Fortschritte in der automatischen –, Mitteilungen 96
Titrimetric Analysis, Elementary –, B 386
Titromatic Analyser Mod. 34, Mitteilungen 96
Tofranil und seiner Metabolite, Über einige Stoffwechselwirkungen von –, V 30
Tofranils, Über den Stoffwechsel des –, V 30
Tompkins F. C. N 355
Toxicology, The Chemistry of Industrial –, B 33
Tracers, Isotopic –, B 140
transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen, Neue Ergebnisse über –, 231
Trautzl K. M 356
Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Vol. 1, B 137
Treffen für chemische Technik; Europäisches – und Achema-Tagung, Frankfurt am Main 1961, N 292
Trennverfahren, 189; M 27
Tretex AG, Zürich, C 269
1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen, Synthese von –, 364; V 423
Trifluoressigsäure, Über die Spaltung von DNP-Peptiden mit Hilfe wasserfreier –, V 379
Trimethylammonio-Substituenten, Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit den –, V 173
Trocknen, Das –, B 62
Truninger E. C 233
tryptamin, Zur Synthese von D-(+)-6-Methoxy-β-methyl- –, V 423
Tschudi W. C 26
Typon AG, Burgdorf, M 420
Tyrocidins A, Synthese einer geschützten Dekapeptidsequenz des –, V 366

U

Übertragungsreaktionen, Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf Wasserstoff- –, 20
Ubichinon und Aldosteron, V 172
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 11. Band, B 271
Undritz E. C 62
Union of Crystallography; International –, 5. Generalversammlung, Cambridge (England) 1960, N 269
Unit Operations, Principles of –, B 294
United States National Academy of Science (National Research Council), N 171
Univadin W, Mitteilungen 144
Universität Basel, C 62, 133, 170, 268, 355; M 88; V 29, 366, 383
Anstalt für anorganische Chemie, C 87; V 425
Dissertationen 1959, 167
Institut für Farbenchemie, M 88
Organisch-Chemische Anstalt, N 87, 356; V 366, 377, 378
Physikalische Anstalt, C 26
Physikalisch-Chemische Anstalt, 212; C 61; V 29
Physiologisch-Chemisches Institut, V 383

Universität Bern, C 26; 133, 269, 292, 319, 418; M 89, 420; V 175
Botanisches Institut, 352
Dissertationen, 168
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 22; M 420
Institut für organische Chemie, 318, 352; C 269; M 89
Theodor-Kocher-Institut, 318
Medizinisch-Chemisches Institut, 325; N 26
Medizinische Fakultät, C 418
Mineralogisch-Petrographisches Institut, N 134
Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät, C 418
Physikalisches Institut, C 133
Radiochemisches Laboratorium, C 87
Universität Budapest, Institut für Organische Chemie, V 375
Universität Frankfurt am Main, Institut für angewandte Physik der J. W. Goethe- –, N 233, 356
Institut für Organische Chemie, N 87; V 374
Universität Freiburg im Breisgau, N 26
Universität Freiburg im Breisgau, Physiologisch-Chemisches Institut, N 26
Universität Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut, N 171
Universität Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut, N 381
Universität Kiel, Institut für Physikalische Chemie, 202
Universität Mainz, Johannes-Gutenberg- –, N 26
Organisch-Chemisches Institut, 24
Universität Marburg, Chemisches Institut, N 26
Physikalisch-Chemisches Institut, M 88
Universität Moskau, C 381; V 374
Universität München, Institut für Organische Chemie, N 356
Universität Tübingen, Institut für Physikalische Chemie, N 356
Universität Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium, V 366
Universität Zürich, C 134, 170, 292, 319
Biochemisches Institut, 325
Chemisches Institut, V 424
Dissertationen, 169
Institut für physikalische Chemie, C 25
Organisch-Chemisches Institut, 85, 127, 248, 353; C 170; N 381, 419; V 366, 422
Physiologisch-Chemisches Institut, C 133
Université de Fribourg, C 170, 355
Dissertationen, 168
Université de Genève, Dissertationen, 168
Anschaffung eines Elektronenmikroskops, C 133
Laboratoire de chimie minérale et analytique, 128
Pharmazeutisches Institut, C 418
Université de Genève, 400-Jahr-Feier, C 26
Université de Lausanne, C 233, 292, 319, 355; V 382
Dissertationen, 169
Ecole Polytechnique Fédérale, C 170
Laboratoire de chimie minérale et analytique, 343; V 382
Université de Louvain (Belgiques), M 88
Université de Montpellier, C 418
Université de Nancy, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, M 88
Université de Neuchâtel, C 319, 418
Dissertationen, 169
Physikalisches Institut, C 418
Université de Paris, Laboratoire de Chimie théorique, M 88
University of Athens, Laboratory of Organic Chemistry, V 370, 375, 377
University of California, Berkeley, C 233, 418
University of California, Los Angeles, C 418; N 87
University of Cambridge (England), 145
University of Exeter, Washington Singer Laboratories, V 376
University of Illinois, 231
University of Leeds, Department of Colour Chemistry and Dyeing, M 88
University of Liverpool, 301
University of London, C 381
University of Melbourne, C 381
University of Oxford, Dyson Perrins Laboratory, V 371, 373
University of Rochester, N 26
University of Sheffield, Department of Chemistry, M 88
Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Elektronenmikroskopische –, B 134
UNO-Konferenz über neue Energiequellen, Rom 1961, N 419
Uranium, B 386
Uranvorkommen und Urangewinnung, V 175
URECH P. C 25
Uronsäuren, Über Farbreaktionen von – mit Thiobarbitursäure, 165
Utrecht, Internationale Frühjahrsmesse in –, N 62
UV-Absorption als Hilfsmittel bei Peptidsynthesen, Die –, V 379
UV-Bestrahlung, Einfluß zirkumskripter – auf den Linolsäuregehalt der Lipide aus Leber, Haut und subkutanem Fettgewebe, V 29
Uvitex CF konz., Mitteilungen 360
Uvitex ERN konz., Mitteilungen 144
Uvitex PRS, Mitteilungen 68

V

Vanadium – Niobium – Tantale – Protactinium, B 140
Vasopressin, Synthesis of Nona- and Decapeptides Related to Oxytocin and –, V 373
VEB Berlin Chemie, Berlin-Adlershof, V 369
Verband Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA), V 176, 425
Verein Österreichischer Chemiker, N 292
Vereinigung von Färbereifachleuten, Schweizerische –, C 62; N 233
Verfahrens-Ingenieure; Jahrestreffen der –, Mannheim 1960, N 320
Versammlungen, Kongresse, V 29, 90, 172, 382, 421
Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie, Einfache –, B 360
Versuchsanstalt, Aufgabenbereich der Hauptabteilung der Eidgenössischen Materialprüfungs- und –, 44
Veterinary Medecine; Human and –, Vol. II von DDT, the Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance, B 93
Viscose Suisse; Société de la –, Emmenbrücke, N 233
Vitamin A, Stoffwechselwirkungen von –, V 29
Vitamins A_2, Synthesen des –, 362; V 423
VOLTZ J. M 88
Vorträge, N 26, 62, 87, 134, 171, 233, 356, 381, 419

W

Waagen und Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse, B 273
Wachstumstest an *Lactobacillus casei* und an Ratten, Über die quantitative Bestimmung von Riboflavin und Isoriboflavin und über deren gegenseitige Beeinflussung im –, V 30
WAHL H. M 88
WAHLI H. R. M 89
Dr. A. Wander AG, Bern, 20; C 418; V 422
WANDER G. C 26, 418
Wärmeaustauscher, Blattfolge über –, N 171
Wartmann & Cie. AG, Stahlbau, Abteilung für Kläranlagen, Brugg-Zürich, V 176
Waschmittelprüfung, Der heutige Stand der –, 69
Wasser, Kinetik der Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure in leichtem und schwerem –, V 422
Wasser, 13. Internationale Tagungen über das –, Liège 1960, N 87
Wasser-Kongreß; 14. Internationaler – der Europäischen Föderation Korrosion, Liège 1961, N 382
Wasserkongreß; Internationaler –, Berlin 1961, N 234
Wasserqualität, Die Bewertung der –, B 135
Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen, Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf –, 20

Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration, 97
Wechselwirkungen und Reaktionen, Neue Ergebnisse über transannulare –, 231
WEGHOFER H. M 27
WEIBEL M. C 170
WEINBERG A. C 171
WEISSENBERG G. C 418
WEISSKOPF V. C 418
WELBERGEN J. C. M 27
Welkstoffwechselprodukten von *Fusarium culmorum* ETH 4229; Über die Isolierung von Culmomarasmin, einem peptidartigen –, V 174
3. Weltkongreß über die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten, Paris 1961, N 382
Weltraumforschung, Nationale Kommission für die –, C 292
Werkstoffprobleme, V 176
Werkstoff-Probleme in der chemischen Technik, N 87
Werkstofftechnik, B 275
Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. M 320, 356
Werner-Preis, V 172
WETTSTEIN A. C 380
WIGNER E. C 171
WILHELM A. C 170
WILSON C. T. R. C 26
WINSTEIN S. N 87
WINTERSTEIN A. C 355
Wirkstoffe, Die psychotropen – der mexikanischen Zauberpilze, 309
Wirtschaft, 35, 64, 95, 140, 182, 236, 278, 296, 322, 387, 428
WITTIG G. N 381
WIZINGER R. M 88
Wolle und Wollmischartikel, Das Cibaphasol-Färbeverfahren für –, Mitteilungen 434
Wörterbuch, Deutsch-polnisches chemisches –, B 63
Wörterbuch; Kunststofftechnisches –, Band 2: Deutsch-Englisch, B 181
WUEST H. C 133

X

Xanthenfarbstoffe, Über neuartige –, V 172
X-Ray Spectrochemical Analysis, B 276

Z

ZAHN H. N 356; V 366, 380
ZAPP R. L. M 27
Zauberpilze, Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen –, 309
Zeit und Elektron; Raum, –, B 179
Zellstoff- und Papierindustrie, Abwässer der –, N 320
ZERVAS L. TH. V 366, 375
ZIEGLER E. M 28
ZIEGLER K. N 381
ZINN W. C 171
Zirkonium; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 270
ZOLLINGER H. C 355; M 88
«zone fondue», Sur l'application de la méthode de la – à la purification très poussée des métaux, 218
ZÜNTI W. V 30
Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser, B 177
ZWEIFEL H. H. V 90
ZWICKY H. M 420
Zwischenprodukte, Organische –, Patente 238

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 1 1960 Pag. 1–40

Spektropolarimetrie

Von H. G. LEEMANN[1]

Physikalisch-chemische Abteilung, Pharmazeutisches Departement der Sandoz AG, Basel 13

1. Einleitung

Die Beobachtung, daß optisch aktive Substanzen bei verschiedenen Wellenlängen der zur Messung verwendeten Lichtstrahlen verschieden große Drehwinkel der polarisierten Lichtebene aufweisen, ist bereits weit mehr als hundert Jahre alt. So veröffentlichte BIOT 1817[2] wohl als erster Beobachtungen, die sich mit dem Problem der Rotationsdispersion befaßten. Ihm folgten eine ganze Reihe mehrheitlich französischer Physiker und Physikochemiker, die die Wichtigkeit der Entdekkung BIOTS erkannten und in zahlreichen Arbeiten hauptsächlich die theoretische Seite des Problems behandelten.

Einen ersten, entscheidenden Aufschwung erfuhr die Messung der Rotationsdispersion mit der Erfindung des Bunsenbrenners im Jahre 1866, mit Hilfe dessen es erstmals möglich wurde, monochromatisches Licht, besonders das Licht der Natrium-D-Linie, auf einfache Art herzustellen. Aber auch jetzt blieb die Messung der Rotationsdispersion als interessante Exklusivität den Physikern und Physikochemikern reserviert, wobei in neuerer Zeit insbesondere die Arbeiten von W. KUHN erwähnt werden müssen. Eine für den praktischen Chemiker nützliche Auswertung dieser Meßmethode konnte aber erst die Entwicklung der modernen, photoelektrischen Spektrometer, insbesondere die Photomultiplierröhren, bringen.

Es ist zweifellos der Arbeit von C. DJERASSI und seinen Mitarbeitern zu verdanken, der auch die Veranlassung zur Konstruktion eines einfachen, praktischen Spektropolarimeters gab[3] und sehr viele spektropolarimetrische Messungen veröffentlicht hat[4], wenn der heute etwa fünfjährigen analytischen Meßmethode eine außerordentlich interessante Zukunft beschieden sein wird.

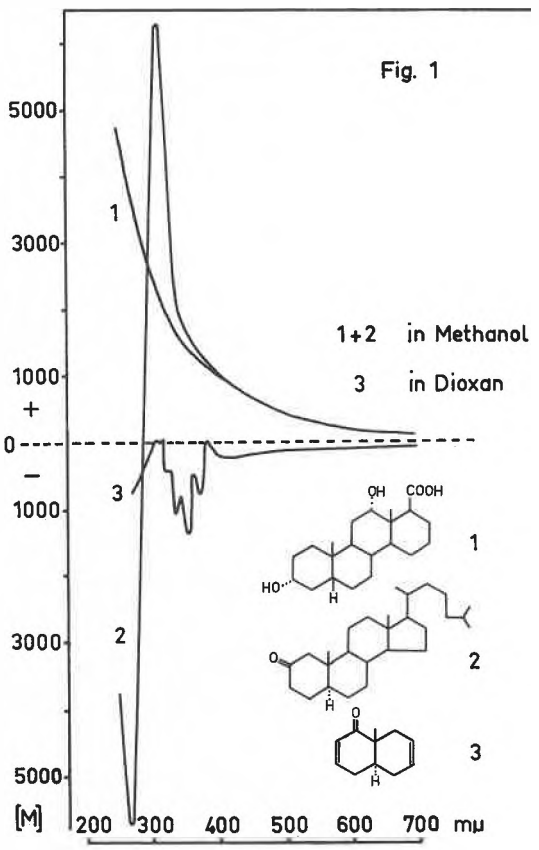
Auch ist es den in diesen Veröffentlichungen zahlreich enthaltenen interessanten Befunden zuzuschreiben, daß wir uns vor etwa einem Jahr entschlossen hatten, in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. H. H. GÜNTHARD, Professor für physikalische Chemie an der ETH, ein selbstregistrierendes Spektropolarimeter zu konstruieren[5], um dadurch, neben der erwünschten Automatisierung der Meßmethode, durch eine wesentliche Reduktion der Aufnahmezeit, photochemische Sekundärreaktionen, die durch die lange Belichtungsdauer mit starkem UV-Licht entstehen können, auszuschließen[6].

2. Das Zustandekommen der Rotationsdispersion

Die Erscheinung der Rotationsdispersion ist dem Umstand zuzuschreiben, daß eine Verbindung einen Chromophoren besitzt (also ein Strukturelement, das Licht von spezifischer Wellenlänge zu absorbieren imstande ist), der in der unsymmetrischen Umgebung des restlichen Moleküls derart liegt, daß die Beträge der Lichtgeschwindigkeiten von rechts- bzw. linkszirkularpolarisiertem Licht verschieden stark beeinflußt werden.

Einen Lichtstrahl von in einer Fläche polarisiertem Licht kann man sich aus zwei kohärenten, gegensinnig-zirkularpolarisierten Komponenten vorstellen, die nach dem Durchgang durch das optisch aktive Medium sich wiederum zu einem flächenpolarisierten Lichtstrahl vereinen. Der durch den Durchgang durch das optisch aktive Medium entstehende Phasenunterschied zwischen den rechts- bzw. linkszirkularpolarisierten Lichtkomponenten hat zur Folge, daß die resultierende Schwingungsebene des austretenden, polarisierten Lichtes um einen bestimmten Betrag von der ursprünglichen Schwingungsrichtung abgedreht ist. Dieser Betrag hängt von der Größe der Asymmetrie des Chromophoren und von der Wellenlänge des zur Messung der Rotationsdispersion verwendeten, polarisierten Lichtes ab.

Die Größe des positiven oder negativen Drehwinkels, der von der ursprünglichen Schwingungsrichtung und von der nach dem Durchgang durch das optisch aktive Medium auftretenden Schwingungsrichtung gebildet wird, muß daher von der



[1] Teilweise aus einem am 15. Mai 1959 vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.

[2] T. M. LOWRY, *Optical Rotatory Power*, Longmans, Green, London.

[3] C. DJERASSI, E. W. FOLTZ und A. E. LIPPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4354.

[4] Siehe Literaturzusammenstellung am Schluß der Arbeit.

[5] TH. BÜRER, M. KOHLER und H. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2216–9.

[6] Herstellung des selbstregistrierenden Spektropolarimeters durch die Firma Metrohm AG, Herisau.

langwelligen Seite des sichtbaren Spektrums in Richtung Ultraviolett zunehmen, da man, bewegt man sich in dieser Richtung, in jedem Fall in die Nähe eines, wenn auch nicht immer meßbaren Maximums der Absorption gelangt.

Gelingt es, die Messung der Rotationsdispersion durch ein Absorptionsmaximum hindurch fortzusetzen, so zeigt es sich, daß der Drehwinkel α zuerst sehr rasch zu- und anschließend ebenso rasch unter Ausbildung eines scharfen Maximums wieder abnehmen kann, um auf der Gegenseite, nach dem Nulldurchgang, ein gleiches Verhalten im umgekehrten Drehsinn aufzuzeigen. Diese Erscheinung, nämlich die Ausbildung von positiven und negativen Kurvenmaxima, wird als Zirkulardichroismus oder als Cotton-Effekt bezeichnet. Dabei hängt der Cotton-Effekt mit der Ultraviolettabsorption derart zusammen, daß das Absorptionsmaximum eines optisch aktiven Chromophoren ungefähr bei einer Wellenlänge liegt, die dem Mittel der beiden Wellenlängen größter Rotationsdispersion entspricht.

Sind in einem Molekül mehrere konjugierte, asymmetrische Chromophore enthalten, wie es beispielsweise bei den optisch aktiven α,β-ungesättigten Ketonen der Fall ist, so kann sich dieser Umstand sehr oft auch durch einen komplizierteren Kurvenverlauf der Rotationsdispersion ausdrücken (s. beispielsweise Fig. 1, Kurve 3).

Die Figur 1 zeigt drei mögliche Rotationsdispersionskurven; Kurve 1 eine normale, 2 eine anormale und 3 eine komplexe Rotationsdispersionskurve mit Feinstruktur.

3. Substanzen mit normaler Rotationsdispersion (III–VI)*

Eine normale Rotationsdispersionskurve kann als Beginn einer anormalen aufgefaßt werden, indem das Absorptionsmaximum eines optisch aktiven Chromophoren bei einer Wellenlänge liegt, die außerhalb der heute apparativ bedingten untern Meßgrenze liegt, d.h. unterhalb 260 mμ.

Zu dieser Kategorie gehören die optisch aktiven, aliphatischen Aminosäuren (< 200 mμ), Zucker (< 200 mμ), Verbindungen mit einfacher Doppelbindung in Konjugation zum Asymmetriezentrum (< 210 mμ), Cardenolide (217 mμ) usw. In all diesen Fällen erhält man Rotationsdispersionskurven gemäß der Figur 1, Kurve 1, wobei alle denkbaren Kurvenanstiege in positivem oder negativem Drehsinn möglich sind, bei denen der Cotton-Effekt fehlt.

Wenn diese Kurven auch nicht einen spektakulären Verlauf zeigen, so will dies nicht heißen, daß sie nicht trotzdem für Reinheits- und Identitätsprüfungen gerade in der Zucker- oder Peptidchemie wertvolle, analytische Dienste leisten.

4. Substanzen mit anormaler Rotationsdispersion

a) Gesättigte Ketone (V)

Es ist bestimmt nicht einem Zufall zuzuschreiben, daß bis heute fast ausschließlich spektropolarimetrische Messungen an Keto-Steroiden und Bruchstücken davon durchgeführt worden sind.

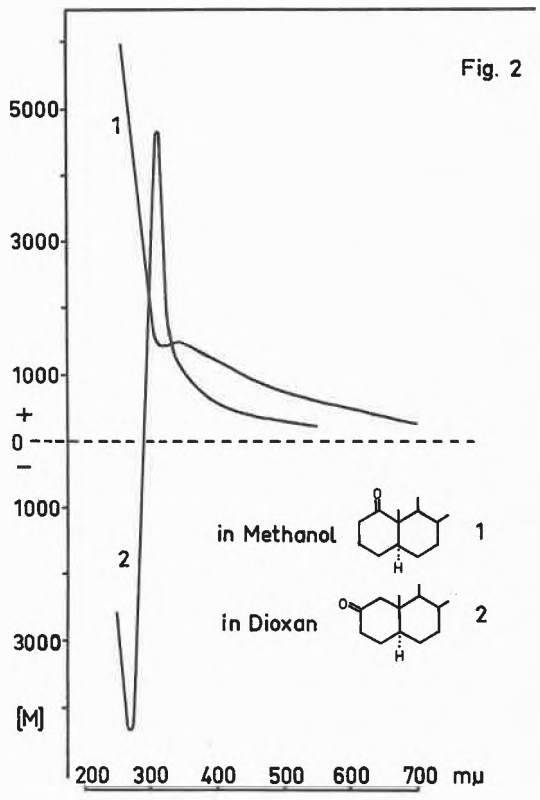
* Die römischen Zahlen in Klammer entsprechen der fortlaufenden Numerierung der Arbeiten von C. Djerassi über «Optical Rotatory Dispersion Studies».

Alle diese Steroide weisen von der Infrarotseite her bis etwa 260 mμ, der heutigen spektropolarimetrischen Meßgrenze, keine starke Lichtabsorption auf, indem bekanntlich Ketofunktionen zwischen 280 und 310 mμ lediglich einen Extinktionswert log ε von 1 bis 2 aufweisen[7], so daß trotz der Absorption noch genügend Licht auf den Empfänger auftrifft, daß die Rotationsdispersion durch die Keto-Absorptionsbande hindurch gemessen werden kann.

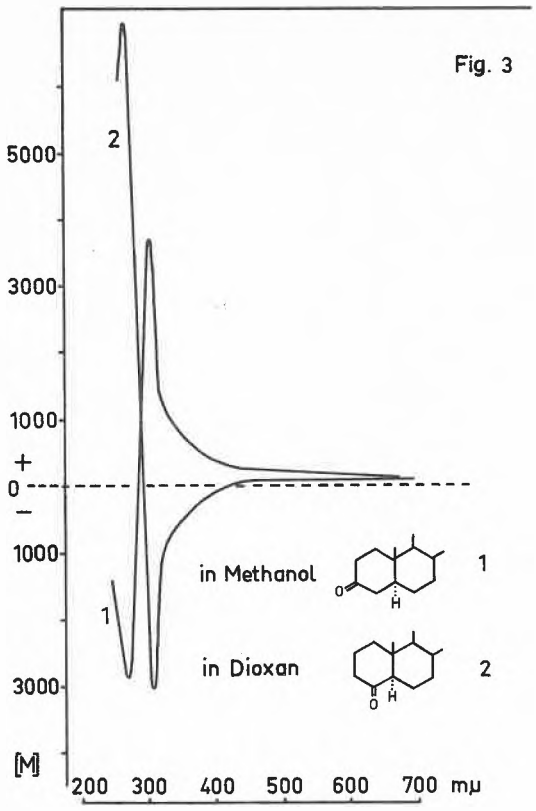
Neben dieser apparativ bedingten Einschränkung ist das Steroidgerüst für die Abklärung von Gesetzmäßigkeiten der Rotationsdispersion aber auch derart ideal gebaut, daß es als ein Demonstrationsbeispiel *par excellence* bezeichnet werden kann.

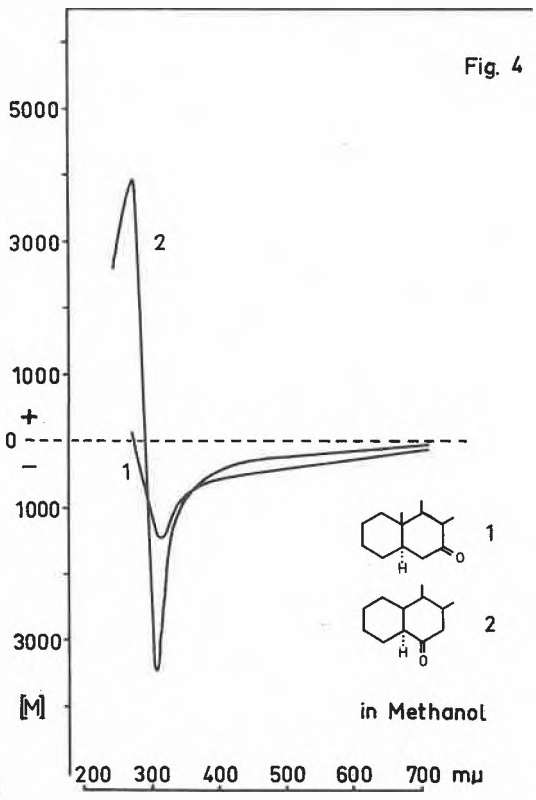
Das Steroid-Ringgerüst weist sieben asymmetrische Kohlenstoffatome auf. Führt man nun in dieses Ringgerüst eine chromophore Funktion ein, beispielsweise eine Ketogruppe, so kann dieser Chromophor durch nicht mehr als ein Kohlenstoffatom vom nächsten Asymmetriezentrum entfernt sein, so daß in bezug auf die Rotationsdispersion stets eine Konjugation zwischen dem Chromophoren und einem Asymmetriezentrum gewährleistet ist.

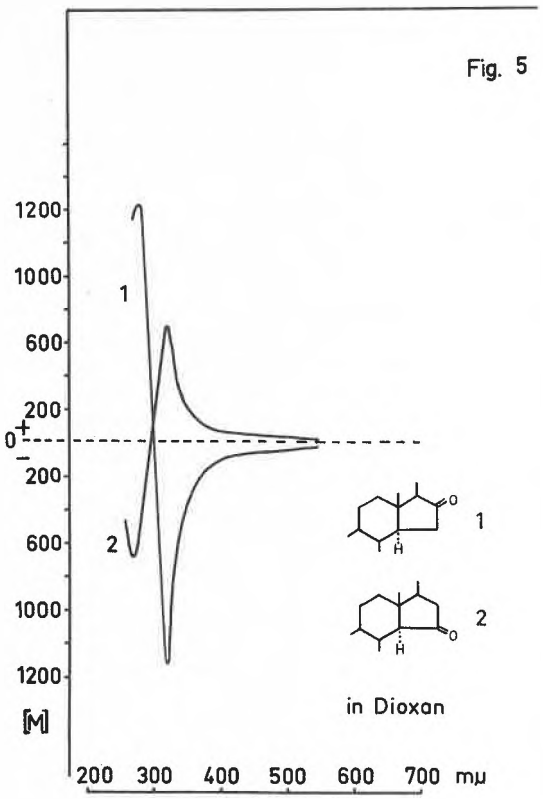
Es stellt sich nun die Frage: Können diese stellungsisomeren Formen mit Hilfe der Rotationsdispersion unterschieden werden, oder kann man nur, wie beispielsweise mit der Infrarotspektroskopie, zwischen Fünfring- und Sechsringketonen differenzieren?



[7] L. Dorfman, *Chem. Rev. 53* (1953) 47–143.



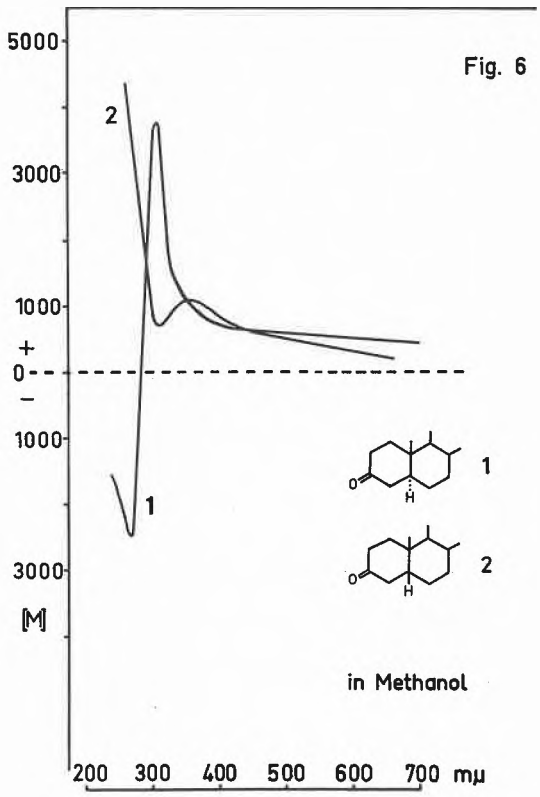


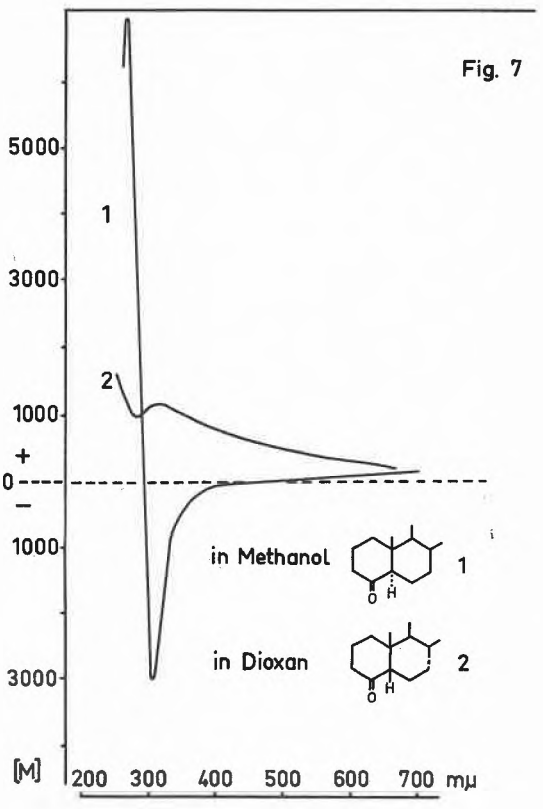


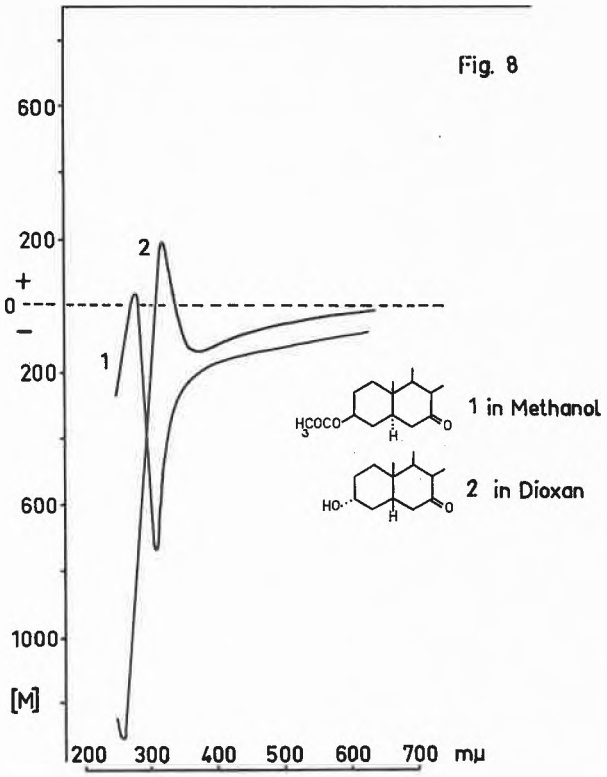
Teilt man das Steroidgerüst in zwei bizyklische Ringsysteme, so erhält man aus den Steroidringen *A* und *B* das 9-Methyldecalin und aus den Ringen *C* und *D* das 8-Methylhydrindan. Führt man nun in diese bizyklischen Ringsysteme wahlweise je eine Ketofunktion ein, so erhält man je nach der Stellung der Carbonylgruppe in bezug auf das nächstgelegene, konjugierte Asymmetriezentrum sowohl hinsichtlich Verlauf wie auch hinsichtlich Drehsinn sehr unterschiedliche Rotationsdispersionskurven. Die Figuren 2 bis 5 geben die Rotationsdispersionskurven von acht verschiedenen, gesättigten, bizyklischen Ketonen wieder, und es ist aus der starken Differenziertheit der Kurven ersichtlich, wie selektiv diese analytische Meßmethode auf die Stellungsisomerie anspricht.

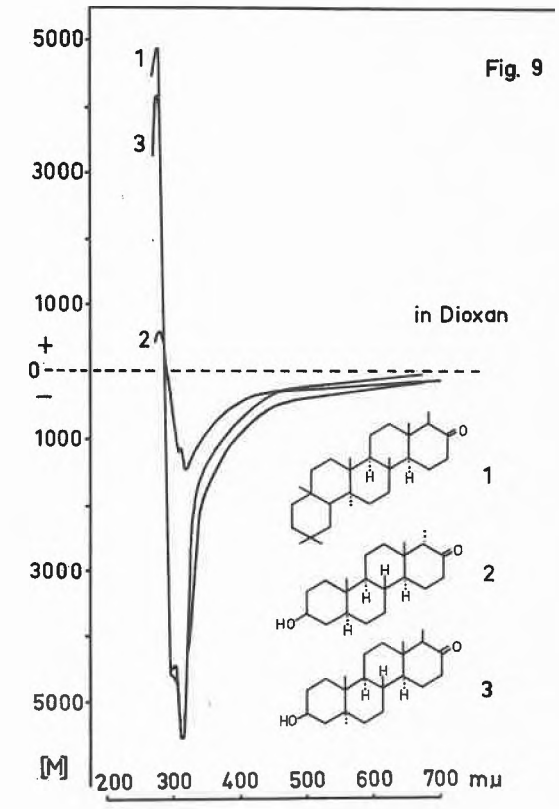
Vergleicht man die Rotationsdispersionskurven der 3- bzw. 4-Ketone miteinander, so sieht man, daß dieses Kurvenpaar weitgehend spiegelbildlich verläuft. Diese Erscheinung, nämlich, daß zwei enantiomere Verbindungen ein spiegelbildliches Kurvenpaar liefern, gehört zu den Gesetzmäßigkeiten der Rotationsdispersion.

Diese Gesetzmäßigkeit, wie übrigens auch das allgemeine Rotationsdispersionsverhalten, treten auch dann in gleichem Sinne in Erscheinung, wenn wir ganze Steroide und nicht nur Bruchstücke davon miteinander vergleichen, da der Rest eines Moleküls, sozusagen der Ballast, auf den Kurvenverlauf und auf das Kurvenbild keinen Einfluß hat, vorausgesetzt, daß nicht weitere chromophore Asymmetriewechselwirkungen in diesem Rest vorhanden sind. Diese Tatsache vereinfacht die Strukturanalyse und in vielen Fällen auch die Abklärung der absoluten Konfiguration anderer Substanzklassen natürlich ganz wesentlich, da bereits einfach ge-









baute Analogverbindungen zu Vergleichszwecken herangezogen werden können.

Die bisher betrachteten Verbindungen hatten alle als gemeinsames Merkmal einen α-ständigen Wasserstoff am Asymmetriezentrum. Wie die Rotationsdispersionskurven in Figuren 6 bis 8 zeigen, lassen sich auch Fragen der absoluten Konfiguration beantworten, indem sich epimere Formen auf Grund ihres spektropolarimetrischen Verhaltens sehr schön unterscheiden lassen.

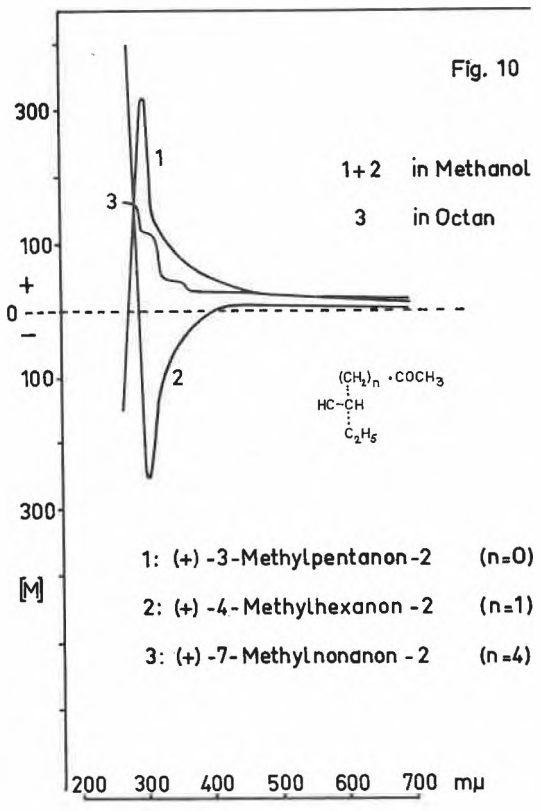
Wie die Figur 9 zeigt, lassen sich mit genügend Vergleichsmaterial auch sehr subtile Fragen der Konformation mit Hilfe der Rotationsdispersion abklären.

Nachdem die absolute Konfiguration der beiden D-Homosteroide am Kohlenstoffatom 17a bekannt ist, läßt sich die Orientierung der Methylgruppe beim Triterpen Fridelin (Kurve 1) durch einen Vergleich der drei Rotationsdispersionskurven eindeutig in eine äquatoriale Lage einordnen, indem die Kurve des Fridelins mit jener des 17a-β-Methyl-D-Homoandrostan-3β-ol-17-ons (Kurve 3) praktisch deckungsgleich verläuft.

b) Über den Abstand zwischen Carbonyl-Chromophor und Asymmetriezentrum (XXIV)

Der Abstand von Carbonyl-Chromophor und Asymmetriezentrum war schon Gegenstand spektropolarimetrischer Untersuchungen von LEVENE und ROTHEN[8]. Neue Untersuchungen haben jene Befunde bestätigt, insofern, als dem Abstand zwischen dem aliphatischen Carbonyl-Chromophoren und dem Asymmetriezentrum eine sehr wesentliche Bedeutung zukommt.

Die Figur 10 gibt die Erscheinung der Rotationsdispersion als Funktion dieses Abstandes wieder. Bei einem Abstand von $n = 0$ und $n = 2$ weisen diese Substanzen einen Cotton-Effekt auf mit gleichem Drehsinn, während dieser bei $n = 1$ mit umgekehrtem Vorzeichen in Erscheinung tritt. Mit zunehmendem Abstand ($n \geqslant 3$) der beiden für die Rotationsdispersion verantwortlichen



[8] P. A. LEVENE und L. ROTHEN, *J. Chem. Physics* 4 (1936) 48.

Elemente verschwindet der Cotton-Effekt sukzessive, indem die Rotationsdispersionskurven allmählich, abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten, von einem anormalen in einen normalen Verlauf übergehen. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei den optisch aktiven Aldehyden zutage. Im Gegensatz zu den zyklischen Ketonen zeigen die aliphatischen, optisch aktiven Ketone und Aldehyde, an denen dieses Problem studiert wurde, wesentlich kleinere molekulare Drehwerte, die im allgemeinen unter 100° liegen.

c) Der Einfluß der Ringgröße auf den Cotton-Effekt (XXI)

Wenn man die Rotationsdispersionskurven von Cycloalkanonen verschiedener Ringgröße, aber mit gleicher absoluter Konfiguration am Asymmetriezentrum miteinander vergleicht, so kann man feststellen, daß der Drehsinn des Cotton-Effektes bei den 5- und 6-Ringketonen der gleiche ist, um aber bei 7-Ringketonen sein Vorzeichen zu ändern. Bei noch größeren Ringen tritt keine weitere Veränderung ein, so daß Cycloalkanone mit $C \geqslant 7$ einen Cotton-Effekt mit gleichem Drehsinn zeigen, der jedoch im umgekehrten Drehsinn verläuft wie derjenige der 5- oder 6-Ringketone.

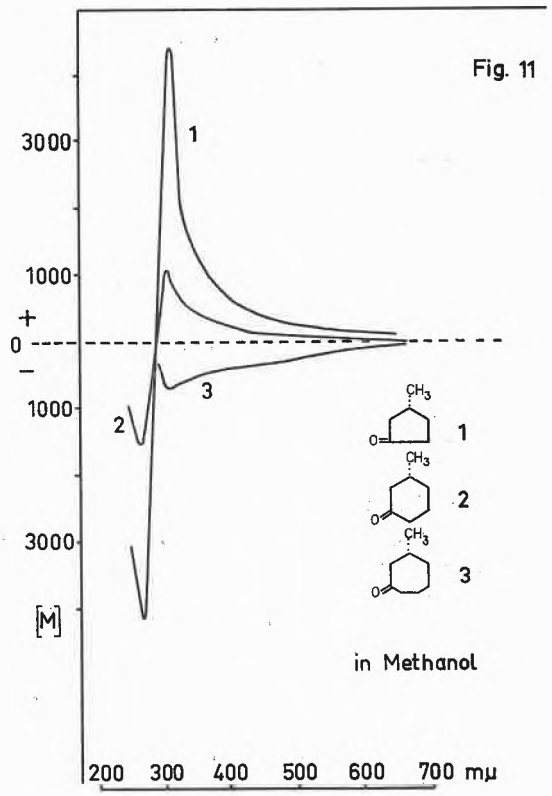
d) Halbacetalbildung (XXII)

Die Spektropolarimetrie gibt, wohl wie keine zweite physikalische Messung, auf einfache Art Aufschluß über die Halbacetalbildung zwischen Carbonylchromophoren und Alkoholen, da gesättigte Ketone zwar eine schwache UV-Absorption, jedoch sehr starke Cotton-Effekte aufweisen. Durch Ansäuern der alkoholischen Meßlösung lassen sich auf Grund der Abnahme des Absolutwertes des Cotton-Effektes quantitative Aussagen über das Gleichgewicht Carbonylverbindung-Halbacetalverbindung machen. Zahlreiche Messungen dieser Art haben zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten geführt, indem die Halbacetalbildung von der Ringgröße, von der Art der α-Alkylsubstitution sowie von der durch die Acetalisierung entstehenden 1,3-diaxialen Beeinflussung abhängt.

Umgekehrt kann jedoch auch auf Grund der mehr oder weniger ausgeprägten Halbacetalbildung auf die unmittelbare sterische Umgebung der Carbonylchromophoren geschlossen werden, indem das Maß der durch die Acetalisierung hervorgerufenen Rückbildung des Carbonyl-Cotton-Effektes über diese Verhältnisse Aufschluß geben kann.

Ein sehr eindrückliches Beispiel von der Leistungsfähigkeit der hier erwähnten Variante der Rotationsdispersionsmessung gibt das vollkommen unterschiedliche Verhalten der beiden Stellungsisomeren (+)*trans*-8,9-Dimethyl-3-decalon und (+)*trans*-8,9-Dimethyl-2-decalon. Formal gesehen ist das 2-Decalon analog dem 3-Methylcyclohexanon, das in My und HCl nahezu vollständig (93%) als Halbacetal vorliegt, während das 2-Decalon unter den gleichen Bedingungen nur zu 9%, gegenüber 63% des 3-Decalons, in das Halbacetal übergeht.

Das monozyklische Keton liegt fast ausschließlich in der Sesselform vor, wobei die Methylgruppe äquatorial angeordnet ist. Dieser beweglichen Sesselform steht die

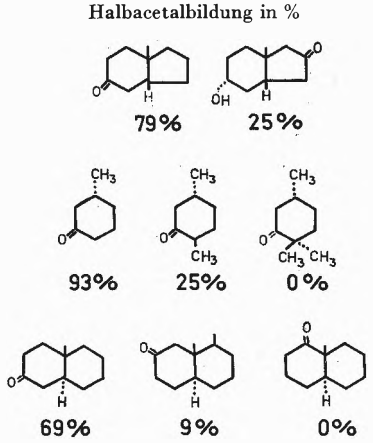


recht stabile Konformation der Decalone gegenüber, mit der angulären, axialen 9-Methylgruppe.

Bei dem 2-Decalon würde durch eine Halbacetalbildung eine ungünstige gegenseitige 1,3-Beeinflussung der axialen Hydroxyl- bzw. Methylgruppe resultieren, so daß das Gleichgewicht zwischen Keton und Halbacetal in diesem Fall sehr eindeutig auf der Seite des Ketons liegen muß.

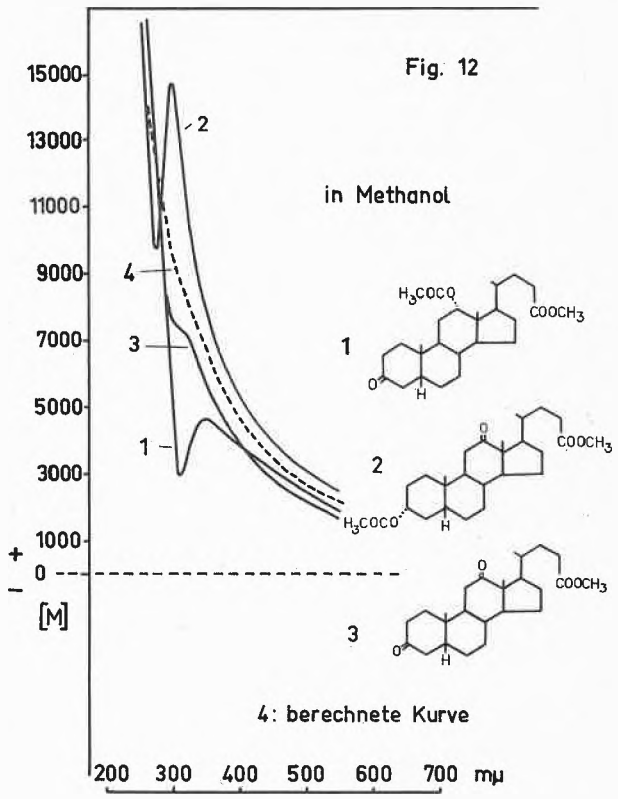
Das Verhalten von gesättigten Ketonen in angesäuertem Methanol gibt demnach weitere subtile Auskünfte über die Konformation dieser weitverbreiteten Verbindungstypen.

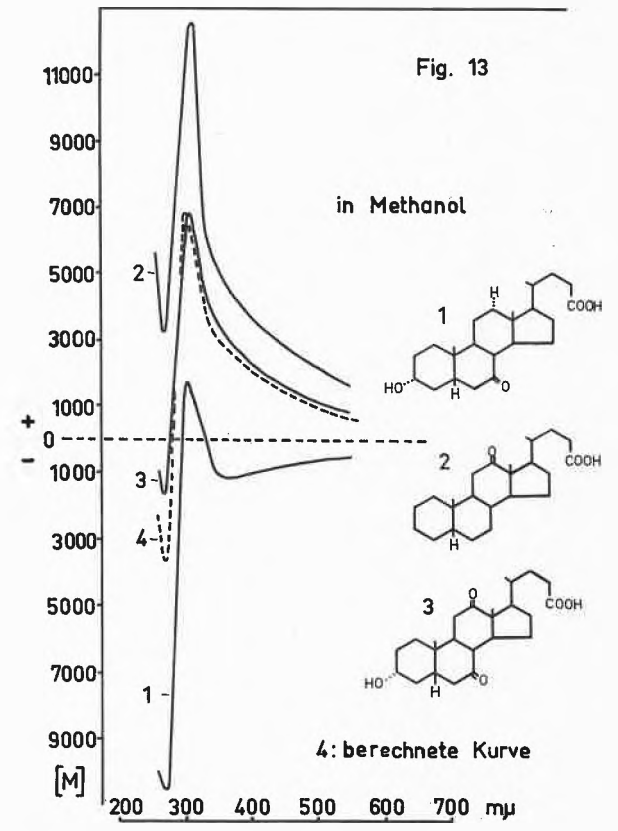
Halbacetalbildung in %



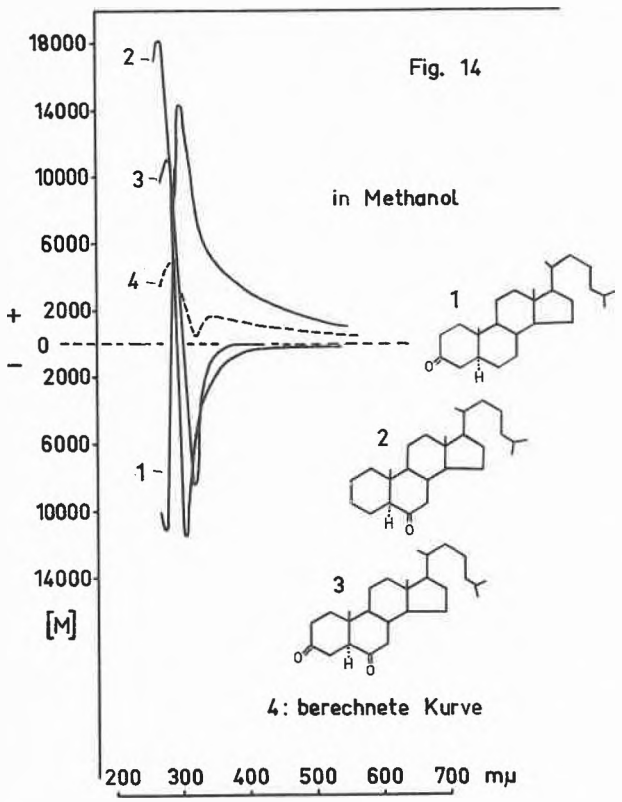
e) Gesättigte Diketone (VI)

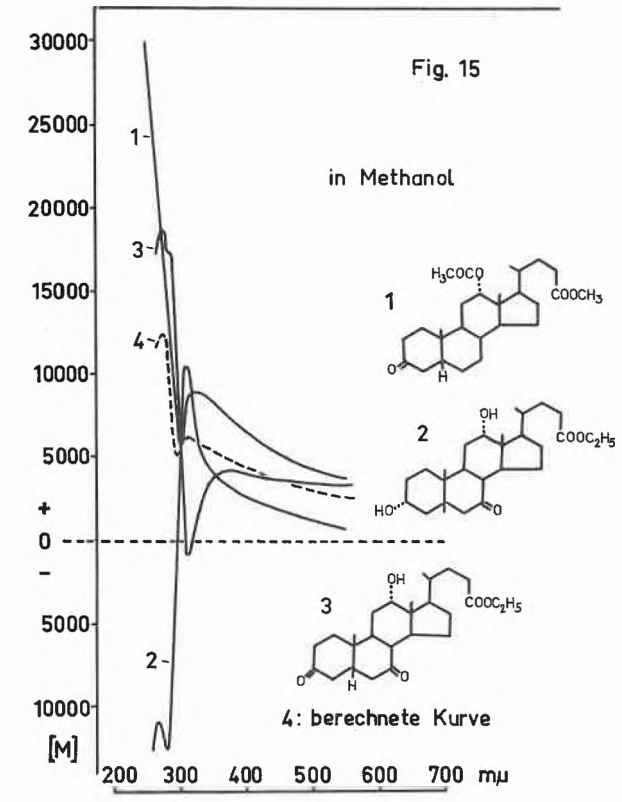
Anhand von Gallensäuren wurde das spektropolarimetrische Verhalten von optisch aktiven Diketoverbin-

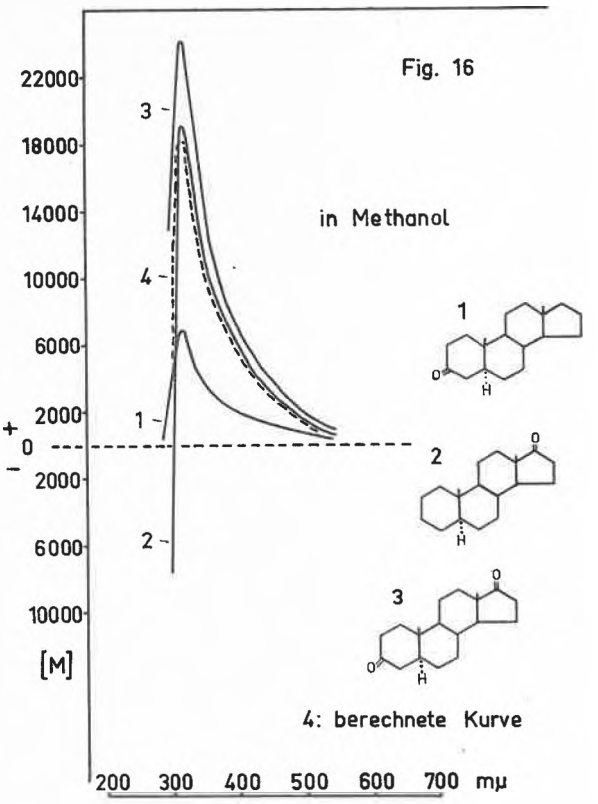




dungen untersucht, wobei hauptsächlich die Abklärung der Frage, ob sich Diketone spektropolarimetrisch additiv aus den Monoketonen zusammensetzen, von Interesse ist.







Wie die Figuren 12 und 13 zeigen, setzen sich 3,12- bzw. 7,12-Diketone additiv aus den einzelnen Monoketonen zusammen, indem sich die errechneten Kurven mit den gefundenen der Diketone weitgehend decken. Das nicht additive Verhalten der 3,6- bzw. 3,7-Diketone, wie es in den Figuren 14 und 15 zum Ausdruck kommt, wird auf eine gegenseitige Beeinflussung der Ketogruppen mit dem Asymmetriezentrum zurückgeführt (Nachbareffekt). Daß auch noch weitere Faktoren bei diesem anormalen Verhalten gewisser Diketone eine Rolle spielen müssen, zeigt das spektropolarimetrische Verhalten des 3,17-Diketons (Fig. 16), wo der Abstand der beiden Ketogruppen keine gegenseitige Beeinflussung zuläßt und sich die Rotationsdispersionskurve des 3,17-Diketons trotzdem nicht additiv aus denjenigen der 3- bzw. 17-Monoketone zusammensetzt.

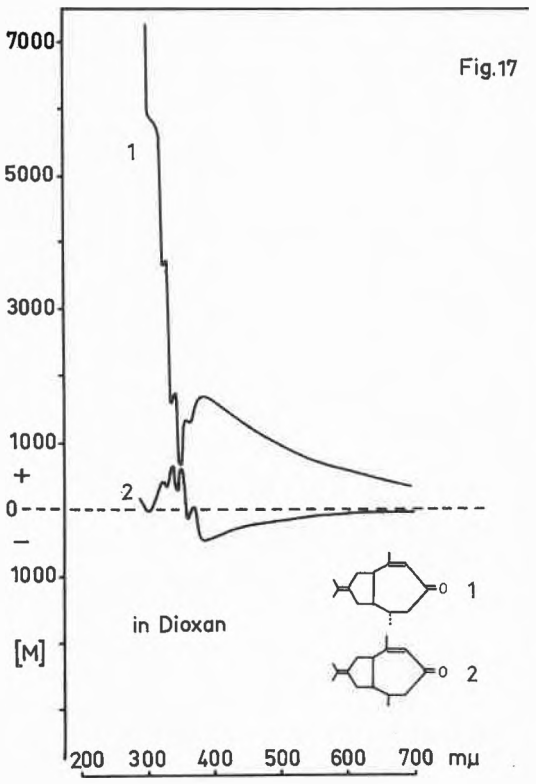
f) α,β-ungesättigte Ketone (VIII)

α,β-ungesättigte Ketone weisen vom kurzwelligen UV bis etwa 260 mμ eine sehr starke Lichtabsorption auf, so daß spektropolarimetrische Messungen mit den heutigen Meßinstrumenten vom sichtbaren Spektralgebiet her bis höchstens 280 mμ durchgeführt werden können. Zusätzlich zu diesem kurzwelligen Absorptionsgebiet besitzen α,β-ungesättigte Ketone jedoch noch ein schwaches Absorptionsgebiet zwischen 300 und 360 mμ, das, besonders in polaren Lösungsmitteln, oft nur als Schulter in Erscheinung tritt. Es ist dieser Wellenlängenbereich der Absorption, der offensichtlich mit der Erscheinung der Rotationsdispersion von α,β-ungesättigten Ketonen in Zusammenhang steht.

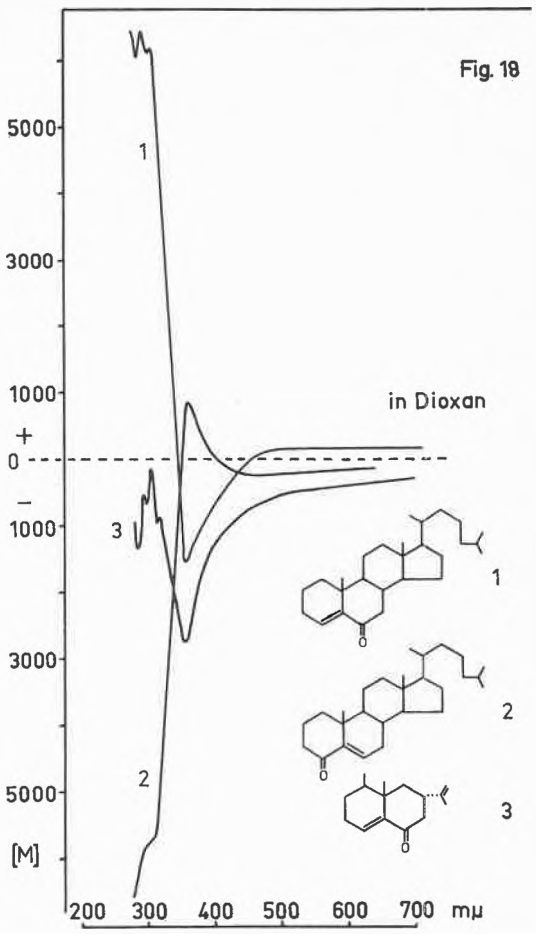
Im Gegensatz zu den gesättigten Ketonen zeigen die meisten Rotationsdispersionskurven der α,β-ungesättigten Ketone, besonders bei Verwendung von Dioxan oder von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, eine ausgeprägte und charakteristische Feinstruktur, während diese in Alkohol oder Methanol weitgehend oder vollständig unterdrückt wird.

Da sich Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel in sehr vielen Fällen nicht eignen, dürfte sich die Verwendung von Dioxan als Standardlösungsmittel für spektropolarimetrische Messungen α,β-ungesättigter Ketone als günstig erweisen.

Die Figur 17 zeigt zwei für α,β-ungesättigte Ketone typische Rotationsdispersionskurven, und zwar jene des α- bzw. β-Vetivons. Neben der charakteristischen Feinstruktur kommt auch hier die bereits bei den gesättigten Ketonen festgestellte Gesetzmäßigkeit der Spiegelsymmetrie bei epimeren Verbindungen zur Geltung.



Die bisherigen Ausführungen haben deutlich gezeigt, wie groß die Ausbeute an Informationen über den strukturellen Aufbau optisch aktiver Verbindungen bei der Messung der Rotationsdispersion im ultravioletten Spektralbereich sein kann, verglichen mit jenen, die aus der Bestimmung der optischen Drehung bei Natrium-D-Licht erhältlich sind. Dazu kommt noch, daß lediglich ein Vergleich der bei 589 mμ gemessenen Drehwerte im Zusammenhang mit der Abklärung von strukturellen Fragen auch zu falschen Schlußfolgerungen führen kann. Einen solchen Fall zeigt die Figur 18, im Falle des Sesquiterpens Eremophilon (Kurve 3).



Auf Grund der Differenzen der bei Natrium-D-Licht gemessenen molekularen Drehwerte wurde dem Eremophilon die absolute Konfiguration des Δ^5-Cholesten-4-ons (Kurve 2) zugeordnet, indem beide Verbindungen bei der zur Messung verwendeten Wellenlänge negative Drehwerte aufweisen[9].

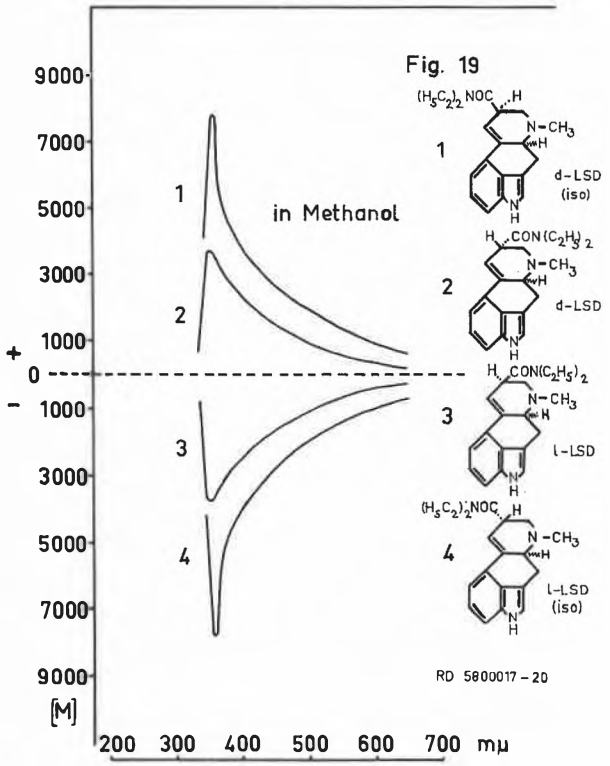
Ein Vergleich der vollständigen Rotationsdispersionskurven der beiden erwähnten Verbindungen mit jener des Δ^4-Cholesten-6-ons (Kurve 1) zeigt jedoch, daß das Eremophilon eine absolute Konfiguration aufweisen muß, die derjenigen des Δ^4-Cholesten-6-ons entspricht. Daß die Rotationsdispersionskurve des Δ^4-Cholesten-6-ons die Nullinie bei etwa 400 mμ kreuzt und von dem negativen Drehgebiet in das positive wechselt, konnte allein bei einem Vergleich der Drehwerte bei der Natrium-D-Linie nicht vorausgesehen werden.

g) Das spektropolarimetrische Verhalten anderer chromophorer Systeme

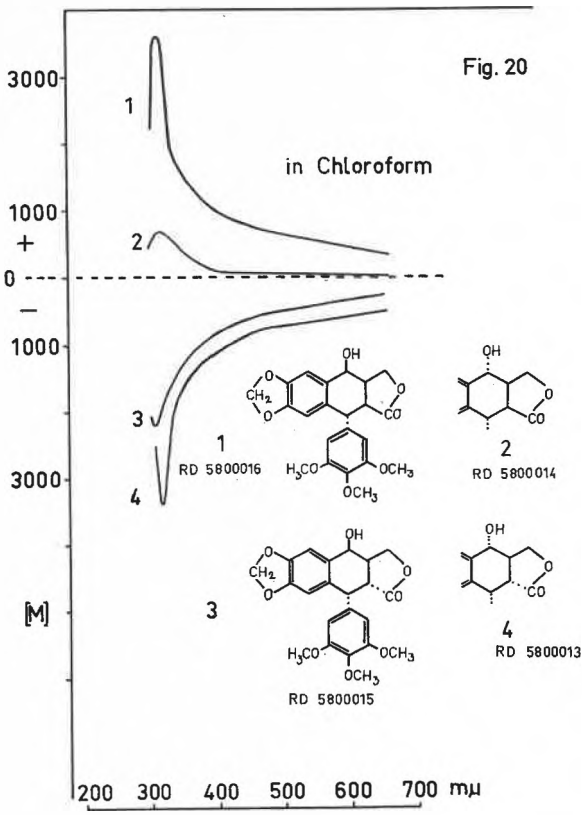
Daß sich die bisherigen Erfahrungen, Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur einerseits und Rotationsdispersion andererseits auch auf andere chromophore Systeme übertragen lassen, haben eigene Messungen schon wiederholt unter Beweis

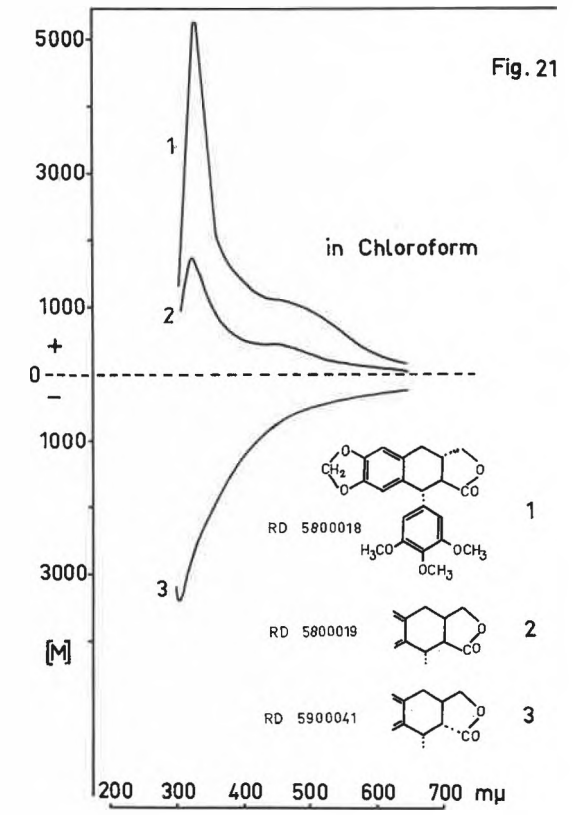
[9] W. Klyne, *J. Chem. Soc. 1953*, 3072.

gestellt. Wenn sich vorderhand aus apparativen Gründen die Rotationsdispersion von stark absorbierenden Chromophoren auch nicht durch diese hindurch verfolgen läßt, so können trotzdem auch in solchen Fällen wertvolle Schlüsse aus dem Verlauf der Rotationsdispersionskurve in bezug auf den sterischen Aufbau solcher Substanzen gezogen werden.



Figur 19 gibt die Rotationsdispersionskurven der vier isomeren Lysergsäuren (als Diäthylamid) wieder. Aus diesen Messungen geht hervor, daß die sterischen Verhältnisse am Kohlenstoffatom 5 (Ringverknüpfung C–D) auf den Kurvenverlauf der Rotationsdispersion einen entscheidenden Einfluß ausüben, während die Orientierung der Substituenten am zweiten Asymmetriezentrum, am Kohlenstoffatom 8, sich lediglich additiv oder subtraktiv auf den Verlauf der Rotationsdispersionskurven auswirkt. Damit bestätigt sich auch eine von Djerassi erwähnte Gesetzmäßigkeit, wonach auxochrome Substituenten an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, das nicht an einer Ringverknüpfung beteiligt ist, höchstens einen additiven oder subtraktiven Einfluß auf die Rotationsdispersion ausüben, ohne den allgemeinen Kurvenverlauf entscheidend zu beeinflussen. Daß diese Gesetzmäßigkeit nicht nur bei alizyklischen Ketonen Gültigkeit hat, sondern auch bei Substanzen mit andern chromophoren Systemen, erleichtert natürlich die sterische Zuordnung bei komplizierten, optisch aktiven Verbindungen ganz wesentlich, indem schon einfach gebaute, sterisch eindeutig definierte Verbindungen auch hier zu Vergleichszwecken herangezogen werden können[10].





[10] Die Abklärung der Stereochemie der Lysergsäuren ist Gegenstand einer Arbeit in *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2696–709.

Welch ausschlaggebende Rolle die Art der Ringverknüpfung in bezug auf die Rotationsdispersion spielt, soll an einem letzten Beispiel gezeigt werden. Figuren 20 und 21 zeigen die Rotationsdispersionskurven einer Reihe von Podophyllumsubstanzen, deren stereochemischer Aufbau sich hauptsächlich durch die sterische Verknüpfung des Lacton-5-ringes mit dem restlichen Molekül unterscheidet. Es ist gerade dieses Beispiel, das mit aller Deutlichkeit die Wichtigkeit der Art der Ringverknüpfung unterstreicht, die selbst dann eine ausschlaggebende Rolle spielt, wenn relativ starke chromophore Systeme, wie es der durchwegs einseitig orientierte Trimethoxyphenyl-Rest darstellt, in allen Verbindungen vorhanden ist.

Es kann sich bei einer Zusammenfassung über ein physikalisch-chemisches Meßgebiet lediglich darum handeln, einen allgemeinen Überblick über die Methode zu vermitteln. Die nachfolgende Literaturzusammenstellung soll jedoch ein detailliertes Studium mit Hilfe der bis Juli 1959 erschienenen, einschlägigen Literatur erleichtern.

Literaturzusammenstellung

Fortlaufende Arbeiten von C. Djerassi und Mitarbeitern

C. DJERASSI und W. KLYNE, Recording and Nomenclature of Optical Rotatory Dispersion, *Proc. Chem. Soc. 1957*, 55–7.

I C. DJERASSI, E. W. FOLTZ und A. E. LIPPMAN, Optical Rotatory Dispersion Studies. I. The Androstan Series, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4354–9.

II E. W. FOLTZ, A. E. LIPPMAN und C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion Studies. II. Steroid Hormones, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4359–64.

III A. E. LIPPMAN, E. W. FOLTZ und C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion Studies. III. The Cholestan Series, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4364–7.

IV C. DJERASSI und R. EHRLICH, Optical Rotatory Dispersion Studies. IV. Steroidal Sapogenins, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 440–6.

V C. DJERASSI, W. CLOSSON und A. E. LIPPMAN, Optical Rotatory Dispersion Studies. V. The Effect of Isolated Carbonyl Groups and Double Bonds in the Cholestan Series, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3163–6.

VI C. DJERASSI und W. CLOSSON, Optical Rotatory Dispersion Studies. VI. The Bile Acid Series. Polycarbonyl Compounds and Stereochemical Differentiations, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3761–9.

VII C. DJERASSI, R. RINIKER und B. RINIKER, Optical Rotatory Dispersion Studies. VII. Application to Problems of Absolute Configurations, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 6362–77.

VIII C. DJERASSI, R. RINIKER und B. RINIKER, Optical Rotatory Dispersion Studies. VIII. α,β-Unsaturated Ketones and Solvent Effects, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 6377–89.

IX C. DJERASSI und W. KLYNE, Intermediates in the Total Synthesis of Steroids. Allotment of Absolute Configuration by Rotatory Dispersions Measurements (IX), *Chem. & Ind. 1956*, 988–90.

X C. DJERASSI und W. KLYNE, Optical Rotatory Dispersion Studies. X. Determination of Absolute Configuration of α-Halocyclohexanones (Part 1), *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1506–7.

XI C. DJERASSI, Structure et Dispersion Rotatoire, *Bull. Soc. Chim. France 1957*, 741–50.

XII C. DJERASSI und D. MARSHALL, Optical Rotatory Dispersion Studies. XII. Absolute Configuration of Eperuic and Labdanolic Acids, *Tetrahedron 1* (1957) 238–40.

XIII C. DJERASSI, J. OSIECKI und W. HERZ, Optical Rotatory Dispersion Studies. XIII. Assignement of Absolute Configuration to Certain Members of the Guajanolide Series of Sesquiterpenes, *J. Org. Chem. 22* (1957) 1361–6.

XIV C. DJERASSI, J. OSIECKI, R. RINIKER und B. RINIKER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XIV. α-Haloketones (Part 2), *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1216–25.

XV C. DJERASSI, O. HALPERN, V. HALPERN, O. SCHINDLER und CH. TAMM, Untersuchungen der optischen Rotationsdispersion, XV. Anwendung auf Steroid-Ketole und herzwirksame Aglykone, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 250–74.

XVI C. DJERASSI und D. MARSHALL, Optical Rotatory Dispersion Studies. XVI. Synthesis and Conformation of Optically Active Octalones and Decalones, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 3986–95.

XVII C. DJERASSI, O. HALPERN, V. HALPERN und B. RINIKER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XVII. Detection of Conformational Alterations. Effects of Alkyl Groups and Double Bonds in Polycyclic Systems, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4001–15.

XVIII C. DJERASSI und L. E. GELLER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XVIII. Demonstration of Conformational Mobility in 2-chloro-5-methylcyclohexanone, *Tetrahedron 3* (1958) 319–21.

XIX C. DJERASSI, D. MARSHALL und T. NAKANO, Optical Rotatory Dispersion Studies XIX. 8-Methylhydrindanons, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4853–87.

XX N. J. LEONARD, J. A. ADAMCIK, C. DJERASSI und O. HALPERN, Transannular Nitrogen-Carbonyl Interaction in Cyclic Aminoketones and Optical Rotatory Dispersion, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4858–62.

XXI C. DJERASSI und G. W. KRAKOWER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XXI. Effect of Ring Size, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 237–42.

XXII C. DJERASSI, L. A. MITSCHER und B. J. MITSCHER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XXII. Detection and Stereochemical Implication of Hemiketal Formation, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 497–955.

XXIII C. DJERASSI, I. FORNAGUERA und O. MANCERA, Optical Rotatory Dispersion Studies. XXIII. α-Haloketones (Part 3), *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 2383–6.

XXIV C. DJERASSI und L. E. GELLER, Optical Rotatory Dispersion Studies. XXIV. Effect of Distance of a Single Asymmetric Center from an Aliphatic Carbonyl Function, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 2789–94.

Weitere Literaturangaben über spektropolarimetrische Messungen

C. DJERASSI, T. T. GROSSNICKLE und LR. B. HIGH, The Constitution and Stereochemistry of Digitogenin, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3166–73.

C. DJERASSI und J. A. ZDERIC, The Structure of the Antibiotic Methymycin, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 6390–5.

C. DJERASSI und W. KLYNE, *Angew. Chem. 69* (1957) 683.

C. DJERASSI, J. S. MILLS und R. VILLOTTI, The Structure of the Cactus Sterol Lophenol, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1005–6.

J. F. BIELLMANN, P. CRABBE und G. OURISSON, Le Diptérocarpol-II. Stéréochimie en C-13 et en C-17, *Tetrahedron 3* (1958) 303–9.

V. HEROUT und V. SYKORA, The Chemistry of Cadinenes and Cadinols, *Tetrahedron 4* (1958) 246–55.

C. DJERASSI, O. HALPERN, D. I. WILKINSON und E. J. EISENBRAUN, Macrolide Antibiotics. VIII. The Absolute Configuration of Certain Centers in Neomethymycin, Erytromycin and Related Antibiotics, *Tetrahedron 4* (1958) 369–81.

B. JIRGENSONS, Optical Rotation and Viscosity of Native and Denatured Proteins. XI. Relationships between Rotatory Dispersion, Ionization and Configuration, *Arch. Biochem. Biophysics 74* (1958) 70–83 (s. auch vorgängige Arbeiten I bis X).

H. CONROY und E. COHEN, Synthesis and Configuration of *cis*-8-Methylhydrindane, *J. Org. Chem. 23* (1958) 616–8.

C. DJERASSI, M. CAIS und L. A. MITSCHER, Terpenoids. XXXVII. The Structure of the Pentacyclic Diterpenes and Alkaloids of the Phyllocladene Group, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 2386–98.

J. PUDLES, A. DIARA und E. LEDERER, Sur la constitution chimique du darutigénol, diterpenetriol tricyclique, *Bull. Soc. Chim. France 1959*, 692–700.

A. LARDON, H. P. SIGG und T. REICHSTEIN, 15-Keto- und 15-Hydroxyätiansäuren, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1457–79.

A. AEBI und C. DJERASSI, Die absolute Konfiguration des Sesquiterpenoids Petasin, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1785–9.

P. BUCHSCHACHER, M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, Photochemische Umwandlungen von 20-Keto-pregnan-Verbindungen, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2122–40.

Das Kohlensuboxyd*

Eine Übersicht von ROLF GRAUER

Das Kohlensuboxyd (C_3O_2) war bis heute nur von wissenschaftlichem Interesse, da die Verbindung aus Malonsäure oder aus Diacetylweinsäureanhydrid hergestellt werden muß.

Falls es gelingen würde, diese Verbindung auf einfache Weise zu synthetisieren, wäre damit ein einfacher Weg zur Malonsäure und ihren Derivaten geöffnet.

Es wurde wiederholt versucht, das Kohlensuboxyd durch elektrische Glimmentladungen aus Kohlenmonoxyd herzustellen, doch ist dieser Weg, wie auch die photochemische Herstellung, unwirtschaftlich und hat keinerlei Aussicht auf technische Verwirklichung.

Gestützt auf die Tatsache, daß in allen technischen Gasen, die auf pyrogene Weise erzeugtes Kohlenmonoxyd enthalten, auch immer eine kleine Menge Suboxyd vorhanden ist, wurde vorgeschlagen, Kohlenmonoxyd durch Einwirken von Kupfersalzen in Suboxyde umzuwandeln oder den Generatorprozeß so zu beeinflussen, daß die Bildung von Suboxyden begünstigt wird. Es wurden in dieser Richtung auch schon Versuche unternommen, die jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat führten[1].

Es werden nun im folgenden die Eigenschaften dieser Verbindung zusammengestellt und die Ausbildung von Gleichgewichten anhand der Literatur diskutiert. Damit soll durch diese Arbeit die Forschung auf dem Gebiete der Kohlensuboxyde neu angeregt werden.

Die Eigenschaften der Verbindung

Bei normaler Temperatur stellt das Kohlensuboxyd ein farbloses, nach Acrolein und Senföl riechendes Gas dar, welches mit einer blauen, stark rußenden Flamme brennt[2,3]. Die Explosionsgrenzen im Gemisch mit Luft liegen bei 6 bzw. 30 Vol.%. Das Gas kann ein rotes Polymerisationsprodukt bilden, welches in einem besonderen Abschnitt besprochen wird.

Schmelzpunkt	−107 °C[2]	−111,3 °C[4]	−112,5 °C[5,6]
Siedepunkt	+6,8 °C[5,7,8]		
D_0	1,1137[9]		
n_α^0	1,45000[9]		

Dampfdruck bei 0 °C 587 bis 589 mm Hg[4,10].

Das Gas ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in Xylol. Mit Wasser bildet sich quantitativ Malonsäure.

Die thermodynamischen Daten der Verbindung wurden von THOMPSON[11] zusammengestellt.

Die Struktur der Molekel

Bereits bei der Entdeckung des Kohlensuboxydes wurde angenommen, daß der Verbindung eine lineare Struktur zukommt:

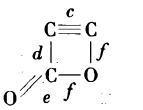
O=C=C=C=O

(vgl. dazu[2,12,13,14]). Durch Elektronenbeugung konnte diese Formel, welche nach der Valenzlehre von KEKULÉ angenommen wurde, bestätigt werden. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die Bindungslängen stimmen miteinander überein:

ENGLER und KOHLRAUSCH[15]:	C=C	1,28 Å	C=O	1,18 Å
MACKLE und SUTTON[16]:		1,28 Å		1,19 Å
BROCKWAY und PAULING[17]:		1,30 Å		1,20 Å

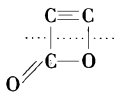
Der Winkel C–C–O sowie der Winkel C–C–C soll nach MACKLE und SUTTON[16] zwischen 170 und 175° liegen, während RIX den Winkel C–C–O zu 158° bestimmt hat[18].

DIELS[9] vermutete eine zyklische Form der Molekel, welche er durch seine Theorie über die Polymerisation teilweise bestätigt glaubte (vgl.[19]). BOERSCH glaubte, diese Formel durch Elektronenbeugung bewiesen zu haben[20]. Er will, in Anlehnung an DIELS, die Molekel folgendermaßen formuliert haben:



$c = 1{,}20$ Å $\quad d = 1{,}51$ Å
$e = 1{,}13$ Å $\quad f = 1{,}30$ Å
Winkel c–$d = 90°$

Diese Strukturformel erscheint jedoch sehr fragwürdig, wenn man sich die sterischen Verhältnisse und die dabei auftretenden klassischen Spannungen vor Augen hält. Diese Formel würde jedoch eine plausible Erklärung liefern für den Zerfall des Kohlensuboxyds in Dicarbon und Kohlendioxyd:



LE FÈVRE[21] hat diese zyklische Form anhand von Messungen des Dipolmomentes zu widerlegen versucht. Das Dipolmoment, welches er zu 0,7 Debye bestimmt hat, erklärt er aus Resonanzzuständen in der Molekel. Auch von anderen Autoren

* Die vorliegende Arbeit berücksichtigt die Literatur von 1900 bis 1956.

[1] L. PIATTI, unveröffentlichte Arbeiten.

[2] O. DIELS und G. MEYERHEIM, *Ber. dtsch. chem. Ges. 40* (1907) 357; vgl. *ibid. 39* (1906) 695.

[3] K. CLUSIUS und M. HUBER, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 2400.

[4] A. STOCK und H. STOLZENBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges. 50* (1917) 498.

[5] A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, *Mh. Chem. 66* (1935) 337.

[6] A. KLEMENC, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen*, 1948.

[7] A. KLEMENC, *Mh. Chem. 66* (1935) 344.

[8] K. A. KOBE, *J. Chem. Educat. 8* (1931) 232.

[9] O. DIELS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 41* (1908) 85.

[10] M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. 1927*, 855.

[11] H. W. THOMPSON, *Trans. Faraday Soc. 37* (1941) 249.

[12] O. DIELS und B. WOLF, *Ber. dtsch. chem. Ges. 39* (1906) 689.

[13] O. DIELS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 39* (1906) 1915; vgl. *ibid. 41* (1908) 925.

[14] O. DIELS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 41* (1908) 1233.

[15] W. ENGLER und K. KOHLRAUSCH, *Z. physik. Chem. B 34* (1936) 214.

[16] H. MACKLE und L. E. SUTTON, *Trans. Faraday Soc. 47* (1951) 937.

[17] L. O. BROCKWAY und L. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 19* (1933) 860.

[18] H. D. RIX, *J. Chem. Physics 22* (1954) 429; vgl. J. KENNETH O'LANE, *ibid. 21* (1953) 669.

[19] O. DIELS, *Z. angew. Chem. 39* (1926) 1025, 1322.

[20] H. BOERSCH, *Naturwiss. 22* (1934) 172.

[21] C. G. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc. 1935*, 1696.

wird eine Resonanzstruktur postuliert[22,23], da aus dem Vergleich der Bindungslängen mit der normalen C–C-Doppelbindung hervorgeht, daß ein Hybrid vorliegen muß.

Resonanz und Parachor wurden besonders von BAGHWAT und SHULKA[22] untersucht. Die Autoren betrachten die Verbindung, für welche sie nur die lineare Form annehmen, unter dem Gesichtspunkt, daß für eine Resonanzstruktur folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Die verschiedenen Elektronenkonfigurationen müssen praktisch den gleichen Parachor haben.

2. Der gemessene Parachor muß kleiner sein als der berechnete.

Das Ramanspektrum sowie die Absorption im Infrarot und Ultraviolett sind gut bekannt[15, 18, 24, 25]. Das UV-Spektrum wird von BADGER und BARTON besonders eingehend diskutiert[24].

Die Kenntnis dieser Bandenspektren dürfte deshalb interessant sein, um bei der Verbrennung der Kohle die bisher nur angenommenen höheren Kohlenoxyde, insbesondere das Suboxyd, qualitativ nachzuweisen.

Die Herstellung von Kohlensuboxyd

a) Pyrophore Herstellungsmethoden

Von den vielen vorgeschlagenen Herstellungsverfahren sind die ältesten kaum mehr gebräuchlich, da sie – nebst dem Nachteil der schlechten Ausbeute – meist ein unreines Produkt liefern, welches sehr rasch polymerisiert. Es werden deshalb hier nur diejenigen Verfahren besprochen, welche bei großer Ausbeute zu einem reinen Produkt führen.

Ursprünglich wurde die Verbindung aus Malonsäure bzw. Malonester durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge Phosphorpentoxyd hergestellt[9, 12, 26, 27].

Bei dieser Reaktion bildet sich einerseits Kohlensuboxyd, während in einer Parallelreaktion die Malonsäure in Kohlendioxyd und Essigsäure zerlegt wird:

$$1.\ C_3H_4O_4 \rightarrow C_3O_2 + H_2O$$
$$2.\ C_3H_4O_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Die schlechte Ausbeute (etwa 12%) schrieb man erst dem Überwiegen der Reaktion 2 zu. Bedingt ist dies jedoch durch das Einwirken von Phosphorverbindungen auf das Kohlensuboxyd, wodurch die Polymerisation begünstigt wird. Man suchte deshalb die Ausbeute durch eine rasche und möglichst vollständige Trennung des Produktes von den Phosphorverbindungen mittels Vakuum zu erhöhen und gelangte so zu Ausbeuten von 20 bis 25% der Theorie[4,5,6].

Eine ausführliche Zusammenstellung der pyrogenen Bildungsweisen aus γ-Lactonen wurde von OTT publiziert[28].

Weiter wurden Versuche unternommen, die Verbindung aus Oxalessigester herzustellen[2], während sie auch, allerdings in sehr geringer Ausbeute, bei der Destillation von schwefelhaltigen Malonsäurederivaten entsteht[28,29,30].

Eine gute Ausbeute sowie ein reines Produkt, das weniger als 0,1% Kohlendioxyd enthält, bildet sich bei der thermischen Zersetzung von Diacetylweinsäureanhydrid an einem Heizdraht[5, 6, 31].

Man soll dabei von der möglichst reinen, frisch hergestellten Verbindung ausgehen. Die Ausbeute beträgt etwa 40%. KLEMENC hat das Kohlensuboxyd, das er für seine Gleichgewichtsuntersuchungen, welche weiter unten beschrieben sind, verwendete, auf diese Art hergestellt. Für derartige Versuche ist es vor allem wichtig, ein möglichst essigsäurefreies Gas zu haben, um eine rasche Polymerisation zu vermeiden.

Alle diese Herstellungsverfahren erfordern einen gewissen apparativen Aufwand, da unter Vakuum gearbeitet werden muß, während die Produkte durch Ausfrieren mit flüssiger Luft voneinander getrennt werden. Eine gewisse Vereinfachung bietet das Verfahren von HURD und PILGRIM[32], welche die Zersetzung des Diacetylweinsäureanhydrids bei normalem Druck vornehmen.

b) Herstellung im Ozonisator und auf photochemischem Wege

Kohlensuboxyd bildet sich in kleiner Menge, wenn man dunkle elektrische Entladungen auf das Monoxyd einwirken läßt[33, 34, 35], doch ist dieses Verfahren nicht wirtschaftlich, da der Umsatz und die Ausbeute minimal sind und weil meist sofort Polymerisation eintritt[36].

Die Annahme, durch Versuche mit dem Ozonisator Aufschluß über das Gleichgewicht

$$4\ CO \rightleftharpoons C_3O_2 + CO_2$$

zu erhalten, hat sich nicht bewahrheitet (vgl. Abschnitt «Gleichgewichte»). Ebenfalls nur theoretische Bedeutung haben die Untersuchungen von HARTECK, GROTH und FALTINGS, welche die Photochemie des obigen Vorganges studiert haben[37,38].

In diesem Zusammenhang seien auch die Versuche von STOCK und Mitarbeitern erwähnt, die aus Schwefelkohlenstoff das Kohlensubsulfid (C_3S_2) erhalten haben, indem der Schwefelkohlenstoff im Lichtbogen verbrannt wurde. Diese Verbindung soll in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften dem Kohlensuboxyd entsprechen[39].

[22] W.V.BAGHWAT und R.R.SHULKA, *J. Indian. Chem. Soc. 27* (1950) 283.
[23] H.W.THOMPSON und J.W.LINNET, *J. Chem. Soc. 1937*, 1291.
[24] R.M.BADGER und R.C.BARTON, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA 20* (1934) 166.
[25] H.W.THOMPSON und N.HEALY, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 157* (1936) 331.
[26] O.DIELS und G.MEYERHEIM, *Ber. dtsch. chem. Ges. 40* (1907) 459.
[27] O.DIELS und A.LALIN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 41* (1908) 3430.
[28] E.OTT, *Ber. dtsch. chem. Ges. 47* (1914) 2388.
[29] D.BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem. 439* (1924) 83.
[30] A.STOCK und P.PRAETORIUS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 58* (1925) 644; vgl. [29] und [39].
[31] A.KLEMENC, *Ber. dtsch. chem. Ges. 71* (1938) 1626.
[32] C.D.HURD und F.D.PILGRIM, *J. Amer. Chem. Soc. 55* (1933) 105.
[33] A.NOVAK, *Über die Wirkung dunkler elektrischer Entladungen auf CO-haltige Gase*, Diss. München 1910. Vgl. E.OTT, *Ber. dtsch. chem. Ges. 58* (1923) 772.
[34] R.H.SAHASRABUDHEY und S.M.DESHPANDE, *J. Indian Chem. Soc. 27* (1950) 361.
[35] A.KLEMENC, *Naturwiss. 25* (1937) 249.
[36] R.W.LUNT, *J. Chem. Soc. 1925*, 2052; *1929*, 857.
[37] K.FALTINGS, *Z. physik. Chem. B 41* (1938) 15 (Septemberheft).
[38] P.HARTECK, W.GROTH und K.FALTINGS, *Z. Elektrochem. 44* (1938) 621.
[39] A.STOCK, A.BRANDT und A.FISCHER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 45* (1912) 3570, *47* (1914) 133, *58* (1925) 644.

Die quantitative Bestimmung des Kohlensuboxyds

Da das Kohlensuboxyd mit Wasser quantitativ Malonsäure bildet, die sich leicht titrieren läßt, gestaltet sich die Bestimmung relativ einfach. Es ist jedoch zu beachten, daß die Bildung von Malonsäure langsam vor sich geht[28]. Es wurde auch vorgeschlagen, das Gas vorerst in absolutem Äther aufzulösen, diesen mit Wasser zu verdünnen und die entstehende Säure zu titrieren[40].

KLEMENC hat eine Bestimmungsmethode bei Anwesenheit von Kohlendioxyd, -monoxyd und Sauerstoff ausgearbeitet[41].

Die dazu benötigte Apparatur, in welcher die Gase durch Ausfrieren getrennt werden, ist in der zitierten Arbeit ausführlich beschrieben. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß eine Abtrennung des Dioxyds vom Suboxyd wegen der gegenseitigen Löslichkeit nur in der festen, nicht aber in der flüssigen Phase, wo die gegenseitige Löslichkeit beträchtlich ist, vorgenommen werden kann. Nach KLEMENC ist die Trennung aus der festen Phase vollständig[41].

Das Kohlensuboxyd kann auch gravimetrisch bestimmt werden. Man leitet zu diesem Zweck das Gas durch eine Mischung von Xylol und Anilin, wobei das in Xylol unlösliche Malonanilid ausfällt[42].

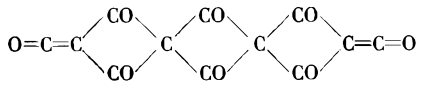
Der Polymerisationsvorgang

Bereits als die Verbindung entdeckt wurde, bemerkte DIELS, daß sie sehr leicht zu einer roten Masse polymerisiert, der man vorerst die Formel $(C_3O_2)_x$ zuschrieb[2]. Wie jedoch spätere Untersuchungen zeigten, ist dieser Festkörper je nach den Polymerisationsbedingungen von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, die meist keinem stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

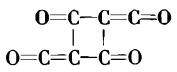
Der Mechanismus der Polymerisation und vor allem die Ursache der Reaktion sind bis heute wenig bekannt.

Zuerst haben sich DIELS, BECKMANN und TÖNNIES näher mit der Polymerisation befaßt[42]. Sie bestreiten unter anderem die Behauptung von OTT und SCHMIDT[43] sowie von STOLZENBERG[4], wonach die Polymerisation durch Phosphorverbindungen ausgelöst werden soll. Vielmehr nehmen sie an, daß die sich bildende Essigsäure diesen Vorgang beschleunigt. Wahrscheinlich sind aber beide Annahmen richtig. Nach KLEMENC kann diese Theorie insofern bestätigt und erweitert werden, als jede Verunreinigung die Polymerisation auszulösen vermag[44]. Nach HURD und PILGRIM soll Hydrochinon die Polymerisation inhibieren[45].

DIELS berichtet, daß die Polymerisation in Äther besonders rasch vor sich geht[19]. Aus der Farbe und aus dem Ketencharakter des Polymerisates schließt er – ohne jedoch sichere Hinweise zu haben – auf folgende Struktur:

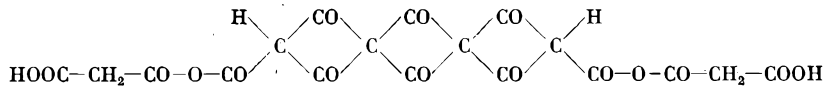


Weiter vermutet er das Dimere

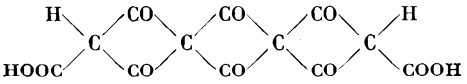


als Zwischenprodukt beim Polymerisationsvorgang.

In Gegenwart von wasserfreier Malonsäure bildet sich statt des roten Polymerisates ein gelbes, stark hygroskopisches pulveriges Produkt, das als ein gemischtes Anhydrid angesehen wird:



Unter Einwirkung von Wasser entstehen Malonsäure und Kohlendioxyd. Die Bildung von Malonsäure ist leicht verständlich; aber auch die Abspaltung von Kohlendioxyd scheint, wenn eine Säure der unten angegebenen Konstitution angenommen wird, nicht überraschend:



Weiter wird über ein schwarzrotes Produkt berichtet, welches in warmem Wasser in Kohlendioxyd und Malonsäure zerfällt[2, 44]. Wird dieses Polymerisat erhitzt, so zerfällt es in Kohlensuboxyd, -monoxyd und -dioxyd, wobei ein Rückstand verbleibt, der nach der Analyse ein sauerstoffarmes Kohlenoxyd schwankender Zusammensetzung darstellt. Dieser Rückstand soll auch bei Rotglut keinen Sauerstoff mehr abgeben.

In Übereinstimmung mit DIELS[2] geben auch andere Autoren an, daß ein Polymerisat, welches bei Temperaturen unter 35 °C entstanden ist, sich in Wasser unter Rotfärbung auflöst, während ein Produkt, das bei Temperaturen über 35 °C entstanden ist, in Wasser nur eine teilweise Löslichkeit besitzt[12, 44].

Nach LUNT und MUMFORD soll das Polymerisat eine Mischung darstellen, welche mehr oder weniger Kohlensuboxyd enthält. Über die Zusammensetzung wurden jedoch keine Angaben gemacht[46].

Eingehend befaßte sich auch KLEMENC mit der Polymerisation[31, 44]. Er hat festgestellt, daß die Polymerisation oft explosionsartig unter heftiger Wärmetönung vor sich gehen kann.

Es zeigte sich, daß die Reaktion von der Keimbildung abhängig ist. Durch eine druck- und temperaturabhängige «Induktionsperiode» wird zu erklären versucht, weshalb die Reaktion oft momentan, oft aber erst nach Tagen einsetzt.

[40] E. A. PAUW, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 55* (1936) 215.
[41] A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, *Mh. Chem. 65* (1935) 405.
[42] O. DIELS, D. BECKMANN und A. TÖNNIES, *Liebigs Ann. Chem. 439* (1924) 93.
[43] E. OTT und K. SCHMIDT, *Ber. dtsch. chem. Ges. 55* (1922) 2126.
[44] A. KLEMENC, *Z. physik. Chem. A 170* (1934) 97; *Z. Elektrochem. 40* (1934) 488.
[45] C. D. HURD und F. D. PILGRIM, *J. Amer. Chem. Soc. 55* (1933) 757.
[46] R. W. LUNT und L. S. MUMFORD, *J. Chem. Soc. 1929*, 1711.

Nach dieser Induktionsperiode soll die Polymerisation temperaturunabhängig verlaufen.

In derselben Arbeit wird auch die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisationsreaktion, die aber wahrscheinlich nur unter bestimmten Bedingungen gilt, angegeben. Unter den gewählten Umständen verläuft die Reaktion pseudomonomolekular.

KLEMENC konnte ebenfalls nachweisen, daß das Polymerisat weder mit dem Monomeren noch mit seinen bei höherer Temperatur entstehenden Zerfallsprodukten, also Kohlenmonoxyd und -dioxyd, in einem Gleichgewicht steht.

Über die Kinetik der Polymerisation ist auch von EDWARDS und WILLIAMS referiert worden, doch sind die dort angegebenen Werte für die Polymerisationsgeschwindigkeit mit Vorbehalt aufzunehmen, da nicht alle störenden Verunreinigungen entfernt worden waren[10].

Die Annahmen über die Polymerisation sind nicht ganz frei von Spekulation. So vermutet DIELS das Vorkommen des Mellitsäureanhydrids $C_{12}O_9$ im Polymerisat[19], während KLEMENC als Folgereaktion des Zerfalls des Monomeren die Bildung des Oxydes C_5O_2, welches nach seiner Ansicht im Polymerisat vorhanden sein soll, nach der Gleichung

$$C_3O_2 + C_2 \rightarrow C_5O_2$$

annimmt (vgl. Abschnitt «Gleichgewichte»).

Diese Annahme mag allerdings ihre Berechtigung haben, da sich beim thermischen Zerfall des monomeren Kohlensuboxyds Kohlendioxyd und Dicarbon bilden, daneben aber ein Niederschlag entsteht, welcher neben dem polymerisierten Dicarbon auch noch Sauerstoff, ziemlich sicher in Form von höheren Kohlenoxyden, enthält. Da das Dicarbon äußerst reaktiv ist, fällt die oben beschriebene Reaktion als Möglichkeit wohl in Betracht, doch konnte sie nicht bestätigt werden.

Bei der Herstellung des Kohlensuboxyds aus dem Monoxyd im Ozonisator entsteht ein festes Produkt, das jedoch mit dem normalen Polymerisat nicht identisch zu sein scheint.

Dies läßt sich schon an der von Gelb bis Tiefbraun schwankenden Farbe feststellen, während das oben beschriebene Polymerisat rot oder braunrot ist[33]. Das im Ozonisator gebildete Produkt ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich. In verdünnter Lauge oder in heißem Wasser löst es sich dagegen unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Diese Lösung soll einen charakteristischen Caramelgeruch haben, der beim Lösen des normalen Polymerisates nie beobachtet wurde. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist ebenfalls unbekannt.

Die Möglichkeit der Ausbildung von Zerfallsgleichgewichten

Um derartige Versuche auszuführen, muß man von einem besonders reinen Gas ausgehen, das am besten aus Diacetylweinsäureanhydrid hergestellt wird[6, 31]; weiter sollen speziell gereinigte Gefäße verwendet werden, um die Polymerisation zu verhindern[5].

Bei der Verbrennung der Kohle wird das Auftreten von höheren Kohlenoxyden angenommen, die mit dem Suboxyd in Zusammenhang stehen. So hat BRODIE bereits 1873 die Vermutung aufgestellt, daß bei der Kohleverbrennung folgende Oxyde auftreten[47]:

$$C_2O,\ C_3O_2,\ C_4O_3,\ C_5O_4 \text{ usw.}$$

Diese Vermutungen wurden in neuerer Zeit von LAGITTE wieder aufgenommen, der unter anderem auch das Vorkommen des Peroxyds CO_3 in der Flamme vermutet[48]. Ähnliche Überlegungen veranlaßten BERTHELOT zur Formulierung des folgenden Gleichgewichtes:

$$5\ CO \rightleftarrows C_4O_3 + CO_2$$ [49]

Dieses Gleichgewicht läßt sich auch auf das Kohlensuboxyd, dessen Existenz BERTHELOT noch unbekannt war, anwenden[33]:

$$4\ CO \rightleftarrows C_3O_2 + CO_2$$

Daneben läßt sich auch der Zerfall des Suboxyds zum Dioxyd und zu Dicarbon formulieren[44]:

$$C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$$

Der Zerfall des Suboxyds und die dabei möglichen Gleichgewichte wurden von KLEMENC untersucht[44]. Die grundlegendste Erkenntnis dieser Versuche liegt in der Feststellung, daß das Suboxyd sowohl homogen als auch heterogen (über das Polymerisat) zerfallen kann.

KLEMENC stellte nun fest, daß beim Zerfall des Suboxyds bei 200 °C das Verhältnis CO_2/CO konstant bleibt, wenn der Druck variiert wird.

Bei diesem Zerfall entsteht ein Polymerisat, das mit verdünnter Lauge quantitativ Malonsäure bildet. Es wurde nachgewiesen, daß neben dem Suboxyd und dessen Polymerisat, dem in diesem Falle die Formel $(C_3O_2)_x$ zugeschrieben wird, nur Kohlenmonoxyd und Dioxyd entstanden sind.

Weiter wurde festgestellt, daß ein Zusatz von Kohlenmonoxyd das Verhältnis CO_2/CO nicht zu verändern vermag, woraus der Schluß gezogen wird, daß der Zerfall des Suboxyds zum Monoxyd kein Gleichgewicht bildet.

LUNT und MUMFORD kamen durch Versuche im Ozonisator ebenfalls zum Schluß, daß das Gleichgewicht

$$4\ CO \rightleftarrows C_3O_2 + CO_2$$

nicht existiert[46].

KLEMENC folgerte aus der beschriebenen Erscheinung, daß der Zerfall zum Monoxyd über die polymere Phase vor sich gehen muß. Weiter hat er gezeigt, daß das Polymerisat, welches isoliert und für sich untersucht wurde, mit seinen Zerfallsprodukten nicht im Gleichgewicht steht.

Ein Zusatz von Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß vermag jedoch beim Zerfall das Verhältnis CO_2/CO zugunsten des Monoxyds zu verschieben. Diese Versuche wurden ebenfalls bei 200 °C ausgeführt. Bei höheren Temperaturen tritt dieser Einfluß wegen der Polymerisation und dem damit verbundenen inhomogenen Zerfall immer mehr zurück. Es darf somit als erwiesen gelten, daß der Vorgang

$$C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$$

ein Gleichgewicht darstellt.

[47] B. BRODIE, *Liebigs Ann. Chem. 169* (1873) 270.
[48] P. LAGITTE, *Rev. Inst. Franç. Pétrole 3* (1948) 27.
[49] C. BERTHELOT, *C. R. Acad. Sci. 126* (1898) 609, *131* (1900) 772.

Nun ist aber das Dicarbon eine äußerst unbeständige Partikel, welche sofort zu Graphit polymerisiert. Aus diesem Grunde kann sich das Zerfallsgleichgewicht des Suboxyds zu Dicarbon und zum Dioxyd nicht ausbilden, da durch die Polymerisation das Dicarbon fortwährend aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Das Dicarbon ist ein rotes Gas, das im Absorptionsspektrum anhand der charakteristischen SWAN-Bande, welche ihr Absorptionsmaximum bei 4737 Å hat, erkannt werden kann. Über dieses Gas wurde verschiedentlich berichtet[50]. Der bei der Polymerisation des Dicarbons sich bildende rote Staub, der manchmal auch braun gefärbt sein kann, soll in Lauge, jedoch nicht immer in Wasser löslich sein. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Staub nicht nur um ein Produkt der Formel C_x. Es wird vermutet, daß das Dicarbon mit dem Suboxyd höhere Oxyde bildet, welche in den Niederschlag übergehen[31]. KLEMENC hat in seiner Arbeit auch die Vermutung geäußert, daß die rote Färbung des Gases von kleinen Graphitaggregaten herrühren könnte, welche, ähnlich gewissen Farbstoffen, bei genügend kleiner Abmessung nicht alle Lichtwellenlängen zu absorbieren vermögen und somit erst rot, dann braun und schließlich schwarz erscheinen. Röntgenbeugungsversuche bestärken die Ansicht, daß ein derartiges C_x-Aerosol vorliegt.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Zersetzung des Kohlensuboxyds bereits bei 200 °C teilweise über das Polymerisat zu Kohlenmonoxyd. KLEMENC hat nun festgestellt, daß die Dioxydabspaltung mit steigender Temperatur immer mehr zurücktritt. Doch lassen die wenigen Versuche bei Temperaturen bis zu 650 °C keinen Schluß zu, daß dabei ein Gleichgewicht, ähnlich dem Boudouard-Gleichgewicht, auftritt. Versuche bei höheren Temperaturen könnten darüber eventuell Aufschluß geben. Andererseits ist jedoch zu sagen, daß das Boudouard-Gleichgewicht bei den von KLEMENC gewählten Versuchstemperaturen noch keine Rolle spielt, und daß KLEMENC selbst eine Erklärung für diese Erscheinung gibt, dann aber nicht alle Konsequenzen daraus zieht[44]: Er erwähnt, daß eine Temperaturerhöhung die Polymerisation beschleunigt und daß der Zerfall über das Polymerisat zum Monoxyd und zum Dioxyd führt, während der homogene Zerfall nur das Dioxyd liefert. Demnach kann die Verschiebung des Verhältnisses CO_2/CO mit der Temperatur dadurch erklärt werden, daß dabei der homogene Zerfall in den Hintergrund tritt.

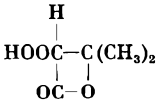
Reaktionen mit Kohlensuboxyd

Die Bildung von Malonsäure mit Wasser wurde schon mehrfach erwähnt. Auf dieselbe Art können natürlich auch die Alkali- und Erdalkalisalze der Malonsäure erhalten werden, während mit Ammoniak das Malonamid entsteht[12]. Mit Alkoholen entstehen in der Wärme die entsprechenden Malonester mit einer Ausbeute von etwa 90%[51].

Ester bilden sich ebenfalls, allerdings mit einer weniger guten Ausbeute, mit Thiolen und Phenolen. Bei sekundären Alkoholen kann die Ausbeute durch Zugabe sirupöser Phosphorsäure erhöht werden.

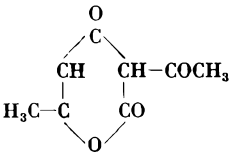
Untersucht wurden auch die Reaktionen mit Essigsäure in verschiedenen Medien[52].

Mit wasserfreier Oxalsäure bildet sich in Aceton in der Kälte das Lacton der β-Oxy-Isopropylmalonsäure. Diese Reaktion wird als Beweis für die zyklische Form der Kohlensuboxydmolekel angesehen:



BILLMANN und SMITH berichten über Grignard-Reaktionen mit Kohlensuboxyd[53], deren Bedeutung bereits einige Jahre zuvor von PIATTI[1] hervorgehoben wurde.

Mit Methylmagnesiumjodid beispielsweise entsteht die Dehydracetsäure durch Kondensation des Zwischenproduktes $CH_3C(OH)=C=C=O$:



Mit Cyclohexylmagnesiumbromid entsteht das 2,4,6-Trihexahydrobenzoylphloroglucin.

Untersucht wurden ebenfalls die Friedel-Crafts-Reaktionen[54], doch scheinen sie wegen der raschen Polymerisation des Suboxyds äußerst schlechte Ausbeuten zu liefern. Versuche einer katalytischen Hydrierung mit Nickel- und Palladiumkatalysatoren haben zu keinem einheitlichen Produkt geführt[55]. Zur Hauptsache entstand Propylen neben Essigsäure, Estern, etwas Propan sowie Wasser.

DIELS hat vor allem die mit Chinin, Chinolin, Nicotin und Codein sich bildenden Anlagerungsverbindungen untersucht[56], während RATH und seine Mitarbeiter die Eigenschaften des Suboxyds in der Färberei untersucht haben[57].

Die Verbindung vermag die Aminogruppen zu blockieren und bewirkt aus diesem Grunde einen Reservierungseffekt gegenüber sauren Farbstoffen.

Eine besondere Arbeit befaßt sich mit den Reaktionen der Amine mit dem Suboxyd[40].

Es ist beachtenswert, wie gut die Chemie des Kohlensuboxyds heute bekannt ist, obschon die Verbindung bis jetzt keine praktische Bedeutung hat. Für weitere Reaktionen des Kohlensuboxyds vgl.[2, 19, 32, 42, 58].

Zusammenfassung

Es wurde anhand der Literatur eine Übersicht über das Kohlensuboxyd gegeben. Zweck dieser Arbeit ist es vor allem, eine eingehendere Kenntnis der Verbindung und ihrer Eigen-

[50] R. C. JOHNSON, *Philos. Trans. Roy. Soc.* (London) *A 226* (1927) 157. R. WILDT, *Z. Physik 54* (1929) 864. D. STEBBIN, *Lick Obs. Bull. 1903*, Nr. 41. M. LA ROSA, *Ann. Physik 34* (1911) 95,222; *Nature 118* (1926) 28.

[51] G. HAGELLOCH und E. FEESS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 84* (1951) 730.

[52] O. DIELS und D. BECKMANN, *Liebigs Ann. Chem. 439* (1924) 85.

[53] J. H. BILLMANN und C. M. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 3174.

[54] J. H. BILLMANN, G. E. TRIPP und R. V. CASH, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 720.

[55] K. A. KOBE und L. H. REYERSON, *J. Physic. Chem. 35* (1931) 3025.

[56] O. DIELS, *Ber. dtsch. chem. Ges. 59* (1926) 2558.

[57] H. RATH, H. MEYER und H. BIERLING, *Melliand Textilber. 33* (1952) 427.

[58] D. J. CRAM und R. L. ZIMMERMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2646.

schaften zu vermitteln. Sollen mit der Verbindung Versuche angestellt werden, so ist es unumgänglich, mit ihr vertraut zu sein. Aus diesem Grunde wurde den herkömmlichen Herstellungsmethoden ein besonderer Abschnitt eingeräumt.

Es zeigte sich, daß der Polymerisationsvorgang des Suboxyds noch nicht abgeklärt ist und daß über die Zusammensetzung des Polymerisates mehr Vermutungen als erwiesene Tatsachen existieren.

Um die Frage der Gleichgewichte hat sich KLEMENC bemüht[44]. Es gelang ihm, zu zeigen, daß das Suboxyd mit dem Monoxyd kein Gleichgewicht bildet. Der Zerfall des Suboxyds zum Dioxyd und zu Dicarbon stellt wohl ein Gleichgewicht dar, das sich jedoch wegen der Polymerisation des Dicarbons nicht einstellen kann. Die Gleichgewichtskonstante dieses Zerfalls beträgt nach KLEMENC bei 200 °C 10^{-7}; das Suboxyd ist demnach eine recht stabile Partikel.

Aus der erwähnten Arbeit geht also hervor, daß das Suboxyd *nicht* durch eine Gleichgewichtsreaktion aus dem Dioxyd oder aus dem Monoxyd herstellbar ist. Daß die Herstellung im Ozonisator schlechte Ausbeuten liefert, dürfte unter anderem auf die sofort eintretende Polymerisation, der man bis jetzt nicht zu begegnen weiß, zurückzuführen sein.

Als Weg zu einer wirtschaftlichen Synthese des Kohlensuboxyds würde noch eine Beeinflussung des Fischer-Tropsch- oder des Generator-Prozesses offenstehen. Da jedoch über die Bildung höherer Kohlenoxyde bei diesen Prozessen bis jetzt keine näheren Untersuchungen vorliegen, müßten diesbezügliche Versuche ganz auf das Gebiet der Empirie verlegt werden.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe*

Es gibt kaum ein zweites Gebiet der chemischen Technik, das auf eine so stürmische Entwicklung zurückblicken kann wie das Gebiet der organischen Kunststoffe. Dies geht vielleicht am besten aus der nachfolgenden Abb. 1 hervor, die die *Kunststoffentwicklung* im Vergleich zu andern Werkstoffen vorausschauend bis zum Jahre 1975 darstellt. Dabei ist zu bemerken, daß diese Vorausschau noch hinter der tatsächlichen Produktion zurückbleibt, insofern, als diese schon im Jahre 1958 etwa 4 Millionen Tonnen erreicht hat. Auf den Kurven ist die Entwicklung in m^3 dargestellt, da nur die Raumerfüllung einen exakten Vergleich bei Werkstoffen ermöglicht.

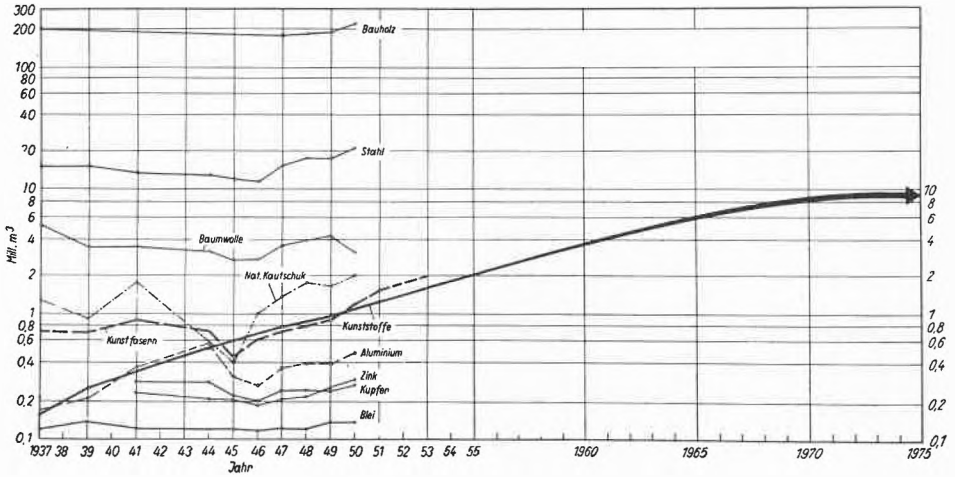


Abb. 1. Jahres-Welterzeugung wichtiger Rohstoffe und Kapazitätsplanung für Kunststoffrohstoffe

Der *Kunststoffverbrauch* in den einzelnen Ländern pro Kopf der Bevölkerung ist sehr verschieden, wie Abb. 2 zeigt.

Es ist bemerkenswert, daß gerade die Länder mit dem höchsten Lebensstandard, wie die Vereinigten Staaten, die Schweiz, England, Deutschland und Frankreich, den höchsten Kunststoffverbrauch haben – ein Beweis dafür, daß es sich hier nicht etwa um Ersatzstoffe, sondern um überlegene Produkte handeln muß. Diese Überlegenheit gründet sich auf folgende *Eigenschaften:*

1. das niedrige spezifische Gewicht;
2. die leichte Verformbarkeit bei niedrigen Drucken und Temperaturen;
3. die ausgezeichneten elektrischen Werte;
4. die Färbbarkeit in beliebigen Tönen;
5. die Beständigkeit gegen fast alle korrodierenden Chemikalien, Säuren, Laugen usw.

sowie eine Reihe weiterer spezieller Eigenschaften, wie Transparenz, gute Haftfestigkeit an andern Werkstoffen usw.

Infolge des niedrigen spezifischen Gewichts ist der Einsatz von Kunststoffen überall dort von großer Be-

* Vorgetragen am 18. September 1959 an der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Fribourg.

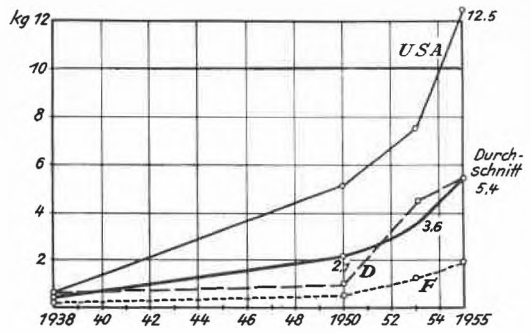


Abb. 2. Kunststoffverbrauch je Kopf der Bevölkerung

deutung, wo es auf die Verminderung der toten Last ankommt, vor allen Dingen im Automobil- und Flugzeugbau. In jedem modernen Auto sind über fünfzig Teile aus Kunststoffen gefertigt, und die Verwendung von Kunststoffen im Flugzeugbau kann bei den Großflugzeugen mehrere Tonnen betragen. Infolge der guten elektrischen Werte haben die Kunststoffe auch auf dem Gebiet der Elektrotechnik eine ausgedehnte Anwendung erfahren und gewisse Neuentwicklungen, wie z. B. das Fernsehen, Radar und ganz allgemein die Hochfrequenztechnik, erst auf den heutigen Stand gebracht.

Wie sich die *Anwendungsgebiete* der Kunststoffe auf die einzelnen Industrien verteilen, geht aus nachfolgender Übersicht hervor:

Kunststoffverarbeitende Industrie	43,8 %
Elektrotechnische Industrie	30,7 %
Musikinstrumente, Spielwaren, Sportartikel	5,9 %
Lederverarbeitende Industrie	5,4 %
Papierindustrie	4,3 %
Eisen-, Blech- und Metallwarenindustrie	3,7 %
Feinmechanische und optische Industrie	3,5 %
Schuhindustrie	0,6 %
Verschiedene Industrien	2,1 %

Die Kunststoffchemie ist ein Zweig der *makromolekularen Chemie*, deren Erschließung auf den grundlegenden Arbeiten von HERMANN STAUDINGER beruht. Es ist kein Zufall, daß die stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet mit der Aufklärung der Konstitution der wichtigsten Naturstoffe in den Jahren nach 1925 zusammenfällt. Die Verleihung des Nobelpreises an H. STAUDINGER hat die Bedeutung seiner Pionierarbeiten für das Gesamtgebiet der Chemie deutlich unterstrichen. Auf Grund dieser Untersuchungen wissen wir heute, daß viele natürliche Werkstoffe und alle Kunststoffe makromolekulare, d. h. aus großen Molekülen bestehende Gebilde darstellen, deren Molekulargewichte zwischen etwa 10000 und mehreren Millionen schwanken. Mit dem makromolekularen Aufbau ist das Auftreten von neuen Eigenschaften verbunden, die bei niedermolekularen Stoffen nicht auftreten. Zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand tritt ein *plastischer Bereich* auf, in dem die Makromoleküle beweglich zu werden beginnen, wodurch der Kunststoff unter der Einwirkung von Hitze und Druck verformbar wird. Dieser Zustand, der für die makromolekularen Verbindungen eigentümlich ist, kann als der vierte Aggregatzustand der Materie bezeichnet werden. Er ist von der chemischen Struktur des Kunststoffes abhängig. Dementsprechend kann der Gebrauchsbereich der Kunststoffe in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken, wie aus der nachfolgenden Übersicht hervorgeht (Abb. 3). Damit wird es möglich, die Eigenschaften eines Kunststoffes durch Variation der Ausgangsstoffe auf die Verwendung weitgehend abzustimmen.

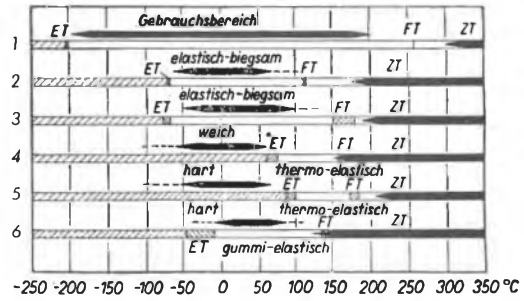


Abb. 3. Zahlen links: 1 Polytrifluorchloräthylen, 2 Polyäthylen, 3 Polyisobutylen, 4 Polyvinylchlorid, 5 Polymethacrylat, 6 weichgemachtes Polyvinylchlorid

Bei der chemischen Synthese von Kunststoffen kann der Bau der Makromoleküle weitgehend beeinflußt werden. Durch lineare Verknüpfung der Bausteine erhält man Kunststoffe aus langen Fadenmolekülen, die durch Verstrecken unter Parallelorientierung kristalline Struktur annehmen, wodurch gewisse mechanische Eigenschaften, wie die Reißfestigkeit, stark erhöht werden. Ein derartiger Aufbau liegt beispielsweise bei den synthetischen Fasern vor. Andererseits kann man durch teilweise oder vollständige Vernetzung mittels Brückenbindungen gummi-elastische bis harte Produkte herstellen, die mit fortschreitender Vernetzung schwerer verformbar und unlöslich werden. Die aus linearen Makromolekülen aufgebauten Kunststoffe bleiben immer thermoplastisch, d. h. durch Druck und Hitze verformbar, während die vernetzten Produkte nachträglich nicht mehr umgeformt werden können. Daher müssen sie in einem Vorstadium, in dem sie noch thermoplastisch sind, hergestellt und erst durch einen nachträglichen Härteprozeß in der Hitze in die endgültige Form gebracht werden (härtbare Harze, Thermodure).

Kunststoffe können auf verschiedene Weise hergestellt werden:

1. Durch *Umwandlung makromolekularer Naturstoffe*, insbesondere der Cellulose. Hierher gehören z. B. Celluloid, Acetylcellulose, Vulkanfiber und Cellophan.
2. Durch *Polymerisation*, d. h. durch Aneinanderketten vieler ungesättigter kleiner Moleküle, wie Äthylen, Styrol usw.

3. Durch *Polykondensation,* wobei polyfunktionelle kleine Moleküle miteinander unter Austritt von Verbindungsbestandteilen, wie Wasser usw., zu einem Makromolekül vereinigt werden.
4. Durch *Polyaddition,* wobei ebenfalls kleine Moleküle unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zu einem Makromolekül zusammengebaut werden.

Von den *Polymerisationsprodukten* sind technisch wichtig das *Polyäthylen* (Elektrotechnik, Haushaltartikel, Kabel, Rohre, Flaschen usw.), das *Polystyrol* (Spritzgußartikel aller Art, Elektrotechnik, Haushalt) und das *Polypropylen* (für die gleichen Anwendungszwecke); ferner das *Polyvinylchlorid* in harter Form für Rohre, Folien, säurefeste Auskleidungen und in weichgemachter Form für Schläuche, Haushaltartikel, Kabel und Weichfolien. Infolge seiner außerordentlichen Transparenz hat auch das *Polymethacrylat* als organisches Glas (Flugzeugbau, Reklameartikel usw.) Bedeutung gewonnen. Schließlich sollen noch das *Polyacrylnitril* für Kunstfasern (Orlon) und seine vielen Mischpolymerisate sowie das *Polyisobutylen* als weiche, gummiartige Masse für Kabel, Autoschläuche und Behälterauskleidungen genannt werden. Auf dem Anstrichgebiet spielen das *Vinylacetat* und die *Polyacrylester* in Form der wässerigen Dispersionen eine große Rolle. Fluorierte Polyvinylverbindungen, wie das *Polytetrafluoräthylen* und das *Polytrifluorchloräthylen,* zeichnen sich durch besondere Wärmebeständigkeit aus. Die *Polyvinyläther* haben als Klebstoffe und Appreturmittel für Textilien Anwendung gefunden.

Unter den *Polykondensationsprodukten* finden die aus Phenol und Formaldehyd erhältlichen *Phenoplaste* in der Elektrotechnik (Telephonhörer, Lichtschalter usw.) vielseitige Anwendung. Das gleiche gilt für die aus Harnstoff bzw. Melamin und Formaldehyd erhältlichen *Aminoplaste.* In neuerer Zeit finden die mit Glasfasern verstärkten *Polyester* aus ungesättigten Dicarbonsäuren und Glykolen in Kombination mit polymerisationsfähigen Vinylverbindungen (Styrol usw.) für die Herstellung großoberflächiger Gebilde als Konstruktionsmaterial weitgehende Verwendung. Die größte Bedeutung unter den Polykondensaten besitzen vielleicht die *Polyamide,* die nicht nur als Kunststoffe, sondern auch als Spinnfasern außergewöhnliche Eigenschaften besitzen. Das gleiche trifft auf die *Silicone* zu, die sowohl in Form von Ölen wie als Fette und Elastomere Verwendung finden.

Die wichtigsten *Polyaddukte* sind die *Polyurethane* aus Polyisocyanaten und Polyalkoholen, deren Bedeutung besonders auf dem Gebiet der Schaumstoffe liegt, und die *Polyepoxyde,* die das Gebiet der Gießharze, das Lackgebiet u. a. stark bereichert haben.

Bei den unerschöpflichen Möglichkeiten der chemischen Synthese ist mit einer weiteren Entwicklung des Kunststoffgebiets zu rechnen. Bei richtigem Einsatz sind die Kunststoffe den natürlichen Werkstoffen in vieler Hinsicht überlegen. Dabei darf nicht vergessen werden, daß fast alle linear gebauten Kunststoffe hochwertige Textilfasern liefern, die das Sortiment der bekannten Naturfasern in wertvoller Weise ergänzen. Als Rohstoff für die Kunststoffherstellung tritt das Rohöl (Petrochemie) immer mehr in den Vordergrund. Durch die geplanten Pipelines wird auch die Schweiz in das Versorgungsnetz einbezogen und dadurch die Basis für eine verstärkte Kunststoffproduktion geschaffen. Die darin liegenden Möglichkeiten für die Entwicklung der schweizerischen Kunststoffchemie zu nützen, ist das Gebot der Stunde.

H. Hopff
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

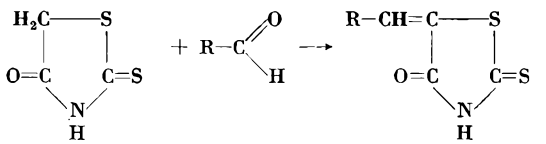
Zum Nachweis biologisch aktiver Aldehyde*

Gemäß einer Hypothese von Glover ist neben dem Hauptweg der Vitamin-A-Bildung, d. h. der Spaltung des β-Carotins an der 15,15′-Bindung in zwei gleiche Hälften, ein Nebenweg zu postulieren, der über verschiedene Carotinoid-aldehyde, schließlich über das Retinen ebenfalls zum Vitamin A führen sollte.

Diese Vorstellung erfährt eine starke Stütze durch die Erkenntnis, daß außer den bisher bekannten größeren Gruppen von Carotinoiden – Kohlenwasserstoffen, Hydroxyverbindungen, Epoxyden, Säuren und Ketonen – auch eine große Gruppe von Carotinoid-aldehyden in der Natur vorkommt.

Es handelt sich dabei meist um Spurencarotinoide, die nur mit besonderer Methodik (Dünnschichtenchromatographie nach Stahl, Identifizierung als ^{14}C-markierte Semicarbazone, usw.) nachgewiesen werden können.

Rhodaninderivate von Carotinoid-aldehyden



I. Absorptionsbande in CS_2

	Aldehyde	Rhodaninderivate
R = β-Apo-8′-carotinyliden	526 mμ	621 mμ
R = Retinyliden	380 mμ	507 mμ

Erfassungsgrenze: 0,1 bis 0,03 γ Aldehyd

Als besonders wertvoll für den Nachweis der weniger stark gefärbten Carotinoid-aldehyde erwies sich die Verwendung von Rhodanin. Dieses Reagens bildet auch

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 21. November 1959 an der 3. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Basel.

mit den farblosen oder fast farblosen Carotinoid-aldehyden mit 15 bis 20 C-Atomen tiefgefärbte Kondensationsprodukte. Diese lassen sich auch auf der Platte erzeugen: Das entwickelte Plattenchromatogramm wird zunächst mit einer alkoholischen Rhodaninlösung und hierauf mit wäßrigem konzentriertem Ammoniak oder konzentriertem NaOH besprüht.

Mit dieser Methodik ist es gelungen, das Vorhandensein des β-Apo-8′-carotinals in der Darmschleimhaut, wenn auch in äußerst kleinen Mengen, so doch eindeutig nachzuweisen.

Von besonderem Wert ist das neue Reagens bei Untersuchungen über das Retinen: Dieses läßt sich rasch und sicher in Augenextrakten nachweisen. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,03 γ. Einigermaßen überraschend ist der Befund, daß Retinen in wechselnden Mengen auch in der Leber vorkommt.

Es erhebt sich die Frage, ob dem Retinen neben seinen Funktionen beim Sehprozeß nicht noch weitere physiologische Bedeutungen zukommen.

A. Winterstein und B. Hegedüs
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

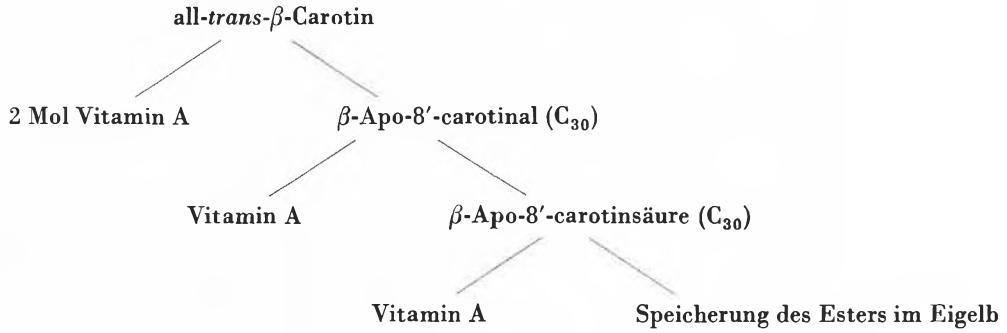
Zum Stoffwechsel von β-Apo-8′-carotinal (C_{30})*

Für den im Tierkörper vor sich gehenden Übergang von all-*trans*-β-Carotin in Vitamin-A-Alkohol wurden bisher in der Literatur zwei Reaktionsschemen vorgeschlagen. Nach dem ersten wird all-*trans*-β-Carotin symmetrisch gespalten, wobei ein β-Carotin-Molekül in zwei Vitamin-A-Moleküle übergeht, nach dem zweiten Reaktionsschema wird β-Carotin einseitig anoxydiert, wobei als erstes Reaktionsprodukt β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) entstehen sollte[1]. Für das Vorliegen des ersten Reaktionsweges spricht die Tatsache, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen 0,33 γ β-Carotin 0,3 γ Vitamin-A-Alkohol ersetzen können. Für das Vorliegen des zweiten Reaktionsweges konnten bis vor kurzem nur theoretische Gründe vorgebracht werden. Mit dem Auffinden von β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) in der Natur gewinnt diese zweite Reaktionsfolge jedoch an realer Bedeutung. β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) ist in der Natur ubiquitär verbreitet, jedoch stets in sehr kleinen Mengen. Beim Abbau von β-Carotin muß diese Stufe demnach sehr rasch durchschritten werden. Werden dem Organismus größere Mengen β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) angeboten, so ist es durchaus möglich, daß sich dies in quantitativer Hinsicht anders verhält als die geringen stets vorhandenen Mengen; in qualitativer Hinsicht dürfte jedoch kaum ein Unterschied bestehen.

Im kurativen Wachstumsversuch bei der Ratte hat β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) 72% der Wirkung von reinem all-*trans*-β-Carotin. Vitamin-A-frei ernährte Ratten speichern nach Gaben von β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) Vitamin A in der Leber. Der Übergang von β-Apo-8′-carotinal-(C_{30}) in Vitamin A ist damit unbestritten. Die Verbindung muß als natürliches Provitamin A angesprochen werden.

Verfüttert man an Legehennen β-Apo-8′-carotinal-(C_{30}), so läßt sich im Eidotter ein gelbes Pigment nachweisen, das wir als einen Ester der β-Apo-8′-carotinsäure (C_{30}) identifizieren konnten. β-Apo-8′-carotinsäure (C_{30}) selbst hat ebenfalls Vitamin-A-Wirkung, diese beträgt aber nur 24% derjenigen von reinem all-*trans*-β-Carotin. Auch nach Verfütterung von β-Apo-8′-carotinsäure (C_{30}) an Vitamin-A-Mangelratten läßt sich in den unverseifbaren Fraktionen der Lebern Vitamin A nachweisen, so daß auch diese Verbindung als natürliches Provitamin A angesprochen werden muß.

Für das Huhn halten wir auf Grund der vorliegenden Ergebnisse folgenden Abbauweg von β-Carotin als erwiesen:



In welchem Ausmaß die einzelnen Stoffwechselwege beschritten werden, läßt sich heute noch nicht abschätzen. Die Bildung größerer Mengen β-Apo-8′-carotinsäureester kommt offenbar nur zustande bei Erhöhung des β-Apo-8′-carotinal-Pools durch mit der Nahrung zugeführtes β-Apo-8′-carotinal (C_{30}).

Interessant ist die Tatsache, daß β-Apo-8′-carotinal (C_{30}) vom Organismus überhaupt resorbiert wird.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 21. November 1959 an der 3. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Basel.

[1] J. Glover und E. R. Redfearn, *Biochem. J. 58* (1954) XV.

Die Resorption der Carotinoide ist für viele Tierarten sehr spezifisch. Füttert man Legehennen mit einer carotinoidfreien Diät, so verschwindet die Färbung der Eidotter recht bald. Nach Zufütterung von β-Apo-8'-carotinal (C_{30}) erscheint die gelbe Farbe des Dotters wieder. Bleibt die täglich zugeführte Menge an β-Apo-8'-carotinal (C_{30}) unverändert, so erreicht die Farbintensität nach etwa zehn Tagen ein Plateau. Die Höhe des Plateaus steigt bei niederen Carotinoidzufuhren mit der zugeführten Menge linear an. Die Legehenne erweist sich damit als besonders geeignetes Laboratoriumstier für das Studium von Resorptionsfragen.

G. BRUBACHER, U. GLOOR und O. WISS
Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen*

Bei den meisten säurekatalytischen Reaktionen ist die Wasserstoffionen-Übertragung nicht geschwindigkeitsbestimmend. Das Proton wird in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht an das Substrat S angelagert, und die konjugierte Säure SH^+ reagiert in einem darauffolgenden langsamen Schritt weiter. Solche Reaktionen verlaufen in D_2O schneller als in H_2O, weil SD^+ in D_2O schwächer dissoziiert ist als SH^+ in H_2O[1,2]. Es existieren jedoch auch Fälle, in denen durch kinetische Untersuchungen sichergestellt ist, daß die Wasserstoffionen-Übertragung im Reaktionsmechanismus die langsame und geschwindigkeitsbestimmende Stufe bildet[1–7]. (Das tritt meist beim Angriff von H^+ auf ein C-Atom ein.) Soweit bei solchen Reaktionen der Lösungsmittel-Isotopeneffekt überhaupt gemessen worden ist, verläuft der durch D_3O^+ katalysierte Umsatz in D_2O langsamer als der durch H_3O^+ katalysierte Umsatz in H_2O ($k_H/k_D > 1$)[7]. Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß das auf Grund der tieferen Nullpunktsenergie der O–D-Bindung in D_3O^+ im Vergleich zur O–H-Bindung in H_3O^+ zu erwarten ist. Diese Deutung stellt eine weitgehende Vereinfachung des Problems dar. Um wirklich beurteilen zu können, zwischen welchen Grenzen k_H/k_D liegen muß, sind nicht nur die Nullpunktsenergien der Valenzschwingungen in H_3O^+, sondern die Isotopeneffekte auf die Bewegungen aller Freiheitsgrade sowohl in H_3O^+ (D_3O^+) als auch in den Übergangszuständen der betreffenden Reaktionen zu betrachten[8]. Für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen wäre ein zuverlässiges Kriterium von hohem Wert, das eine Entscheidung zwischen vorgelagertem Säure-Base-Gleichgewicht einerseits und geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung anderseits ermöglicht. So erscheint eine eingehende Untersuchung dieses Problems gerechtfertigt.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 26. November 1959.

[1] O. REITZ, in G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, Band II: *Katalyse in Lösungen*, Wien 1940.
[2] K. B. WIBERG, *Chem. Rev. 55* (1955) 713.
[3] F. A. LONG und M. A. PAUL, *Chem. Rev. 57* (1957) 935.
[4] C. EABORN, *J. Chem. Soc. 1956*, 4858.
[5] A. J. KRESGE und Y. CHIANG, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5509.
[6] A. V. WILLI, *Trans. Faraday Soc. 55* (1959) 433.
[7] A. V. WILLI, *Z. Naturforsch. 13a* (1958) 997. Dort weitere Referenzen.
[8] S. KORMAN und V. K. LAMER, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 1403, Fußnote.

Nach der EYRINGschen Theorie[9] gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k = \varkappa (RT/N_L h)\ (Q^{\neq}/Q_{H_3O^+} \cdot Q_S) \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (1)$$

Die Qs sind die Zustandssummen (Verteilungsfunktionen). In $Q^{\neq}$ für den Übergangszustand ist wie üblich[9] der Faktor für den Freiheitsgrad der Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate nicht enthalten. Unter der Annahme, daß Transmissionskoeffizienten $\varkappa$ und Potentialflächen unverändert bleiben, erhält man für den Isotopeneffekt:

$$k_H/k_D = Q_{D_3O^+} \cdot Q_H^{\neq}/Q_{H_3O^+} \cdot Q_D^{\neq}. \quad (2)$$

Dabei ist:

$$Q = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vibr}$$
$$= (2\pi m k T/h^2)^{3/2} \times (8\pi^2 k T/h^2)^{3/2} \cdot (\pi ABC)^{1/2} \cdot s^{-1} \times \prod_i \left[e^{-u_i/2}/(1-e^{-u_i})\right]. \quad (3)^{**}$$
$$u_i = h c \nu_i / k T.$$

Für die Trägheitsmomente gilt:

$$A_{D_2O}/A_{H_2O} = B_{D_2O}/B_{H_2O} = C_{D_2O}/C_{H_2O} = 2. \quad (4)$$

So erhält man:

$$Q_{D_3O^+}/Q_{H_3O^+} = (22/19)^{3/2} \times 2^{3/2} \times \prod_i \left[e^{-u_i/2}/(1-e^{-u_i})\right]. \quad (5)^{+}$$

Unter Benutzung der von FALK und GIGUÈRE[11] in wässeriger Lösung gemessenen IR-Frequenzen von H_3O^+ und D_3O^+ ergibt sich:

$$Q_{D_3O^+}/Q_{H_3O^+} = 3{,}535 \cdot e^{2255/T}. \quad (6a)$$

Wegen der bei Vorhandensein von H-Brücken zu erwartenden starken Anharmonizität sind die experimentellen

** Wegen des approximativen Charakters dieser Berechnungen ist eine Berücksichtigung der Abweichungen von der klassischen Rotations-Verteilungsfunktion nicht notwendig.

+ Eine Anwendung der Gleichung von BIGELEISEN[10], in der mit Hilfe der TELLER-REDLICHschen Produktregel die Faktoren mit den Massen- und Trägheitsmomentsverhältnissen durch Frequenzverhältnisse substituiert sind, erscheint hier nicht zweckmäßig, da für H_3O^+ und D_3O^+ die Trägheitsmomente besser bekannt sind als die Frequenzen. Für den Übergangszustand sind weder Frequenzen noch Kraftkonstanten bekannt.

[9] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
[10] J. BIGELEISEN, *Advances Chem. Physics 1* (1958) 18.
[11] M. FALK und P. A. GIGUÈRE, *Canad. J. Chem. 35* (1957) 1195.

$\nu/2$ kleiner als die zugehörigen Nullpunktsterme, so daß Gl. (6a) sicher zu niedrige Werte liefert.

Eine zuverlässigere Funktion erhält man mit Hilfe der experimentell zugänglichen Gleichgewichtskonstante L:

$$[H_3O^+]^2[D_2O]^3 / [D_3O^+]^2[H_2O]^3 = L. \quad (7)$$

$L = 11{,}0$ in Lösung bei 25 °C [12].

Q_{D_2O}/Q_{H_2O} ist aus spektroskopischen Daten für den Gaszustand [13] exakt berechenbar. Korrektur des Wertes bei 25 °C für die flüssige Phase mit Hilfe des Dampfdruckverhältnisses [14] $P_{H_2O}/P_{D_2O} = 1{,}16$ ermöglicht die Berechnung eines für diese Temperatur in Lösung gültigen Wertes für $Q_{D_3O^+}/Q_{H_3O^+}$. Unter der (nicht ganz richtigen) Annahme, daß der prä-exponentielle Faktor 3,535 auch für die Lösung bei allen Temperaturen gilt, ergibt sich:

$$Q_{D_3O^+} / Q_{H_3O^+} = 3{,}535 \cdot e^{2579/T}. \quad (6b)$$

Zur Berechnung von $Q_H^{\neq}/Q_D^{\neq}$ für den Übergangszustand $H_2O \ldots H^+ \ldots S$, der hier als linear betrachtet wird, sind 3 Translationen, 3 Rotationen und 12 innere Freiheitsgrade zu berücksichtigen. (Die 3 n_s — 6 inneren Freiheitsgrade von S sollten sich bei Ersatz von $H_2O \ldots H^+$ durch $D_2O \ldots D^+$ nicht verändern.) Im Allgemeinfall sind die Bewegungen aller Partikeln mehr oder weniger miteinander gekoppelt. Doch da $m_H \ll m_{H_2O} \ll m_S$ (MG von S $\geq$ 100), können die Bewegungen von $H_2O \ldots$, H^+ und S praktisch als unabhängig voneinander betrachtet werden, sofern im Übergangszustand mindestens eine der beiden Bindungen zum H^+ nur noch schwach ist. Dann handelt es sich bei den 12 inneren Freiheitsgraden um: die Bewegung von H^+ auf der Verbindungslinie zwischen H_2O und S (entspricht dem Übergang über den Gipfel des Potentialberges und ist in der Zustandssumme nicht zu berücksichtigen), die beiden Schwingungen von H^+ senkrecht zur Verbindungslinie, Schwingungen von $H_2O \ldots$ (bzw. $H_2O \ldots H^+$) parallel zu den 3 Koordinationsachsen, Rotation von $H_2O \ldots$ um die durch die Verbindungslinie gebildete Achse, die symmetrische und die antisymmetrische OH-Streckschwingung der $H_2O \ldots$-Gruppe sowie die Deformations-, die «Wagging»- und die «Twisting»-Schwingung dieser Gruppe.

Wenn größere Massen bewegt werden und wenn die Kraftkonstanten klein sind, dann sind auch die Frequenzen der Schwingungen klein. In solchen Fällen darf man die klassische Verteilungsfunktion $kT/hc\nu$ anwenden. Die Beiträge der betreffenden Freiheitsgrade zum Isotopeneffekt sind dann gleich den Wurzeln aus den Verhältnissen der bewegten Massen und werden durch die spezielle Natur des Übergangszustandes (in bezug auf Atomabstände und Kraftkonstanten) praktisch nicht beeinflußt. Auf Grund unseres Modells können Unterschiede im Isotopeneffekt von Reaktion zu Reaktion die folgenden Ursachen haben:

a) Die seitliche Bewegung des übergehenden H^+ kann entweder sehr wenig gehemmt sein (Faktor 1/2 für beide Freiheitsgrade zusammen) oder es wirkt im andern Extremfall eine Rückstellkraft mit dem Maximalwert für die C–H-Deformation [15] bzw. für die O–H-Deformation, je nachdem, welche Bindung die weitaus festere ist. Dann resultiert ein Exponentialfaktor $e^{-a/T}$ als Komponente von $Q_H^{\neq}/Q_D^{\neq}$, der durch die Nullpunktsenergie-Differenzen der beiden Schwingungen bestimmt wird. (Sofern sowohl von $H_2O \ldots$ als auch von S nicht vernachlässigbare Rückstellkräfte auf H^+ einwirken, dann ist die Bewegung von H^+ mit derjenigen von $H_2O \ldots$ gekoppelt, und der Beitrag der beiden Freiheitsgrade zum Verhältnis $Q_H^{\neq}/Q_D^{\neq}$ weicht wiederum weniger von 1 ab.)

b) Für die inneren Bewegungen von $H_2O \ldots$ gelten in einem Extremfall die gleichen Kraftkonstanten wie in H_3O^+ und im andern die gleichen Kraftkonstanten und damit die gleichen Nullpunktsenergien wie in H_2O, wobei im letzteren Falle aus den «Wagging»- und «Twisting»-Bewegungen freie Rotationen (oder genauer Präzessionsbewegungen des H_2O-Dipols im Feld der H^+-Ladung) werden, da keine kovalente Bindung zwischen H_2O und H^+ mehr besteht. Die Frequenzen der O–H-Streckschwingungen und damit die Nullpunktsenergie-Differenzen sind für H_2O (D_2O) höher als für H_3O^+ (D_3O^+), so daß bei Ähnlichkeit der $H_2O \ldots$-Gruppe des Übergangszustandes mit H_2O $Q_H^{\neq}/Q_D^{\neq}$ und damit k_H/k_D kleiner wird als im erstgenannten Extremfall.

Bei Annahme der unter a) und b) an zweiter Stelle genannten Extremfälle läßt sich eine untere Grenze für den Isotopeneffekt berechnen. Sie beträgt:

$$k_H / k_D \geq 1{,}73 \text{ bei } 25\,°C \text{ und}$$

$$k_H / k_D \geq 1{,}65 \text{ bei } 50\,°C.$$

Eine obere Grenze für den Isotopeneffekt erhält man unter der Annahme, daß im Übergangszustand die Nullpunktsenergie einer O–H-Valenzschwingung von H_3O^+ weggefallen ist, während nur eine sehr lockere Bindung zwischen $H_2O \ldots H^+$ und S besteht. Zur Berechnung der Nullpunktsenergie-Differenz wird die in festem $H_3O^+ClO_4^-$ beobachtete Raman-Frequenz [16] benutzt. Diese ist für die Anwendung auf Lösungen vermutlich etwas zu hoch. Es resultiert:

$$k_H / k_D \leq 9{,}64 \text{ bei } 25\,°C \text{ und}$$

$$k_H / k_D \leq 8{,}08 \text{ bei } 50\,°C.$$

[12] E. Lee Purlee, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 263. Dort weitere Referenzen.

[13] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, New York 1945, S. 282.

[14] R. L. Combs, J. M. Googin und H. A. Smith, *J. Physic. Chem. 58* (1954) 1000.

[15] W. Brügel, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Darmstadt 1954, S. 213.

[16] R. C. Taylor und G. L. Vidale, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5999.

Solche hohen Werte werden wohl auch deshalb praktisch nie errreicht, weil man vom chemischen Standpunkt aus erwarten darf, daß bei einer Wasserstoffionen-Übertragung auf ein C-Atom im Übergangszustand die Bindung zum H_2O schon weitgehend gelöst und diejenige zum Substrat bereits stark vorgebildet ist.

Die hier angeführten Berechnungen sind nicht anwendbar auf Reaktionen, deren Übergangszustände ganz andere Strukturen besitzen. Es wäre z. B. nicht ausgeschlossen, daß bei der Keton-Bildung aus einem Enolat-Ion oder bei der säurekatalytischen H_2O-Anlagerung an ein Olefin eines der nicht übergehenden H-Atome von H_3O^+ im Übergangszustand noch eine Brückenbindung zu einem anderen Atom des Substrates einginge.

Der oben erwähnte Quotient der Zustandssummen $Q_{D_3O^+} / Q_{H_3O^+}$ läßt sich auch mit Erfolg zur Berechnung von Isotopeneffekten auf Aziditätskonstanten (K_{H_3O}/K_{D_3O}) benutzen. Es ist geplant, alle hier angeschnittenen Probleme später an anderer Stelle ausführlicher und umfassender zu behandeln.

A. V. Willi
Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern

Die Elementarzelle von Kupfer(II)-hydroxid*

Über die Struktur des Kupferhydroxids ist bis heute so gut wie nichts bekannt, da es noch nie in genügend großen, gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden konnte.

Das Pulverdiagramm von $Cu(OH)_2$ wurde von G. Natta[1] untersucht, der feststellte, daß sicher nicht kubische, hexagonale oder tetragonale Symmetrie vorliegt. Die Hydroxide anderer Metalle mit vergleichbaren Ionenradien (Mg, Co, Ni, Fe usw.) kristallisieren im Gegensatz dazu in hexagonalen Schichtengittern vom C6-Typ.

Röntgenographisch wurde ferner festgestellt, daß in den Stadien fortgesetzter Entwässerung von Kupferhydroxid außer $Cu(OH)_2$ und CuO keine weiteren Verbindungen nachweisbar sind[2].

Auf Grund der nadeligen Ausbildung und in Analogie zu den Kupfer(II)-halogeniden schloß W. Feitknecht[3, 4], daß $Cu(OH)_2$ wahrscheinlich eine Ketten- oder Bänderstruktur besitzt.

Das von uns verwendete Kupferhydroxid wurde nach verschiedenen Methoden hergestellt, wobei die erhaltenen Präparate elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht wurden. Folgendes Vorgehen lieferte die bestkristallinen Produkte:

Nach R. Fricke und J. Kubach[5] wurde durch Umsetzung von basischem Kupfersulfat mit NaOH ein feinteiliges, noch etwas fehlgeordnetes $Cu(OH)_2$ hergestellt und sehr gut ausgewaschen. Das Produkt wurde nach einer auch von E. Hayek[6] verwendeten Methode weiterverarbeitet, indem es in konz. NH_3 gelöst wurde. Dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum durch H_2SO_4 1:1 der Ammoniak langsam entzogen. Das $Cu(OH)_2$ schied sich aus in Aggregationen von $1-5\cdot10^{-2}$ mm langen, flachen Nädelchen, die für Einkristallaufnahmen zu klein waren. Die Nädelchen erwiesen sich als doppelbrechend. Die mit einer Guinier-Kamera nach de Wolff (1948) aufgenommenen Röntgenfilme zeigen ein linienreiches Diagramm mit durchwegs sehr scharfen Reflexen, das zur rechnerischen Indizierung nach der Methode von P. M. de Wolff[7] geeignet war.

Die Elementarzelle von $Cu(OH)_2$ ist orthorhombisch mit

$$a = 10{,}59 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$
$$b = 2{,}949 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$c = 5{,}256 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$

(genaue Gitterkonstanten aus Eichaufnahmen mit reinstem KCl und K–Al-Alaun).

Diese Indizierung wurde vollständig bestätigt durch Feinbereichsbeugung an einzelnen flachen Nadeln im Siemens-Elektronenmikroskop. Die *b*-Achse ist Nadelachse; als Folge davon erscheint der Reflex (020) auch bei sehr feinteiligen Präparaten mit verbreiterten Röntgenlinien noch scharf.

Aus den Auslöschungsgesetzmäßigkeiten *(hkl)* nur mit $h+k=2n$; $(00\,l)$ nur mit $l=2n$ folgt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Raumgruppe $D_2^5 - C222_1$.

Da für die Dichte nur ein alter, unzuverlässiger Wert für ein fehlgeordnetes Produkt vorliegt, wurde nach der Verdrängungsmethode mittels Dekalin die Dichte von $Cu(OH)_2$ neu bestimmt zu $D_{exp.} = 3{,}85$, während sich aus der Indizierung von $Cu(OH)_2$ unter der Annahme von vier Formeleinheiten $Cu(OH)_2$ pro Elementarzelle $D_{röntg.}$ zu 3,95 berechnet. Die Übereinstimmung zwischen diesen Werten ist gut, besonders wenn man berücksichtigt, daß das Präparat noch 1 % adsorbiertes Wasser enthielt. Dieser Wassergehalt läßt sich nicht ohne teilweise Zersetzung entfernen.

Die Intensitäten der Reflexe werden gegenwärtig aus Zählrohrgoniometeraufnahmen ermittelt und zur Strukturaufklärung verwendet.

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht möchten wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskriptes unseren besten Dank aussprechen.

* Eingegangen am 2. Dezember 1959.

[1] G. Natta, *Gazz. Chim. Ital. 58* (1928) 344.

[2] Literatur zusammengestellt in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System-Nr. 60: Kupfer, Teil B, Lfg. 1, S. 106 (1958).

[3] W. Feitknecht, K. Maget und H. Tobler, *Chimia 2* (1948) 122.

[4] W. Feitknecht und H. Studer, *Koll.-Z. 115* (1949) 13.

[5] R. Fricke und J. Kubach, *Z. Elektrochem. 53* (1949) 76.

[6] E. Hayek, *Mh. Chem. 67* (1936) 352.

[7] P. M. de Wolff, *Acta Cryst. 10* (1957) 590.

H. R. Oswald und H. Jaggi
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Beitrag zur Bestimmung von Chlordioxyd, Chlor, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim Kesting-Prozeß anfallen*

Das 1802 von R. CHENEVIX zuerst beobachtete Chlordioxyd hat seit 1923 technische Bedeutung erlangt, als E. SCHMIDT zeigte, daß es möglich ist, mit Hilfe von Chlordioxyd Pflanzenfasern von Inkrusten zu befreien, ohne daß dabei das Cellulosemolekül angegriffen wird.

Im Laufe der Jahre hat sich die Chlordioxydbleiche in der Textilindustrie und der Cellulosefabrikation immer mehr eingebürgert. Die Chlordioxydbleiche hat gegenüber der Hypochloritbleiche den Vorteil, daß u. a. bei gleicher Weiße des Zellstoffes die Festigkeit der Fasern erheblich größer ist. Das Chlordioxyd wird in der Cellulosefabrik Attisholz nach dem Verfahren von KESTING hergestellt, dem folgendes Prinzip zugrunde liegt:

1) $2\,NaClO_3 + 4\,HCl \rightarrow 2\,ClO_2 + Cl_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$

Durch die Nebenreaktion:

2) $NaClO_3 + 6\,HCl \rightarrow NaCl + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$

wird die Ausbeute an Chlordioxyd herabgesetzt.

Bei der Trennung der beiden Gase ClO_2 und Cl_2 mit Wasser in einer Trennkolonne entsteht Salzsäure, die mit dem Härtebildner des Wassers Chloride liefert.

Zur Ausbeuteberechnung, zur Ermittlung des Trenneffektes der Kolonne und zur genauen Charakterisierung der Chlordioxydbleichlösung ist es nötig, den Gehalt an ClO_2, Cl_2, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor zu bestimmen.

Die üblichen Verfahren: Bestimmung der Chlorkomponenten nach der Reaktion mit NaOH

3) $2\,ClO_2 + 2\,OH' \rightarrow ClO_2' + ClO_3' + H_2O$

4) $Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow ClO' + Cl' + H_2O$

und anschließende Umsetzung mit Ferrosulfat usw. liefern, als Betriebsmethode eingesetzt, trotz großem Arbeitsaufwand (etwa eine Stunde) ungenaue Resultate.

Die Bestimmung der verschiedenen Chlorkomponenten einer wässerigen ClO_2-Lösung kann rasch und genau durchgeführt werden, wenn nach folgendem Vorschlag gearbeitet wird:

1. Arbeitsgang:

Mit Hilfe von Luft wird in einer Gaswaschflasche mit G_3-Fritte bei Zimmertemperatur aus einer einpipettierten Probe das ClO_2 und Cl_2 ausgetrieben. In der an aktivem Chlor freien Lösung titriert man alkalimetrisch die freie Salzsäure.

Ergebnis 1: HCl.

2. Arbeitsgang:

In der austitrierten Probe bestimmt man mit $AgNO_3$ potentiometrisch das totale Chlorid-Chlor.

Ergebnis 2: $HCl + Cl'$.

3. Arbeitsgang:

Eine zweite Probe lassen wir einer Mischung von NaOH und Wasserstoffperoxyd zufließen. Es entstehen dabei gemäß den Gleichungen

5) $2\,ClO_2 + 2\,OH' + H_2O_2 \rightarrow 2\,ClO_2' + O_2 + 2\,H_2O$

6) $Cl_2 + 2\,OH' + H_2O_2 \rightarrow 2\,Cl' + O_2 + 2\,H_2O$

aus dem Chlordioxyd Chlorit und aus dem Chlor Chlorid. Mit CO_2 neutralisiert man die Probe gegen Phenolphthalein und titriert anschließend mit $AgNO_3$ potentiometrisch das Chlorid-Chlor.

Ergebnis 3: $HCl + Cl' + Cl_2$.

Das Ergebnis 3 minus das Ergebnis 2 ergibt den Cl_2-Gehalt der Lösung.

4. Arbeitsgang:

In einer besonderen Probe bestimmt man den Gehalt an aktivem Chlor durch Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung.

Ergebnis 4: $Cl_2 + ClO_2$.

Subtrahiert man vom Ergebnis 4 den Cl_2-Gehalt, wie er sich aus dem 3. Arbeitsgang ergibt, so erhält man den Gehalt an ClO_2.

Betriebsversuche zeigten, daß bei einem Arbeitsaufwand von etwa 15 Minuten einwandfreie Resultate erhalten werden.

Den Herren dipl. chem. E. GREUTER und Ing. S. WOLF (Metrohm AG, Herisau) danke ich für ihre Beratung in verfahrenstechnischen Fragen.

F. ZURSCHMIEDE
Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG, Attisholz SO

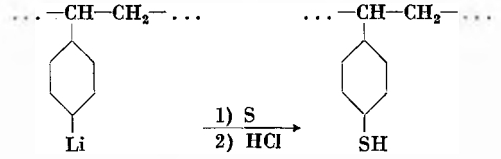
* Eingang: 14. Dezember 1959.

Ein einfacher Weg zur Darstellung von Poly-*p*-mercaptostyrol*

Vernetzte Polymercaptostyrole sind bereits mehrfach aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol durch Nitrieren, Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumxanthogenat durch anschließendes Verseifen mit Alkali hergestellt worden[1,2]. Das unvernetzte Poly-*p*-mercaptostyrol ist dagegen bisher nur auf einem vielstufigen Weg zugänglich[3].

Die Polymeren mit Thiolgruppen sind als Austauscher in hohem Grade selektiv für Quecksilberionen[1]. Außerdem stellen sie gleichzeitig sogenannte Elektronenaustauscher mit niedrigem Redoxnormalpotential dar und sind dementsprechend in reduziertem Zustand starke Reduktionsmittel. Es erschien uns daher angebracht, auf einem einfachen Weg zur Darstellung von unvernetztem Polystyrol mit S–H-Gruppen zu kommen.

Wie GILMAN zeigen konnte[4], läßt sich Phenyllithium in guten Ausbeuten durch Umsetzen mit elementarem Schwefel in Thiophenol überführen. Es war naheliegend, zu prüfen, ob sich das aus Poly-*p*-jodstyrol in quantitativer Reaktion erhältliche Poly-*p*-lithiumstyrol[5] in gleicher Weise in das entsprechende Poly-*p*-mercaptostyrol umsetzen läßt:



In der Tat tritt bei der Zugabe von Schwefel zu Poly-*p*-lithiumstyrol in Benzol eine exotherme Reaktion ein; nach der Hydrolyse durch Eingießen in angesäuertes Methanol und Umfällen (siehe experimentellen Teil) erhält man ein Polymeres mit einem Schwefelgehalt von 17,0% (berechnet für C_8H_8S 23,5%); der Umsatz beträgt also etwa 72 Gew.% oder 67 Mol-%, wobei ein maximaler Umsatz von 93 Mol-% zu erwarten war, da das Ausgangspolystyrol ein Copolymeres aus Styrol mit 93 Mol-% *p*-Jodstyrol war.

Zum Strukturbeweis wurde das UR-Spektrum des Polymeren mit dem von *p*-Isopropylthiophenol verglichen (Abb. 1). Die beiden Spektren entsprechen sich hinsichtlich der Lage der charakteristischen Banden völlig. Insbesondere findet sich die – im allgemeinen wenig intensive – Bande bei 3,9 μ, die eindeutig der SH-Absorption zuzuordnen ist. Die Banden bei 5,3 und 5,6 μ gehören zu den CH-Valenzschwingungen der 1,4-Disubstitution des Benzolkerns. Die Absorptionen bei 8,8 und 9,5 μ treten nur im *p*-Isopropylthiophenol auf und stammen wohl von geringen Verunreinigungen durch SO_2- bzw. S=O-Gruppen aus der Darstellung über das Sulfochlorid, da sie sowohl im Polymeren wie in sehr reinem Thiophenol fehlen.

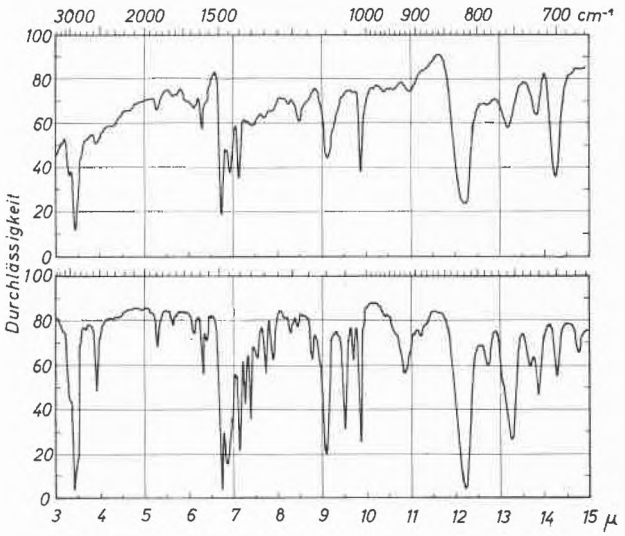


Abb. 1. UR-Spektren von a) Poly-*p*-mercaptostyrol in Kaliumbromid (4 mg in 300 mg KBr); b) *p*-Isopropylthiophenol in Substanz (Schichtdicke 0,025 mm)

Das Polymere ist in gleichen Teilen 2-*n* Natronlauge und Methanol oder auch in 2-*n* Natronlauge allein löslich; beim Ansäuern der Lösung fällt es gelartig aus, ebenso beim Versetzen der Lösung mit fester Kohlensäure, wobei sich der *p*H von 10 auf 7,8 bis 8 verschiebt. Bei Zusatz von mehr 2-*n* Natronlauge geht der Niederschlag wieder in Lösung. Auch das von OVERBERGER[3] beschriebene Poly-*p*-mercaptostyrol ist bei *p*H-Werten unter 10 nicht löslich.

Mit Oxydationsmitteln, wie Jodlösung oder Wasserstoffperoxyd, tritt ebenso wie bei längerem Einleiten von Luft in die Lösung Ausflockung ein, wobei das Polymere unter Ausbildung von Disulfidbrücken vernetzt:

$$2\ R{-}SH + J_2 \rightarrow R{-}S{-}S{-}R + 2\ HJ$$

Das so vernetzte Polymere ist unlöslich, kann aber nach dem Isolieren beim Erwärmen mit 2-*n* Natronlauge unter Zusatz von einem Tropfen Thioglykolsäure wieder in Lösung gebracht werden. Ebenso wird das polymere Thiol nach einiger Zeit beim Liegen an der Luft unlöslich. Es läßt sich dann aber in gleicher Weise wieder in Lösung bringen.

Um die Quecksilberbindungsfähigkeit des Polymeren zu prüfen, gaben wir eine frisch bereitete Lösung des Polymeren in 2-*n* Natronlauge zu einer überschüssigen salpetersauren Quecksilbernitratlösung, wobei das Polymere sofort als Quecksilbersalz ausfiel. Durch Bestim-

* 3. Mitteilung der Reihe «Über Umsetzungen an Poly-*p*-lithiumstyrol». 2. Mitteilung: D. BRAUN, *Makromol. Chem. 33* (1959) 181. – Eingegangen am 27. November 1959.

[1] W. J. BURKLE (E. I. Du Pont de Nemours), U.S. Pat. 2418497 (1947).

[2] H. P. GREGOR, D. DOLAR und G. K. HOESCHELE, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3675.

[3] C. G. OVERBERGER und A. LEBOVITS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3675, *78* (1956) 4792.

[4] H. GILMAN und L. FULLHART, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 1480.

[5] D. BRAUN, *Makromol. Chem. 30* (1959) 85.

mung des Quecksilbers in der Lösung nach Abfiltrieren und gründlichem Auswaschen des Niederschlages ergab sich, daß 100 mg des Polymeren 99 mg Quecksilber binden können. Dies entspricht recht genau der zu erwartenden Menge. Wenn man annimmt, daß 72 Gew.% des Polymeren als Thiol vorliegen, würden sich an 100 mg davon 106 mg Quecksilber binden lassen.

G. MANECKE[6] konnte kürzlich zeigen, daß es mit einem Redoxharz (Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharz) bei dessen Anwendung in der Chinonform möglich ist, Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung zu Azobenzol zu dehydrieren. Auch das mit Jodlösung oxydierte Polymercaptostyrol ist als Disulfid unter reinem Stickstoff in der Lage, diese Reaktion zu bewirken. Allerdings ist der Verlauf bei den von uns gewählten Bedingungen langsamer als in dem von MANECKE[6] angegebenen Beispiel. Den Anfangsverlauf der Reaktion zeigt Abb. 2. Blindversuche ohne zugesetztes Polymeres ergaben, daß in den angewandten Reaktionszeiten unter Stickstoff keine merkliche Oxydation des Hydrazobenzols eintritt.

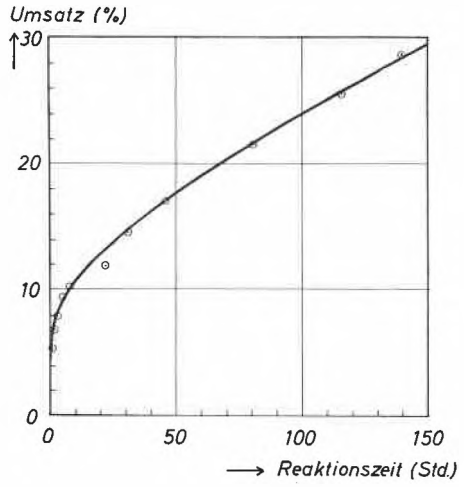


Abb. 2. Anfangsverlauf der Oxydation von Hydrazobenzol (0,3816 g/l) in Alkohol bei 20 °C mit 115 mg des oxydierten Polymeren

[6] G. MANECKE, CH. BAHR und CH. REICH, *Angew. Chem. 71* (1959) 646.

Experimentelles

1. Poly-*p*-lithiumstyrol wurde aus jodiertem Polystyrol wie beschrieben[5] dargestellt.
2. Poly-*p*-mercaptostyrol: Die Suspension von Poly-*p*-lithiumstyrol aus 250 mg Polyjodstyrol in 40 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff und kräftigem Rühren mit 340 mg fein gepulvertem Schwefel so langsam versetzt, daß sich die Flüssigkeit nur schwach erwärmte. Nach beendeter Zugabe wurde noch etwa eine Stunde gerührt, anschließend in 300 ml Methanol mit 20 ml 2-*n* Salzsäure gegeben, wobei eine weiße Fällung entstand, die sich gut absetzte. Nach dem Abfiltrieren wurde in 2-*n* Natronlauge rasch gelöst und zentrifugiert, um von etwa nicht verbrauchtem Schwefel zu trennen. Aus der Lösung wurde das Polymere durch Ansäuern mit 2-*n* Salzsäure wieder ausgefällt. Bei längerem Trocknen an der Luft wird das Produkt gelblich hornartig und ist dann nicht mehr löslich. Es kann aber beim Erwärmen mit 2-*n* Natronlauge unter Zusatz von einem Tropfen Thioglykolsäure wieder in Lösung gebracht werden.
3. Die Quecksilberbestimmung erfolgte in salpetersaurer Lösung durch Titration mit *n*/10 Ammoniumrhodanidlösung in Gegenwart von Eisen-III-ammonalaun[7].
4. Oxydation von Hydrazobenzol: Eine Lösung von 38,16 mg Hydrazobenzol in 100 ml sauerstofffreiem Äthanol wurde mit 115 mg des oxydierten und getrockneten Harzes unter Stickstoff gerührt. Die Bestimmung des gebildeten Azobenzols erfolgte photometrisch bei 436 mμ in einem Eppendorf-Photometer mittels Eichkurve.

Herrn Prof. Dr. W. KERN danke ich verbindlichst für seine Unterstützung.

[7] E. RUPP und L. KRAUS, *Chem. Ber. 35* (1902) 2015.

D. BRAUN
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Chronique Chronik Cronaca

Paul Urech 60 jährig

Dr. PAUL URECH feiert am 15. Februar 1960 seinen 60. Geburtstag. Nach Absolvierung der Chemieschule des Technikums Winterthur immatrikulierte er sich 1921 an der Universität Freiburg im Üchtland. Von 1924 bis 1926 amtete er als Unterrichtsassistent bei Professor BISTRZYCKI, wo er 1926 mit der Dissertation *Studien in der Reihe des 9-Phenyl-Anthracens* promovierte.

Am 15. Februar 1926 trat Dr. URECH als Chemiker in die Dienste der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft ein. Er begann seine Tätigkeit in deren Versuchsabteilung in Neuhausen am Rheinfall. Bald wurde ihm die Leitung des damaligen Betriebslaboratoriums übertragen, das er im Laufe der Jahre zum Zentrallaboratorium des AIAG-Konzerns ausbaute. 1942 erfolgte seine Ernennung zum Chefchemiker der Gesellschaft.

Dr. URECH befaßte sich hauptsächlich mit dem Studium und der Entwicklung moderner analytischer Methoden auf dem Gebiet der Metallurgie des Aluminiums. Davon zeugen seine 28 Publikationen in in- und ausländischen Zeitschriften. In seiner Eigenschaft als Chefchemiker war er bei der Normung von Analysenmethoden auf internationaler und nationaler Ebene maßgeblich beteiligt.

Marcel-Benoist-Preis 1958. Der Marcel-Benoist-Preis für 1958 wurde an Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich, verliehen für seine theoretisch und praktisch so wichtigen neuen Erkenntnisse auf dem Gebiete der stabilen Isotope, die für alle Gebiete der Forschung große Bedeutung haben.

Enrico-Fermi-Preis. Wie die amerikanische Atomenergiekommission bekanntgab, wurde Dr. GLEEN T. SEABORG, der Entdecker des Plutoniums, mit dem Enrico-Fermi-Preis für 1959 ausgezeichnet. Der Preis beträgt 50 000 Dollar.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. sc. techn. EDGAR HEILBRONNER, zurzeit Privatdozent, zum außerordentlichen Professor für spezielle organische Chemie an der ETH gewählt.

Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum. Der Bundesrat hat die Herren Dr. sc. nat. WILLI HEMMELER und Dr. phil. WALTER TSCHUDI zu Sektionschefs I beim Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum gewählt.

Universität Basel. Die Physikalische Anstalt der Universität Basel hat einen kleinen 100-Watt-Reaktor in Betrieb genommen. Er dient in erster Linie dem Unterricht. Mit dem Reaktor verbunden sind zwei Laboratorien, in denen praktische Übungen auf diesem Gebiete möglich sind.

Universität Bern. Der Stiftungsrat zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern hielt unter dem Vorsitz von Dr. G. WANDER die traditionelle Jahresschlußsitzung ab. Dem Jahresbericht des Präsidenten ist zu entnehmen, daß im Berichtsjahr dreizehn Gesuchen von verschiedenen Fakultäten entsprochen werden konnte. Um den ständig steigenden Bedürfnissen der Universität besser gerecht werden zu können, führte die Stiftung in diesem Jahr eine große Sammelaktion bei öffentlichen Korporationen und vor allem bei Industrie und Handel durch. Das Ergebnis dieser Sammlung beläuft sich auf beinahe eine halbe Million Franken.

Université Genf. Die aus Anlaß der 400-Jahr-Feier der Universität Genf eröffnete Sammlung brachte bis jetzt den Betrag von 3351000 Franken ein. 2244000 Franken wurden zugunsten der «Cité universitaire» gesammelt. Die Schenkungen für die Universitätsstiftung für Unterricht und Forschung ergaben 922000 Franken. Schließlich wurde der Universität ein Betrag von 185000 Franken ohne besondere Zweckbestimmung zur Verfügung gestellt.

Technikum Winterthur. Im Sommersemester 1959 wurde am Technikum Winterthur zum erstenmal ein Kurs über Reaktortechnik durchgeführt. Während neunzehn Wochen wurden die wichtigsten Grundkenntnisse an eine beschränkte Zahl von Teilnehmern vermittelt. Diese hatten sich als diplomierte Absolventen eines Technikums mit Grundkenntnissen der englischen Sprache auszuweisen. Sie absolvierten die Schlußprüfungen mit Erfolg und erhielten außer einem dreisprachigen Attest auch ein Abschlußzeugnis mit Angaben über den Studienerfolg in neun Fächern.

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie organisierte am Physikalischen Institut der ETH einen dreitägigen Fortbildungskurs über Kernphysik und Kernenergie für Physiklehrer schweizerischer Mittelschulen.

CERN. Das Protonen-Synchotron, das sich in den Laboratorien der Europäischen Kernforschungsorganisation (CERN) befindet, hat die Höchstenergie von 24 Milliarden Elektronenvolt erreicht. Es verfügt über einen Beschleunigungskanal mit einem Durchmesser von 200 Metern und ist zurzeit die größte Anlage zur Zertrümmerung von Atomkernen.

† *Charles Thomson Rees Wilson.* Professor C. T. R. WILSON, der 1927 den Nobelpreis für Physik erhielt, ist im Alter von 90 Jahren in Carlops (Schottland) gestorben.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Januar: Prof. Dr. V. BOEKKELHEIDE (University of Rochester N.Y.), Aromaticity in Polycyclic Molecules. – 4. Februar: Prof. Dr. E. LEDERER (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris), Bakterielle Glykolipide und Peptidolipide.

Berner Chemische Gesellschaft. 28. Januar: Prof. Dr. V. BOEKKELHEIDE (University of Rochester N.Y.), The Aromaticity of Polycyclic Compounds.

Berner Biochemische Vereinigung. 15. Januar: Prof. Dr. H. HOLZER (Physiologisch-Chemisches Institut, Universität Freiburg im Breisgau), Einige Probleme der enzymatischen Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels. – 29. Januar: Prof. Dr. K. LANG (Physiologisch-Chemisches Institut, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz), Biologische Wirkungen oxydierter und polymerisierter Fettsäuren.

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Januar: Prof. Dr. V. BOEKKELHEIDE (University of Rochester N.Y.), Aromaticity in Polycyclic Molecules. – 3. Februar: Prof. Dr. H. AEBI (Medizinisch-Chemisches Institut, Universität Bern): Die biologische Bedeutung der Hydroperoxydasen.

Photographisches Kolloquium. 21. Januar: Prof. Dr. H. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Marburg), Neuere Untersuchungen an photographischen Farbstoffen auf Grund des Elektronengasmodelles. – 4. Februar: Prof. Dr. G. SCHEIBE (Physikalisch-Chemisches Institut, TH München), Die energetische Lage angeregter Zustände von Farbstoffen und ihre Beziehungen zu den Sensibilisierungseigenschaften dieser Farbstoffe im photographischen Prozeß.

Comité internationale de la Détergence (C.I.D.). Das Comité internationale de la Détergence, das 1958 in Paris, wo sich heute das Generalsekretariat befindet, gegründet wurde, befaßt sich mit den Problemen der oberflächenaktiven Substanzen. Es ist in drei Arbeitsgruppen unterteilt, nämlich in eine Gruppe für analytische Fragen (C.I.A.), eine für Nomenklatur (C.I.T.) und eine für Anwendungstechnik (C.I.E.). Im vergangenen Frühling hat sich auch in der Schweiz ein nationales Komitee dieser Organisation gebildet, das unter der Leitung von Herrn Dr. STURM, Seifenfabrik Steinfels, steht. Damit sind bisher elf Länder dem C.I.D. angeschlossen, und weitere Beitritte sind in Vorbereitung. – Die Fachkommission für Analysenfragen hat in den letzten zwei Jahren bereits wertvolle Arbeit geleistet und traf am 28. September zu einer neuen Sitzung in Mailand zusammen. Die Kommission für Terminologie arbeitet zurzeit an einer Zusammenstellung von Definitionen der wichtigsten Fachausdrücke und einem Schema für die Klassifizierung oberflächenaktiver Substanzen. Die Fachkommission für Anwendungstechnik hat sich vorerst die Ausarbeitung von normierbaren Prüfmethoden zum Ziel gesetzt. Aus einer ersten Reihe von Arbeiten, die in verschiedenen Ländern durchgeführt wurden, haben einige bereits einen Stand erreicht, der geeignet erscheint, sie für eine internationale Standardisierung vorzuschlagen. Sie wurden deshalb dem technischen Komitee 91 «Agents de surface» der ISO zur Prüfung überwiesen. – Probleme aller drei Gruppen werden am 12./17. September 1960 am dritten Internationalen Kongreß für oberflächenaktive Stoffe in Köln behandelt werden. *Gd.*

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet Samstag, den 27. Februar 1960, in Genf statt.

Leipziger Frühjahrsmesse 1960. Die Leipziger Frühjahrsmesse 1960 findet in der Zeit vom 28. Februar bis 8. März als Technische Messe und Mustermesse für Konsumgüter auf einer Ausstellungsfläche von 290000 m² statt.

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

Wintertagung 1960

Anläßlich unserer diesjährigen ordentlichen Generalversammlung findet *Samstag, den 30. Januar 1960*, im Hörsaal des Chemiegebäudes der ETH, Universitätsstraße 6, Zürich 6, unsere Wintertagung statt, mit dem Thema

Petrochemie

Programm:

14.00 Uhr: H. Ruf, Eidgenössische Technische Hochschule, EMPA, Zürich: *Über die Entwicklung und die Grundstoffe der Petrochemie*
14.45 Uhr: J. C. Welbergen, Deutsche Shell Chemie GmbH, Frankfurt: *Industriechemikalien*
15.35 Uhr: H. Weghofer, Shell International Chemical Comp. Ltd.: *Kunststoffe*
16.15 Uhr: E. B. Evans und R. L. Zapp, Esso Research Ltd. England: *Kautschuk aus Erdöl*
17.00 Uhr: Diskussion

Anschließend findet die ordentliche Generalversammlung 1960 und am Abend das Jahresessen im Hotel Elite-Carlton statt. Wir wären dankbar, wenn unsere Mitglieder ihr Interesse an unserem Verbande durch die Teilnahme an der ganzen Veranstaltung bekunden würden. Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte; weitere Interessenten wollen sich bei der Geschäftsstelle, Seefeldstraße 8, Zürich 8, melden.

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1959

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat sich im Jahre 1959 in gefreuter Weise weiterentwickelt. Es darf festgestellt werden, daß er die unternommenen Aufgaben, die dieses Jahr ein bedeutendes Maß annahmen, in guter Form gelöst hat. Er führte, wie in den vergangenen Jahren, drei Arbeitstagungen durch und war der Veranstalter einer erstmaligen Fachausstellung in der Schweiz, der Internationalen Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, ILMAC, die vom 10. bis 15. November 1959 in Basel durchgeführt wurde. Die Veranstaltung konnte jedoch nur unter der tatkräftigen Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik und dank den vorzüglichen organisatorischen Leistungen der Direktion der Schweizer Mustermesse und ihres Mitarbeiterstabes zu einem erfreulichen Erfolg gebracht werden (siehe *Chimia 13* [1959] 346, 414). Diesen beiden Institutionen spreche ich den verbindlichsten Dank aus.

Der Vorstand erledigte in zwei Sitzungen die laufenden Geschäfte. Daneben waren einzelne Vorstandsmitglieder mit größeren und kleineren Arbeiten betraut, nicht zuletzt für die Vorbereitungen und die Durchführung der ILMAC.

Arbeitstagungen

Anläßlich der Generalversammlung vom 31. Januar 1959 in Freiburg wurde das Thema «Stand und Tendenzen der Mikroanalyse» von sieben Referenten behandelt. Der wissenschaftliche Teil kam in Zusammenarbeit mit der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker zustande (Programm siehe *Chimia 12* [1958] 364). Die Sommertagung führte uns nach St. Gallen in die Abteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt. Es sprachen sechs Referenten zum Thema «Aktuelle Prüfprobleme der EMPA-C» (Programm siehe *Chimia 13* [1959] 170). Am Nachmittag wurden die Laboratorien der EMPA besichtigt. Der wissenschaftliche Mitarbeiterstab demonstrierte Prüfmethoden und Prüfmaschinen. Die Herbsttagung war verbunden mit der ILMAC und brachte unter den Titeln: Elektrische Methoden, Optische Methoden, Trennverfahren, Isotopenmethoden aus dem großen Gebiete der Laboratoriums- und Meßtechnik dreizehn Vorträge mit Referenten aus fünf Ländern (Programm siehe *Chimia 13* [1959] 347). Sehr beachtlich war auch die nachfolgende Tagung über Automatik der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik.

Mitgliederbewegungen

Mitgliederbestand am 1. Januar 1959		1074
Eintritte	53	
Austritte	31	
Gestorben	6	
Gestrichen	6	43
Zuwachs		10
Mitgliederbestand am 1. Januar 1960		1084

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

Dr. Gustav Grisard, Basel
Dr. W. Girtanner, Schwerzenbach ZH
Dr. H. Hirschmann, Zollikon ZH
Dr. A. Ebert, Basel
Dr. Ch. Tschappat, Lausanne
Prof. Dr. W. Buser, Bern

Ganz besonders schmerzlich trifft uns der Verlust von Herrn Prof. Dr. Wilhelm Buser, der als Redaktor der *Chimia* und Vorsitzender der Redaktionskommission und der wissenschaftlichen Kommission Hervorragendes geleistet hat. Wir behalten ihn in dankbarster Erinnerung. Die *Chimia* wird in einer nächsten Nummer einen Nachruf und einen ausführlichen Hinweis auf die wissenschaftlichen Leistungen des Verstorbenen veröffentlichen.

Gesellschaftliches

Der Vorstand unseres Verbandes versuchte auch dieses Jahr, den gesellschaftlichen Kontakt unter den Mitgliedern zu fördern. Am Tage der Sommertagung in St. Gallen fand ein gediegener Anlaß mit Damen im dortigen Schützengarten statt,

und am anderen Tag kreuzte eine frohe Gesellschaft auf dem Bodensee. Die Zahl der Teilnehmer an diesen gesellschaftlichen Veranstaltungen war recht bescheiden, dennoch herrschte eitel Begeisterung über das gute Gelingen. Diese Sparte unserer Tätigkeit muß sich wohl noch etwas einleben. Anläßlich der ILMAC fand ein Bankett mit Damen im kleinen Festsaal der Muba statt.

Beziehungen zu andern Organisationen

Mit einer größeren Zahl in- und ausländischer Organisationen pflegen wir nach wie vor einen Austausch unserer Vortragsprogramme. Anläßlich der «Conférence des Arts Chimiques» in Paris im Juni 1959 tagten die wissenschaftlichen Räte der Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion. Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen hatte die ILMAC-Tagungen als 22. Veranstaltung der Föderation erklärt. Die Direktionskomitees beider Föderationen tagten während der Dauer der ILMAC im Hotel «Drei Könige» in Basel. Ihre Mitglieder und die Präsidenten der schweizerischen Mitgliedvereine beider Föderationen wurde von der ILMAC am 13. November 1959 im Grillroom der Muba-Restaurants zu einem Nachtessen eingeladen.

•

Allen Mitgliedern unseres Verbandes danke ich für ihre Verbundenheit mit unseren Zielen, ganz besonders danken darf ich aber denjenigen Mitgliedern, die in gewissenhafter Arbeit in den verschiedenen Chargen zum guten Gelingen unserer Verbandstätigkeit im Jahre 1959 beigetragen haben. *Lüthi*

Bericht über die *Chimia* im Jahre 1959

Der Jahrgang 1959 weist mit 420 Seiten gegenüber 374 im Vorjahr eine beträchtliche Umfangerweiterung auf. Entsprechend ist auch die Zahl der Originalarbeiten von 54 im Vorjahr auf 76 angestiegen. Fast zwei Drittel davon sind «Kurze Mitteilungen», was das starke Interesse der Autoren an dieser im Herbst 1956 eingeführten Rubrik zur raschen Veröffentlichung vorläufiger, experimenteller Ergebnisse zeigt. Aber auch die Zahl der Übersichtsarbeiten ist von 21 (1958) auf 29 (1959) angestiegen. Rege war dies Jahr die Beteiligung ausländischer Autoren. Der Eingang von größeren, zur Publikation geeigneten Manuskripten war zeitweise so groß, daß die Autoren längere Wartefristen in Kauf nehmen mußten. Diesem Umstand war es jedoch zu verdanken, daß bei der plötzlichen Erkrankung und nach dem Hinschied des Redaktors, Professor W. Buser, die *Chimia* während mehrerer Monate vom Mitarbeiterstab weitergeführt werden konnte. Am 14. November trat die Redaktionskommission in Basel zusammen, um über die Nachfolge von Herrn Professor Buser zu beraten. Sie stimmte einem Vorschlag der Verbandsleitung, zur Entlastung des Redaktors ein Redaktionssekretariat zu schaffen, zu. Die Bestimmung des neuen Redaktors wird anfangs 1960 erfolgen.

Die Ausgestaltung der *Chimia* durch den Verlag H. R. Sauerländer & Co. erfolgte in gewohnt sorgfältiger und vorbildlicher Weise. Herrn Heinz Sauerländer und seinen Mitarbeitern sei dafür bestens gedankt. Herr A. Steinmann hat wiederum das Jahresregister angefertigt und als Neuerung im Sachverzeichnis die Firmen, aus deren Kreis die veröffentlichten Arbeiten stammen, aufgeführt.

Wiederum sind dem Zeitschriftenfonds der *Chimia* bedeutende Zuwendungen von Gönnerfirmen zugeflossen, denen sich die Firma Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, neu angeschlossen hat. Eine weitere Firma (J. R. Geigy AG) hat ihre Spende verdoppelt. Die Einnahmen aus dem Inseratengeschäft ergaben dank dem Einsatz der Firma Mosse AG ebenfalls ein erfreuliches Resultat.

Das Redaktionssekretariat möchte allen Beteiligten für ihre Mitarbeit und Unterstützung den besten Dank aussprechen.

Therese Buser

Die Schweizerische Chemiker-Kammer

Die der Schweizerischen Chemiker-Kammer zugewiesenen Aufgaben erheischten keine intensive Tätigkeit dieser Institution. Die Kammer besammelte sich am 14. November 1959, anläßlich der ILMAC, in Basel, um das Berufsbild *Der Hochschul-Chemiker*, das von den Vorstandsmitgliedern Drs. Rey und Ziegler ausgearbeitet worden ist, durchzuberaten. Mit geringfügigen Änderungen fand es die Zustimmung der Kammer. Im Januar 1960 wird der Vorstand des Verbandes endgültig dazu Stellung nehmen, und spätestens im Frühjahr wird das Heft, das sich vornehmlich an den Gymnasiasten wendet, zur Verfügung stehen. In der gleichen Plenarsitzung der Kammer wurde von den Arbeiten der FICCIA (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie) Kenntnis genommen. *L.*

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1959

Stellenvermittlung

Bei der Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS), welche seit bald drei Jahren auch die Stellenvermittlung für den SChV betreut, waren im Berichtsjahre 32 stellenlose Chemiker eingeschrieben. Im wöchentlich erscheinenden Stellenbulletin der STS gelangten in der Zeit von Mitte Dezember 1958 bis Mitte Dezember 1959 in 40 Publikationen insgesamt 19 offene Stellen für Chemiker zur Ausschreibung, von denen 2 vermittelt werden konnten. Wiederum hat die *Chemische Rundschau* die Stellenausschreibungen der STS durch regelmäßige Veröffentlichung in ihrem Textteil in verdankenswerter Weise unterstützt.

In der Aufsichtskommission der STS war der SChV wie bisher durch seinen Präsidenten und den Leiter der Geschäftsstelle vertreten; sie hielt am 23. Juni 1959 ihre jährliche Sitzung ab.

Arbeitsmarktlage

Diese war für die stellensuchenden Chemiker wie bisher im allgemeinen günstig. Von der STS wurde dazu festgestellt, daß bei der derzeitigen Beschäftigungslage bei allen von ihr betreuten technischen Berufen, ausgenommen bei den Chemikern, keine Schwierigkeiten bestanden haben, auch ältere Stellensuchende zu placieren. Dagegen sei es außerordentlich schwierig, wenn nicht gerade unmöglich, Chemiker im Alter von über vierzig Jahren, die aus irgendeinem Grunde der schweizerischen chemischen Industrie eine Zeitlang ferngestanden haben, wiederum bei derselben in Stellung zu bringen. Die Bemühungen der STS um solche schwierigen Fälle wurden, soweit es sich um Mitglieder des SChV handelte, auch im Berichtsjahr durch die Geschäftsstelle SChV unterstützt. Die Begutachtung der uns von den kantonalen Arbeitsämtern zur Vernehmlassung zugestellten Gesuche um Zulassung ausländischer Chemiker hielt sich im bisherigen Rahmen; die betreffenden Fälle gaben zu keinen Einsprachen gegen befristete Arbeitsbewilligungen Anlaß, hingegen mußten die angebotenen Saläre in 2 Fällen als unterdurchschnittlich zu niedrig beanstandet werden.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Am Aufgabenkreis der Geschäftsstelle hat sich im Berichtsjahr nichts Wesentliches verändert; die Arbeit war wie immer sehr mannigfaltig und der Postverkehr, welcher 1282 ausgehende Sendungen zählte, rege.

Verschiedene Mitglieder unterstützten die Geschäftsstelle wiederum in verdankenswerter Weise bei der Werbung neuer Mitglieder. Aus dem Kreise der Aussteller an der ILMAC konnten 11 neue Firmenmitglieder gewonnen werden.

Wie immer wurde der Beratungsdienst der Geschäftsstelle von einer ganzen Anzahl Mitglieder in Anspruch genommen. Auch aus der näheren und weiteren Umwelt sind immer wieder Anfragen zu erledigen, welche irgendwie mit der Tätigkeit des SChV zusammenhängen. *E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt*

Neue Mitglieder

Blatter Max, Ozonanlagen, Klybeckstraße 53, Basel
Contraves AG, Schaffhauserstraße 580, Zürich 11/52
Gunzenhauser J. und R. AG, Sissach
Iseli Henry C., Apparate, Oberengstringen ZH
Leutwyler Fritz Dr. sc. nat., Gryphenhübeliweg 26, Bern
Meili Fritz, Maschinenfabrik, Grubenstraße 35, Zürich 3/45
Mikrowa, Fein- und Schnellwagen AG, Walzenhausen
Mobil Aarau AG, Hallwylstraße 11, Aarau
Orth Hans Dr., Ing., Tiefengrabenstraße 1, Binningen
Schleicher & Schuell AG, Feldmeilen
Schmid Willy, Glastechnische Werkstätte, Rixheimerstraße 3, Basel
Semadeni A. & Co., Pavillonweg 11, Bern
Thuillard Pierre, dipl. Chem., 38, Sainte-Hélène, Neuchâtel
Thürkauf Max Dr., Palmenstraße 6, Basel
Wirth W., Apparate für die chemische Industrie, Hardstraße 94, Basel 20

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 Biochemie
Société Suisse de Biochimie

3. Tagung, Samstag, den 21. November 1959, im Kollegiengebäude der Universität Basel (gemeinsam mit dem Schweizerischen Verein für Physiologie, Physiologische Chemie und Pharmakologie)

Hauptvortrag

Prof. Dr. Werner Kuhn, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel: *Prinzip der Erzeugung mechanischer Energie durch makromolekulare Systeme.*

Einzelvorträge

F. Portwich und H. Aebi (Bern): *Zur Umsatzbegrenzung peroxydatischer Reaktionen in verschiedenen Geweben.*

J. Frei, C. Borel, G. Horvath, B. Cullity et A. Vannotti (Lausanne): *Etude de processus enzymatiques leucocytaires chez la femme enceinte.*

M. Staehelin (Basel): *5-Fluoruracil und Ribonucleinsäuresynthese*

5-Fluoruracil hemmt das Wachstum des Tabakmosaikvirus. In der Nucleinsäure des in Gegenwart von 5-Fluoruracil gezüchteten Virus sind 30 bis 50 % des Uracils durch Fluoruracil ersetzt. Die Wachstumshemmung kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden: a) eine allgemeine unspezifische Hemmung der Ribonucleinsäuresynthese; b) eine verlängerte Latenzzeit in der Infektivität des fluoruracil-haltigen Virus, welche die Ausbreitung der Infektion verzögert. *Autoreferat*

R. Kluthe, R. Bütler und H. Isliker (Bern): *Reindarstellung und Charakterisierung von Serum-Haptoglobinen.*

H. Isliker (Bern): *Die Bedeutung der Sulfhydrylgruppen bei der Komplementfixierung.*

A. Gilgen, M. Bettex-Galland und F. Leuthardt (Zürich): *Untersuchungen über den Einbau von ^{14}COOH-Biotin in Extrakte aus Hühnerleber.*

M. Moghissi et P. Favarger (Genève): *L'absorption intestinale et la dégradation du cholestérol-4-^{14}C en présence de diverses graisses*

La raison de l'action hypocholestérolémiante de l'acide linoléique est recherchée en administrant à des rats du cholestérol-4-^{14}C en même temps que de la tripalmitine, de la trioléine ou de la trilinoléine. La présence de cette troisième graisse dans le régime augmente significativement l'absorption du cholestérol ($P < 0{,}001$ ou $P < 0{,}05$ selon les conditions expérimentales). Si les rats ont leur organisme enrichi en cholestérol-4-^{14}C par un régime préalable, l'excrétion des acides biliaires radioactifs est significativement plus forte lorsque les rats reçoivent de la trilinoléine plutôt que de la tripalmitine ($P < 0{,}001$). En contre-partie, une proportion plus forte du cholestérol radioactif reste dans la carcasse ($P < 0{,}001$). La trioléine exerce une action analogue, mais moins significative aussi bien sur l'absorption que sur la dégradation. Ces résultats sont présentées de façon plus détaillée dans *Medicina experimentalis I* (1959) fasc. 3. *Autoréféré*

H. Beer und K. Bernhard (Basel): *Einfluß zirkumskripter UV-Bestrahlung auf den Linolsäuregehalt der Lipide aus Leber, Haut und subkutanem Fettgewebe*

Ratten, welche mit einem normalen Futter Sonnenblumenöl erhielten, wurden zirkumskript einer UV-Bestrahlung ausgesetzt. Auf dem Höhepunkt der Entzündung war der Linolsäuregehalt der Lipide aus den bestrahlten Hautbezirken signifikant niedriger als in den Lipiden der unbestrahlten Haut oder des Subkutanfettes. Nach völligem Abklingen der UV-Dermatitis sind aber hinsichtlich des Linolsäuregehaltes keine Unterschiede zwischen bestrahlter oder unbestrahlter Haut nachweisbar, im Gegensatz zu unseren früheren Befunden an röntgenbestrahlten Tieren. *Autoreferat*

U. Gloor und O. Wiss (Basel): *Stoffwechselwirkungen von Vitamin A*

Wir konnten vor einiger Zeit feststellen, daß Mevalonsäure nicht nur, wie bekannt, am Aufbau des Squalens und Cholesterins beteiligt ist, sondern auch in das Ubichinonmolekül eingebaut wird. Füttert man markierte Mevalonsäure an eine Reihe von Ratten mit zunehmendem Vitamin-A-Mangel, so zeigt sich, daß prozentual mehr und mehr Radioaktivität auf der Stufe des Squalens nachweisbar ist und weniger Cholesterin entsteht. Zum Aufbau des Ubichinons wird ebenfalls eine steigende Menge Mevalonsäure verwendet, die aber nach etwa vierzehn Tagen einen Plateauwert erreicht. Einmalige Gabe von Vitamin A und nachherige Verabreichung von Mevalonsäure stellen wieder die ähnlichen Verhältnisse her, wie sie vor dem Vitaminmangel bestanden hatten. Das entstandene Cholesterin und Ubichinon wurden charakterisiert, wobei es bei letzterem gelang, nachzuweisen, daß die Lebern von Vitamin-A-Mangelratten Ubichinon (45) und Ubichinon (50) im Verhältnis von etwa 9:1 enthält (vgl. auch U. Gloor und O. Wiss, *Biochem. Biophysic. Res. Commun. I* [1959] 182). *Autoreferat*

A. Winterstein und B. Hegedüs (Basel): *Zum Nachweis biologisch aktiver Aldehyde* (als vorläufige Mitteilung veröffentlicht auf S. 18).

G. Brubacher, U. Gloor und O. Wiss (Basel): *Zum Stoffwechsel von β-Apo-8'-carotinal (C_{30})* (als vorläufige Mitteilung veröffentlicht auf S. 19).

H. WAGNER, R. MAIER und K. BERNHARD (Basel): *Zum Abbau methylverzweigter Verbindungen im Tierkörper: Versuche mit signiertem Dihydro-geraniol und Phytol*

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über den lipotropen Effekt des Phytols[1,2,3] haben wir das 3,7-Dimethyl-octen-(2)-ol(1) oder Dihydrogeraniol in der Methylgruppe in Stellung 3 mit ^{14}C signiert. Stoffwechselversuche mit dieser Substanz an Ratten ergaben eine merkliche Veratmung, indem 24,1, 18,5 und 19,1 % der applizierten Aktivität in der Exspirationskohlensäure vorlagen. Die Hauptmenge, namentlich 54, 71 und 54 %, konnte im Harn aufgefunden werden. Der tierische Organismus ist somit befähigt, eine in Stellung 3 in einer Kette befindliche Methylgruppe teilweise zu CO_2 zu oxydieren. Über die Abbauprodukte soll später berichtet werden.

[1] K. BERNHARD und G. RITZEL, *Z. physiol. Chem. 295* (1953) 187.
[2] K. BERNHARD und H. WAGNER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 2356.
[3] K. BERNHARD und H. WAGNER, Biochemical Problems of Lipids, *Proceedings of the Second International Conference*, Butterworth, London 1955, S. 200. *Autoreferat*

I. ANTENER und R. H. H. RICHTER (Bern): *Über die quantitative Bestimmung von Riboflavin und Isoriboflavin und über deren gegenseitige Beeinflussung im Wachstumstest an Lactobacillus casei und an Ratten.*

B. HERRMANN und R. PULVER (Basel): *Der Stoffwechsel des Tofranils*

Es wurden papierchromatographische und analytische Methoden zur Untersuchung des Stoffwechsels des Tofranils ausgearbeitet. Dabei konnten fünf Metabolite nachgewiesen werden. Der intermediäre Abbau des Tofranils erfolgt durch oxydative Hydroxylierung in 2-Stellung und Bildung des entsprechenden Glucuronids, ferner durch N-Demethylierung. Als Ausscheidungsprodukte konnten folgende Verbindungen durch Isolierung bzw. Papierchromatographie identifiziert werden: Tofranil, N-(γ-dimethylaminopropyl)-2-hydroxy-iminodibenzyl (Metabolit I) und dessen Glucuronid (Metabolit II) sowie N-(γ-monomethylaminopropyl)-iminodibenzyl (Metabolit III). Tofranil wird beim Kaninchen zu 40 bis 50 %, beim Menschen zu 6 bis 10 % in Form dieser Verbindungen ausgeschieden. Tofranil wird nach oraler Verabreichung gut resorbiert, tritt jedoch im Blut wegen des raschen Metabolismus und der hohen Organaffinität, die auch für die Metabolite I und III festgestellt wurde, in niedriger Konzentration auf. Die Ergebnisse von Verteilungsversuchen an Kaninchen, Ratten und Mäusen werden mitgeteilt. *Autoreferat*

B. EXER und R. PULVER (Basel): *Über einige Stoffwechselwirkungen von Tofranil und seiner Metabolite*

Es wurde der Einfluß von Tofranil auf einige am Stoffwechsel der Glutaminsäure im Gehirn beteiligte Fermente untersucht. Die Glutaminsäure-Brenztraubensäure-Transaminase und die Glutaminsäuredehydrogenase werden von Tofranil und dessen Metaboliten I und III gehemmt. Die Hemmung ist jedoch nicht kompetitiv, so daß dem beobachteten Effekt *in vivo* wahrscheinlich keine Bedeutung zukommt. Die Glutaminsäuredecarboxylase des Gehirns wird durch 10^{-3} m Tofranil um rund 40 % aktiviert. Diese Aktivierung ist unabhängig von der Konzentration des Coferments (Pyridoxalphosphat) und des Substrats (Glutaminsäure). Eine Beschleunigung der Aminobuttersäuresynthese *in vitro* läßt sich mit analogen Konzentrationen der beiden Metabolite des Tofranils und seinem Iminostilbenanalogen wie auch mit Chlorpromazin erreichen. Ob diese Aktivierung auch *in vivo* stattfindet, ist noch nicht abgeklärt. Die mit der Methode von SJÖRDSMA in der Leber und im Gehirn bestimmte Aktivität der Monoaminoxydase ergab die gleichen Werte, ob es sich nun um mit Tofranil vorbehandelte Ratten oder um Kontrolltiere handelte. *In vitro* hemmt Tofranil bei einer Konzentration von 10^{-3} m die Monoaminoxydase nicht, während die Metabolite I und III eine leichte Hemmung bewirken. Die Cholinesterasen aus menschlichem Gewebe (Hirn, Erythrocyten), besonders aber die Pseudocholinesterase des Plasmas, werden durch Tofranil und seine Metabolite I und III gehemmt. Bei hoher Dosierung ließ sich bei der Ratte eine signifikante Senkung der Cholinesterase-Aktivität im Gehirn nachweisen. *Autoreferat*

Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik

Vom 12. bis 14. November 1959 tagte in Lausanne unter dem Vorsitz von Dr. W. ZÜNTI, wissenschaftlichem Direktor der Reaktor AG, die Schweizerische Gesellschaft von Fachleuten der Kerntechnik. Im Verlaufe der dreitägigen Verhandlungen wurden eine Übersicht über den heutigen Stand der Technik für die friedliche Verwendung der Atomenergie gegeben und die Auswertungsmöglichkeiten für die schweizerische Industrie behandelt. Neben den technischen Aspekten kamen auch die wirtschaftlichen Probleme zur Sprache, da diese unlösbar mit der technischen Entwicklung verbunden sind. Die Referate wie auch die anschließenden Diskussionen zeigten, daß das Problem der Atomenergie in erster Linie auf der Ebene der industriellen Auswertung im Hinblick auf die Erhaltung der Exportfähigkeit der schweizerischen Wirtschaft liegt. In zweiter Linie, und auf längere Sicht hin, gilt es, die Atomenergie in die Energieversorgung unseres Landes einzubauen. Die Gesellschaft ist der Meinung, daß in Anbetracht der in der Schweiz bestehenden günstigen Voraussetzungen unsere Industrie in der Lage ist, die sich stellenden technischen Probleme zu lösen. Hierzu werden intensivste Anstrengungen auf dem Gebiete der industriellen Entwicklung notwendig sein. Die schweizerischen Fachleute für Kerntechnik sind überzeugt, daß nur eine Zusammenfassung der Kräfte und der Mittel zum Ziele führen kann. *B.*

10. Internationaler Kälte-Kongreß in Kopenhagen

Vom 16. bis 26. August 1959

Der Kongreß wurde von über 1500 Teilnehmern besucht. Mehr als 200 Stunden dienten der Erstattung und Diskussion von etwa 320 Rapporten vor 9 Kommissionen, die 60 Sitzungen abhielten. Die Berichte stammten aus 30 Ländern. 3 Plenarsitzungen waren den neueren Entwicklungen bei der Konstruktion von Kühlmaschinen und Kühleinrichtungen, den Transporten mit Temperaturregulierung und der Anwendung von Kälte für biologische und medizinische Zwecke gewidmet.

Die *Kommission 1* studierte die Materialeigenschaften in der Gegend des absoluten Nullpunktes, mit besonderer Berücksichtigung der daraus für die Verwendung in der Atomphysik sich ergebenden Möglichkeiten, ferner die industriellen Methoden der Verflüssigung von Gasen und des Transportes flüssiger Gase über große Distanzen.

Die *Kommission 2* befaßte sich mit den Problemen der Feuchtigkeitswanderung in Kälteisolierungen.

Der *Kommission 4* wurden Rapporte über die kombinierte Verwendung von Kälte und ionisierenden Strahlen für die Konservierung von leicht verderblichen Produkten unterbreitet, ferner über die Vorverpackung von Lebensmitteln.

Die *Kommission 5* untersuchte die praktische Durchführung des Schnellgefrierprozesses im Kühlhausbetrieb sowie Probleme der Konstruktion von Kühlräumen (Mantelkühlen), der Mechanisierung der Manipulationen, der Lagerung von Kleineis (Röhreneis) usw.

Der *Kommission 6* lagen bemerkenswerte Rapporte über die Wärmepumpe, die Luftkonditionierung und die Anwendung der Kälte in der chemischen Industrie vor.

Diese Kommission hat übrigens im Anhang 5 zum Bulletin des Internationalen Kälteinstituts 1958 die Berichte über die Anwendungen der Kälte in der chemischen Industrie veröffentlicht, die anläßlich der Sitzungen dieser Kommission in Karlsruhe vom 20. bis 22. Oktober 1958 erstattet wurden (erhältlich beim Institut International du Froid, 177, boulevard Malesherbes, Paris 17e). *E. Baumgartner*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. Hauptredaktor: E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, Weinheim.

Im Rahmen der achten, völlig neu bearbeiteten Auflage dieses die gesamte anorganische Chemie umfassenden Werkes erscheinen laufend neue Bände in Teillieferungen. Alle diese Bände zeichnen sich durch die am «Gmelin-Handbuch» so sehr geschätzte klare und übersichtliche Darstellung aus. Die Literatur ist vollständig und bis in die neueste Zeit berücksichtigt, was von keinem andern umfassenden Werk der anorganischen Chemie gesagt werden kann. Jeder Band ist mit zahlreichen sauber ausgeführten graphischen Figuren ausgestattet, die den Text wirksam ergänzen. Dieses Handbuch nimmt einen hervorragenden Platz im Schrifttum der Chemie, Mineralogie und Geologie ein. Es ist und bleibt das unentbehrliche und unübertroffene Nachschlagewerk nicht nur für Chemiker und Metallurgen, sondern auch für alle andern Naturwissenschafter, die sich mit der anorganischen Chemie und ihren Grenzgebieten beschäftigen. Im folgenden soll kurz über Teillieferungen der Bände *Calcium*, *Platin*, *Kupfer* und *Sauerstoff* berichtet werden.

Calcium, System-Nr. 28, Teil A, Lieferung 2. XII + 420 Seiten. 1957. Kartoniert DM 232.–. – Die vorliegende Lieferung A 2 schließt sich an die im Jahre 1950 erschienene 68seitige Lieferung A 1 (Geschichtliches) an und behandelt in drei Kapiteln das Vorkommen, das Element Calcium und die Legierungen dieses Metalles mit solchen Elementen, die eine niedrigere Systemnummer als Calcium haben. Damit ist der Teil A der System-Nr. 28 abgeschlossen. Das umfangreichste Kapitel ist dasjenige über das Vorkommen im Kosmos und den einzelnen Erdteilen. In Anbetracht der weiten Verbreitung des Calciums in vielen Mineralien und der großen Bedeutung der Calciumverbindungen in der chemischen Industrie ist diese Beschreibung sehr ausführlich geworden (331 Seiten). Sie gliedert sich in die Abschnitte Kosmos, Geochemie und Topographie. Von größerem Interesse für den Chemiker sind die folgenden Kapitel über das Element selbst und seine Legierungen mit den Elementen Antimon, Wismut, Lithium, Natrium, Kalium und Beryllium. Die Ca-Legierungen mit Magnesium wurden bereits im Band *Magnesium*, System-Nr. 27, Teil A, beschrieben. Die einzelnen Abschnitte im Kapitel über das Calciumelement sind Bildung und Darstellung, physikalische Eigenschaften, elektrochemisches Verhalten, allgemeine Reaktionen der Calciumsalze, Physiologie, Nachweis und Bestimmung. Besondere Erwähnung verdienen die genauen Ausführungen über die Bedeutung von Calcium in der Biologie. Auch neue Daten über das Metall und sein Verhalten geben dem vorliegenden Band über den Wert als systematisches Handbuch hinaus noch zusätzlich eine interessante und aktuelle Note. Die Literatur ist vollständig bis Ende 1949, teilweise darüber hinaus berücksichtigt.

Calcium, System-Nr. 28, Teil B, Lieferung 2. XVI + 392 Seiten. 1957. Kartoniert DM 219.–. – Nach der im vorigen Jahre erschienenen Lieferung B 1 (Technologie des Calciums und seiner Verbindungen) folgt nun als nächste Lieferung der vorliegende Band mit der genauen Beschreibung der Verbindungen des Calciums bis zum Dithionit, also Verbindungen mit den Elementen bis zur System-Nr. 9. Zu Beginn sind die Wasserstoffverbindungen beschrieben. Einen weit größeren Raum beanspruchen die Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff (zusammen 106 Seiten), wobei erwähnt sein muß, daß die technischen Daten der wichtigsten dieser Verbindungen (Calciumoxyd, -peroxyd, -hydroxyd und -nitrat) bereits in der vorangegangenen Lieferung enthalten sind. Insgesamt 252 Seiten, mehr als zwei Drittel des Umfangs dieser Lieferung, sind den Halogenverbindungen gewidmet. Auch hier sind die technisch wichtigsten Verbindungen in der Lieferung B 1 ausführlich beschrieben. Hier in diesem Band finden wir die genauen wissenschaftlichen Daten wie auch die Reindarstellung der beschriebenen Calciumverbindungen. Erwähnt seien auch die ausführlich beschriebenen Verbindungen der Calciumhalogenide mit organischen Stoffen. Von den Schwefelverbindungen sind nur die Sulfide, Hydrosulfide, Oxydsulfide und Polysulfide in dieser Lieferung enthalten. Weitere Schwefelverbindungen werden in einer späteren Lieferung B 3 folgen. Auch hier ist die Literatur vollständig bis Ende 1949 berücksichtigt.

Platin, System-Nr. 68, Teil D. LIV + 628 Seiten. Kartoniert DM 370.–. – Auf den im Jahre 1940 erschienenen Band *Platin*, Teil C (Nachdruck 1953), in welchem die Verbindungen des Platins behandelt wurden, sind nun im vorliegenden, 1957 erschienenen Teil D die Komplexverbindungen dieses Metalles mit neutralen Liganden behandelt. Komplexverbindungen, die keine neutralen Liganden enthalten, sind im oberwähnten Teil C beschrieben. Die mit klaren Definitionen ausgestaltete Einleitung gibt in knapper, aber übersichtlicher Form Auskunft über die Anordnung des Stoffes, Nomenklatur, Schreibweise der Formeln mit Wiedergabe der Konfiguration und eine zusammenfassende Übersicht der wichtigsten neutralen Liganden mit ihren Abkürzungen. Auch die Schreibweise russischer Autoren wird hier ausführlich behandelt. All diese Hinweise sind wertvoll und erleichtern den Gebrauch des Bandes sehr. Im weitern finden wir in diesem Kapitel die Abschnitte Geschichtliches, Übersicht über die Platin (II)- und (IV)-Komplexe, Ausführungen über die Natur der koordinativen Bindungen, die physikalischen Eigenschaften der Komplexverbindungen und, am Schluß dieses Kapitels, einen Abschnitt über die Eigenschaften der Liganden. Der Hauptteil des Bandes ist der ausführlichen Dokumentation und Beschreibung der vielen bekannten Platinkomplexverbindungen gewidmet. Die Anordnung ist folgende: Im Kapitel über die Platin (II)-Verbindungen (428 Seiten) sind eingehend beschrieben die Platin (II)-hexammine, -tetrammine, -triammine, -diammine und -monoammine. Der Ausdruck «Ammine» umfaßt hier wie im folgenden Kapitel alle neutralen Liganden. Am Schluß dieses Kapitels folgen noch die Abschnitte über zweikernige Platin (II)-verbindungen mit einer bzw. zwei Brücken und zweikernige Platin (II)-Palladium (II)-verbindungen mit zwei Brücken. Das weniger umfangreiche Kapitel über die Platin (IV)-Verbindungen (150 Seiten) ist in gleicher Weise angeordnet wie das vorangehende Kapitel. Es beginnt mit den Platin (IV)-hexamminen bis zu den -monoamminen und am Schluß mehrkernige Platin-(IV)-verbindungen mit zwei Brücken, Platin (II)-platin (IV)-verbindungen und Palladium (II)-platin (IV)-verbindungen. Zum Unterschied zu den Platin (II)-komplexen sind hier eine Anzahl Platin-(IV)-pentammine bekannt. Ein entsprechender Abschnitt gibt Auskunft darüber. In diesen beiden Kapiteln ist ein umfangreicher Stoff in vorbildlicher und konzentrierter Form dargestellt dank einer konsequent durchgeführten Systematik und den in der Einleitung beschriebenen zweckmäßigen Abkürzungen, die den Druck sehr vereinfachen. Zum Abschluß dieses Bandes werden noch einige platinorganische Verbindungen angeführt. Die Zahl dieser Verbindungen und die Kenntnisse über diese Gruppe haben heute noch einen sehr beschränkten Umfang. Die Literatur konnte auch mit der ausführlichen Verarbeitung der umfangreichen russischen Literatur bis Ende 1953 berücksichtigt werden. Mit dieser Lieferung ist der Band *Platin*, System-Nr. 68, abgeschlossen worden.

Kupfer, System-Nr. 60, Teil B, Lieferung 1. XXVII + 624 Seiten. 1958. Kartoniert DM 349.–. – Mit dem Teil B des Kupferbandes beginnt die Behandlung der Verbindungen des Kupfers, in der vorliegenden Lieferung bis zu den Kupfertelluraten. Der Stoff ist auch hier nach dem üblichen «Gmelin-Prinzip der letzten Stelle» angeordnet, in dem wir in dieser Lieferung alle Verbindungen des Kupfers mit den Elementen System-Nr. 1 bis 11 finden. Das sind die Hydride, die Verbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff, Halogenen, Schwefel, Selen und Tellur. In jedem dieser Kapitel sind als wichtigste Abschnitte die Reindarstellung, die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten eingehend beschrieben. Die technischen Darstellungen dieser Verbindungen finden wir im Teil A, Lieferung 1 (1955). Aus den vielen und ausführlich beschriebenen Verbindungen seien herausgegriffen: die Kupferoxyde als Katalysatoren in der organischen Chemie, die ammoniakalische Lösung von Kupfer (II)-hydroxyd (Schweizersche Lösung), die als wichtiges Lösungsmittel für Cellulose eingehend beschrieben ist, ferner die interessanten basischen Kupfer (II)-salze, die bis heute in einem umfangreichen Schrifttum recht gut beschrieben sind. Für den Organiker von besonderem Interesse sind die vielen Additionsverbindungen der Kupfer (I)- und Kupfer (II)-salze mit organischen Stoffen. Das Kupfer tritt hier als bekannter Komplexbildner auf. Wiederum ist die Literatur vollständig bis 1949 berücksichtigt, in besonderen Fällen sogar bis 1954.

Sauerstoff, System-Nr. 3, Lieferung 3. XI + 518 Seiten. 1958. Kartoniert DM 283.–. – Die vorangegangenen beiden Lieferungen des Sauerstoffbandes befaßten sich mit dem geschichtlichen Teil (Erscheinungsjahr 1943, Nachdruck 1953), dem Vorkommen, der Technologie und den physiologischen Schädigungen des Sauerstoffes (1951). In der dritten Lieferung ist nun das Element Sauerstoff als solches beschrieben. In der für das Gmelin-Werk zur guten Tradition gewordenen klaren und übersichtlichen Darstellung finden wir hier alle Angaben und Daten über den elementaren Sauerstoff, wie sie aus

der Literatur bis Ende 1949, teilweise darüber hinaus, zu finden sind. Die Anordnung ist folgende: Darstellungsmethoden, physikalische Eigenschaften, elektrochemisches Verhalten und Reaktionen in Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen. Im ersten Abschnitt (17 Seiten) sind die Methoden der Reindarstellung des Sauerstoffs im Laboratorium und der Isolierung der Sauerstoffisotopen, wie z. B. die Reindarstellung von $^{18}O_2$ durch Thermodiffusion, beschrieben. Die technischen Darstellungsarten finden wir in der Lieferung 2 (Technologie). Der Abschnitt über die physikalischen Eigenschaften befaßt sich zuerst mit dem Atomkern, dem Atom (Elektronenanordnung, Polarisierbarkeit, magnetisches Moment, Atom- und Ionenradien, Atom- und Ionenvolumen, Atomgewicht), und der Molekel (Elektronenstruktur, Bindungsarten, Molekelgröße und Daten über die thermische und nichtthermische Dissoziation der O_2-Molekel). Von Interesse sind hier auch die Vergleiche der physikalischen mit der chemischen Atomgewichtsskala und die daraus sich ergebende Schlußfolgerung, ob es nicht besser wäre, den Dualismus durch die Wahl einer neuen Bezugsmasse – vorgeschlagen wurde das Reinelement ^{19}F – zu beseitigen. Es folgen weiter Beschreibungen über die kristallographischen, mechanisch-thermischen, akustischen, optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Dieser Abschnitt über die physikalischen Eigenschaften umfaßt 275 Seiten und ist der umfangreichste dieses Buches. Den Abschluß bilden die eingehenden Ausführungen über die Eigenschaften der Sauerstoff-Wasserstoff- und der Luft-Wasserstoff-Gemische. Neben photochemischen und thermischen Einflüssen bestimmen auch Kontaktsubstanzen (Explosionskatalysatoren) den Reaktionsmechanismus explosionsfähiger Mischungen. Angaben über Flammentemperatur, Flammengeschwindigkeit, Zündgrenzen und Zündtemperatur beschließen diese Lieferung. *A. Geiger*

Analyse der Fette und Fettprodukte. Von H. P. Kaufmann. Teil I: *Allgemeiner Teil.* XX + 1104 Seiten. Teil II: *Spezieller Teil.* XII + 712 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1958. Gebunden DM 248.–. – Die Grundlage jeder erfolgreichen Arbeit auf dem Fettgebiet – sei es die chemische, biologische und medizinische Forschung oder die landwirtschaftliche oder industrielle Erzeugung und Verarbeitung – ist die Analyse. Seit Jahren fehlte es indessen an einer umfassenden, neuzeitlichen Darstellung dieses Arbeitsgebietes. Diese Lücke ist mit dem vorliegenden, vom Herausgeber unter Mitwirkung zahlreicher Spezialisten geschaffenen Standardwerk in kaum zu überbietender Vollständigkeit geschlossen worden, wie der nachstehende, nach Haupt- und Unterkapiteln gegliederte Auszug aus dem Inhaltsverzeichnis zeigt. Der erste, größere Band im Umfang von 1104 Seiten enthält den allgemeinen Teil: I. Gewinnung und Raffination von Ölen und Fetten (17 S.); II. Chemische Grundlagen (330 S.): 1. Die Konstitution der Fette und ihre Bausteine, 2. Chemische Veränderungen der Fette und Fettsäuren, 3. Die Fettbegleitstoffe, 4. Die Chemie natürlicher Wachse, 5. Die Chemie natürlicher Harze; III. Die Analyse (759 S.): 1. Die Fettanalyse, 2. Analyse der Begleitstoffe, 3. Analyse der Wachse, 4. Analyse der Harze. Im zweiten, mit «Spezieller Teil» betitelten Band gelangen zur Behandlung: I. Die mikroskopische Untersuchung der fettliefernden tierischen und pflanzlichen Rohstoffe und ihre Abfallprodukte (39 S.); II. Analyse der Nahrungsfette (156 S.): 1. Die Untersuchung der Speisefette, 2. Analyse der Milcherzeugnisse, 3. Analyse von Kakaobutter und Untersuchung des Fettes von Kakao-Zubereitungen, 4. Die Bestimmung der Verdorbenheit von Fetten; III. Technische Fette, Fettprodukte und verwandte Stoffe (450 S.): 1. Die Analyse von Oleinen und anderen Schmälzmitteln, 2. Seifen und Seifen-Erzeugnisse, 3. Synthetische waschaktive Stoffe, 4. Sulfatierte Öle und Fette, 5. Anstrichmittel, 6. Die Untersuchung von Faktis, 7. Lederfettungsmittel, 8. Wollfett und Wollfettprodukte, 9. Nachweis und Bestimmung von Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen; Patent-, Namen- und Sachverzeichnis (65 S.). Der Inhalt sowohl des ersten, die wissenschaftlichen Grundlagen und die Untersuchungsverfahren behandelnden Bandes als auch des zweiten Bandes, welcher hauptsächlich die spezielle Analyse der Fette, Wachse und Naturharze sowie der von diesen abstammenden technischen Erzeugnisse umfaßt, entspricht dem neuesten Entwicklungsstand. Das Bestreben des Herausgebers, ein wirklich zeitgemäßes, auf die moderne Methodik der Untersuchung ausgerichtetes Analysenwerk vorzulegen, zeigt sich, um wenigstens ein Detail aus der Fülle des Dargebotenen herauszugreifen, besonders eindrücklich bei der Behandlung der physikalischen und chemisch-physikalischen Methoden im Band I, Hauptkapitel III, Abschnitt e (S. 609–939): Dichte, Löslichkeit, Schmelzverhalten, Siedeverhalten, Calorische Messungen, Flammpunkt, Brennpunkt, Optische Messungen (inkl. Infrarot-Spektographie, Raman-Spektroskopie, Röntgenographische Kristallanalyse), Elektrische Messungen, Verteilungs- und Adsorptionsanalysen, Viskosität und Konsistenz, Oberflächen- und Grenzflächenspannung. Die praktische Anwendung dieser zum Teil erst in den letzten Jahren entwickelten oder verfeinerten Methoden wird im Band II berücksichtigt. In beiden Bänden ist zum Verständnis der Analyse das Notwendigste über die Technologie sowie die chemischen, physikalischen und ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette und Fettprodukte eingeflochten. Besonders zu erwähnen sind die rund 10000 (!) auf die Originalliteratur hinweisenden Zitate. Der auf dem Fettgebiet führende Forscher H. P. Kaufmann, der kürzlich seinen 70. Geburtstag beging, hat mit dem vorliegenden, der Analyse gewidmeten Buch ein Werk geschaffen, welches allen Chemikern, Biologen, Ärzten und Apothekern sowie einschlägigen Betrieben, die sich mit Fetten, Fettprodukten und ihren Austauschprodukten befassen, als Ratgeber und Nachschlagewerk vorbehaltlos empfohlen werden kann. *P. Koller*

Nouveau traité de chimie minérale, Tome III. Par P. Pascal. XII + 838 p. Masson et Cie, Paris 1957. Relié fr.fr. 6900. – Publié sous la direction de P. Pascal, membre de l'Institut, avec la collaboration de MM. R. Collongues, L. Hackspill, P. Hagenmuller, A. Hérold, J. Isabay et P. Perey, le tome III de ce nouveau traité, qui en compte 20, traite des chapitres suivants: Groupe Ia (suite): Rubidium, Cesium, Francium; Groupe Ib: généralités, cuivre, argent et or. Dans une introduction, une liste a été établie qui comprend le nom des divers ouvrages et périodiques cités dans cet ouvrage et celui des bibliothèques françaises qui les possèdent. En tête de chaque chapitre, les auteurs donnent la structure électronique fondamentale de l'élément ainsi que le symbole, le poids et volume atomique. Peut-être eut-il été intéressant de donner aussi les divers isotopes naturels de celui-ci? Viennent ensuite l'état naturel, parfois un court historique, les préparations et l'élaboration, les propriétés physiques et chimiques, les alliages et les divers composés dans l'ordre habituel. A la fin de chaque chapitre, une liste importante de références bibliographiques. Celle-ci n'est pas complète, mais pouvait-elle l'être? Un choix a donc été fait avec beaucoup de discernement semble-t-il; le lecteur en est averti dans la préface. – Lorsqu'on fait appel à divers collaborateurs pour un même ouvrage, on observe le plus souvent un manque d'homogénéité dans la façon dont les divers chapitres sont exposés. Les auteurs de ce livre n'échappent pas à cette critique. Par contre, ce mode de faire présente un très grand avantage, qui compense largement l'inconvénient signalé. Chaque sujet est présenté par un spécialiste particulièrement compétent et bien documenté et c'est le cas pour le *Nouveau traite de chimie minérale.* – Outre la description des divers élements et de leurs composés, on recueille dans cet ouvrage des données fort précieuses. Ainsi en tête du sous groupe Ib, sous le titre de généralités, des précisions sont données en ce qui concerne les propriétés structurales et les rayons ioniques et atomiques, l'énergie d'arrachement des électrons, les potentiels normaux, la structure des complexes du point de vue électronique et les valences inhabituelles. Cet ouvrage, d'une très belle tenue, renferme une foule de renseignements extrêmement utiles, indispensables aux chimistes; les exposés sont clairs, succints et illustrés d'un certain nombre de graphiques. *D. Monnier*

Nouveau traité de chimie minérale, Tome IV. Par P. Pascal. XXXIX + 974 p. Masson et Cie, Paris 1958. Relié fr.fr. 8500. – Ce tome comprend le sous groupe IIa soit: le glucinium, le magnésium, le calcium, le strontium et le radium et leurs composés. Les remarques qui ont été faites à propos du tome III restent valables pour celui-ci. Dans une introduction, les auteurs donnent les propriétés fondamentales du sous groupe IIa et, en quelques tableaux fort suggestifs, ils comparent les diverses propriétés des éléments qui le composent, tels que caractéristiques atomiques, densités, points de fusion, rayons atomiques, énergies de dissociation ou d'ionisation, chaleurs de solvatation ou de réactions, etc. En outre, un paragraphe est consacré aux dérivés ioniques et convalentiels, à la gradation des propriétés et structures et à quelques données générales concernant les spectres de flamme. A titre documentaire, voici les divers paragraphes du chapitre concernant le magnésium: Historique – Etats naturels – Elaboration du métal – Propriétés physiques et chimiques – Caractères analytiques, hydrure, oxyde, hydroxyde et peroxyde – Combinaison avec les halogènes, le soufre, le sélenium, le tellure et les éléments trivalents – Combinaison avec les éléments tétravalents et les sels organiques et pour terminer, le rôle du magnésium en chimie organique. – Initiative heureuse, pour chaque élément un paragraphe est consacré aux données analytiques. En un bref raccourci, les auteurs donnent un aspect clair et précis du problème tant en ce qui concerne l'identification que le dosage. La bibliographie qui suit, fort bien faite, complète heureusement cette présentation. La radiochimie se développe rapidement et prend un intérêt constamment

accru tant en science pure que dans l'industrie. Les auteurs ne l'ont pas oublié, aussi ont-ils réservé un paragraphe important aux propriétés nucléaires de la plupart des éléments. Au sujet du strontium par exemple, des détails sont donnés sur les divers isotopes naturels et radioactifs, sur leur abondance et leur période. On y trouve aussi les propriétés de ces isotopes, le mode d'obtention, les séparations et les applications principales. On peut regretter que certains éléments aient été laissés de côté. C'est le cas du chapitre du cuivre dans le tome III et du calcium dans le tome IV, par exemple, qui ne renferment pas de paragraphe concernant les propriétés nucléaires de ces éléments. – Le *Nouveau traité de chimie minérale* est fort bien fait, remarquablement présenté et bien documenté, aussi rendra-t-il de grands services aux chimistes et à tous ceux qui de près ou de loin s'intéressent à cette science. *D. Monnier*

Kinetics of High-Temperature Processes. Report of the Endicott House Conference on Kinetics of High-Temperature Processes, June 1958. Von W. D. KINGERY. XIII + 326 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 13.50. – Im Juni 1958 fand in Endicott House eine Konferenz über die Kinetik von Hochtemperaturreaktionen statt, an welcher namhafte Forscher der Alten und der Neuen Welt teilnahmen. Der vorliegende Band bringt uns nun die damals gehaltenen Referate in schriftlicher Form, vorteilhaft ergänzt durch graphische Darstellungen, Bilder, Literaturzitate und Diskussionsvoten. Die Referenten, annähernd vierzig an der Zahl, sind alle auf dem Gebiet der Hochtemperaturforschung tätig, entstammen aber verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften, hauptsächlich der Chemie, der Metallurgie und der Physik. Einige bekannte Namen sind z. B. HAUFFE, KANTER, BIRCHENALL, DIENES und andere mehr. Gerade die Vielfalt der Standpunkte, unter denen die Probleme erläutert werden, ist eine große Stärke dieses Buches, das wohl kein auf diesen Gebieten Tätiger ohne Gewinn an neuen Ideen aus der Hand legen wird. Die einzelnen Kapitel behandeln eingehend: Gitterfehler und Diffusion in Nichtmetallen, Diffusion in Flüssigkeiten und Fest-Flüssig-Reaktionen, Keimbildung und Kornwachstum, Sintern und Glasbildung, Phasenumwandlungen, Fest-Fest-Reaktionen und Fest-Gas-Reaktionen. *A. Wyttenbach*

Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe. Von LETTRÉ/INHOFFEN/TSCHESCHE. 2. Band. Zweite, stark veränderte und erweiterte Auflage. Bearbeitet von H. H. INHOFFEN. X + 708 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1959. Gebunden DM 225.–. – Nach fünfjährigem Unterbruch ist jetzt der zweite Band des neuaufgelegten und erweiterten altbekannten «Lettré-Inhoffen-Tschesche» erschienen. Dies ist sehr zu begrüßen, denn damit ist die im Moment einzige deutsch geschriebene Monographie über Steroide vollständig geworden. Der Herausgeber, H. H. INHOFFEN, hat nur eines der acht Kapitel selbst geschrieben und die andern sieben weiteren, kompetenten Spezialisten, unter denen man Schweizer und sogar Angelsachsen findet, zur Bearbeitung übergeben. Angesichts der Fülle des Stoffes, der sich im letzten Jahrzehnt auf dem Steroidgebiet angesammelt hat, ist diese Entscheidung sicher richtig gewesen. Das Buch gliedert sich in folgende Abschnitte: 1. H. HEUSSER und H. JAHNKE, Die Androstan-Verbindungen; 2. H. JAHNKE, Die Östran-Verbindungen; 3. F. BLOMEYER, Pregnan-Verbindungen (ohne C-11-Sauerstoff); 4. J. ELKS, Steroide mit einer Sauerstoff-Funktion an C-11; 5. A. WETTSTEIN, Über Aldosteron; 6. D. H. R. BARTON, Konstellationsanalyse des Steroidgerüsts; 7. H. H. INHOFFEN, Aromatisierung des Ringes A von Steroiden, und 8. K. IRMSCHER, Totalsynthese des Vitamins D_3. Im Gegensatz zum ersten Band des Werkes wurden die enzyklopädiehaften Stofftabellen weggelassen, was entschieden zur Straffung und Lesbarkeit der Aufsätze beigetragen hat. Alle sind mit zahlreichen Literaturnachweisen versehen. Es ist allerdings zu bedauern, daß – abgesehen von einigen Ausnahmen – die nach 1956 erschienenen Originalarbeiten nicht mehr berücksichtigt worden sind. Dadurch büßt das Werk etwas an Aktualität ein. Durch Stichproben haben wir uns überzeugt, daß die Literaturstellen stimmen und daß das umfangreiche Autoren- und Sachregister sorgfältig angelegt worden ist. Druck und Ausstattung des Buches sind tadellos. Seinen Preis empfinden wir als etwas übersetzt. Das Werk wird jedoch nicht nur dem angehenden Fachmann, sondern auch dem alten «Steroid-Routinier» wertvolle Dienste leisten. *Ch. Tamm*

The Chemistry of Industrial Toxicology. 2. Auflage. Von H. B. ELKINS. XI + 452 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 11.50. – Mit der Entwicklung der modernen industriellen Fabrikationsmethoden ist vielerorts eine Vergiftungsgefahr für die Arbeiter entstanden. Sie hängt einerseits mit der umfangreichen Verwendung giftiger Stoffe, zum Teil aber auch mit den Arbeitsmethoden zusammen. Die häufigste Berufskrankheit, die Quarzstaublunge, ist erstmals in großem Umfange aufgetreten, als bei der Gesteinsbearbeitung Preßluftwerkzeuge verwendet wurden. Die berufsbedingten Vergiftungen gehen meist auf die Einatmung verunreinigter Luft zurück; Verschlucken von Giften oder Aufnahme durch die Haut ist selten. Das Buch von ELKINS behandelt vorerst in einer Einführung in die allgemeine Toxikologie die Aufnahme der Gifte in den Körper, die wichtigsten Vergiftungstypen und die Beurteilung der Vergiftungsgefahren im allgemeinen. Es folgt ein Verzeichnis der in Frage kommenden Gifte mit kurzen Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften, Art der Vergiftung und zulässige Dosen (MAC-Werte). Der nächste Abschnitt enthält die wichtigsten Maßnahmen zur Verhütung von Vergiftungen, und schließlich folgt eine Beschreibung der Methoden und Apparate zur Untersuchung von Luft und Körperflüssigkeiten, geordnet nach Giften. Die zweite Auflage ist gegenüber der ersten in verschiedenen Punkten ergänzt worden. Eine Reihe von Giften, die erst seit kurzem eine größere Rolle spielen, sind neu aufgenommen worden, insbesondere verschiedene Schädlingsbekämpfungsmittel. Neue Erfahrungen mit bereits länger bekannten Stoffen sind nachgetragen, so daß das Bild sich vielerorts geklärt hat. Für den Chemiker und Arzt, die sich mit gewerbetoxikologischen Fragen zu befassen haben, ist das Buch ein außerordentlich wertvoller Ratgeber. Die heutigen Kenntnisse über alle wichtigen Gifte sind kurz zusammengestellt, und ein ausführliches Literaturverzeichnis ermöglicht, in jedem schwierigen Einzelfall ohne große Mühe die einschlägige Originalliteratur zu finden. *D. Högger*

Repetitorium der Chemie. Von W. RADMACHER. 524 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1959. Gebunden DM 16.80. – Das Buch enthält 1450 Fragen aus der allgemeinen, der anorganischen, der organischen, der analytischen und der technischen Chemie, denen im zweiten Teil knapp gehaltene Antworten folgen. Das Schwergewicht liegt auf der anorganischen Chemie. Der Autor will mit seinem Buch vor allem dem bildungsbeflissenen Chemielaboranten entgegenkommen; doch dürfte es auch dem Anfänger in Chemie an Hochschulen bei der Examensvorbereitung nützlich sein. Der sportliche Anreiz, den Quiz-Spiele ausüben, darf wohl auch in der beruflichen Ausbildung genützt werden. Viele amerikanische Lehrbuchautoren machen ja von dieser Möglichkeit Gebrauch, indem sie die einzelnen Kapitel mit einer Reihe Fragen abschließen. Als geistiges Turngerät für den Chemie-Adepten kann RADMACHERS handliches Taschenbuch wohl empfohlen werden. *H. Nitschmann*

Lehrbuch der Organischen Chemie. 2. Auflage. Band I: *Systematische organische Chemie.* 2. Hälfte. Von F. KLAGES. XVI + 520 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1959. Gebunden DM 66.–. – Die vorliegende Besprechung bezieht sich auf die zweite Hälfte des ersten Bandes der 1959 erschienenen zweiten Auflage des *Lehrbuches der Organischen Chemie* von FRIEDRICH KLAGES. In diesem Bande sind die Stickstoff- und die anderen nichtmetallischen Verbindungen, ferner die metallorganischen Verbindungen und die zyklischen Verbindungen behandelt. In dieser Neuauflage sind die neueren Erkenntnisse der organischen Chemie berücksichtigt. Begrüßenswert ist die Zitierung der wichtigsten zusammenfassenden Darstellungen einzelner Verbindungsklassen sowie auch die entsprechenden Originalarbeiten. Die Neuauflage enthält auch ein kurzes Sammelregister des dreibändigen Werkes, was die Orientierung wesentlich erleichtert. All diese Neuerungen führten zu einer Erhöhung der Seitenzahl, ohne jedoch die Anschaffungskosten wesentlich zu beeinflussen. Der neue Band zeichnet sich wiederum durch die hervorragende, einprägsame Gestaltung von Text und Formelbilder aus. Der äußerst anregend geschriebene Text besticht immer wieder durch seine klare, präzise Formulierung, womit sich die Voraussetzungen, die an ein gutes Lehrbuch gestellt werden müssen, in hohem Maße erfüllen. Der «Klages» ist nicht nur dem Chemiestudierenden ein sicherer Führer durch die organische Chemie, auch dem ausgebildeten Chemiker werden in diesem Buche viele wertvolle Anregungen geboten. *E. C. Grob*

Lehrbuch der physiologischen Chemie. 14., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von F. LEUTHARDT. XVI + 917 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1959. Gebunden Fr. 45.15. – Wenn ein Lehrbuch alle ein bis zwei Jahre in neuer Auflage erscheint, dann ist dies ein gewichtiger Beweis für seine Güte und den Anklang, den es bei der Leserschaft findet. In seiner 14. Auflage präsentiert sich der «Leuthardt» zwar in veränderter äußerer Aufmachung; nach Inhalt setzt er indessen die in den vorangehenden Auflagen geschaffene Tradition fort: ein Lehrbuch der physiologischen Chemie, welches sich, unter Betonung der dynamischen Aspekte, gleichermaßen an den Mediziner und an den biologisch interessierten Chemiker wendet. Bezüglich Stoffeinteilung und Darstellungsweise entspricht die neueste Auflage den vorangehenden, so daß diese hier nicht nochmals als didaktisch vorzüglich hervorgehoben zu werden brauchen. Da der Umfang des Lehrbuches seit der 12. Auflage (1955) um weitere 100 Seiten zugenom-

men hat, nähert sich dieses nun bald der kritischen 1000-Seiten-Limite. Damit steht das ehedem «kurzgefaßte» Lehrbuch im Begriffe, für den Durchschnittsstudenten zu umfangreich zu werden. Demgegenüber darf dieses Lehrbuch heute mehr denn je für sich in Anspruch nehmen, das beste und modernste des deutschen Sprachgebietes zu sein. Selbst Neuestes hat bereits Aufnahme gefunden, wie etwa die Ubichinone, das «aktive Isopren», die Struktur der Hypertensine sowie die neuesten Anschauungen über den Mechanismus der Proteinsynthese. Daß nicht alle Kapitel gleich *à jour* sind (z. B. der allzu kurze Abschnitt über die Polyenfettsäuren bzw. Vitamin F!), wird man verzeihen müssen, besonders wenn man bedenkt, welche Arbeit mit der fast alljährlichen Neubearbeitung verbunden ist. Wenn der Autor im Vorwort erwähnt, daß das schwierigste bei der Bearbeitung eines Lehrbuches die Stoffauswahl sei, dann gilt dies insbesondere für sein eigenes Lehr- und Forschungsgebiet, welches sich im letzten Jahrzehnt in verschiedenen Richtungen sprunghaft ausgedehnt hat. Je mehr sich Medizin und Chemie in ihrer weiteren Entwicklung «biochemisch» orientieren, desto mehr werden Arzt und Chemiker auf ein derartiges Werk als Ratgeber angewiesen sein. Gerade im Hinblick auf diese Aufgabe als Nachschlagewerk dürfte die Vermehrung der Zahl der Abbildungen und der im Text als Fußnoten angeführten Schlüsselzitate gewiß ungeteilte Zustimmung finden. Der Zugang zur Originalliteratur wird zudem durch die am Schluß angeführten bibliographischen Hinweise sehr erleichtert. Diese enthalten u. a. eine nach Kapiteln geordnete Zusammenstellung von Übersichtsreferaten, deren Auffindung dem Außenstehenden meist nicht ohne weiteres möglich ist. Im übrigen hat die vor sechs Jahren beim Erscheinen der 10. Auflage gemachte Feststellung auch für die 14. Auflage volle Gültigkeit; daß nämlich dieses Buch nicht nur jedem Studenten, der sich nicht mit einem Kompendium begnügen will, bestens zu empfehlen ist, sondern daß es auch in die Handbibliothek eines jeden Chemikers gehört, der mit der raschen Entwicklung der Biochemie den Kontakt nicht verlieren will.

H. Aebi

Chemical Engineering Economics. 4. Auflage. Von C. TYLER und C. H. WINTER jr. IX + 192 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1959. Gebunden 54 s. 6 d. – Daß bei der Ausarbeitung chemischer Verfahren den wirtschaftlichen Gegebenheiten eine maßgebende Rolle zukommt, ist für den Ingenieur-Chemiker in leitender Stellung eine Selbstverständlichkeit, währenddem für den Studierenden und angehenden Praktiker eher die technische Gestaltung im Vordergrund steht. Für die letzteren ist das vorliegende, bereits in vierter, völlig neu bearbeiteter Auflage erschienene Werk bestimmt. Es behandelt die in der chemischen Industrie zu berücksichtigenden wirtschaftlichen Fragen und erläutert diese anhand von praktischen Beispielen. Nach einer Charakterisierung der chemischen Industrie und ihrer Organisation wird näher auf die Kalkulation, Marktanalyse, Projektausarbeitung, Fabrikation und den Verkauf eingegangen. Auch die Frage der für Forschungszwecke aufzuwendenden Kosten wird besprochen, wobei sich die Verfasser allerdings auf etwas allgemeine Wendungen beschränken. Wenn auch das Buch durchaus auf amerikanische Verhältnisse abstellt, so vermittelt es doch jedem an der wirtschaftlichen Seite der Produktion interessierten Chemiker brauchbare Hinweise.

A. Bieler

Molecular Science and Molecular Engineering. Von A. R. VON HIPPEL. XV + 446 Seiten. The Technology Press of M. I. T./John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 18.50. – Das Buch stellt eine Sammlung von Artikeln dar, welche den Inhalt eines Symposiums über «Molecular Engineering» am M. I. T. 1956 bildeten. Sie behandeln die folgenden Themata: Macroscopic Laws and Molecular Interpretations, Formation and Structure of Atoms and Molecules, Conduction and Breakdown of Gases, Thunderstorms and the Electrical State of the Atmosphere, Microwave Breakdown, Gas Discharges as Technical Devices, Explosions in Gaseous Systems, Gases, Liquids, and Solids, Building Laws for Condensed Phases, Reaction Mechanisms in Liquid Systems, Molecular Synthesis of Polymers, Growth and Perfection of Single Crystals, Irradiation Effects in Materials, The Plasticity of Crystalline Materials, Dipoles and Coupled Dipole Systems; Ferroelectrics and Ferromagnetics, Ferro- und Antiferroelectric Materials, Piezo- and Ferroelectric Devices, Ferromagnetic Materials and Molecular Engineering, Ferromagnetic Devices, Parametric Amplifiers, Masers, and Film Memories, Molecular Generators and Amplifiers, Magnetic Films for Computer Memories, Mobilization of Charge Carriers in Liquids and Solids, Polyelectrolytes, Ion-Exchange Resins, Rectifiers and Transistors, Molecular Engineering and the Air Vehicles of the Future. Damit ist das weite Gebiet umrissen, dessen einzelne Teile ein knappe, aber adäquate Darstellung (im allgemeinen mit reichlichen Literaturangaben) erfahren. Sie ist durch viele Abbildungen bereichert und in einer anschaulichen Weise durchgeführt, ein Charakteristikum des anglo-amerikanischen Schrifttums. Zur ersten Orientierung über ein bestimmtes Gebiet ist der Sammelband sehr gut geeignet.

W. Nowacki

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Jahrbuch der Elektrowärme 1958/59. Von H. MÜLLER. 628 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1959. Gebunden DM 68.–.

Studies in Crystal Physics. Von M. A. JASWON. 42 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Broschiert 10s. 6d.

Reaction Kinetics for Chemical Engineers. Von S. M. WALAS. XIV + 338 Seiten. McGraw-Hill, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 74 s.

Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity. Von DAVID NACHMANSOHN. XII + 236 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 7.50.

An Introduction to Chemical Nomenclature. Von R. S. CAHN. VIII + 96 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Broschiert 10s. 6d.

Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 2: *Deutsch-Englisch.* 2., neubearbeitete, stark erweiterte Ausgabe. Herausgegeben von A. M. WITTFOHT. 573 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 58.–.

Die Kunststoffe. Eine Einführung in ihre Chemie und Technologie. Von G. SCHULZ. 536 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 49.–.

Lehrgang für das anorganisch-chemische Praktikum. Von G. SCHWARZENBACH. 197 Seiten. Juris-Verlag, Zürich 1959. Broschiert Fr. 25.–.

An Electronic Outline of Organic Chemistry. Von S. H. TUCKER. XIII + 478 Seiten. University of London Press Ltd., London 1959. Gebunden 63 s.

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XI. Von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. X + 384 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 12.50.

Introduction to Colloid Chemistry. Von K. J. MYSELS. XVI + 475 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden $ 10.00.

Crystal Growth. Discussions of the Faraday Society, No. 5, 1949. 366 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 60 s.

International Conference on Co-ordination Chemistry. 6. April bis 11. April, London 1959. 204 Seiten. The Chemical Society, London 1959. Gebunden 42 s.

Organic Syntheses, Vol. 39. An annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals. Von M. TISHLER. VII + 114 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1959. Gebunden $ 4.00.

Steroids. Von L. F. FIESER und MARY FIESER. XVII + 945 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1959. Gebunden $ 18.00.

An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers. Von C. S. MARVEL. VIII + 82 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1959. Gebunden.

Kosmetologie. Eine Anleitung zur Entwicklung kosmetischer Präparate. Von J. S. JELLINEK. XX + 621 Seiten. Verlag Alfred Hüthig, Heidelberg 1959. Gebunden DM 40.–.

Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. Von H. NEFF. 447 Seiten. Verlag Oldenburg, München 1959. Gebunden DM 73.–.

Dechema-Monographien, Band 34: *Betriebstechnik.* Verfahren und Rationalisierung. Herausgegeben von H. BRETSCHNEIDER und K. FISCHBECK im Auftrage der Dechema. 356 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 42.20.

Isotopic Tracers. 2. Auflage. Von G. E. FRANCIS, W. MULLIGAN und A. WORMALL. XX + 524 Seiten. The Athlone Press, University of London, London 1959. Gebunden 52 s. 6 d.

Physical Methods of Organic Chemistry. Part 1. 3rd completely revised and augmented edition. Vol. 1 of «Technique of Organic Chemistry». Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 894 + 24 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden $ 24.50.

Automatic Titrators. Von J. P. PHILLIPS. 225 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 6.00.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie, Band II, Lfg. 4, S. 481–640. Von H. LIEBMANN. Verlag Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.–.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XI: *Arsenic – Antimoine – Bismuth*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 850 pages. Masson et Cie, Paris 1958. Cartonné fr. fr. 8950.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XII: *Vanadium – Niobium – Tantale – Protactinium*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 692 pages. Masson et Cie, Paris 1958. Cartonné fr. fr. 7000.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XIV: *Chrome – Complexes du chrome – Molybdène – Tungstène – Hétéropolyacides*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 1014 pages. Masson et Cie, Paris 1959. Cartonné fr.fr. 10700.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XVIII: *Complexes du fer, du cobalt et du nickel*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIII + 944 pages. Masson et Cie, Paris 1959. Cartonné fr.fr. 10700.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XIX: *Ruthénium – Osmium – Rhodium – Iridium – Palladium – Platine*. Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 954 pages. Masson et Cie, Paris 1958. Cartonné fr.fr. 9700.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band II. Neunte, völlig neubearbeitete Auflage. Von H. REMY. XXIV + 1018 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 32.–.

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 8., neubearbeitete Auflage. Von J. EGGERT, L. HOCK und G. M. SCHWAB. XII + 891 Seiten. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1960. Gebunden DM 72.–.

Analysts Pocket Book. Von J. R. MAJER. X + 100 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 17/6 d.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerische chemische Industrie hatte im November 1959, verglichen mit November 1958, sowie kumulativ für Januar bis November 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppen	Nov. 1959	Nov. 1958	Januar bis November (kumulativ) 1959	1958
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	53 610	49 295	613 849	544 712
b) Chemikalien*	20 840	18 133	214 472	179 143
c) Farbwaren	36 065	29 175	337 959	257 992
d) Fette, Öle usw.**	3 374	3 456	36 960	32 234
Total	113 889	100 059	1 203 240	1 014 081

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

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat November 1959, verglichen mit November 1958, sowie kumulativ für Januar bis November 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Kategorien	Nov. 1959	Nov. 1958	Januar bis November (kumulativ) 1959	1958
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	150 107	130 237	1 497 071	1 415 208
Fahrzeuge	6 273	7 896	58 224	81 926
b) Uhren	119 581	111 495	994 953	1 013 594
Instrumente und Apparate	54 875	43 269	495 024	477 315
c) Chemische Erzeugnisse	113 889	100 059	1 203 240	1 014 081
d) Textilien	87 994	73 108	901 209	837 898
e) Erzeugnisse diverser Industrien	144 589	121 850	1 376 429	1 201 246
Total	677 308	587 914	6 526 150	6 041 268

Import

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse beliefen sich im Monat November 1959, verglichen mit November 1958, sowie kumulativ für Januar bis November 1959, verglichen mit der Korrespondenzperiode des Vorjahres, auf:

Warengruppen	Nov. 1959	Nov. 1958	Januar bis November (kumulativ) 1959	1958
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	14 399	11 643	134 788	118 582
b) Chemikalien*	40 574	30 199	406 639	332 528
c) Farbwaren	6 859	4 395	63 764	46 414
d) Fette, Öle usw.**	8 154	6 549	78 767	73 727
Total	69 986	52 786	683 958	571 251

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

Argentinien: Durch das inzwischen veröffentlichte Dekret Nr. 14823 der argentinischen Regierung wurden die noch bestehenden Bardepotverpflichtungen für Einfuhren abgeschafft. Solche Bardepots waren gemäß den im Mai 1959 abgeänderten Einfuhrlisten noch für alle als «non-essentials» bezeichneten Einfuhrwaren zu leisten. Der für diese auf keiner der fünf Einfuhrlisten verzeichneten Waren zu bezahlende Zuschlag betrug 300% *ad valorem*. – Damit sind jedoch noch nicht alle die Einfuhr nach Argentinien hemmenden fiskalischen Maßnahmen beseitigt. Noch bestehen die Importzuschläge (Rekargo) von 20, 40, 100 und 300%. Dem Vernehmen nach sollen diese Zuschläge im Laufe des Jahres 1960, wenn nicht aufgehoben, so doch – gleichzeitig mit dem vorgesehenen Beitritt Argentiniens zum GATT – allmählich gemildert werden.

Schweden: Durch ein am 30. November 1959 unterzeichnetes Protokoll haben die schwedische und die schweizerische Regierung vereinbart, die Geltungsdauer des Abkommens vom 20. Juni 1951 über den gegenseitigen Warenaustausch um ein weiteres Jahr, d. h. bis zum 30. September 1960, zu verlängern. Die Kontingentslisten in der Fassung vom 23. Oktober 1957 bleiben unverändert.

Spanien: Mit Wirkung ab 23. November 1959 ist der gebundene Zahlungsverkehr mit Spanien aufgehoben worden. Damit ist auch die Zahlungskontingentierung für die Ausfuhr nach diesem Lande dahingefallen (vgl. *Schweizerisches Handelsamtsblatt*, Nr. 277 vom 27. November 1959). – An der im SHAB, Nr. 179 vom 5. August 1959, veröffentlichten Liberalisierungsliste ist bis heute nichts geändert worden. Die auf der ersten Liste festgelegten Globalkontingente (SHAB, Nr. 186 vom 13. August 1959) sind fast durchwegs zu 70% der vereinbarten Jahreskontingente freigegeben worden. Für anfangs 1960 ist die Veröffentlichung einer zweiten und dritten Liste von Globalkontingenten in Aussicht genommen.

Vereinigte Arabische Republik: Das Wirtschaftsministerium der VAR hat über die Anwendung des Gesetzes Nr. 115/1958 betreffend die Anwendung der arabischen Sprache nunmehr Instruktionen erlassen. Durch diese werden dem Gesetze anhaftende Härten, insbesondere hinsichtlich der Verwendung internationaler Marken von pharmazeutischen Spezialitäten, praktisch beseitigt (vgl. *Chimia 13* [1959] 270, 343).

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine, Hormone und verwandte Stoffe (ohne Steroide)

Uni-Chemie AG, Zürich:

339632 (55). Ester aus Ascorbinsäure und vitamin-F-wirksamen ungesättigten Fettsäuren.

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

340228 (56). Vitamin-A-Ester von Säuren, wie sie durch Umsetzung von Polyäthylenglykolen oder ihren Monoalkyläthern mit Dicarbonsäureanhydriden erhalten werden; in Wasser dispergierbar.

Sadolin & Holmblad A/S, Kopenhagen:

340507 (P 53). Pyridoxin (Vitamin B_6). Man setzt gegebenenfalls acyliertes 2-(1'-Amino-äthyl)-3,4-di-oxymethyl-furan unter oxydierenden Bedingungen mit einem Alkohol um und hydrolysiert das erhaltene 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydro-furan-Derivat, wobei gleichzeitig Pyridinringschluß eintritt.

The WM. S. Merrel Company, Cincinnati (USA):

341488 (P 53). 1,1,2-Triphenyl-äthylene und 1,1,2-Triphenyl-2-cyano-äthylene, in denen ein Phenylrest einen gegebenenfalls substituierten Guanylrest aufweist; hormonale (aber nicht östrogene) Wirkungen verschiedener Art.

American Cyanamid Company, New York:

341501 (P 55). 5-Acylimino-Δ^2-1,3,4-thiadiazolin-2-sulfonamide; hemmen die Wirkung der Carbonanhydrase.

2. Steroide

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

337840/1 (P 55). 1-Dehydrocortison (Metacortandrazin). Über die entsprechende im Ring A gesättigte 2,4-Dibrom-Verbindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

341497 (P 55). Δ^1-Dehydro-cortisol (Prednisolon). Man führt das 21-Acetat des Δ^1-Dehydrocortisons in das 3,20-Disemicarbazon über, reduziert die freie Ketogruppe und setzt die beiden geschützten Ketogruppen wieder in Freiheit.

Scherico Ltd., Luzern:

338449 (P 54). 3,20-Diketo-11-oxy- oder -keto-17α,21-dioxy-1,4-pregnadien und seine 21-Äther. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den entsprechenden im Ring A gesättigten 2,4-Dihalogen-pregnanen und -allopregnanen.

339923 (P 54). 3-Keto-steroide der Pregnanreihe mit Doppelbindungen in 1- und 4-Stellung und einer Sauerstoff-Funktion in mindestens einer der Stellungen 11, 17 und 21. Dehydrierung der in 1-Stellung gesättigten Steroide mittels Mikroorganismen-Kulturen oder entsprechenden Enzymen.

Ciba AG, Basel:

338826 (54). 18,11-Cyclohalbacetal-18-monoester oder -monoäther des Δ^4-3,18,20-Trioxo-11β-oxy-pregnens. Man verestert die entsprechende 21-Oxy-Verbindung mit einer aromatischen Sulfonsäure, setzt mit Natriumjodid um und reduziert mit Zinkstaub in Eisessig.

339620/1 (55). 14-Oxy-Derivate von gesättigten oder ungesättigten Steroiden der Pregnanreihe, welche in 12α-Stellung durch Halogen und in 11-Stellung durch eine Oxy- oder Oxogruppe substituiert sind bzw. in 13-Stellung eine Carbinol-, Formyl- oder Carboxylgruppe tragen (z. B. von Aldosteron). Einwirkung von Kulturen von Pilzen der Gattungen Mucor, Helicostylum, Pleospora oder Curvularia bzw. von entsprechenden Enzymen auf die in 14-Stellung unsubstituierten Steroide.

Schering AG, Berlin:

339201 (P 53). Ester des 17α-Oxy-progesterons mit aliphatischen Carbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen; protrahierte progestative Wirkung. Man verestert 3,17α-Dioxy-20-keto-5-pregnen-3-monoester mit einer Säure der genannten Art, verseift partiell und oxydiert die freigesetzte 3-Oxygruppe zur Ketogruppe.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

339924 (P 54). 17-Oxy-20-keto-21-acyloxy-steroide der Pregnan- und Allopregnanreihe. Behandlung entsprechender $\Delta^{17(20)}$-21-Acyloxy-steroide mit Osmiumtetroxyd und einem tert. Aminoxydperoxyd.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

340230 (P 54). (18→11β)-Lacton der Δ^4-3,20-Dioxo-11β,21-dioxy-pregnen-18-säure. Aus Aldosteron-21-estern oder -äthern durch Oxydation.

341495 (54). Aldosteron und verwandte Verbindungen. Man zyklisiert entsprechende 1-Formylmethyl-2-acetonyl-polyhydrophenanthrene sowie ihre in ω-Stellung des Acetonylrests durch eine freie, verätherte oder veresterte Oxygruppe substituierten Derivate und sättigt die 16,17-Doppelbindung ab.

341496 (54). Aldosteron und verwandte Verbindungen. Man setzt im Kern entsprechend substituierte gesättigte oder ungesättigte 20-Keto-pregnane in Gegenwart einer Base mit einem Oxalsäurediester um, halogeniert das gebildete 21-Oxalosäure-enolsalz, unterwirft die entstandenen 21-Halogen-21-oxalosäuren einer Säurespaltung und behandelt mit einem Carbonsäuresalz.

3. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Lokalanästhetika

«Hillel» Remedy Factory Ltd. und Dr. Friederike Fedora Auslander, Haifa (Israel):

338436 (P 54). α-Dialkylamino- und α-Polymethylenimino-alkancarbonsäure-amide und -alkyl-aryl-ketone. Einwirkung von N-Halogen-dialkylaminen und N-Halogen-polymethylen-iminen auf in α-Stellung unsubstituierte Alkancarbonsäuren oder Alkyl-aryl-ketone.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

338437 (P 55). 1-Aminoacylamino-2-halogen-6-alkyl-benzole.

339926 (P 54). 1,1-Diphenyl-2-tert.amino-propanole-(1) und in den Phenylresten substituierte Derivate; hustenreizstillend ohne analgetische Wirkung. Umsetzung von Phenyl-(1-tert.amino-äthyl)-ketonen oder α-Tert.amino-propionsäuren mit Phenylmagnesiumhalogeniden.

339931 (P 53). Tertiäraminoessigsäure-, -propionsäure- und -buttersäureanilide, die in der einen o-Stellung durch Alkoxy, Cycloalkoxy oder Benzyloxy, in der andern durch Halogen substituiert sind.

Aktiebolaget Bofors, Bofors (Schweden):

338452 (P 55). N-Alkyl-piperidin- oder -pyrrolidin-monocarbonsäure-anilide, im Phenylrest gegebenenfalls durch OH, Cl, Alkyl oder Alkoxy substituiert. Man setzt einen Pyridin- oder Pyrrol-monocarbonsäureester mit einem gegebenenfalls substituierten Anilinmagnesiumhalogenid um, hydriert den heterozyklischen Ring und alkyliert.

The University of Leeds, Leeds (Großbritannien):

338467 und **340516** (P 53). Dialkylaminoäthyl- oder *n*-propyl- oder -isopropyl-phenyl-äther, die im Phenylrest durch mehrere Alkylreste oder Halogenatome substituiert sind, sowie ihre quaternären Ammoniumsalze.

Aktiebolaget Astra, Södertalje (Schweden):

339193 (P 54). Im Phenylrest in 2- und 6-Stellung durch Methyl oder Äthyl und außerdem gegebenenfalls in 4-Stellung durch Methyl substituierte Dimethylamino- oder Diäthylamino-acetanilide. Aus den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen durch Behandlung mit Alkali oder Erhitzen.

Ciba AG, Basel:

341169 und **341172** (54 bzw. 55). Ester aus Poly-(1,2)-glykolen oder ihren Monoäthern und Benzoesäuren, welche in *p*-Stellung durch R–NH- und zum Teil außerdem durch R′–O-substituiert sind, wobei R und R′ Alkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl oder Oxacycloalkylalkyl bedeuten; hustenlindernde Wirkung.

341508 (56). Ester von *p*-Alkylamino-salicylsäuren und Polyäthylenglykolen und ihren Monomethyläthern; hustenlindernde Wirkung.

b) Analgetika und Antiphlogistika der Dioxopyrazolidinreihe

J. R. Geigy AG, Basel:

337852 (55). 4-Oxyalkyl-1,2-diphenyl-3,5-dioxopyrazolidine, in mindestens einem Phenylrest durch OH substituiert. Aus acetalisierten bzw. ketalisierten Oxoalkylmalonsäurederivaten und Hydrazobenzolen mit mindestens einer geschützten Oxygruppe.

338195 (56). Am C-Atom des Malonylrests durch Phenylalkyl- oder Phenylalkenylreste substituierte N,N′-Malonyl-dihydro-benzo-(c)cinnoline, die noch durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein können. Aus am C-Atom des Malonylrests unsubstituierten Malonyl-dihydro-benzocinnolinen und Phenylalkyl- oder Phenylalkenylhalogeniden.

340235 (55). In 4-Stellung mit einem heterozyklischen Rest mit höchst ungesättigtem Ringsystem direkt oder über eine Kohlenwasserstoffkette verbundene und in den beiden Phenylresten gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Alkylmercapto oder Halogen substituierte 1,2-Diphenyl-3,5,dioxo-pyrazolidine. Aus entsprechend substituierten Malonsäurederivaten und Hydrazobenzolen oder ihren Derivaten.

341162 (56). 3,5-Dioxo- oder 3-Thio-5-oxo-pyrazolidine, welche in 1-Stellung durch einen Arylrest (= R), in 2-Stellung durch einen Alkyl- oder Arylrest (= R′) und in 4-Stellung durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest (= R″) substituiert sind. Aus Hydraziden der Formel R–NH–NR′–CO–CH_2–R″ bzw. R′–NH–NR–CO–CH_2–R″ und Kohlensäureestern oder gegebenenfalls veresterten Kohlenoxyhalogeniden oder Trithiokohlensäureestern.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

338836 (P 54). An einem oder beiden N-Atomen durch eine veresterte Carboxylgruppe substituierte 3,5-Dioxopyrazolidine. Aus gegebenenfalls substituierten Malonsäurederivaten und Hydrazinmonocarbonsäureestern oder -N,N′-dicarbonsäurediestern.

339630 (P 55). 3,5-Dioxo-pyrazolidin-2-carbonsäure- oder -2-thiocarbonsäure-amide. Aus gegebenenfalls substituierten Malonsäurechloriden und 1,4-disubstituierten Semicarbaziden oder Thiosemicarbaziden.

c) Analgetisch wirksame Carbonsäureamide

Prof. Dr. Hans Erlenmeyer, Basel:

338183 (55). 4-Oxy-isophtalsäure-1-monoamide. Aus 4-Oxybenzoesäureamiden durch Kolbesche Synthese.

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

338822 und **338824** (P 54). In *o*-Stellung durch einen Rest der Formel –X–(CH_2–CH_2–O)$_n$–R (X = O oder S, R = Alkyl oder Carboxymethyl, n = 1, 2 oder 3) substituiertes Benzoesäureamid und Halogenbenzoesäureamide sowie ihre N-Substitutionsprodukte; antipyretische, antiphlogistische und analgetische Wirkung.

E. Merck AG, Darmstadt:

338823 (P 54). β-Methylthio-äthyläther des Salicylsäureamids oder seiner N-Alkylderivate.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

339614 (P 55). β-Oxy-buttersäure-*p*-phenetidid. Reduktion von Acetessigsäure-*p*-phenetidid.

d) Tropin-Derivate

Sandoz AG, Basel:

338196 (54). N-Benzyl-6-methoxy- oder -äthoxy-nortropin-benzoesäure- oder -benzilsäureester; skopolamin- bzw. atropinartige Wirkung.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

339212 (P 54). Quaternäres Ammoniumsalz aus Estern des Tropins mit Säuren, die ein aromatisches oder heterozyklisches Ringsystem enthalten, und gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylhalogeniden; Spasmolytika mit weniger Nebenwirkungen als das Atropin.

341166 (P 54). Quaternäre Ammoniumsalze aus Tropeinen und gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylhalogeniden; Spasmolytika, heben außerdem die Wirkung von ganglionär erregenden Stoffen auf.

e) Phenothiazin-Derivate, welche die Wirkung von Narkotika, Analgetika und Hypnotika potenzieren

Sandoz AG, Basel:

337849 (55). 3-Halogen-10-(piperidyl-2′-äthyl)-phenothiazine.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

338830-3 und **339627** (P 54 bzw. 55). In den isozyklischen Ringen unsubstituierte 10-Tertiäraminoalkyl-, insbesondere 10-(3-Tertiäramino-2-methyl-propyl)-phenothiazine und die entsprechenden SO- und SO_2-Verbindungen.

Etablissement Clin-Byla S. A., Paris:

340825 (P 55). 10-Tertiäraminoalkyl-phenothiazine.

f) Weitere Phenothiazin-Derivate

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

338457, 338460/1 und **339205/6** (P 54). 10-Piperazinoalkyl-phenothiazine, gegebenenfalls am andern Stickstoffatom des Piperazinorests durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert; Antiepileptika und Antiemetika, in Form der quaternären Ammoniumsalze blutdrucksenkend.

338458 und **341498** (P 54). Phenothiazine, welche in 10-Stellung durch einen Rest der Formel RR′N–Alkylen–NR″–Alkylen– substituiert sind, wobei R und R′ Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl oder RR′N– einen heterozyklischen Rest und R″ Wasserstoff, Alkyl oder Benzyl bedeuten, und die entsprechenden SO- und SO_2-Verbindungen; Ganglienblocker, Lokalanästhetika und Spasmolytika.

340824 (P 54). 1,3-Bis-dialkylamino-2-phenothiazinyl-(10′)-propane und 1,2-Bis-dialkylamino-3-phenothiazinyl-(10′)-propane; Ganglienblocker, Lokalanästhetika und Spasmolytika.

340826 (P 54). 10-[N-Aminoalkyl-piperazyl-(N′)-alkyl]-phenothiazine.

Ciba AG, Basel:

341158/9 (55). 10-[γ-(N-Methyl-N-cyclopentyl-amino)-propyl]-phenothiazin und 3-Chlor-Derivat; blutdrucksenkend, zentralhemmend und spasmolytisch wirksam.

g) Quaternäre Ammoniumsalze

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

337847 (P 54). Von Benz(f)indolin und seinen N-Alkyl-,-Alkenyl- und -Dialkylaminoalkyl-Derivaten abgeleitete quartäre Ammoniumsalze; antagonistische Wirkung gegenüber Adrenalin und 5-Oxytryptamin, blutdruckregulierend.

341489 (56). Muconsäure-dicholinester-dihalogenide; Curare-Wirkung. Man setzt ein Muconsäuredihalogenid mit einem Äthylenhalogenhydrin um und behandelt den gebildeten Muconsäure-dihalogenäthylester mit Trimethylamin.

Ciba AG, Basel:

338829 (P 56). 2-Tertiäraminoalkyl-Bz-polychlor-isoindolin-dimethochloride; Ganglienblocker.

N. V. Nederlandsche Combinatie voor Chemische Industrie, Amsterdam, und Laboratoria Pharmaceutica Dr. C. Janssen N. V., Turnhout (Belgien):

339192 (P 54). γ-Trialkylammonium-α,α-diphenyl-butyramid-Salze, wobei mindestens eine der Alkylgruppen eine Isopropylgruppe ist; Parasympathikolytika.

h) Weitere auf das Nervensystem wirkende Mittel

J. R. Geigy AG, Basel:

337828-30 (56). Am Stickstoff ein- oder zweifach substituierte Amide der Eugenol- oder Isoeugenolglykolsäure; Hypnotika, Analgetika, Sedativa, Antikonvulsiva und Anästhetika.

340232 (55). In den beiden Phenylresten je ein Halogenatom oder einen Methylrest tragende und am Stickstoffatom des Carbamylrests gegebenenfalls substituierte N-Carbamyl-iminodibenzyle; Antiepileptika. Aus disubstituiertem Iminodibenzyl, Phosgen und Ammoniak oder Aminen (auch zyklischen).

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

337843 (P 54). Verbindungen der Formel

$$R_3\text{–}CO\text{–}CR_1R_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}R_4,$$

worin R_1 den Pyridyl-(2)-Rest, R_2 einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituierten Phenylrest und R_3 und R_4 einen Dialkylamino-, Piperidino-, Pyrrolidino- oder Morpholinorest bedeuten; Antihistaminika. Umsetzung von $R_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}R_3$ mit $R_4\text{–}CH_2\text{–}CH_2$–Halogen und einem 2-Halogen-pyridin.

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

337850/1 (P 53). In 5-Stellung durch einen Cyclooctyl- oder Cyclooctenylrest sowie in 5- und gegebenenfalls in 3-Stellung durch Alkyl oder Alkenyl substituierte Barbitur- und Thiobarbitursäuren; Sedativa und Hypnotika, ferner spasmolytische und neurotrope Wirkung.

The WM. S. Merrel Company, Cincinnati (USA):

338191 (P 54). Spiro-cycloalkan-1,6′-m-thiazan-2′,4′-di-one; stimulieren das Zentralnervensystem, Analeptika. Man setzt einen gegebenenfalls N-alkylierten Isothioharnstoff mit einer α-(1-Halogencycloalkyl)-essigsäure um und hydrolysiert die erhaltene 2′-Imino-Verbindung.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

338440 (P 54). Salicylsäure-4-sulfonamid; antipyretische und antiarthritische Wirkung. Man diazotiert *p*-Amino-salicylsäure, läßt Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff einwirken und behandelt das erhaltene Salicylsäure-4-sulfochlorid mit Ammoniak.

Dr. A. Wander AG, Bern:

338464 (55). In der Aminogruppe durch einen aromatischen oder heterozyklischen Rest sowie in 4- bzw. 5-Stellung gegebenenfalls durch einen oder zwei aliphatische, aromatische oder heterozyklische Reste substituiertes 2-Amino-imidazolin; adrenalinähnliche Wirkung auf den Blutdruck. Aus den entsprechenden 2-Alkylthio-Verbindungen und aromatischen oder heterozyklischen Aminen.

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

338468 (P 54). Tertiäre Amine HRR′C–Am, worin R 2,5-Endomethylen-cyclohexen-3-yl, Cyclohexenyl, Cyclohexyl, 4-Oxy-3-methoxy-phenyl, 3,4-Dimethoxy-phenyl, Furyl oder Thienyl und R′ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika, zum Teil Parasympathikolytika. Aus CN–CHR–Am und R′–Mg–Halogen.

339219 (P 54). 2-Aryl-2-aminomethyl-dioxolane-(1,3), die in der Aminogruppe und in 4-Stellung des Dioxolanrings durch Alkyl, Oxyalkyl, Cyclalkyl oder Aralkyl substituiert sein können, wobei die beiden N-Substituenten auch miteinander verbunden sein können; Spasmolytika. Aus den entsprechenden 2-Halogenmethyl-Verbindungen und Ammoniak oder Aminen.

341152 (P 54). Carbinoläther der Formel RR′CH–O–Alkylen–Am, worin R 2,5-Endomethylen-cyclohexyl oder -cyclohexenyl, R′ dasselbe wie R oder einen Phenylrest und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika.

N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken v/h Brocades-Stheeman & Pharmacia, Meppel (Niederlande):

338864 (54). In mindestens eine *o*-Stellung durch Alkyl oder Halogen substituierte Benzhydryl-tert.aminoalkyl-äther; Mittel gegen Reisekrankheit mit Antihistamin- und Antiacetylcholin-Wirkung, außerdem Lokalanästhetika.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

339187 (P 54). 1,1,1-Trifluor-2-brom-2-chlor-äthan; Inhalationsnarkotikum.

340512 (P 52). 5-Alkyl- oder -Alkenyl-5-phenyl-hexahydropyrimidin-4,6-dione, welche im Phenylrest durch mindestens eine Methylgruppe oder ein Halogenatom substituiert sind; antikonvulsiv wirksam. Reduktion von entsprechenden Barbitur- oder Thiobarbitursäuren oder ihren O- oder S-Alkyl-Derivaten.

Parke, Davis & Co., Detroit:

339626 (P 55). N-Methyl-α-phenyl-succinimid; Antiepileptikum *(petit mal)*. Man setzt Phenylmaleinsäureanhydrid mit Methylamin um und hydriert das erhaltene N-Methyl-α-phenyl-maleinsäureimid.

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

339921 (P 54). Carbaminsäureester von tertiären Carbinolen der Formel R″—C≡C—CRR′—OH, worin R Alkyl, Alkenyl oder Halogenalkenyl, R′ Alkyl und R″ Wasserstoff, Halogen oder Alkyl bedeuten; Hypnotika und Antikonvulsiva.

Ravensberg GmbH, Chemische Fabrik, Konstanz:

339927 (P 54). Ester aus gegebenenfalls in α-Stellung substituierter Phenylessigsäure und gegebenenfalls in 2- bzw. 3-Stellung des Morpholinrests durch Kohlenwasserstoffreste substituiertem β-Morpholino-äthanol; Stimulantien mit ähnlicher Wirkung wie Coffein.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

340236 (P 54). Im Phthalsäurerest durch Oxy- oder freie oder acylierte Aminogruppen substituierte 2,3-Diphenyl-1,4-dioxo-tetrahydrophthalazine; Narkotika. Kondensation entsprechend substituierter Phthalsäurechloride oder -anhydride mit Hydrazobenzol.

Ciba AG, Basel:

340237 und **341164** (55). 1-Phenyl-3-alkoxy-5-piperazino-pyridazone-(6); Analgetika und Antipyretika.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

340505 (P 55). In α-Stellung gegebenenfalls durch einen weiteren Kohlenwasserstoffrest substituierte α-Cyclopentyl-α-halogen-essigsäureamide; Sedativa.

Globopharm AG, Zürich:

340817 (55). Ester aus Säuren der Formel $R_1\text{–}CHR_2\text{–}COOH$ (R_1 = Phenyl, Alkylphenyl, Halogenphenyl, Furyl, Pyridazyl oder Thienyl; R_2 = Phenyl, Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Amino, Alkylamino oder Acylamino) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen; Spasmolytika und Anästhetika.

N. V. Nederlandse Combinatie voor Chemische Industrie, Amsterdam, und Laboratoria Pharmaceutica, Dr. C. Janssen N. V., Turnhout (Belgien):

341150 (P 54). α-Tertiäramino-α-(*p*-methoxy-phenyl)-acetamide; Spasmolytika.

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

341167 (56). Am Stickstoff durch einen Rest der Formel R–Alkylen–CH_2–, wobei R einen gegebenenfalls durch OH, Alkyl, Alkoxy oder Alkylendioxy substituierten aromatischen oder hydroaromatischen Ring bedeutet, substituiertes 3-Oxy-morphinan; hustenlindernde, zum Teil auch analgetische (die linksdrehenden Verbindungen) Eigenschaften. Umsetzung von 3-Oxy-morphinan mit einem den Rest R–Alkylen–CO– abgebenden Säurederivat und Reduktion der Carbonylgruppe.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

341500 (P 54). Barbitursäuren, welche in 5-Stellung durch einen Rest der Formel R–CH_2–, worin R einen tertiären Alkylrest bedeutet, und gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkenyl substituiert sind, und die entsprechenden 2-Thio- oder 2-Imino-Verbindungen.

4. Chemotherapeutika und Desinfektionsmittel

a) Antibiotika

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

337987 (55). Penicillinsalze von 1-Benzamido-1-phenyl-3-piperidino-propan.

Commercial Solvents Corporation, Terre Haute (USA):

338556 (P 54). Cycloserin, Antibiotikum aus *Streptomyces orchidaceus.*

340516 und **340955** (P 53 bzw. 54). Silbersalz und Erdalkalisalze des Cycloserins.

Ciba AG, Basel:

339324 (55). Angolamycin, Antibiotikum aus *Streptomyces eurythermus.*

340011 (56). Tetra- und Hexahydroforomacidine A bis D; vor allem die Tetrahydroforomacidine zeigen besonders hohe Wirksamkeit.

Lepetit S.p.A., Mailand:

339325 (P 55). Tetracyclin. Aus *Streptomyces persimilis.*

340954 (P 55). Desdimethylamino-tetracyclin und -bromtetracyclin. Abspaltung der Dimethylaminogruppe aus Tetracyclin bzw. Bromtetracyclin mittels Zink und Eisessig.

341604 (P 55). Tetracyclin. Hydrierung von Bromtetracyclin.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

339702 (P 55). Salze aus 2,5-Diphenyl-piperazinen und Penicillinen.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

340012 (P 55). Di- und Tetrahydro-spiramycin; wirksamer als Spiramycin selbst.

b) Hydrazin-Derivate

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

337844 (P 54). Thioacylhydrazone von heterozyklischen Aldehyden. Erhitzen von methylsubstituierten heterozyklischen Verbindungen mit Schwefel und aromatischen oder heterozyklischen Carbonsäurehydraziden.

The Norwich Pharmacal Company, Norwich (USA):

337848 (54). 3-(5′-Nitro-furfurylidenamino)-2-oxo- oder -imino-oxazolidone, die außerdem in 4- und 5-Stellung durch Alkyl, Oxyalkyl oder Halogenalkyl substituiert sein können; u. a. gegen *Salmonella typhosa* und *Vibrio comma* wirksam. Zyklisation von gegebenenfalls substituierten N_1-Nitrofurfurylidenamino-N_2-(β-oxy-äthyl)-hydrazin-N_2-carbonsäureamiden oder -estern.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

338190 (P 54). Dinatriumsalz der 1-Isonicotinylhydrazino-3-phenyl-propan-1,3-disulfonsäure. Einwirkung von Natriumbisulfit auf das Isonicotinylhydrazon des Zimtaldehyds.

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

338454 (55). Glykoside aus 1-Isonicotinyl-2-isopropyl-hydrazin und Zuckern.

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

338463 (55). 2-Pyridyl-(4′)-1,3,4-oxdiazolon-(5); Tuberkulosemittel. Zyklisierung von N-Isonicotinyl-N′-carbalkoxy-hydrazin.

339624 (56). Umsetzungsprodukt von *p*-Amino-salicylsäure mit dem Isonicotinylhydrazon des 3,4-Dimethoxy-benzaldehyds.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

338844 (P 54). Hydrazide der Formel NH_2–NH–CO–CHR–$(CH_2)_n$–CHR′–CO–NH–NH_2, worin R und R′ H, NH_2 oder –NH–CO–CH_3 und *n* 1, 2 oder 3 bedeuten; Antimetabolite des Biotins, Tuberkulosemittel.

340509 (P 54). Hydrazide der Formel R–$(CH_2)_n$–CO–NH–NH_2, worin R einen N und gegebenenfalls außerdem S enthaltenden heterozyklischen Rest und *n* 0, 3, 4 oder 5 bedeuten; wirken bei der enzymatischen Synthese des Biotins als Antimetabolite der Pimelinsäure und des Cysteins, Tuberkulosemittel.

c) Verschiedene Chemotherapeutika

Ward Blenkinsop & Co. Ltd., London:

337853 (P 54). 9-(Monooxy- oder Dioxyalkylamino-alkylamino)-2-alkoxy-1,10-diaza-anthracene; Wurmmittel.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

338188 (P 54). Diäthylester von Dithiolisophthalsäure und ihren Substitutionsprodukten; gegen mykobakterielle Infektionen wirksam.

Ciba AG, Basel:

338129 und **341499** (55). 2-Alkyl- und 2,4-Dialkyl-6-tertiäramino-9-methyl-1-aza-thioxanthone; gegen Schistosomen und Amöben wirksam.

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten:

338456 (P 55). Dithiomalonsäuredimorpholid; fungizid und bakterizid wirksam. Einwirkung von Morpholin und Schwefel auf Propenylalkyläther.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

338470 (P 54). Ester aus 6-Halogen-3-oxy-benzoesäuren und aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 5 C-Atomen; Wurmmittel.

340820 (P 55). Salze aus Di-(4-amidino-phenyl)-triazen-(N-1,3) und mit aliphatischen Carbonsäuren acylierten Aminoalkancarbonsäuren; gegen Blutparasiten wirksam, leicht löslich.

The Goldschmidt AG, Essen:

338847 (P 54). Durch einen Rest der Formel (RR′N–CH_2–)$_x$– kernsubstituierte Phenole, wobei R einen aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest, dessen aliphatische Kette mindestens 8 C-Atome aufweist und durch Heteroatome unterbrochen sein kann, R′ Wasserstoff oder Alkyl mit mindestens 8 C-Atomen und *x* 1 bis 3 bedeuten; Desinfektionsmittel.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

339195 (P 54). In den beiden Phenylresten durch Halogen substituierte Diphenylharnstoffe; Desinfektionsmittel. Aus halogenierten Anilinen und Phenylisocyanaten.

Boots Pure Drug Company Ltd., Nottingham (Großbritannien):

339920 (P 55). N-Alkyl- und N-Aralkyl-dichloracetanilide, welche im Phenylrest durch mindestens eine Nitrogruppe substituiert sind; amöbizid wirksam.

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

340511 und **341156/7** (56). 5-Sulfanilamido-2,4-dimethyl-pyrimidin und -3,4-dimethyl-isoxazol. Reduktion von *p,p′*-Bis-(2,4-dimethyl-pyrimidyl-5-aminosulfonyl)-azobenzol bzw. *p,p′*-Bis-(3,4-dimethyl-isoxazolyl-5-aminosulfonyl)-azobenzol.

American Cyanamid Company, New York:

340514 (P 54). 3-Sulfanilamido-6-alkoxy- oder -aryloxy- oder -aralkoxy-pyridazine.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

340818 (P 55). Bis-halogenacetamide der Formel Hal–CH_2–CO–NH–CHR–NH–CO–CH_2–Hal, worin R einen Kohlenwasserstoff- oder heterozyklischen Rest bedeutet; gegen Bilharziose wirksam. Aus 1 Mol R–CHO und 2 Mol Hal–CH_2–CO–NH_2.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

341171 (P 54). α-Acylamino-β-tertiäramino-Bz-nitro-propiophenone; Mittel gegen Pilzinfektionen. Aus α-Acylamino-nitro-acrylphenonen und sekundären Aminen.

5. *Blutdrucksenkende Mittel*

Sandoz AG, Basel:

337854 (55). Lysergsäure- und Isolysergsäure-pyrrolinid. Aus Isolysergsäureazid und Pyrrolin.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

338839 (P 54). 1,4-Dihydrazino-*o*-diazine. Aus 3-Aminoindolenin, welche in Stellung 1 durch zwei verätherte Mercaptogruppen substituiert sind, und mindestens 3 Mol Hydrazin.

Ciba AG, Basel:

338840 (P 54). O-Carbalkoxy-syringoyl-reserpsäure-alkylester.

338842 (P 54). Ester der Deserpidinsäure mit veresterter Oxy- und Carboxylgruppe; sedative und blutdrucksenkende Wirkung.

Irwin, Neisler & Co., Decatur (USA):

340829 (P 54). Diquaternäre Diammoniumsalze aus quaternären ω-Halogen-alkyl-ammonium-halogeniden und Pyridindolen.

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

341161 (56). 2-Oxy-benzo(a)chinolizine, welche in 3-Stellung durch einen gegebenenfalls Äther-Sauerstoff enthaltenden Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylrest und im isozyklischen Rest gegebenenfalls durch zwei Oxy- oder Alkoxyreste oder einen Alkylendioxyrest substituiert sind, sowie im isozyklischen Rest partiell hydrierte Derivate; blutdrucksenkende, sedative, analgetische, antipyretische und entzündungshemmende Eigenschaften. Reduktion der entsprechenden 2-Oxo-Verbindungen.

6. *Theophyllin-Derivate*

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

338194 (55). 7-(2′-Oxo-4′-piperidino-butyl)-theophyllin. Umsetzung von 7-Acetonyl-theophyllin mit einem Piperidin-hydrohalogenid und Paraformaldehyd oder Methyl- bzw. Äthyl-chlormethyläther.

Orgamol S.A., Evionnaz:

338462 (55). Cholin-theophyllinat. Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Trimethylaminsalz des Theophyllins.

Endo Laboratories Inc., Richmond Hill (USA):

339208 (54). 8-[3′-(Theophyllinyl-7″-mercuri)-2′-methoxy-propyl]-cumarin-3-carbonsäure; Diuretikum. Man setzt 8-Allyl-cumarin-3-carbonsäure mit Mercuriacetat und Methanol um und bringt alsdann Theophyllin in Form eines Alkalisalzes zur Einwirkung.

Globopharm AG, Zürich:

339629 (55). Wasserlösliche Komplexe aus 8-Halogen-theophyllinen und cycloaliphatischen ditertiären Aminen (z. B. Spartein) im Molverhältnis 1:1.

Knoll AG, Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

340234 (P 54). 8-Dibutylaminoalkyl-theophylline; Wirkung auf den Blutkreislauf. Aus 8-Halogenmethyl- oder 8-(α-Halogen-äthyl)-theophyllin und Dibutylamin.

7. Synthetische Antidiabetika (Sulfonylharnstoffe)

Schweizerisches Serum- und Impfinstitut, Bern:

338184 (56). N-(*m*-Amino-benzolsulfonyl)-N'-alkyl-harnstoffe.

C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof:

338185/6 (P 55). N-(*p*-Amino-benzolsulfonyl)-N'-butyl-harnstoff.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main-Höchst:

338438 (P 55). N-Alkylsulfonyl- oder -cycloalkylsulfonyl-N'-alkyl-, -alkenyl- oder -cycloalkyl-harnstoffe. Aus entsprechenden Thioharnstoffen.

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

339922, 340819 und **341487** (57). Sulfonylharnstoffe der Formeln $R–SO_2–NH–CO–NH–Alkylen–SH$ (I) und $(R–SO_2–NH–CO–NH–Alkylen–S–)_2$ (II), worin R einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Cycloalkylrest bedeutet. I und II aus $R–SO_2–X$ und Y–Alkylen–SH bzw. $(Y–Alkylen–S–)_2$, wobei X und Y durch Kondensation oder Anlagerung die Harnstoffbrücke bildende Reste bedeuten; ferner: II durch Oxydation von I.

8. Mittel gegen Tumoren

Ciba AG, Basel:

338193 (55). 2,5-Bis-äthylenimino-3,6-bis-acylamino-*p*-benzochinone; auch amöbizid und bakterizid wirksam. Aus 2,5-Dihalogen-3,6-bis-acylamino-*p*-benzochinonen und Äthylenimin.

340231 (55). 2,5-Bis-äthylenimino-hydrochinon; auch gegen Amöben wirksam. Aus 2,5-Bis-(β-halogen-äthylamino)-hydrochinonen.

Yoshitomi Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka (Japan):

338198 (P 53). N-Oxyde von tertiären Aminen der Formel $(Cl–CH_2–CH_2)_2N–R$, worin R einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder einen Alkenyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylrest bedeutet.

338199 (P 53). N,N-Bis-(β-Chlor-äthyl)-α-amino-carbonsäure-alkylester.

Sandoz AG, Basel:

338450 (55). α-Peltatin-glucosid; Mitosegift. Aus *Podophyllum peltatum* L.

341484 (55). Podophyllotoxin-, 4'-Demethyl-podophyllotoxin-, α-Peltatin- und β-Peltatin-alkyliden- oder -aralkyliden-glukoside; Mitosegifte. Aus Podophyllotoxin- usw. -glukosid und Aldehyden oder Ketonen.

341507 (55). Äther des α-Peltatin-glukosids; Mitosegifte. Aus α-Peltatin-glukosid und Diazoverbindungen.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341160 (P 55). Chinone, die durch einen oder mehrere Alkoxy- oder Alkylmercaptoreste sowie durch einen oder mehrere 1,2-Alkyleniminoreste substituiert sind. Umsetzung von mindestens 2 Alkoxy- oder Alkylmercaptoreste aufweisenden Chinonen mit Alkyleniminen.

9. Verschiedenes

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

337846 und **338455** (55). In den isozyklischen Ringen durch Alkoxygruppen, die auch miteinander verbunden sein können, substituierte 2-(1',2',3',4'-Tetrahydroisochinolyl-1'-methyl)-3-alkyl-1,2,3,-4,6,7-hexahydro- bzw. -1,4,6,7-tetrahydro-benzo(a)chinolizine; Expektorantien, außerdem amöbizid wirksam. Man führt alkoxysubstituiertes 2-(Cyan-carbalkoxy-methyliden)- oder 2-Dicyanmethyliden-3-alkyl-1,2,3,4,6,7-hexahydro-benzochinolizin unter Verseifung und Decarboxylierung in die gegebenenfalls 2(3)-ungesättigte 2-Carboxymethyl-Verbindung über, kondensiert mit alkoxysubstituiertem β-Phenyl-äthylamin zum Säureamid, zyklisiert mit wasserabspaltenden Mitteln und hydriert.

J. R. Geigy AG, Basel:

338200 (55). N-Acylierte Benzylaminophenole; Antiphlogistika.

340240 (56). Cumarinderivate der Formel $R–CHR_1–R_2$ oder $R–CHR_1–R_3–CHR_1–R$, worin R einen 4-Oxy-cumarinyl-(3)- oder 4-Oxy-1-thiacumarinyl-(3)-Rest, R_1 Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest und R_2 einen einwertigen und R_3 einen zweiwertigen aromatischen Rest bedeuten; gerinnungshemmend. Umsetzung von 4-Oxy-cumarin oder -thiacumarin mit Alkoholen der Formel $R_2–CHR_1–OH$ oder $HO–CHR_1–R_3–CHR_1–OH$.

Schering Corporation, Bloomfield (USA):

338274/5 (P 54). α-(2,4,6-Trijod-phenoxy)-α-alkyl- oder -alkoxyalkyl-essigsäuren und α-Alkoxy- oder -Alkoxyalkyl-β-(2,4,6-Trijodphenyl)-propionsäuren; Röntgenkontrastmittel (Gallenblase).

Benger Laboratories Ltd., Holmes Chapel (Großbritannien):

338814 (54). Kolloidaler Ferrihydroxyd-Dextran-Komplex; für parenterale Injektionen geeignet.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

338825 (P 54). Chinasäure und Chinid mit durch Kaffeesäure veresterten Oxygruppen; Anregungsmittel für die Gallenabscheidung und den Chlolesterinstoffwechsel.

Sandoz AG, Basel:

339214 (55). Verbindung, welche sich von L-Cysteinyl-L-tyrosyl-L-valyl-L-glutaminyl-L-asparaginyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-leucyl-glycinamid in der Weise ableitet, daß sie anstelle der beiden SH-Gruppen der Cysteinylreste eine S,S-Bindung aufweist; Oxytocicum.

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

339925 (55). Acylaminomethylphosphonsäuren der Formeln $Ar_1–CO–NH–CH_2–PO(OH)_2$ bzw. $Ar_2–Alkylen–CO–NH–CH_2–PO(OH)_2$, worin Ar_1 einen durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Amino, Alkylamino oder Acylamino substituierten Phenylrest und Ar_2 dasselbe wie R_1 oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; Roborantien.

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

340238 (P 57). Im Benzolring durch eine Sulfamyl- und eine Aminogruppe substituierte 2-Alkyl-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyde; Natriuretika. Man führt in ein Nitro-chlor-anilin in *o*-Stellung zur Aminogruppe eine $ClSO_2$-Gruppe ein, behandelt mit einem Alkylamin, zyklisiert das erhaltene Alkylsulfamyl-Derivat mit Ameisensäure oder Orthoameisensäureäthylester zum Nitro-chlor-benzothiadiazindioxyd, reduziert die Nitrogruppe unter gleichzeitigem Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff und führt eine $ClSO_2$-Gruppe ein und amidiert diese.

Prof. Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler, Mülheim an der Ruhr:

340495 (P 55). In 4- und/oder 8-Stellung substituierte Azulene. Man setzt ein in 4- und/oder 8-Stellung unsubstituiertes Azulen mit einem Metall-alkyl, -aryl oder -aralkyl um, wandelt das erhaltene Additionsprodukt mit Wasser, Alkohol oder dgl. in das entsprechende Dihydroazulen um, dehydriert oder führt das Additionsprodukt durch thermische Zersetzung direkt in das substituierte Azulen über.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

340504 (P 54). 1-Methylamino-2,5-endomethylen-cyclohexan, gegebenenfalls in 1- und/oder 6-Stellung methyliert; blutdrucksteigernd. Man lagert Acryl-, Methacryl- oder Crotonsäurenitril an Cyclopentadien an und reduziert das erhaltene Endomethylen-cyancyclohexen.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

340515 (P 54). Mono- und Diacylderivate von 2-Arylamino-4-amino-1,3,5-triazinen, die außerdem in einer der beiden Aminogruppen einen Alkylrest enthalten können; Diuretika.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

341485 (P 55). Lactose-phosphorsäureester; antilipämisch wirksam. Man setzt Lactose mit Phosphoroxychlorid um und hydrolysiert.

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

341154 (56). Ester aus Nicotinsäure und Tetrahydropyranylmethanol; bewirken Hyperämie.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanongelbbraun FG*, ein Originalprodukt der CIBA, liegt nun außer in «Mikropulver konz. für Färbung» auch in «Pulver mikrodispers»-Form vor, womit die Anwendungsgebiete des außerordentlich echten Farbstoffes wesentlich erweitert werden. Dieser CII-Farbstoff egalisiert sehr gut, deckt tote Baumwolle, und die Färbungen sind für Kunstharzappreturen sowie Gummierungszwecke geeignet. Sie zeichnen sich durch vorzügliche Lichtechtheit, auch in hellen Tönen, aus, weisen eine gute Sodakoch- und Hypochloritbleichechtheit sowie eine sehr gute Peroxydbleichechtheit auf.

® Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 2 1960 Pag. 41–68

Professor Dr. Wilhelm Buser

Am 4. Oktober 1959 starb nach schwerer Krankheit Professor Dr. WILHELM BUSER, Extraordinarius für analytische Chemie und Kernchemie am Institut für allgemeine, anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern.

WILHELM BUSER wurde am 3. Januar 1917 in Bern geboren und durchlief hier die Schulen. Im Herbst 1935 bestand er am Freien Gymnasium in Bern die Maturitätsprüfung Typus A und wählte Chemie als Studienfach, mit Physik und Physiologie als Nebenfächer. Wie bei vielen Studierenden seines Alters wurde der Abschluß seiner Studien durch längere Dienstleistungen hinausgezögert. Auf Grund einer unter Leitung von Professor FLATT ausgeführten Dissertation über Zirkonsulfate wurde er im Sommersemester 1943 *summa cum laude* zum Doktor phil. II promoviert. Bis zum Frühjahr 1944 arbeitete er als Assistent bei Professor FLATT.



Ein Stipendium der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule und der Stiftung Pro Helvetia erlaubte ihm einen einjährigen Studienaufenthalt bei Professor REICHSTEIN in Basel, um sich in die Mikrotechnik der Synthese organischer Verbindungen einzuarbeiten. Seine erste selbständige wissenschaftliche Arbeit behandelt deshalb ein Thema aus der organischen Chemie[1].

Nach der Berufung von Professor FLATT nach Lausanne wurde Dr. BUSER im Frühjahr 1945 der Laboratoriumsunterricht in analytischer Chemie übertragen, und er erhielt zugleich ein Lektorat zur Abhaltung der Vorlesungen in analytischer Chemie am Chemischen Institut der Universität Bern.

Er hat sich sehr gründlich in das ihm übertragene Lehrgebiet eingearbeitet und hat den praktischen Unterricht und die Vorlesungen nach eigenen Ideen aufgebaut. Durch diese Arbeiten stark belastet, mußte die Forschungstätigkeit zunächst etwas zurücktreten.

Als erstes selbständiges Forschungsthema wählte er die Untersuchung der Redoxpotentiale von festen Eisenverbindungen. Die potentialbildenden Vorgänge versuchte er mit Hilfe von radioaktivem Eisen abzuklären. Die hierzu nötige Technik erwarb er sich während eines einmonatigen Studienaufenthaltes im Radiuminstitut in Paris. – Da sich diese Untersuchungen als nicht sehr aussichtsreich erwiesen, wandte sich sein Interesse der Verwendung von Ionenaustauschern zu Trennungen in der analytischen Chemie zu. Unter Verwendung von radioaktiven Isotopen konnte er zeigen, daß sich die Alkaliionen in komplexonhaltigen Lösungen mit Ionenaustauschern leicht trennen lassen[2]. Die experimentellen Untersuchungen untermauerte er durch ein gründliches theoretisches Einarbeiten in dieses damals neue Gebiet. Die Ergebnisse dieser Studien faßte er in einer Arbeit *Über Ionenaustauscher und ihre Anwendung im Laboratorium* zusammen. Auf Grund dieser Arbeit wurde ihm im Frühjahr 1953 die Venia docendi erteilt. Die Arbeit wurde, zum Teil gekürzt, zum Teil ergänzt, etwas später unter dem Titel *Physikalische Chemie des Ionenaustausches*[12] publiziert.

Kurz nach seiner Habilitation gestattete ihm ein Stipendium der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie einen halbjährigen Studienaufenthalt in England. Er benutzte ihn zum kleinern Teil dazu, um seine radiochemische Ausbildung am Atomforschungslaboratorium in Harwell zu ergänzen.

Den größeren Teil der Zeit verbrachte er bei Professor BARRER in Aberdeen. Das Hauptarbeitsgebiet dieses Forschers ist die Synthese und das Studium der Eigenschaften der Zeolithe. Dr. BUSER übernahm die Unter-

suchung des Ionenaustauschcharakters eines solchen synthetischen Zeolithes. Da er die Arbeit in der kurzen ihm zur Verfügung stehenden Zeit nicht beenden konnte, hat er sie später mit einem Doktoranden zum Abschluß gebracht[18].

Nach Bern zurückgekehrt, war seine Tätigkeit als Forscher so fruchtbar, daß er schon zwei Jahre nach seiner Habilitation zum außerordentlichen Professor befördert wurde.

Seit vielen Jahren werden am Berner anorganisch-chemischen Institut disperse, schwerlösliche Verbindungen mit mehr oder weniger stark fehlgeordnetem Gitter untersucht, insbesondere Hydroxide und Hydroxidsalze. Schon vor seiner Habilitation hatte W. Buser damit begonnen, radioaktive Isotope zum Studium dieser Verbindungen heranzuziehen. Da sich ^{60}Co und ^{54}Mn zu solchen Versuchen besonders gut eignen, wurde vor allem der Ionenaustausch von Kobaldhydroxidverbindungen, von Mangandioxiden und Manganiten, ferner von schwerlöslichen Cyanokobaltaten und Cyanoferraten untersucht.

Von diesen Festkörperverbindungen ist bekannt, daß neben vollkristallinen Formen auch Formen mit unvollständigem Gitter auftreten. So treten vor allem bei einigen Hydroxidsalzen des Kobalts wie auch bei den Manganiten Doppelschichtenstrukturen mit geordneten Haupt- und ungeordneten Zwischenschichten auf. Das Gitter von α-MnO_2 besitzt Kanäle, in denen Ionen eingelagert sind, und die Cyanokobaltate und Cyanoferrate schließlich besitzen ein weitmaschiges, negativ geladenes Raumgittergerüst, in dessen Lücken Metallionen eingelagert sind.

Die Untersuchungen von W. Buser und seinen Mitarbeitern ergaben, daß die vollkristallinen Verbindungen nur an der Oberfläche rasch austauschen und der Austauschgrad parallel mit der Oberflächenentwicklung geht. Bei frischen Fällungen schließt sich an den raschen Oberflächenaustausch ein langsamer Austausch an, der auf Umkristallisation zurückzuführen ist. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Alterungsvorgänge bei schwerlöslichen Verbindungen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen zu untersuchen. Bei unvollständig geordneten Strukturen tauschen die Ionen der Zwischenschichten, Kanäle und Lücken rasch aus[4, 8–10, 13, 14]. Aus diesen Studien ergab sich, daß der Isotopenaustausch ein sehr wertvolles Hilfsmittel zur Kennzeichnung disperser fester Stoffe ist[21].

Bei Kernumwandlungen werden die neugebildeten Atome durch den Rückstoß aus dem Molekülverband herausgerissen. Dies kann benützt werden, um durch Neutronenbeschuß gebildete radioaktive Isotope von hoher Reinheit herzustellen. Bei Kristallverbindungen ist im allgemeinen die Ausbeute nur klein, da nur ein kleiner Anteil der umgewandelten Atome an die Oberfläche der Kriställchen gelangen kann[17]. W. Buser fand, daß sich bei unvollständig kristallisierten Verbindungen die radioaktiven Isotope in den unvollkommen geordneten Bezirken anreichern und sich durch Ionenaustausch hieraus in hoher Reinheit gewinnen lassen[5, 7].

In Tiefseesedimenten treten stark manganhaltige, knollenförmige Gebilde auf. Diese sogenannten Manganknollen haben bei den Ozeanographen wegen ihres hohen Gehaltes an Spurenelementen beträchtliches Aufsehen erregt. W. Buser konnte zeigen, daß diese Manganknollen zur Hauptsache aus Manganiten mit Doppelschichtenstrukturen mit ungeordneten Zwischenschichten oder δ-MnO_2 bestehen und deshalb wie die künstlichen Manganite ein großes Austauschvermögen besitzen. Diese Studien haben ihm eine ehrenvolle Einladung zur Teilnahme am Ozeanographen-Kongreß, der im Herbst des vergangenen Jahres in New York stattfand, eingetragen.

Es lag wohl im Naturell von W. Buser, daß er sich immer neuen Problemen zuwandte. So begann er eine Studie über die Diffusion von Wasserstoffionen in Hydroxidkristallen mit Hilfe von Deuterium und Tritium. Als Beispiel der Verwendung von radioaktiven Isotopen zu Löslichkeitsbestimmungen ließ er die Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxid mit Hilfe von ^{59}Fe in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ermitteln. Schließlich wandte sich sein Interesse in letzter Zeit vor allem der Aktivierungsanalyse zu.

Ferner untersuchte er die Radioaktivität, besonders den Gehalt an ^{90}Sr von Wasser aus Zisternen des Berner Juras, und deren Veränderung während der letzten beiden Jahre. Er entwickelte auch eine Methode zur Entfernung der radioaktiven Bestandteile aus Zisternenwasser mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule.

W. Buser hat seine analytischen und radiochemischen Kenntnisse stets gerne auch Kollegen anderer Disziplinen zur Verfügung gestellt. So beteiligte er sich an Arbeiten über die Altersbestimmung von Gesteinen[6, 16, 24], über die Lokalisierung von Wismut in Gesteinen[11] sowie an einer Untersuchung über Isotopieeffekte bei der Oxydation von Formiat[19].

Er hat es verstanden, eine größere Zahl von Doktoranden für das von ihm mit soviel Hingabe gepflegte neue Wissensgebiet zu begeistern, und hat diesen das nötige Rüstzeug vermittelt, um sich erfolgreich am Aufbau von Kernwissenschaft und Kerntechnik in der Schweiz zu betätigen. Einige seiner Schüler versehen heute wichtige Posten in Forschungslaboratorien zur Nutzung der Atomenergie.

Aus bescheidenen Anfängen heraus hat er die Kernchemie in Bern entwickelt und zu besonderer Bedeutung gebracht. Er schuf hier ein Forschungszentrum, das internationales Ansehen genoß, und pflegte sehr regen Gedankenaustausch mit ausländischen Fachkollegen. Der Schweizerische Nationalfonds stellte ihm sehr beträchtliche Mittel zur Verfügung, um seine kernchemische Tätigkeit weiterentwickeln zu können. Das anorganisch-chemische Institut verfügte nicht über die nötigen Räumlichkeiten, um das von ihm vorgesehene Unterrichts- und Forschungsprogramm durchführen zu

können, so daß ein Erweiterungsbau geschaffen werden mußte. Mit großer Energie und sehr viel Sachkenntnis hat er die Pläne bis in die kleinsten Einzelheiten ausarbeiten helfen, und noch auf dem Krankenlager hat er, solange seine Kräfte reichten, bei der Durchführung des Baues ratend mitgewirkt.

Durch zusammenfassende Vorträge hat er aufklärend über Kernchemie und die Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Chemie gewirkt[15, 22]. Er hat auch stets mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß die Kernchemie ebenso wichtig ist als Grundlage für die Nutzung der Atomenergie wie die Kernphysik, und hat sich mit großem Eifer dafür eingesetzt, daß der Förderung des Nachwuchses und der Forschung auf kernchemischem Gebiet auch in der Schweiz die gebührende Beachtung geschenkt wird.

Dem Schweizerischen Chemiker-Verband hat er seine Arbeitskraft als Redaktor und Präsident der Redaktionskommission der *Chimia* sowie als Präsident der wissenschaftlichen Kommission zur Verfügung gestellt. Er hat die *Chimia* mit großer Umsicht betreut und entwickelt und ihr internationale Bedeutung zu verschaffen gewußt. Er organisierte sehr wertvolle Arbeitstagungen und Symposien, die dem Chemiker in der Praxis Gelegenheit zur Weiterbildung boten und zugleich sehr wertvolle Beiträge allgemein interessierenden Inhalts für die *Chimia* lieferten.

Unvermittelt und allzu früh ist er aus seiner erfolgreichen und vielversprechenden Tätigkeit abberufen worden. Er hinterläßt eine schmerzliche und schwer zu schließende Lücke; sein viel zu früh abgebrochenes Werk wird bleibende Spuren hinterlassen.

W. Feitknecht

Verzeichnis der wichtigsten Publikationen von Professor Dr. W. Buser

1. *γ-Cholestenon und epi-γ-Cholestenol*
   W. Buser
   Helv. Chim. Acta 30 (1947) 1379–91
2. *Trennung von Alkaliionen mit Ionenaustauscher und Komplexon*
   W. Buser
   Helv. Chim. Acta 34 (1951) 1635–41
3. *Spektrophotometrische Untersuchung saurer Chloritlösungen*
   W. Buser und W. Hänisch
   Helv. Chim. Acta 35 (1952) 2547–56
4. *Austauschreaktionen von ^{60}Co zwischen festen Kobaltverbindungen und Lösung*
   W. Buser, W. Feitknecht und U. Imobersteg
   Helv. Physica Acta 25 (1952) 619–21
5. *Austauschreaktionen und Szilard-Chalmers-Effekt an Kobalt- und Kupferhexacyanokobalt (III)*
   W. Buser und U. Imobersteg
   Experientia 9 (1953) 288
6. *Isotopenzusammensetzung und Radioaktivität von rezentem Vesuvblei*
   F. Begemann, J. Geiss, F. G. Houtermans und W. Buser
   Nuovo Cimento 11 (1954) 663–73
7. *Anreicherung von Rückstoßatomen in schwerlöslichen Festkörperverbindungen*
   W. Buser, P. Graf und U. Imobersteg
   Z. Elektrochem. 58 (1954) 605–9
8. *Beitrag zur Kenntnis der Mangan(II)-manganite und des δ-MnO_2*
   W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht
   Helv. Chim. Acta 37 (1954) 2322–33
9. *Radiochemische Untersuchungen an Festkörperverbindungen I. Isotopenaustauschversuche im System Festkörper–Lösung*
   W. Buser
   Helv. Chim. Acta 37 (1954) 2334–44
10. *Radiochemische Untersuchungen an Festkörperverbindungen II. Isotopenaustauschversuche an schwerlöslichen Co-Verbindungen*
    W. Buser und U. Imobersteg
    Helv. Chim. Acta 37 (1954) 2345–55
11. *Über die Lokalisierung von Wismut in Gesteinen mit Kernemulsionplatten*
    M. Debeauvais, F. G. Houtermans, E. Jäger und W. Buser
    Tschermaks Mineralog. Petrograph. Mitt. 5 (1954) 129–36
12. *Physikalische Chemie des Ionenaustausches*
    W. Buser, P. Graf und W. F. Grütter
    Chimia 9 (1955) 73–92
13. *Radiochemische Untersuchungen an Festkörpern III. Isotopenaustausch an Manganiten und Mangandioxiden*
    W. Buser und P. Graf
    Helv. Chim. Acta 38 (1955) 810–29
14. *Differenzierung von Mangan(II)-Manganit und δ-MnO_2 durch Oberflächenmessung nach BET*
    W. Buser und P. Graf
    Helv. Chim. Acta 38 (1955) 830–4, 1084
15. *Angewandte Kernchemie*
    W. Buser
    Chimia 9 (1955) 257–8
16. *Il piombo vulcanico del Vesuvio e di Vulcano*
    P. Eberhardt, J. Geiss, F. G. Houtermans, W. Buser und H. R. von Gunten
    Atti del 1° Convengo di Geologia Nucleare, Roma 1955, p. 50–6
17. *Das Verhalten von γ-Rückstoßatomen in festen Stoffen*
    W. Buser und P. Graf
    Helv. Physica Acta 28 (1955) 458
18. *Synthetischer Faujasit*
    I. Eigenschaften und Ionenaustauschercharakter
    R. M. Barrer, W. Buser und W. F. Grütter
    Helv. Chim. Acta 39 (1956) 518–30
19. *Über Isotopieeffekte bei der Oxydation von Formiat mit Permanganat*
    H. Aebi, W. Buser und Chr. Lüthi
    Helv. Chim. Acta 39 (1956) 944–50
20. *Über die Natur der Manganknollen*
    W. Buser und A. Grütter
    Schweiz. Mineralog. Petrograph. Mitt. 36 (1956) 49–62
21. *Kennzeichnung fester Stoffe mit radioaktiven Indikatoren*
    W. Feitknecht und W. Buser
    Z. Elektrochem. 60 (1956) 987–96
22. *Anwendung radioaktiver Isotopen zum Studium chemischer Reaktionen, insbesondere an und zwischen festen Stoffen*
    W. Buser
    Schweiz. Arch. 23 (1957) 194–201
23. *Determination of Extreme Th/U Ratios in Minerals: A Radiochemical Method for Determination of Thorium*
    H. R. von Gunten, W. Buser und F. G. Houtermans
    Second UN Geneva Conference, 1958

Aktuelle Prüfmethoden der EMPA-C

An der Sommertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 20. Juni 1959 in St. Gallen wurde das Thema «Aktuelle Prüfmethoden der EMPA-C» behandelt. Die Vorträge werden nachstehend und in der nächsten Nummer wiedergegeben.

Aufgabenbereich der Hauptabteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt

Von Prof. Dr. A. Engeler
Direktor der EMPA-C, St. Gallen

Die Materialprüfung ist ein unentbehrliches Instrument technischen Fortschritts und wirtschaftlicher Entwicklung geworden. Sie ist das Hilfsmittel, welches erlaubt, die maßgebenden Eigenschaften der Rohstoffe und Fabrikate zu erfassen und zu werten. Die Materialprüfung befaßt sich mit der wissenschaftlich geleiteten analytischen Durchdringung der Fabrikationsprozesse als Maßstab für den optimalen und rationellen Ablauf. Über die Prüfung gelangt man zur genauen Abklärung der erstrebenswerten Ziele und der vorteilhaften Wege zur Verbesserung von Rohstoffen, Zwischenprodukten und Fertigfabrikaten.

Noch vor wenigen Jahrzehnten standen vielfach bei der Materialuntersuchung im Betrieb die Sinnenprüfungen im Vordergrund. Obwohl diese Prüfweisen auch heute noch eine gewisse Bedeutung besitzen, werden immer mehr die verschiedenen Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften eingesetzt. Die physikalisch, chemisch und oft auch biologisch geprüften Materialien liefern so Werte. Weitere werden erhalten auf Grund von Beobachtungen beim Dauerversuch oder auch bei genau überwachten Reihenversuchen in der Praxis. Auf Grund derselben gelingt es, die Gebrauchseigenschaften der Materialien und damit oft auch ihren wirtschaftlichen Wert immer umfassender zu kennzeichnen.

Die Funktion einer neutralen Prüf- und Untersuchungsstelle für Industrie, Bauwesen und Gewerbe ist in der Schweiz für das nachfolgend genannte Gebiet der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt zugeordnet. Dieses Institut besteht aus drei Hauptabteilungen, die in technischer Hinsicht Arbeitsteilung besitzen.

Die Hauptabteilung A in Zürich befaßt sich vorzugsweise mit Baustoffen nichtmetallischer und metallischer Art, wie sie im Hoch- und Tiefbau und beim Maschinenbau verwendet werden.

Der Hauptabteilung B in Zürich ist ein Arbeitsfeld zugeteilt, das die verschiedenen Gebiete der technischen Chemie umfaßt.

Der Hauptabteilung C in St. Gallen obliegt die Prüfung jener Werkstoffe, die zur Hauptsache Faserstruktur besitzen, und dazu kommen alle jene Hilfsmaterialien und auch die neueren Konkurrenzprodukte, welche zunehmend an Bedeutung gewinnen. So ist dieser Abteilung das Gebiet der Textilien, Gerbstoffe, Leder, des Kautschuks, der Klebstoffe, Fette, Öle, Seifen und Reinigungsmittel, Papiere und Verpackungsmaterialien sowie Produkte aus dem graphischen Gewerbe zugeteilt.

Auch andere Werkstoffe werden in biologischer Richtung in bezug auf Qualitätseigenschaften geprüft (z. B. Holz, Isoliermaterialien, Kunststoffe).

Aufgaben

Die Aufgaben lassen sich folgendermaßen gliedern:

- Prüfung der Qualitätseigenschaften in chemischer, physikalischer und biologischer Richtung.
- Beurteilung der Eignung in materialtechnischer Hinsicht.
- Ermittlung von Ursachen bei Schadenerscheinungen und Betriebsstörungen.
- Beratung bei technischen Fragen der Rohstoffbeschaffung, -verarbeitung und -lagerung.
- Technische Auskunfterteilung auf Grund interner Versuche und Literaturangaben.
- Mitarbeit bei der Aufstellung von Mindestanforderungen, Liefer- und Fabrikationsvorschriften sowie bei der Einführung von Qualitäts- und Gütezeichen.
- Gemeinschaftsarbeiten und Erfahrungsaustausch mit einzelnen Industriegruppen durch Bildung sogenannter Technischer Kommissionen.
- Auswertung und Veröffentlichung eigener Versuche und Erfahrungen in Fachzeitschriften oder eigenen Publikationen.
- Sammlung interessanter Rohstoffe, Fabrikate und Schadenfälle für Demonstrationen und Lehrzwecke.
- Durchführung oder Beteiligung an Vortragsveranstaltungen, Diskussionstagen und Materialkursen.
- Mitarbeit an der Handelshochschule, im Textilfachschulwesen, bei gewerblichen Fortbildungs- und Meisterkursen sowie bei Lehrlingskursen.
- Aufstellung einheitlicher Prüfvorschriften und Richtlinien für die Auswertung der Prüfergebnisse, in Verbindung mit den zuständigen Organisationen (Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik – Arbeitsgruppen im Verein Schweizerischer Leder-Industrie-Chemiker – Analysenkommission des Vereins für analytische und angewandte Chemie usw.).

Interne Organisation der Hauptabteilung C der EMPA

Direktion
Verwaltung

Abteilung I Textilindustrie	*Abteilung II* Lederindustrie	*Abteilung III* Technische Fette und Öle der Leder-, Textil- und Seifenindustrie	*Abteilung IV* Papierindustrie und graphisches Gewerbe
Faserstoffe und Vliese Natur- und Kunstfasern Garne und Zwirne Gewebe, Bänder, Gurten, Schläuche, Teppiche Cachierte und beschichtete Produkte Wirk- und Strickwaren Tüll- und Flechtartikel Filze, Filzerzeugnisse, Filztücher Seile aller Art Riemen und Transportbänder, Pneu Gummi-elastische Artikel Polstermaterialien Konfektionierte Textilien Färbungen und Drucke Imprägnationen, Präparationen Spezialausrüstungen	Leder aller Art für die Schuhindustrie für Sattlerwaren für Lederwaren für technische Leder Schuhe Kunstleder Gerbstoffe Chemikalien für die Gerberei Gerbereihilfsmittel Klebstoffe für die Schuhindustrie Gummibesohlungen Kunststoffprodukte für die Schuhindustrie Schuhfurnituren	Fette Öle Wachse Harze Seifen Waschmittel Synthetische Oberflächenaktivstoffe Reinigungsmittel Wäschereiprobleme Waschgangkontrolle Textilhilfsmittel Lederpflegemittel Bodenpflegemittel Chemikalien der Seifenbranche	Papier Karton Verpackungsmaterial Materialfragen aus dem graphischen Gewerbe (Buchdruck, Lithographie, Tiefdruck, Buchbinderei usw.) Hilfsprodukte Schadenerscheinungen
Versuchsausrüsterei	Versuchsgerberei	Versuchswäscherei	Papierwerkstatt, Versuchsdruckerei

Fachlaboratorien

Chemie	*Physik*	*Biologie*
Ausarbeitung von chemischen Prüfmethoden für Spezialausrüstungen, Imprägnationen und Beschichtungen auf Textilien. Neue Verfahren zum Nachweis chemischer und thermischer Schädigungen an Natur- und Kunstfasern	Physikalische Untersuchungen bei außerordentlichen klimatischen Verhältnissen. Wärmeeigenschaften von Textilien und Leder, Kältebeständigkeit, Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit, Licht-, Luft- und Gasdurchlässigkeit, elastische Eigenschaften, Füllkraft, besondere dynamische und Ermüdungsprüfungen, Farbmessungen	Untersuchung schädigender Einwirkungen von tierischen und pflanzlichen Organismen auf Werkstoffe. Prüfung von Schutzmitteln gegen Insekten-, Pilz- und Bakterienschäden an Textilien, Seilen, Schläuchen, Leder, Papier, Holz, Kunststoffen und anderen Werkstoffen, z. B. Mottenechtheitsprüfungen, Schimmelpilz- und Verrottungsprüfungen, Prüfung von Holzschutzmitteln gegen Pilze und Hausbockkäfer, bakteriologische Prüfungen

Bibliothek	Mechanische Werkstätte	Konstruktionsbüro	Photoatelier

Zu diesem Zwecke verfügt das Institut sowohl über die physikalischen wie chemischen Prüflaboratorien und Klimaräume als auch über Versuchswerkstätten, in welchen praxisnahe Modellversuche durchgeführt werden können. Diese versuchstechnischen Arbeiten nehmen deshalb an Umfang dauernd zu, weil es sehr oft notwendig ist, das Verhalten von neuen Materialien genauer abzuklären, als dies durch eine einfache Materialprüfung möglich ist.

Zusammenarbeit mit der Industrie

Der Hauptabteilung C ist eine *Fachkommission* aus Industrievertretern angeschlossen, welche die Verbindung zur Industrie gewährleistet und die dem Leiter des Instituts beratend zur Seite steht.

Die sogenannten *Technischen Kommissionen* bilden für die einzelnen Sparten diejenigen Arbeitsgruppen, die sich aus Vertretern der Industrie zusammensetzen und in welche Fachleute der EMPA delegiert werden. Sie haben die Aufgabe, Besprechungen von Prüfmethoden und Festlegung von Beurteilungsmaßstäben durchzuführen und bei der Festlegung von Handelsusancen und von Ratschlägen an die Industrie mitzuwirken. Diese Organisation hat sich sehr gut bewährt, weil sie ein wichtiges Glied in der Zusammenarbeit zwischen Praxis und Wissenschaft darstellt.

Die Ergebnisse der Tätigkeit werden den Industrien in Form von Berichten, Kursen und bei der Ausbildung des Nachwuchses zur Verfügung gestellt.

Zusammenarbeit mit dem Ausland

Mit den gleichartigen Instituten des Auslandes und auch mit maßgeblichen internationalen Arbeitsgruppen bestehen ebenfalls wertvolle Verbindungen, welche sich im Austausch von Studienergebnissen und bei der Vereinheitlichung der Arbeitsverfahren auf weltweitem Gebiet vorteilhaft auswirken.

Die interne Organisation der Hauptabteilung C und der Arbeitsgebiete sind aus der Tabelle auf Seite 45 ersichtlich.

Die Prüfung von Kunstharzausrüstungen auf Baumwolle und Nylon

Von Dr. J. Weibel
Leiter der Versuchsausrüsterei, EMPA-C, St. Gallen

Artikel mit Kunstharzausrüstungen

Die Prüfung von Appretureffekten und der Nachweis von Veredlungsmitteln auf der Faser war von jeher eine schwierige und nicht sehr genaue Angelegenheit. Durch die Mannigfaltigkeit der Textilhilfsprodukte und die Ausweitung der Ausrüstverfahren auf die vielen neuen Faserstoffe ist die Appreturanalyse zu einem Fachgebiet geworden, das der Textilchemiker nur noch in den Hauptzügen beherrschen kann.

Die erste Verwendung von Kunstharzen zur Veredlung von Textilien, welche nicht als fertige Harzkörper auf die Faser gebracht wurden, sondern welche aus einfachen Basissubstanzen auf der Faser selbst kondensiert oder polymerisiert wurden, erfolgte zur Verbesserung der regenerierten Cellulosefasern, vor allem der Viscose. Die vor etwa dreißig Jahren genommenen Patente beanspruchten eine Erhöhung der Farbaufnahmefähigkeit oder eine Verminderung des Quellungsverhaltens[1].

Erst aus den mit diesen Verfahren gesammelten Beobachtungen erwuchsen neue Möglichkeiten zur schrumpffreien und knitterfreien Ausrüstung von Celluloseregeneratfasern. Die anfänglich wenig beliebte «Zellwolle» hat sich als quellfeste, schrumpf- und knitterfreie «Fibranne» einen unbestrittenen Platz erobert, wobei auch die Nachteile eines härteren Griffes und einer erhöhten Scheuerempfindlichkeit in Kauf genommen wurden.

Die Baumwolle war zunächst nach den Ausrüstverfahren für Viscose nicht knitterfrei zu bekommen. Durch Abwandlung der Kondensationsbedingungen und durch Beizug anderer Harztypen wurde es jedoch in den letzten zehn Jahren möglich, auch die Baumwolle schrumpffrei und knitterfrei auszurüsten. Freilich wurde dabei eine Verminderung der Festigkeit bis zu 20% hingenommen[2].

Mit den heutigen Kunstharzverfahren kann die Baumwolle in der sogenannten «Wash-and-Wear»-Ausrüstung so veredelt werden, daß Hemden-, Blusen- und Kleiderstoffe leicht gewaschen und ohne Bügeln wieder getragen werden können. Diese Eigenschaft des «geringen Pflegebedarfes» oder des «Minimum Care» hat der Baumwolle bei der Hausfrau einen bevorzugten Platz gesichert, besonders weil diese Artikel nicht nur «bügelarm», sondern auch weniger schmutzempfindlich sind[3].

Weitere Ausrüstmöglichkeiten bestehen darin, die Baumwolle im Zwischenstadium von Harzimprägnierung und Harzhärtung mechanisch zu bearbeiten, indem z.B. im sogenannten Chintz-Artikel das Material

[1] F. Duhm, Die Entwicklung der Knitterfest-Ausführung, *Melliand Textilber. 36* (1955) 938.

[2] F. Weber, Zur Technologie des Schrumpf- und Knitterfreimachens, *Textilrdsch. 10* (1955) 226.

[3] F. Nestelberger, Probleme der Wash-and-Wear-Ausrüstung, *Textilrdsch. 13* (1958) 17.

im Kalander auf Hochglanz friktioniert oder für den «Everglace»-Artikel auf Prägedessins verformt wird, bevor man diese Effekte durch Härtung fixiert[4].

Die Kunstharzverfahren haben auch bereits in die Ausrüstung von Synthesefasern Eingang gefunden, indem z.B. Nylon schiebefest erhalten werden kann, was besonders für den leichten Stickerei-Artikel von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist. Ebenso werden Versteifungseffekte wie für den sogenannten «Pettycoat»-Artikel durch Aufbringen größerer Harzmengen erzielt, welche als permanent zu beurteilen sind.

Ganz allgemein werden Kunstharze auch zum Binden von Begleitsubstanzen auf beliebige Faserstoffe verwendet. So können Hydrophobierungseffekte verbessert und wenig waschechte Appretsubstanzen gebunden werden. In Pigmentfärbung und Pigmentdruck werden Farbpigmente waschecht auf der Faser fixiert. Vor allem für die schwer färbbaren Synthesefasern, aber auch für Wolle und Seide, eröffnen die Kunstharzverfahren neue und interessante Möglichkeiten.

Arten der verwendeten Kunstharze

Die auf der Faser zusammengebauten Kunstharze gehören zum Typus der wärmehärtenden Verbindungen und nicht zu den ebensoweit verbreiteten Thermoplasten. Sie entstehen durch Kondensation zweier oder mehrerer reaktionsfähiger Körpergruppen unter Zuhilfenahme eines Katalysators unter gleichzeitiger Erwärmung[5].

Als Reaktionsmodell kann die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd gelten:

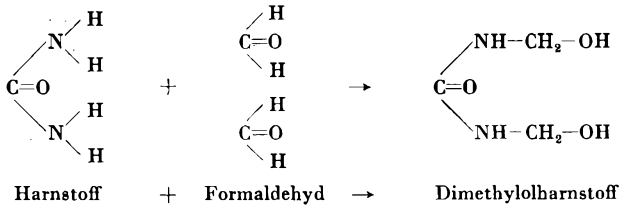


Fig. 1

Als Katalysator wird eine Säure oder ein in der Wärme säure-abspaltendes Salz, wie z.B. Ammonchlorid, verwendet. Die Kondensationstemperaturen betragen z.B. 150 °C während 5 bis 10 Minuten, welche Einwirkungen von den meisten Textilfasern ohne Nachteil ertragen werden.

Ursprünglich verwendete man kristallisierten Harnstoff zusammen mit 2 Mol 40prozentigem Formaldehyd. Heute werden fertige wasserlöslich gebliebene Vorkondensate auf die Gewebe aufappretiert, anschließend getrocknet und dann gehärtet. Sobald der Katalyt zugesetzt ist, läuft die Kondensation an, doch beginnt gleichzeitig eine Polymerisation des Anfangsharzes zu einem immer weniger löslichen Körper. Man spricht daher vorsichtigerweise von einer Polykondensation von Harnstoff/Formaldehyd zu einem vielfach vernetzten Endharz.

Neben Harnstoff spielte früher der Thioharnstoff eine wesentliche Rolle. Heute bildet das Melamin einen verbreiteten Grundkörper, welcher in analoger Weise mit Formaldehyd kondensiert:

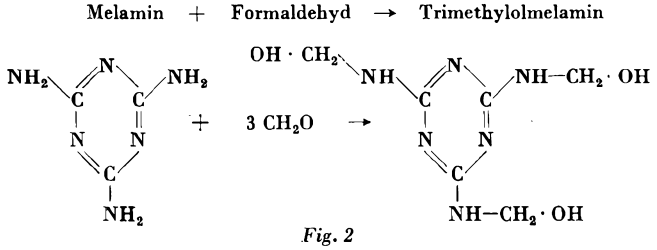


Fig. 2

Im Zuge der Herstellung von Vorkondensaten mit vielfach modifizierten Grundkörpern wurden die reaktionsfähigen Gruppen des Methylolrestes weiter substituiert, z.B. vom Dimethylolharnstoff zum Dimethyl-Dimethylol-Harnstoff oder zu analog substituierten Melaminen. Diese Varianten erreichten als Spezialmarkenprodukte einen breiten Markt.

Solange diese Harze noch eine freie NH-Gruppe enthalten, sind sie in der Lage, Chlor zu binden. Dies hat den enormen Nachteil, daß beim Waschen mit chlorhaltigen Laugen (wie in den USA) oder beim Nachbleichen von Weißwäsche (wie in Europa) viel Chlor an das Harz gebunden wird und nach dem Trocknen der Ware darauf verbleibt. Beim Lagern können störende Vergilbungen entstehen, und beim Bügeln kann Salzsäure abgespalten werden, welche die Faser zerstört.

Man hat daher versucht, alle NH-Gruppen zu blokkieren, was z.B. im zyklischen Dimethylol-Äthylen-Harnstoff erreicht ist:

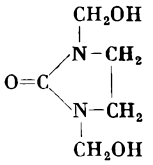


Fig. 3. Zyklischer Dimethylol-Äthylen-Harnstoff (DMEU)

Im weiteren ging man zu den Triazon-Harzen über, welche ebenfalls keinen freien NH-Rest mehr aufweisen[6]:

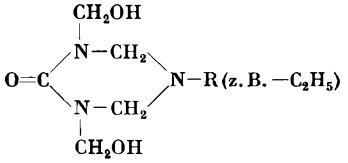


Fig. 4. Triazon-Harz

[4] Patente: Erzeugung permanenter Chintz- und Prägeeffekte, *Textilrdsch.* 7 (1952) 487–8.

[5] J.T. Marsh, The Crease Resisting Process, *Textile Manufacturer* 85 (1959) 187.

[6] St. Jost, Reaktivharze für die Wash-and-Wear-Ausrüstung, *Textilrdsch.* 14 (1959) 367.

Schließlich wurden sticktofffreie Harze als Ausrüstmittel herangezogen, wie z. B. die Epoxy-Harze nach dem Typus

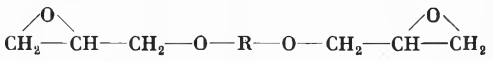


Fig. 5

Wenn eine Vernetzung mit der Cellulose zustande kommt, so spricht man von Reaktivharzen. Mit Epoxy-Harzen wäre folgende Bindung möglich:

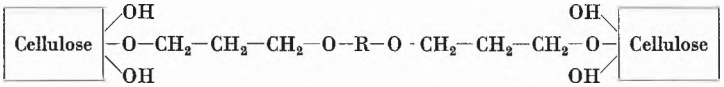


Fig. 6

Die Epoxy-Körper sind jedoch meist giftig, und die Erfahrungen sind vorläufig noch ungenügend. Die Bemühungen zeigen aber, daß die Möglichkeiten der Kunstharzausrüstungen noch lange nicht erschöpft sind.

Neben den Katalyten können bei der Harzbildung auch beliebige Textilhilfsmittel zugesetzt werden, solange sie den Reaktionsverlauf nicht stören. In Betracht kommen vor allem Weichmacher und plastifizierende Körper oder wasserabstoßendmachende Zusätze von Paraffinemulsionen mit Metallseifen.

Man erreicht mit derartigen Zusätzen einen weicheren Griff der Ware und eine höhere Elastizität der Harze auf der Faser. Man erhöht die Scheuerfestigkeit des Artikels, vermindert die Schmutzaufnahme und verbessert die Waschbarkeit des Gewebes.

Von allen diesen Spezialausrüstungen wird eine gute Permanenz erwartet, d.h. sie sollen den während ihres Gebrauches üblichen Behandlungen widerstehen. Sie müssen waschecht bis kochecht sein, dürfen durch Schweiß und Alkalien nicht verseift werden, müssen eine chemische Reinigung aushalten, dürfen beim Bügeln nicht vergilben noch die Faser schädigen, usw.[7]

Nachweis der Harzsubstanzen

Wenn auch der Verwendungszweck eines Artikels auf vielen Wegen erreicht werden kann, so interessiert doch den Textilchemiker in erster Linie die Art und Menge eines verwendeten Harzkörpers. Daß der Nachweis nicht einfach sein kann, geht aus den vielen für die Veredlung zur Verfügung stehenden Möglichkeiten hervor.

Als qualitative Nachweise kennt man einige typische Gruppenreaktionen. Zunächst werden die auf der Faser vorhandenen Harzkörper durch Säure hydrolisiert, wobei man meist wieder die Basiskörper neben Formaldehyd erhält. Zum Nachweis des Formaldehyds benützt man entweder die Hydrolisiersäure oder, wenn diese angefärbt ist, deren Destillat mit dem übergetriebenen Formaldehyd[8].

Geringe Mengen von Carbazol in konzentrierter Schwefelsäure geben mit Formaldehyd eine tiefblaue Färbung. Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich rot, Chromotropsäure im selben Reagens violett. Alle diese Reaktionen sind jedoch erst ein Nachweis von Formaldehyd und sagen noch nichts aus über das eigentliche Kunstharz.

Von den Basiskörpern erkennt man Harnstoff im Säureauszug durch Zugabe von Na-Hypochloritlösung. Beim Schütteln entweichen aus Harnstoff Gasblasen von freiem Stickstoff. Ebenso gibt es eine Tüpfelmethode auf Jodkali-Stärkepapier des mit $n/10$-Nitritlösung versetzten Auszuges, welche innert 30 Minuten erschöpft ist.

Melamin-Säureauszug gibt mit Pikrinsäurelösung ein flockiges bis feinnadelig kristallisierendes Pikrat. Der zyklische Äthylen-Harnstoff wird ebenfalls mit Nitritlösung getüpfelt und nach raschem Verschwinden der Jodkali-Stärke-Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure versetzt, wobei eine Blaufärbung eintritt.

Der Harzgehalt eines Gewebes kann durch Differenzwägung vor und nach der Harzhydrolyse einigermaßen genau ermittelt werden. Man arbeitet für Harnstoffharze mit 2-n Essigsäure bei 70 °C, für Melamine mit n/10-Salzsäure bei 90 °C während 1 Stunde, um möglichst wenig Fasersubstanz zu lösen. Vorteilhaft wird die Differenz auf dem vollständig trockenen Fasermaterial bestimmt, um den Schwankungen der Faserfeuchtigkeit auszuweichen. Zur Kontrolle wird auf dem abgezogenen Gewebe mit stärkerer Säure die Carbazolreaktion wiederholt.

Verhältnismäßig einfach ist die quantitative Formaldehydbestimmung. Man spaltet die Harze mit 0,06 normaler Salzsäure durch halbstündiges Kochen am Rückflußkühler. Der Säureauszug wird gekühlt, nötigenfalls filtriert und auf ein Normalvolumen gestellt. Ein Teil davon wird mit Natronlauge und Jodlösung einige Zeit stehen gelassen, mit Salzsäure angesäuert und das nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert[9].

Ebenso kann ein durch Farbstoffe undurchsichtig gewordener Säureauszug mit Wasserdampf destilliert und im Vorlauf der Formaldehyd analog titriert werden.

Die Formaldehydmenge gibt noch keinen eigentlichen Kunstharzgehalt an, weshalb meist Vergleichsanalysen gemacht werden. Man kann aber auch je nach dem vermuteten Harztyp eine Reaktion zwischen Basiskörper und Formaldehyd annehmen und daraus auf die Gesamtharzmenge schließen. Für Harnstoff/Formaldehyd beträgt dieser Faktor praktisch etwa 3,0 bis 2,5, d.h. pro 1% gefundenen Formaldehyd ist eine Harzmenge von 2,5 bis 3,0% anzunehmen.

Nach gleichem Prinzip kann der Stickstoffgehalt eines Ausrüstmaterials nach KJELDAHL ermittelt werden. Die Bestimmung selber ist einfach und genau. Hingegen darf die Faser selbst keinen Stickstoff enthalten, und der

[7] ST. JOST, Neuere Entwicklungen in der Wash-and-Wear-Ausrüstung in USA, *Textilrdsch. 13* (1958) 585.

[8] R. AENISHÄNSLIN, Nachweis und Bestimmung härtbarer Harze, *SVF-Fachorgan 12* (1957) 602.

[9] HEERMANN/AGSTER, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen*, 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

Harztyp muß genau bekannt sein. Die Bestimmung eignet sich besonders zur Betriebskontrolle bekannter Harzverfahren, wozu aus der Gewichtsdifferenzmethode für das verwendete Harz ein Umrechnungsfaktor ermittelt werden kann, um die Gesamtharzmenge zu erfahren.

Für gewisse Zwecke spielt weniger die Harzmenge als solche als deren egale Verteilung auf dem Gewebe eine Rolle. Die Vorkondensate neigen bei längerem nassem Liegenlassen der geklotzten Ware oder bei ungünstigen Trocknungsmethoden zum Wandern, wodurch unegale Verteilungen auf der Ware entstehen können. Man färbt in diesem Falle einen größeren Abschnitt der Ware mit einem Farbstoff, welcher nur auf das Kunstharz aufzieht, die Faser aber weiß läßt.

Zur Bestimmung des Standortes von Kunstharzen innerhalb oder außerhalb der Faser kann die Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gute Dienste leisten, indem der Formaldehyd des Kunstharzes auf den Faserquerschnitten alle Harzstellen dunkel anfärbt[10].

Gelegentlich sind auch die verwendeten Katalysatoren zu ermitteln, welche aber nur erreicht werden können, wenn eine Ware entgegen den allgemeinen Vorschriften nach dem Härten nicht ausgewaschen wurde. Dies trifft verhältnismäßig häufig zu, weil das Auswaschen außer den Mehrkosten auch eine Verminderung des Griffes und der sogenannten Sprungelastizität herbeiführt.

Verbleiben Salze wie Ammonchlorid auf der Faser, so können in Kontakt mit Eisen störende Rostbildungen an Stecknadeln, Splinten oder sogar an Stickmaschinen auftreten. In solchen Fällen kann ein Posten auch nachträglich noch ausgewaschen werden.

Prüfung der Veredlungseigenschaften

Die *Quellfestigkeit* eines mit Kunstharzen ausgerüsteten Artikels kann durch Feststellung des sogenannten Quellwertes beurteilt werden. Man netzt hierzu das vorher gewogene Material, am besten im gut klimatisierten oder gar wasserfreien Zustand, durch Einlegen in destilliertem Wasser unter Vakuum während ein bis zwei Stunden. Dann wird auf einer Spezialzentrifuge abgeschleudert, um alles Oberflächenwasser zu entfernen, ohne das im Faserinneren sitzende Wasser auszutreiben. Die Gewichtsdifferenz in Prozenten gegenüber der Ausgangsware wird als «Quellwert» angegeben. So hat z. B. Viscose einen Quellwert von 100%, der durch Harzbehandlung bis auf etwa 70% erniedrigt werden kann.

Die *Schrumpfechtheit* oder *Formbeständigkeit* wird nach verschiedenen Vorbehandlungen gemessen, indem man die Veränderung der Ausgangsmaße in Länge und Breite in Prozenten ± angibt. Die Behandlungen bestehen z. B. im Dämpfen unter einem nassen Tuch, das sein eigenes Gewicht an Wasser enthält. Die genaue Arbeitsweise ist in der SNV-Richtlinie 98875 umschrieben. Im weiteren wird die sogenannte Kaltwasserprobe angewendet, bei welcher in weichem Wasser von Raumtemperatur während einer Stunde oder über Nacht eingeweicht und naß ausgemessen wird. Die Arbeitsweise ist in einem SNV-Entwurf 98871 zusammengefaßt.

Für das Eingehen beim Waschen wird eine Maschinenwäsche bei 60 °C oder 95 °C vorgeschrieben, wovon die letztere in einer ISO-Recommandation vom 13. September 1958 in allen Einzelheiten festgelegt worden ist. Vor allem wichtig ist dabei die Dauer und die Intensität der mechanischen Bearbeitung in der Waschtrommel, die Art der Trocknung und des Glättens vor der Ausmessung. Man arbeitet mit einem lose aufgesetzten Bügeleisen, wie dies beim sogenannten «Sanfor»-Test zuerst vorgeschlagen worden ist.

Die *Schiebefestigkeit* ist besonders wichtig bei locker eingestellten Artikeln, vor allem bei glatten Kunstfasern, in endloser Form. Man bestimmt im sogenannten Saumtest die Kraft, welche nötig ist, um eine genau umschriebene Standardnaht auseinanderzureißen. Die Mindestwerte sind besonders aufschlußreich für Nylonstickereien mit schwacher Kunstharzappretur bei möglichst weichem Griff.

Eine andere Technik besteht darin, in einem Gewebe die nebeneinanderliegenden Garne mit einem Abstand von 10 cm wechselweise abzuschneiden und die gewissermaßen verzahnte Stelle am Dynamometer auseinanderzuziehen. Je nach dem Widerstand der aneinander vorbeigleitenden Garne fällt die Reißkraft aus. Die Saumprobe und die Streifenprobe sind in den Entwürfen zu den SNV-Richtlinien 98470 und 98471 umschrieben.

Die *Knitterfestigkeit* wird vor allem durch den sogenannten Knittererholungswinkel charakterisiert. Man faltet einen Gewebestreifen nach Tootal an seinem Ende um 1 cm scharf um und belastet die Falte während einer Minute mit 500 Gramm. Dann wird entlastet und der entstandene Winkel gemessen. Je knitterärmer eine Ware ist, um so näher liegt der Winkel bei 180°. Von Monsanto ist ein Gerät entwickelt worden, um die Eigenbelastung des Winkelschenkels durch das Materialgewicht auszuschalten. Für Serienprüfungen besteht eine Richtlinie EMPA nach der sogenannten Harmonikamethode, bei welcher das Mittel aus mehreren Winkeln genommen wird (SVMT-25-D-1206).

Man bestimmt den Knitterwinkel im trockenen und in nassem Zustande, zunächst eine Minute nach der Entlastung, eventuell auch mehrere Stunden später zur Beobachtung der Erholungsfähigkeit. Der Naßknitterwinkel liegt allgemein tiefer als der Trockenwinkel und bietet ein gutes Maß für die Knitterempfindlichkeit einer Ware beim Waschen. Im deutschen Gütezeichen für die Spezialausrüstung «Rapid-Iron» ist der Knitterwinkel in Mindestwerten vorgeschrieben (Gütezeichenverband Textilveredlung e.V., Frankfurt am Main).

Die *«bügelfreie» oder «bügelarme» Ausrüstung* wird dadurch beurteilt, daß man das allgemeine Knitterbild eines Konfektionsstückes, z. B. eines Herrenhemdes, vi-

[10] R. BERNEGGER, *Nachweis härtbarer Kunstharze*, Diss. EMPA, St. Gallen 1948.

suell mit Standardvorlagen vergleicht. Derartige Vorlagen sind von Monsanto herausgebracht worden und erlauben nach dem Vorschlag der AATCC eine Bewertung des Effektes in 5 Noten[11].

Diese Ausrüstung wird allgemein unter dem Namen «Wash-and-Wear»-Ausrüstung in den Handel gebracht und auch mit Markennamen wie «Minicare», «No Iron», «Mini-Iron» usw. bezeichnet. Das Waschen der Stücke erfolgt wie üblich, doch vermeidet man ein Zentrifugieren der nassen Ware und bringt Stücke wie Hemden, Blusen usw. nach einem heißen Spülbad tropfnaß auf einen Bügel, zieht Kragen und Manchetten in Form und läßt an der Luft trocknen. Diese «Drip-and-Dry»-Methode hat hauptsächlich in den USA großen Umfang angenommen, doch spielt für den Artikel nicht nur das Kunstharz eine Rolle, sondern in ebensolchem Maße die Sorgfalt der Konfektionierung. Es muß durch günstige Wahl der Einlagestoffe, der Nähgarne und der Sticharten vermieden werden, daß wellige Nähte entstehen.

Die *Chlorbeständigkeit* einer Harzausrüstung wird dadurch bestimmt, daß man nach Einlegen in Na-Hypochloritlösung von 1,0 g/l Aktivchlor einerseits die aufgenommene Chlormenge durch direkte Titration mit Jodkali/Thiosulfat auf der Faser bestimmt oder anderseits die fehlende Chlormenge in der Behandlungsflotte ermittelt, wobei letztere Methode die genaueren Werte ergibt[12].

Die Menge des aufgenommenen Chlors ist aber nur insofern von Bedeutung, als durch Eintreten von Vergilbungen oder Faserschädigungen beim Bügeln das Chlor sich störend auswirkt. Durch einen Erhitzungstest wird dieses Verhalten abgeklärt, wobei in den USA mit dem sogenannten Scortch-Tester ein Gewebestreifen erhitzt und nachher auf Festigkeitsabnahme geprüft wird. Die SNV-Richtlinie 95620 arbeitet mit einer Erhitzung im Kochglas und gibt günstigere Ergebnisse (vergleiche AATCC-Tentative Test 92-1958).

Bei gewissen Harzen ist die Chloraufnahme verhältnismäßig hoch, ohne daß Vergilbungen oder Hitzeschäden entstehen. Es ist also aus der aufgenommenen Menge Chlor nicht unbedingt auf die Nachteile zu schließen.

Mindestanforderungen werden überall dort an gewisse Artikel gestellt, wo ein gewisses Qualitätsniveau garantiert werden soll.

Von den aufgeführten Effekten der Kunstharzveredlung wird eine mehr oder weniger große Permanenz erwartet. Zur Feststellung derselben werden daher von Fall zu Fall angemessene Behandlungen vorgeschrieben, nach welchen die Eigenschaften sich nicht wesentlich geändert haben dürfen. So wird z. B. ein Wash-and-Wear-Gewebe einer fünffachen Kochwäsche oder einem anschließenden Chloren und Heißbügeln unterzogen, um allfällige Veränderungen festzustellen.

Für größere Artikelgruppen oder für Markenartikel liegt es nahe, genau umschriebene Mindestanforderungen über Gewebegewicht, Festigkeit, Waschverhalten usw. festzulegen. Man erreicht damit nicht nur eine Qualitätskontrolle, sondern verhindert auch das Abgleiten des allgemeinen Qualitätsniveaus der Kunstharzausrüstung. Man muß sich vor Augen halten, daß die Vorzüge einer mit Kunstharzen veredelten Textilware nicht ausreichen, um eine minderwertige Qualität noch verkaufsfähig zu machen, sondern daß der Verbraucher erst auf einer an sich soliden Grundware auch die Gewähr bekommt, daß sich die großzügige Reklame für die neuen Artikel auch bewahrheitet und der geforderte Mehrpreis sich rechtfertigt.

[11] C. R. Williams, Praktische Bewertung von Wash-and-Wear-Charakteristiken, *Amer. Dyestuff Reporter 48* (1959) 37; Ref. *Textilrdsch. 14* (1959) 658.

[12] W. Schefer, Chloraufnahme durch mit Kunstharzen appretierte Baumwollgewebe, *Textilrdsch. 12* (1957) 512 und *14* (1959) 17.

Zusammenhänge zwischen Lederstruktur, Ledereigenschaften und Prüfmethoden

Von Prof. Dr. W. Weber
Leiter der Abteilung II, Lederindustrie, EMPA-C, St. Gallen

Mit der Gerbung der tierischen Haut wird bezweckt, deren nachteilige Eigenschaften, wie Quellbarkeit in Wasser, Empfindlichkeit im feuchten Zustand gegen erhöhte Temperatur, hornig-steifes Auftrocknen und Fäulnisfähigkeit, möglichst vollständig zu beheben. Gleichzeitig sollen ihre günstigen Eigenschaften, wie die hohe Reißfestigkeit, die vorteilhaften Dehnungseigenschaften, die Durchlässigkeit für Wasserdampf u. a., erhalten bleiben. Daß man in der Lage ist, dem Werkstoff Leder alle diese Eigenschaften und weitere dazu zu verleihen, zeichnet ihn in besonderer Weise aus. Es liegt dies einerseits an der chemischen Zusammensetzung, andererseits an der besonderen Struktur der Haut bzw. des Leders.

Im folgenden soll gezeigt werden, in welcher Beziehung Zusammensetzung und Struktur des Leders zu einigen ausgewählten Eigenschaften stehen und wie diese geprüft werden.

Die Haut besteht aus drei Schichten, der Oberhaut (Epidermis), der Lederhaut (Corium oder Cutis) und der Unterhaut (Subcutis).

Bei der Lederherstellung werden Oberhaut und Unterhaut entfernt. Das Leder ist somit ein Erzeugnis der eigentlichen Lederhaut.

Diese besteht aus einem Fasergeflecht, dessen Hauptanteil vom kollagenen Bindegewebe gebildet wird, das sich seinerseits aus kollagenen Fasern aufbaut. Diese

verlaufen kreuz und quer nach allen Richtungen und sind so miteinander verflochten, daß weder Anfang noch Ende zu erkennen sind. Die kollagenen Fasern stellen Bündel feinerer Fibrillen dar, die sich wiederum aus noch feineren Einheiten aufbauen. Wie die natürlichen Textilfasern sind auch die kollagenen Fasern anisotrop und ergeben charakteristische Röntgendiagramme, welche sich von solchen anderer Proteinfasern deutlich unterscheiden.

sowie von Art und Menge der gerbenden Stoffe. Mit zunehmender Gerbintensität nimmt die Einlagerung von Quellungswasser ab. Dieses wirkt einerseits als Weichmacher und erhöht damit die Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders, andererseits ermöglicht es, wenn in genügender Menge vorhanden, die bei erhöhter Temperatur erfolgende Verleimung des Kollagens, die in ihrem ersten Stadium eine Desorientierung der sub-

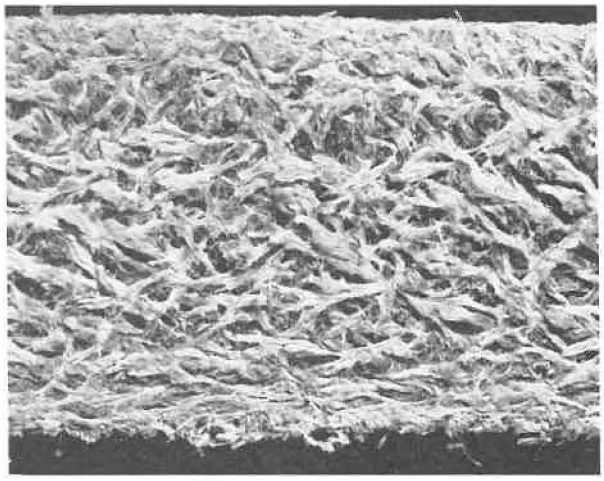


Abb. 1. Hautquerschnitt (Rind) ohne Epidermis

Seiner chemischen Natur nach ist Kollagen ein Protein, an dessen Aufbau sich vor allem Glykokoll und in erheblich geringeren Mengen elf weitere Aminosäuren beteiligen. Die Eiweißnatur des Kollagens bestimmt dessen Reaktion mit gerbenden Stoffen und ist auch von Bedeutung für das Verhalten der ungegerbten und gegerbten Haut gegen Wasser. Art und Menge des bei der Lederherstellung verwendeten Gerbmittels verleihen dem Produkt zusätzliche charakteristische Eigenschaften.

Was den Chemismus der Gerbvorgänge betrifft, so kann im Rahmen dieses Vortrages lediglich summarisch darauf hingewiesen werden, daß im Falle der natürlichen pflanzlichen und der meisten synthetischen Gerbstoffe sich Reaktionen zwischen ihren phenolischen Gruppen und den stickstoffhaltigen Gruppen des Kollagens abspielen, während bei der Chromgerbung die Bildung von Komplexverbindungen zwischen Eiweiß und 3wertigem Chrom angenommen wird, wobei in jedem Fall Faservernetzungen eintreten.

In welcher Weise wirken sich nun der chemische Aufbau und die submikroskopische und mikroskopische Struktur des Leders auf dessen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften aus?

Da der Hauptbestandteil des Leders ein Eiweißkörper ist, werden vom Leder Wassermoleküle als Quellungswasser aufgenommen, wobei der Grad der Quellung allerdings von verschiedenen Faktoren abhängig ist, speziell von der Anwesenheit von Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen (geringste Quellung im isoelektrischen Punkt), mikroskopischen Kristallite ist und im zweiten Stadium ein hydrolytischer Eiweißabbau. Die Desorientierung äußert sich in einer Schrumpfung der Lederfaser. Die

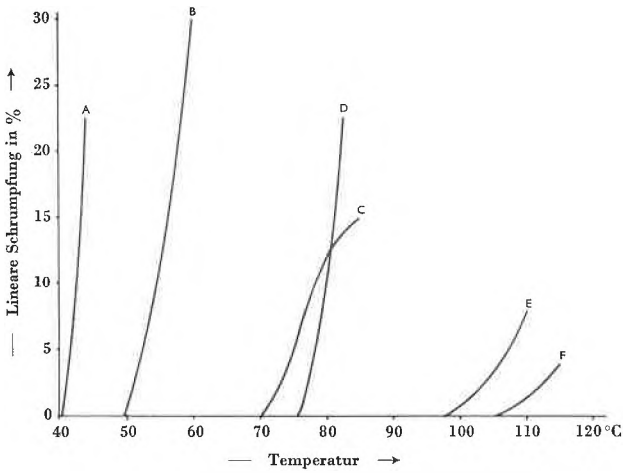
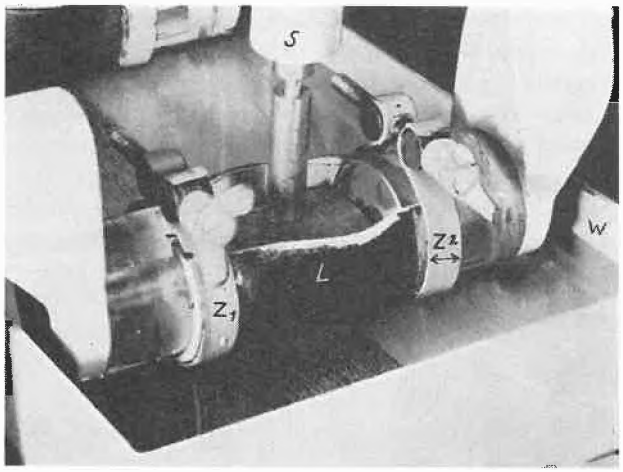
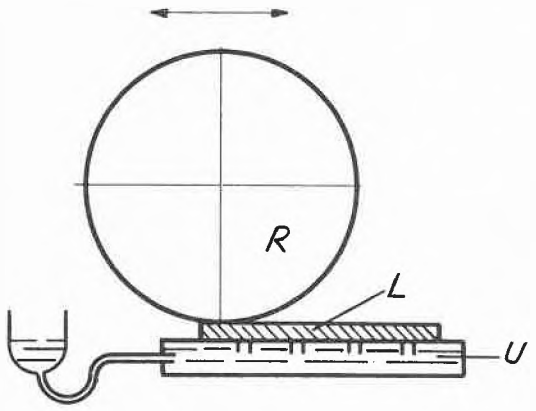


Abb. 2. Schrumpfungsdiagramme von Leder verschiedener Gerbarten. *A* bis *D* = Schrumpfung in Wasser; *E* und *F* = Schrumpfung in Mischung Wasser–Glycerin. Beispiele für: *A* = ungegerbte Schafhaut; *B* = alaungegerbtes Kalbfell; *C* = grubengares Bodenleder für Laufsohlen; *D* = beschleunigt gegerbtes Bodenleder für Laufsohlen; *E* = kombiniert chrom-pflanzlich gegerbtes Bodenleder für Laufsohlen; *F* = chromgegerbtes Sport-Oberleder

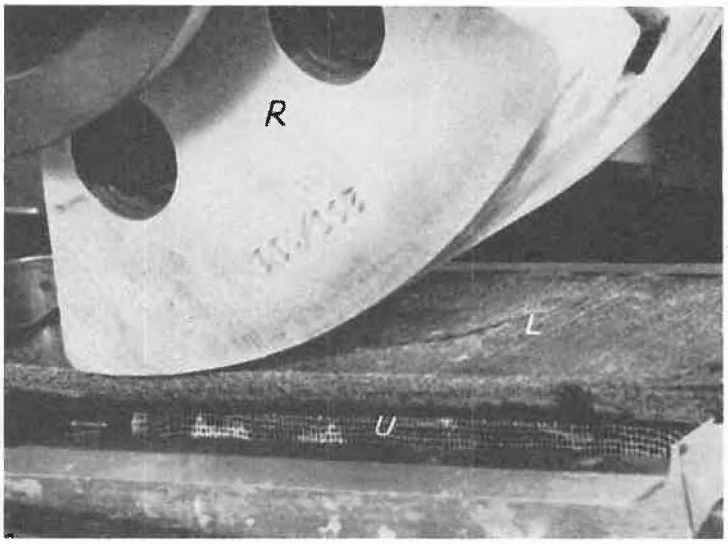
Temperatur der beginnenden Schrumpfung ist abhängig von Art und Intensität der Gerbung und wird zur Charakterisierung eines Leders bestimmt.

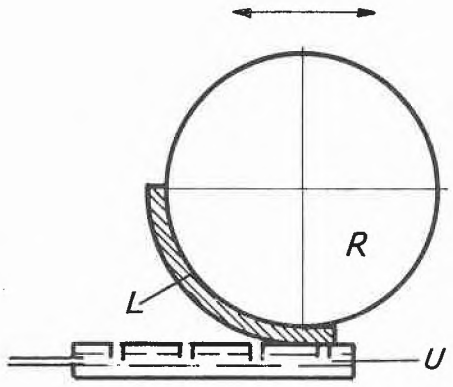


← *Abb. 3.* Penetrometer «Bally» für die dynamische Prüfung des Verhaltens von Oberleder gegen Wasser. Unter Bedingungen, die der natürlichen Beanspruchung bei der Gehbewegung möglichst entsprechen, werden mit dem Prüfapparat zur Beurteilung des Verhaltens eines Oberlederes gegen Wasser bestimmt: a) Dauer bis zum Wasserdurchtritt; b) Wasseraufnahme in bestimmten Zeitabständen; c) Menge des durchtretenden Wassers in bestimmten Zeitabständen («Wasserdurchlaß» in g pro Stunde). L = An den beiden Zylindern Z_1 und Z_2 befestigte Lederprobe. Diese bildet eine durch die Zylinderenden beidseitig geschlossene Mulde. Z_1 = fester Zylinder. Z_2 = in der Achse vor- und rückwärts beweglicher Zylinder, der die eingespannte Lederprobe leicht staucht und streckt. W = Wanne mit Wasser zum Eintauchen der muldenförmigen Lederprobe bis zu einer bestimmten Tiefe. S = Stromabnehmer für die Anzeige des ersten Wasserdurchtrittes



4a





4b

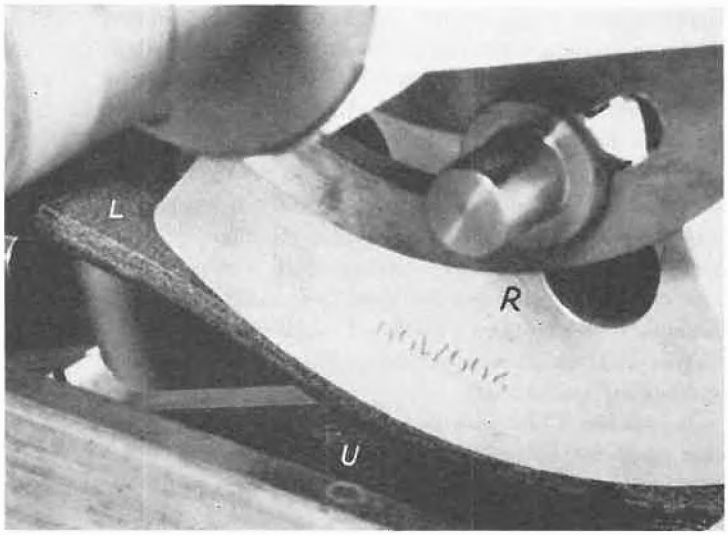


Abb. 4. Apparatur EMPA-C für die dynamische Prüfung des Verhaltens von Bodenleder gegen Wasser. Der Prüfapparat ahmt die natürliche Beanspruchung von Bodenleder am besohlten Schuh bei der Gehbewegung nach. Prinzip: Auf der auf einer feuchten Unterlage *(U)* ruhenden Lederprobe *(L)* wird die Rolle *(R)* hin und her bewegt. Entsprechend der Rollenbewegung wird die an einem Ende festgehaltene und am anderen Lederende mit einer beweglichen Einspannvorrichtung befestigte Probe abwechslungsweise in gestrecktem Zustand auf die Unterlage gedrückt (siehe Abb. 4a) und von dieser in gebogener Lage abgehoben (siehe Abb. 4b). An der von unten her dauernd befeuchteten Lederprobe werden ermittelt: die Dauer bis zum Wasserdurchtritt, die Wasseraufnahme in bestimmten Zeitabständen und die Menge des durchtretenden Wassers in bestimmten Zeitabständen («Wasserdurchlaß» in g pro dm² pro Stunde)

Bei Leder für Bekleidungszwecke ist das Verhalten gegen Wasser von besonderer Bedeutung. Einerseits muß das Material die Feuchtigkeitsausdünstung des Körpers aufnehmen und nach außen ableiten, andererseits soll von außen her kein Wasser das Leder durchdringen.

Die hydrophilen Gruppen der sich aus Eiweiß und Gerbstoff zusammensetzenden Ledersubstanz sind für die Durchlässigkeit des Leders für Wasserdampf verantwortlich, welcher in Richtung des Feuchtigkeitsgefälles nur zum Teil durch die kapillaren Faserzwischenräume wandert, sondern in erheblichem Ausmaß in den Lederfasern selbst diffundiert. Diese Wasserdampfdurchlässigkeit des Leders ist für seine Verwendung als Bekleidungsmaterial von eminenter Bedeutung, daher Gegenstand einer entsprechenden Prüfung und mit ein Qualitätskriterium für Schuhober- und Bekleidungsleder.

Die hydrophilen Gruppen der Ledersubstanz fördern somit die Wasserdampfdurchlässigkeit, sie haben aber auch zur Folge, daß die Faserzwischenräume sich mit Kapillarwasser füllen und daß die Fasern selbst quellen, d.h. das Leder kann sich mit Wasser vollsaugen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit vergrößert und beim Träger eines Schuhs ein Kältegefühl erzeugt wird, wenn nicht gar das Wasser das Leder so durchdringt, daß es auf der Gegenseite in Tropfen erscheint.

Die Bemühungen der Gerbereien gehen daher dahin, in das Leder hydrophobe Substanzen einzulagern, z.B. Fettstoffe und andere, zum Teil synthetische Ester, Metallseifen, Mineralölderivate und Silicon-Produkte. In der Tat läßt sich dadurch erreichen, daß das statische Wasseraufnahmevermögen bedeutend verringert wird. Wird nun ein so imprägniertes Leder bei einseitiger Benetzung wie am Schuh gebogen und gestaucht, so kann der Fall eintreten, daß das Wasser trotz aller Hydrophobierung das Leder mit Leichtigkeit durchdringt. Die Erklärung für ein solches Verhalten ist darin zu finden, daß die gewählte hydrophobierende Substanz die Quellung der Hautfasern praktisch vollständig unterbindet, so daß sich die Faserzwischenräume nicht genügend schließen und das Lederfasergeflecht sich wie ein solches aus Glasfasern verhält. Um eine praktisch genügende Wasserdichtigkeit zu erreichen, muß somit eine gewisse Quellbarkeit der Lederfasern erhalten bleiben. Für die in dieser Richtung gehende technische Entwicklung auf dem Ledergebiet ist es nun unumgänglich, daß Einrichtungen zur Verfügung stehen, welche gestatten, die Wasserdichtigkeit des Leders unter dynamischen Bedingungen zu prüfen. Eine solche in der Schuhindustrie entwickelte Maschine für die Prüfung von Oberleder zeigt Abb. 3.

Eine an der EMPA entwickelte und konstruierte Apparatur für die dynamische Prüfung von Laufsohlenleder auf das Verhalten gegen Wasser ist in Abb. 4 dargestellt.

Die Menge des an die hydrophilen Gruppen des Leders gebundenen, weichmachenden Quellungswassers und damit der Feuchtigkeitsgehalt des Leders stehen in einem Gleichgewicht mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Infolgedessen sind die physikalischen Eigenschaften des Leders abhängig von den Klimabedingungen des Raumes, in welchem es gelagert und geprüft wird, was bei der Beurteilung der Ergebnisse physikalischer Prüfungen zu berücksichtigen ist, wenn diese nicht unter standardisierten Klimabedingungen vorgenommen worden sind.

Daß selbstverständlich Zusammenhänge bestehen zwischen dem Chemismus des Leders und seiner Reaktionsfähigkeit mit Farbstoffen und damit Einflüsse auf die Echtheitseigenschaften des gefärbten Leders, sei nur am Rande erwähnt.

Die dreidimensionale Faserverflechtung hat für Leder charakteristische physikalische Eigenschaften zur Folge, die sich z.B. schon beim einfachen Zugversuch im Zug-Dehnungs-Diagramm erkennen lassen.

Bei beginnender Verformung wird zunächst das Fasernetzwerk ähnlich wie ein Trikot ohne großen Kraftaufwand gestreckt. Nachdem sich die Fasern so weit als möglich in die Zugrichtung orientiert haben, stellt sich ein erhöhter Widerstand gegen die weitere Verformung ein, bis schließlich der Bruch eintritt. Diesem anfänglich geringen bis mäßigen, in der späteren Phase erhöhten Verformungswiderstand verdankt das für die Bekleidung verwendete Leder die Eigenschaft, sich dem Fuß, der Hand oder dem Oberkörper angenehm anzuschmiegen. Der Lederhersteller hat es aber in der Hand, durch Wahl zweckmäßiger Gerb- und Zurichtverfahren den Verformungswiderstand dem Verwendungszweck eines Leders anzupassen. So ist beispielsweise ein Handschuhleder zügiger als ein Leder für Täschnerwaren. Bei einem Treibriemen wird wiederum ein hoher Verformungswiderstand angestrebt. Die Zug-Dehnungs-Prüfung erteilt daher wertvolle Auskünfte über eine für bestimmte Ledertypen jeweils charakteristische Eigenschaft.

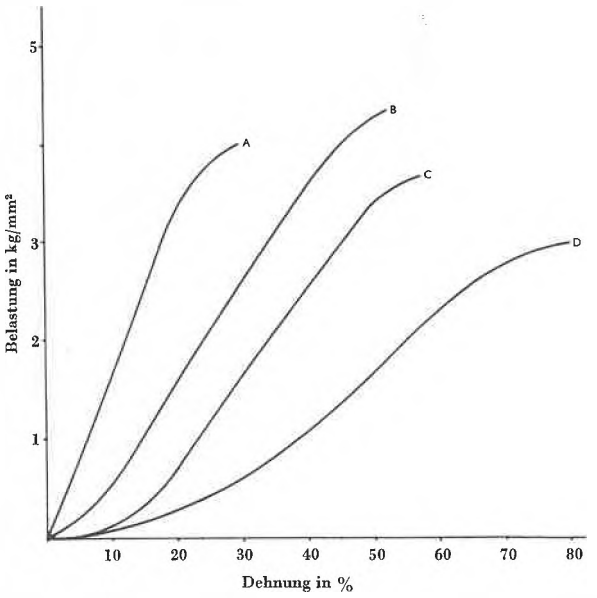


Abb. 5. Zug-Dehnungs-Kurven verschiedener Leder. *A* Bodenleder für Laufsohlen; *B* Treibriemenleder. nicht gestreckt; *C* Waterproof-Oberleder; *D* Bekleidungsleder

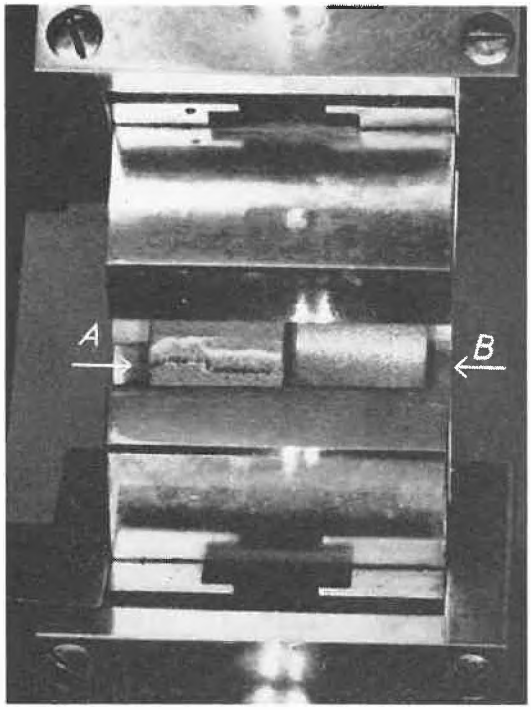


Abb. 6. Apparatur zur Prüfung des Biegeverhaltens von Leder (nach NAUMANN-SCHOPPER). Lederprobe *A* mit gebrochenen Narben; Lederprobe *B* intakt

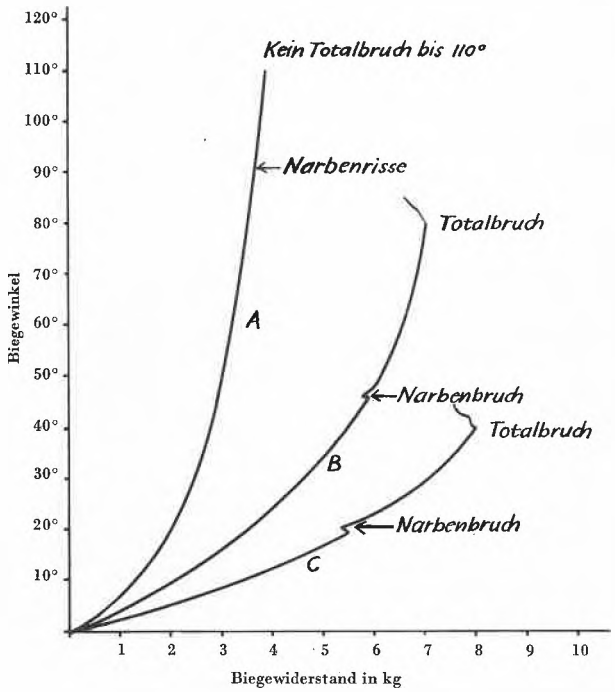
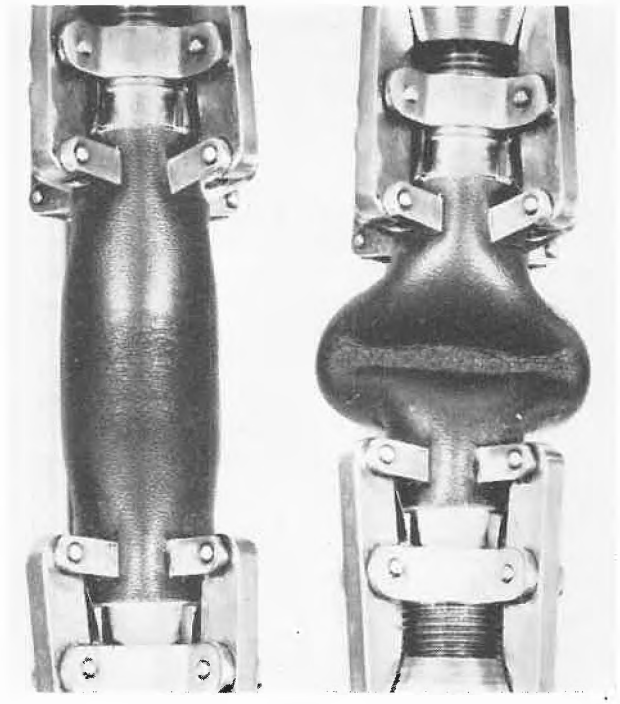


Abb. 7. Biege-Diagramme verschiedener Ledertypen (Biegeprüfung nach NAUMANN-SCHOPPER). *A* = flexibles Bodenleder, *B* = mäßig flexibles Bodenleder, *C* = steifes und hartes Bodenleder



Lederprobe gestreckt — Lederprobe geknickt

Abb. 8. Apparatur EMPA-C für die gehfaltenähnliche Dauerknickprüfung von Schuhoberleder

Das unterschiedliche Verhalten verschiedener Ledertypen bei einer Verformung zeigt sich auch bei der Biegeprüfung (Abb. 6 und 7).

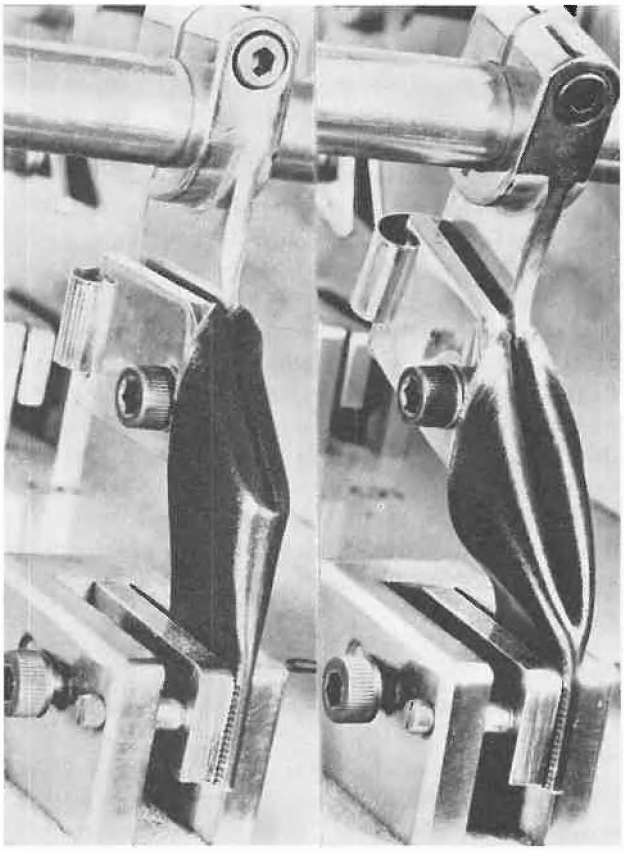


Abb. 9. Flexometer «Bally» für die dynamische Prüfung des Verhaltens von leichtem Schuhoberleder bei Faltenbildung. Unter Bedingungen, die der natürlichen Beanspruchung des Schuhoberleders in den Gehfalten möglichst entsprechen, wird die Anzahl Knickungen bestimmt, bis Veränderungen des Finish (Sprünge, Ablösen usw.) bzw. Lederbrüche auftreten. Lederfalte in zwei Stellungen →

Als weitere Konsequenz der dreidimensionalen Faserverflechtung und der inneren Weichmachung durch eingelagertes Wasser, allerdings noch unterstützt durch in das Leder eingearbeitete, das Fasergefüge gleichsam «schmierende» Fettstoffe, ist die ausgezeichnete Dauerknickfestigkeit bestimmter Ledertypen zu nennen. Man denke nur an die Millionen von Knickungen, die ein gutes Leder in der Gehfalte aushält, bis ein erster Schaden auftritt. Apparaturen zur Prüfung der Dauerknickfestigkeit von Schuhoberleder, Bekleidungs- und Polsterleder zeigen die Abb. 8 und 9.

Die Darlegungen zeigen an ausgewählten Beispielen, daß der Werkstoff Leder infolge seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Struktur eine Reihe von Eigenschaften in sich vereinigt, die ihn in ganz besonderem Maß für Bekleidungszwecke, für die Möbel- und Reiseartikelindustrie und für technische Zwecke geeignet erscheinen lassen. Die entwickelten Prüfmethoden gestatten, die Eigenschaften der verschiedenen Ledertypen so zu prüfen und zu beurteilen, daß diese zweckerfüllend eingesetzt werden können.

Von den Aufgaben und Methoden der Korrosionsforschung und -prüfung*

Von PD Dr. A. Bukowiecki
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

1. Die Aufgaben der Korrosionswissenschaft

Die beiden *praktischen Ziele* der mit den Fragen einer Korrosionsgefährdung der Werkstoffe sich befassenden Wissenschaft lassen sich etwa wie folgt umschreiben:

Zunächst hat diese Wissenschaft zuverlässige Unterlagen darüber zu verschaffen, *wie* sich einzelne Werkstoffe unter gegebenen Bedingungen gegenüber bestimmten flüssigen, gasförmigen oder auch porös festen Angriffsmitteln verhalten. Kenntnis von Art, Ausmaß und Geschwindigkeit der zu erwartenden korrosiven Zersetzung soll eine vom Standpunkt der Werkstofferhaltung und der Betriebssicherheit aus rationelle *Materialwahl* ermöglichen, um im konkreten Einzelfall entweder weitgehend beständige Werkstoffe einsetzen zu können oder aber bewußt eine schwache Korrosion in Kauf zu nehmen und die ungefähre Frist in Rechnung zu stellen, nach der die angegriffenen Werkteile voraussichtlich ersetzt werden müssen. Falls dagegen aus irgendwelchen Gründen dennoch eigentlich korrosionsanfällige Werkstoffe verwendet werden sollen, hat die Korrosionswissenschaft – in Verfolgung ihres zweiten Zieles – abzuklären, welche *Korrosionsschutzmaßnahmen* unter den fraglichen Bedingungen ergriffen werden sollen und wie lange sich diese Vorkehren wahrscheinlich bewähren werden.

Die wichtigsten Korrosionsfragen stehen vornehmlich im Zusammenhang mit einer chemischen und elektrochemischen Gefährdung *metallischer Bau- und Werkstoffe* und den zu deren Schutz gebotenen Maßnahmen, neigen doch Metalle infolge ihrer Instabilität allgemein wesentlich mehr zu chemischen Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung als nichtmetallische Werkstoffe, weshalb eben die letzteren so häufig als Schutzüberzüge für Metalle verwendet werden. Nicht von ungefähr bilden daher gerade die Probleme der *Metallkorrosion* ein in sich geschlossenes, heute bereits weit ausgebautes Gebiet der Korrosionslehre, das sich sowohl mit der Energetik und Kinetik der Korrosionsvorgänge an den ungeschützten Metallen als auch mit sämtlichen, ihrem Korrosionsschutz dienenden Maßnahmen beschäftigt.

Von den theoretischen Leitgedanken dieser Lehre seien hier nur die folgenden in Erinnerung gerufen:

- die Existenz sehr dünner, visuell kaum wahrnehmbarer, aber durch Spezialmethoden dennoch sicher nachweisbarer *Oxydfilme* auf den Metalloberflächen und der entscheidende Einfluß dieser Filme auf das *aktive bzw. passive Verhalten* von Metallen gegenüber verschiedenen Medien;
- die Bildung makroskopischer, mikroskopischer oder auch nur submikroskopischer, *kurzgeschlossener galvanischer Elemente* auf der Oberfläche der Metalle, insofern diese in elektrisch leitende Flüssigkeiten tauchen, und alle damit unmittelbar zusammenhängenden Fragen, wie z. B. das Auftreten lochartiger Anfressungen oder die besondere Gefährdung der anodischen Teile irgendwelcher Metallkombinationen;
- die Rolle der Potentialunterschiede zwischen einzelnen metallischen Phasen für die Entstehung inter- oder intrakristalliner *Korrosionsrisse;*
- die Bedeutung des Gasgehalts flüssiger Korrosionsmittel (so vorab ihres Gehalts an Luftsauerstoff) für den Verlauf der Korrosionsreaktionen und
- endlich die festen Korrosionsprodukten oft eigene, innere *Fehlordnung* – ein besonders wichtiges Kriterium für das Korrosionsverhalten der Metalle bei hohen Temperaturen, so insbesondere für ihre Resistenz gegenüber heißen Gasen.

Zu den Maßnahmen eines *Korrosionsschutzes,* welche die Korrosionslehre gleicherweise zu studieren hat, gehören nicht nur das Aufbringen sorgfältig ausgewählter, me-

* Antrittsvorlesung, gehalten am 12. Dezember 1959 an der ETH, Zürich.

tallischer oder nichtmetallischer, ein- oder mehrschichtiger *Schutzüberzüge,* sondern auch eine zweckmäßige chemische oder auch bloß physikalische *Behandlung der angreifenden Medien* selber zwecks Behebung oder doch weitgehender Verminderung ihrer Aggressivität (so etwa durch eine Neutralisierung oder Entgasung von Flüssigkeiten, durch Trocknung von Gasen und Verwendung korrosionshemmender Inhibitoren für flüssige Betriebsmittel verschiedener Art), dazu aber auch *elektrochemische Schutzmethoden,* zumeist in Form einer kathodischen Polarisierung angewendet – diese indes untauglich, falls die zu schützenden Objekte durch die kathodisch entstehenden Alkalien angegriffen werden.

Basierend auf diesen Kenntnissen wie auf dem heute bereits recht umfangreichen Erfahrungsmaterial, lassen sich kleinere Korrosionsprobleme allein schon auf Grund relativ einfacher Prüfungen, manchmal sogar ohne besondere Vorversuche, lösen.

Aus dem Bestreben nach weiterer Verlängerung der Lebensdauer aus Metallen gefertigter Werkstücke und Bauwerke – das aber heißt notwendig Vervollkommnung der heute gebräuchlichen Korrosionsschutzmaßnahmen –, dazu aber auch, weil der dauernde Fortschritt der Technik immer neue Korrosionsprobleme aufwirft, ergeben sich ständig kräftige Impulse zu einer vertieften Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Metallkorrosion.

Die durch das technische Tempo unserer Tage naturgemäß weniger stark beeinflußte reine *Grundlagenforschung* arbeitet vor allem an der Erweiterung und Vertiefung der zuvor erwähnten und weitern, theoretischen Grundlagen der Korrosionsprozesse an Metallen. So wird auch heute noch der Bildung und den Eigenschaften *passivierender Filme* wie auch dickerer Korrosionsschichten auf Metalloberflächen das besondere Interesse mancher Forscher zuteil, oder es bildet die Abhängigkeit zwischen dem *Potentialverlauf* in Korrosionselementen und der Intensität der durch Korrosionsprozesse gelieferten oder aufgezwungenen *Ströme* ein beliebtes Thema wissenschaftlicher Korrosionsstudien. Völlig neue Effekte, wie z. B. die Beeinflussung der Korrosionsvorgänge durch *Neutronenbestrahlung,* wurden bisher theoretisch noch wenig erfaßt.

Dagegen ist der auch hier der Technik unmittelbar dienenden *angewandten Forschung* eine rasch zunehmende Ausweitung ihres Gegenstandes eigentümlich. So werden derzeit nicht nur im Zusammenhang mit allgemein geläufigen Problemen, wie den durch *Industrieluft,* durch *Trinkwasser, Meerwasser* und *feuchten Erdboden* verursachten Korrosionen, umfangreiche Untersuchungen ausgeführt, sondern dienen solche ebensosehr der Abklärung «neuerer» Korrosionsgefahren.

An solchen neueren Korrosionsproblemen, wo noch immer nach wirksamen Abwehrmaßnahmen gesucht wird, seien beispielhaft nur erwähnt:

- die ernsthafte Korrosionsgefährdung wichtiger metallischer Bauteile von *Automobilen* und *Flugzeugen* durch die als Betriebsmittel verwendeten Frostschutzmittel/Wassergemische, durch Schmieröle verschiedener Art, durch Bremsflüssigkeiten wie durch Verbrennungsgase moderner Treibstoffe und nicht zuletzt auch durch die als Streumittel zur Reinhaltung von Straßen und Flugpisten verwendeten Salze;
- die intensiven Korrosionsangriffe auf der *Rauchgasseite* mit Schwerölen beheizter *Kesselanlagen,* einerseits verursacht durch die in bestimmten Heizöltypen enthaltenen, zur Bildung leichtschmelzender Schlakken führenden Vanadiumverbindungen, anderseits die Folge konzentrierter Schwefelsäurelösungen, welche sich als Kondensat aus den Verbrennungsgasen der üblicherweise recht schwefelreichen Öle abscheiden;
- sodann das gelegentliche Auftreten durch Korrosion verursachter *Brüche* der Stahldrähte *vorgespannter Betonbauten* und im Zusammenhang hiemit die allgemeine Frage nach den chemischen und elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen modernen *Baustoffen* und den im Bauwesen verwendeten Metallen;
- endlich die wohl modernsten Korrosionsprobleme bei den *Kernreaktoren,* wobei es einerseits das Korrosionsverhalten bisher wenig erprobter metallischer Werkstoffe, wie Uran, Zirkon, Beryllium und Niob nebst jenen ihrer Legierungen, zu erforschen gilt, anderseits aber auch der Einfluß neuartiger Betriebsstoffe und Angriffsbedingungen, sowie endlich der Reaktorstrahlung selber auf die Korrosionsvorgänge berücksichtigt werden muß.

Korrosionsfragen besonders komplexer Natur ergeben sich noch immer in den *Chemiebetrieben* mit der Aufgabe der Erhaltung den verschiedensten chemischen Einflüssen ausgesetzter Apparateteile unter Anwendung neuer Legierungen und auch seltener Metalle (so z. B. Titan, Tantal, Molybdän und Indium).

2. Methoden der Korrosionsforschung

Die Methodik von Korrosionsuntersuchungen ist, je nachdem, ob sie einer Erforschung von Grundgesetzen oder der Lösung praktisch wichtiger Einzelprobleme dienen, eine recht verschiedene:

Wer auf dem Gebiet der Korrosion *Grundlagenforschungen* betreiben will, arbeitet zumeist mit *stark idealisierten,* bewußt denkbar einfach gewählten Systemen, um über sämtliche bei den interessierenden Korrosionsvorgängen eine Rolle spielenden Faktoren bestmöglich orientiert zu sein. Er verwendet daher vor allem Reinmetalle oder aus Reinmetallen hergestellte Legierungen, wobei ihre Oberfläche sehr sorgfältig gereinigt und zumeist weitgehend poliert wird. Auch die Angriffsmittel wählt er in der Regel aus den reinsten Ausgangsstoffen; flüssige Medien werden entgast oder mit Gasen von bekannter chemischer Zusammensetzung behandelt. Dieser Einfachheit der Reaktionspartner steht dann allerdings oft eine Vielfalt von Kontrollmethoden gegenüber. So

wird der zeitliche Ablauf der Korrosionsreaktionen nicht bloß gravimetrisch oder gasvolumetrisch verfolgt, sondern z. B. auch durch elektrische Strommessungen oder durch exakte chemische Analysen. Zum Nachweis eines Stoffaustausches zwischen Metall und Angriffsmittel dienen radioaktive Isotope, zur Untersuchung der angegriffenen Oberfläche und der festen Korrosionsprodukte auch das Elektronenmikroskop, usw.

Die Ergebnisse derart angelegter Forschungsarbeiten tragen zweifellos Wesentliches zum Verständnis der Natur der Korrosionsvorgänge bei. Ihre Übertragung auf die praktischen Verhältnisse ist allerdings sehr oft schwierig, und zwar deshalb, weil in der Praxis komplex aufgebaute Werkstoffe und Angriffsmittel vorherrschen und zumeist ein Zusammenspiel nur schwer erfaßbarer, zeitlich oft wechselnder Faktoren besteht. Infolgedessen muß sich die *angewandte Forschung* und, ihr folgend, auch die praktische Korrosionsprüfung so häufig grundsätzlich anderer Methoden bedienen.

Als erstes Gebot gilt hierbei, die Versuchsbedingungen derart zu wählen, daß sie möglichst weitgehend der besonderen chemischen und elektrochemischen Beanspruchung der Werkstücke unter den *realen Bedingungen der Praxis* Rechnung tragen, wobei man vor allem jene Faktoren zu erfassen sucht, welche das praktische Verhalten der Werkstoffe am stärksten beeinflussen.

Um die Auswirkung allfälliger, technisch stets möglicher Heterogenitäten der Metalloberfläche tunlichst zu beheben, werden bei solchen Untersuchungen überdies meist relativ große Probekörper verwendet. Diese werden für die Versuche entweder in dem für das betreffende Fabrikat charakteristischen Oberflächenzustand oder geeignet vorbehandelt – bald aufgerauht, bald poliert – eingesetzt, manchmal sogar absichtlich verschmutzt. Ist die Gefahr einer Spannungsrißkorrosion abzuklären, so werden die Probestücke mechanisch verspannt oder einer passenden Wärmebehandlung unterzogen. Sehr oft müssen bei diesen Versuchen verschiedene Metalle miteinander kombiniert werden. Die angreifenden Medien, häufig technische Flüssigkeiten und Gase von nur teilweise kontrollierbarer chemischer Zusammensetzung, müssen in Anpassung an die praktischen Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, manchmal auch unter Bestrahlung mit den metallischen Probekörpern in Kontakt gebracht werden; die letztern sind überdies nicht selten in einen bestimmten Bewegungszustand zu versetzen.

Was sich auf Grund systematischer Studien über die für den Verlauf von Korrosionsvorgängen *maßgebenden Faktoren* aussagen läßt, sei mit einigen typischen Beispielen aus dem Bereich eigener Arbeiten belegt:

So ergaben beispielsweise in der letzten Zeit durchgeführte Studien über eine metallangreifende Wirkung *organischer Säuren*, daß diese, energetisch betrachtet, sehr korrosiven Körper in technisch reinem Zustand (d. h. als übliche Verunreinigung noch immer geringe Wassermengen enthaltend) an keinem technisch bedeutsamen Metalle zu merklichen Korrosionen führen, weil sich auf der Metalloberfläche durchwegs wirksame Deckschichten aus den betreffenden Metallsalzen bilden. Nach einer sehr *weitgehenden Trocknung* führen dagegen solche Säuren in siedendem Zustand an Aluminium und seinen Legierungen zu *intensiver Korrosion*, indem sich dann die entstehenden, praktisch wasserfreien Aluminiumsalze in der angreifenden Flüssigkeit lösen. In diesem Fall bedeuten daher geringfügige Änderungen des Wassergehaltes des angreifenden Mediums ein wichtiges Kriterium für das Auftreten höchst unerwünschter Korrosionserscheinungen.

Oder es ließ sich durch systematische Forschungen etwa auch das folgende Korrosionsproblem klären: Die allgemein als sehr korrosiv geltenden, konzentrierten *Salzsolen* führen an eisernen Rohrleitungen von Kälteanlagen zu einer an und für sich nur recht schwachen Korrosion, weil sich der für eine Rostbildung notwendige Luftsauerstoff in solchen reichlich viskosen Flüssigkeiten bloß spärlich und dazu nur sehr langsam löst. Wird jedoch die Sole abgelassen, so ergeben Salzreste auf den Rohrwandungen eine sehr intensive Korrosion, da die Hygroskopizität des Salzes das Austrocknen des flüssigen Filmes verhindert, der Sauerstoff in diesem Fall nur mehr einen sehr kurzen Weg von der Atmosphäre zur Metalloberfläche zurückzulegen hat. Bei solchen Systemen besteht somit eine eigentliche Korrosionsgefahr erst bei einer guten «*Belüftung*» der Metalloberfläche.

Für den Fall eines *atmosphärischen Angriffs* an unter Dach gelagerten Metallgegenständen wurde nachgewiesen, daß hierbei die Luftfeuchtigkeit und die sauren Verunreinigungen der Luft eine maßgebende Rolle spielen. Die flüchtigen Säuren führen nämlich zur Bildung hygroskopischer Salzfilme auf der Metalloberfläche, wobei diese Filme oberhalb einer bestimmten Luftfeuchtigkeit den Wasserdampf aus der Luft anziehen und zur Verflüssigung bringen, wodurch die für die Korrosion erforderliche flüssige Phase gebildet wird. Bei annähernd konstanter Temperatur gelagerte saubere Metallteile können daher bloß dann merklich korrodieren, wenn die Luft mit Säuredämpfen bzw. aggressiven Stäuben verunreinigt ist und gleichzeitig eine bestimmte «*kritische*» *Feuchtigkeit* überschritten wird. Mit hygroskopischen Betriebsstoffen, so etwa mit Resten bestimmter Lötmittel beschmutzte Metallgegenstände, können naturgemäß auch in völlig säurefreier Luft stark korrodieren. Bei erheblich wechselnder Temperatur können auf der Metalloberfläche aber durch rein physikalische *Kondensation* flüssige Filme entstehen, und es spielen dann aggressive Luftverunreinigungen und Verschmutzungen keine Rolle mehr. Anderseits können geringe Variationen in der *chemischen Zusammensetzung* metallischer Werkstoffe auch bei atmosphärischen Korrosionen wesentlich ins Gewicht fallen, wird doch beispielsweise die Korrosionsanfälligkeit von in feuchter Luft rostenden unlegierten Stählen bereits durch einen Zusatz von 0,1 bis 0,2% Kupfer wesentlich herabgesetzt.

3. Korrosionsprüfung

Sobald sich bestimmte Korrosionserscheinungen in ausreichendem Maße theoretisch überblicken lassen, ist es möglich, gestützt hierauf sinnvolle Korrosionsprüfmethoden zum allgemeinen Gebrauch vorzuschlagen, welche, ihrerseits unmittelbar praktischen Zwecken dienend, vor allem folgende Fragen beantworten sollen:

1. Welche der in Betracht kommenden *Werkstoffe* oder *Schutzüberzüge* eignen sich *am besten* für eine bestimmte chemische oder elektrochemische Beanspruchung?
2. Läßt sich die Aggressivität eines *gegebenen Mediums* im Rahmen des technisch noch Zulässigen durch den Zusatz von *Inhibitoren* oder durch andere Maßnahmen derart beeinflussen, daß die Korrosionsgefährdung der interessierenden Werkstoffsorten wesentlich vermindert wird?

Um hierzu innert möglichst kurzer Zeit eindeutige Aussagen machen zu können, besteht bei allen derartigen, stets als *Vergleichsversuche* gedachten Testen die Tendenz, immer den *technisch ungünstigsten Fall* vorauszusetzen. Infolgedessen werden die metallischen Prüfkörper bewußt in den Zustand größter Korrosionsanfälligkeit versetzt und auch alle chemischen Einflüsse derart gewählt, daß sie mit größtmöglicher Wirkung zur Geltung kommen, so beispielsweise die Metalle mit Vorliebe stark aufgerauht, die Schutzüberzüge möglichst dünn aufgetragen, um die Wirkung allfälliger größerer Poren zu erfassen, usw.

Schwierigkeiten bereitet oft auch die Wahl der für den konkreten Einzelfall *wesentlichen Beanspruchung:* Wenn es sich etwa lediglich darum handelt, das mutmaßliche Korrosionsverhalten eines von einer aggresiven Flüssigkeit *ständig benetzten* Metallteiles zu beurteilen, so werden Versuche genügen, bei denen der Probekörper in das flüssige Angriffsmittel eingetaucht und ununterbrochen darin belassen wird. Soll dagegen das Korrosionsverhalten eines nur *temporär benetzten* Teiles studiert werden, so ist ein einmaliger oder mehrmaliger *Wechsel des Angriffsmittels* (im Sinne: Flüssigkeit – feuchte Luft – Flüssigkeit usw.) erforderlich, indem hier damit gerechnet werden muß, daß die nach Entleeren der Apparate auf der Metalloberfläche verbleibenden Flüssigkeitsreste zu erheblichen Korrosionen führen können. Bei der Beurteilung der Korrosionsverhältnisse von mit einer Flüssigkeit *unvollständig gefüllten* Apparaten oder Behältern ist durch Kontrollversuche mit nur teilweise eingetauchten Metallproben auch eine allenfalls beachtliche Aggressivität der *Dampfphase* zu erfassen.

Bei bestimmten weitverbreiteten Prüfungen sind *standardisierte Angriffsmittel und Beanspruchungsarten* gebräuchlich. So dient beispielsweise der Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen und Schutzüberzügen gegen atmosphärische Einflüsse vielfach eine Prüfung im sogenannten «*Salzsprühbad*». Dabei wird in Anlehnung an die in der Nähe von Meeresküsten bestehenden Bedingungen in regelmäßigen Zeitabständen eine fein zerstäubte wässerige Natriumchloridlösung in die mit den Metallproben beschickte Prüfkammer geleitet. Die Resultate einer solchen Prüfung dürfen aber nicht ohne Vorbehalt auf jedes andere Milieu übertragen werden. So kann sich zeigen, daß vom feuchten Salznebel angegriffene Werkstoffe bestimmten atmosphärischen Bedingungen des Binnenlandes sehr lange standhalten, während umgekehrt eine Salzlösung auf der Metalloberfläche dank galvanischen Korrosionseffekten einen Angriff an porösen Stellen metallischer Überzüge gar verhindern kann. Daraus geht aber hervor, daß nur schon für den Fall der atmosphärischen Korrosion eine einzige Prüfmethode nicht ausreicht, um zu bindenden Voraussagen über das praktische Korrosionsverhalten der Metalle zu gelangen. Man ist aus diesem Grund gezwungen, in diesem und in andern Fällen gleichzeitig Prüfungen nach *mehreren Methoden* vorzunehmen. So werden zum Studium einer atmosphärischen Korrosionsbeanspruchung auch Versuche in stark SO_2-haltiger Luft geführt, dazu solche in reinem Wassernebel und – vorab im Falle organischer Schutzüberzüge – auch kompliziertere Versuchszyklen, bei welchen die Prüflinge in bestimmtem Rhythmus einer Besprühung, Bestrahlung und Erwärmung ausgesetzt werden. Aber selbst dann ist daneben stets eine längere *praktische Erprobung* der sich im Laboratorium günstig verhaltenden Schutzüberzüge unerläßlich, indem in der Praxis immer wieder Verhältnisse auftreten können, welche durch alle genormten Prüfungsversuche nicht erfaßt werden.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Frage der *Versuchsdauer:* Trotz des begreiflichen Wunsches der Praxis, die Versuchsergebnisse rasch zu erhalten, darf die Prüfdauer ernsthafter Korrosionsuntersuchungen *nicht zu kurz* gewählt werden, weil bei Korrosionsvorgängen gerade die Anfangsphase oft mit wesentlichen Anomalien behaftet sein kann. Als besonders aktuelles Beispiel hiefür mag erwähnt werden, daß verschiedene für Kernreaktoren wichtige Zirkonlegierungen zehn Stunden und noch mehr einer oxydierenden Wirkung heißer Luft ziemlich gut standhalten können, zufolge langsamer Änderungen der Kristallstruktur der Korrosionsprodukte dagegen nach Ablauf dieser Zeit rasch angegriffen werden.

Anderseits muß aber auch berücksichtigt werden, daß es bei längeren Versuchen zur *Erschöpfung* wichtiger Angriffsagenzien und zu *Alterungsprozessen* im angreifenden Medium, ja sogar in bestimmten Schutzüberzügen kommen kann. In bestimmten Fällen ist man daher gezwungen, das Angriffsmittel *sehr häufig zu ersetzen,* so etwa bei Versuchen zur Beurteilung der metallangreifenden Wirkung moderner Waschmittel, weil die darin enthaltene geringe Menge an Natriumperborat sich bei den Temperaturen des Waschprozesses bereits innert einer Stunde vollständig zersetzt, wodurch sich die Korrosionseigenschaften der Lösung grundsätzlich ändern.

So entspringen denn auch, wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, die beachtlichen Fortschritte der modernen Korrosionswissenschaft einer *dreifachen* Quelle: den Resultaten exakter Forschung, den Ergebnissen relativ einfacher Korrosionsversuche und nicht zuletzt noch immer der Erfahrung selber.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

L'affinité de l'histamine pour les substances cancérigènes et l'action solvant

Le médiateur véhicule ou solvant dans lequel une substance chimique cancérigène est administrée pose un vaste problème en raison des modifications qu'il entraîne généralement dans l'activité de la substance chimique[1-3]. Ainsi, on a cru voir une accélération de l'incidence tumorale avec les huiles d'origine végétale ou minérale[4-7] et une inhibition avec les graisses d'origine animale[8-11], mais ces résultats furent confirmés par les uns[12], et infirmés par les autres[13]; il arrive, aussi, qu'on obtienne des effets opposés avec le même solvant pour peu que la substance, au lieu d'être appliquée, soit injectée[14].

Il semble que dans l'immense variété des solvants utilisés, seule la tricapryline soit pratiquement sans effet, ce qui lui vaut la dénomination de solvant idéal[15]. Avec les autres solvants, il existe vraisemblablement une « action solvant ».

Cette action complexe, multiple et contradictoire dans l'ensemble des cas apparaît nette et claire pour certains composés lipohydrophiles non ioniques du type «Tween» (Tw)* et poly-éthylène-glycol (PEG)[17-20]. RISKA et SETALA, en particulier, leur ont consacré une étude approfondie et sont arrivés à grouper des résultats concluants quant à l'existence de l'action solvant[17, 18].

Dans les expériences de RISKA et SETALA, le 3,4 benzopyrène (B) et le 9,10 diméthyl 1,2 benzanthracène (DMBA) appliqués localement sont rendus considérablement plus actifs lorsqu'ils sont dissous dans les Tw. Au contraire, la dissolution des corps cancérigènes dans les PEG empêche totalement la cancérogenèse dans des conditions identiques. RISKA et SETALA signalent aussi que la concentration du solvant modifie l'action de celui-ci d'une manière inattendue.

L'effet solvant, évident quant à son existence, est demeuré obscur quant à ses causes et à son processus. Une théorie abandonnée aujourd'hui s'est édifiée sur le caractère hétérospécifique des graisses; des tentatives furent orientées sur le degré de saturation des chaînes d'acides gras, tentatives qui tombèrent une à une lorsqu'on entreprit de saturer ces graisses[3, 12]. De récentes recherches axées sur la toxicité du véhicule et sur la pénétration de la substance se sont révélées tout aussi vaines pour les raisons suivantes vérifiés par RISKA et SETALA[21, 22]: 1° les Tw ne sont pas toxiques; 2° le Zéphirol, chlorure d'alkyldiméthylbenzylamonium, solvant qui inhibe la cancérogenèse, assure une pénétration plus rapide de la substance que les Tw; 3° les hydrocarbones peuvent pénétrer les structures cutanées appliqués sous forme de cristaux.

Ainsi, le problème reste-t-il entier.

Etant donné la fixation élective des substances cancérigènes par l'histamine[23], on pouvait se demander s'il n'existait pas un lien entre l'effet solvant et cette réaction.

La recherche actuelle montre que ce lien est réel et, pour établir une telle réalité, elle s'appuie sur les expériences décisives de RISKA et SETALA. L'étude concerne également B et DMBA. Les solvants choisis sont les Tw_{20}, TW_{80}, PEG_{400}, PEG_{600}, PEG_{1500} qui figurent parmi ceux utilisés dans les expériences de RISKA et SETALA et qui, dans les conditions d'observations, donnent des milieux transparents se prêtant à l'examen dans l'ultraviolet. Les produits ont la même origine que ceux utilisés par les auteurs cités.

L'expérience est conduite en milieu aqueux car c'est là que les échanges biologiques se produisent. Conformément à la technique citée[18] et afin de prélever une quantité de substance qui s'échelonne sur une gamme aussi rigoureuse qu'étendue, on fait une solution de la substance dans l'acétone puis on verse dans les tubes un volume déterminé de cette solution. L'acétone une fois évaporé, les tubes contiennent un poids déterminé de substance active. On introduit alors les différents milieux aqueux. Les tubes sont répartis en cinq séries:

Série I: substance cancérigène + solution de Hi;
Série II: substance cancérigène + solvant Tw + eau;
Série III: substance cancérigène + solvant PEG + eau;
Série IV: substance cancérigène + solvant Tw + solution de Hi;
Série V: substance cancérigène + solvant PEG + solution de Hi.

Les taux varient de 0,01 à 0,5% pour la substance cancérigène, de 0,05 à 50% pour le solvant, de 10 à 40% pour Hi. La durée du contact est de 2 jours à 20 jours, la température 25 à 40°C. Les mélanges sont examinés dans l'ultraviolet. L'examen spectral donne les résultats suivants:

* Les Tween sont des esters d'acide gras et d'anhydride de sorbitol condensés sur une chaîne d'oxyde d'éthylène. Le chiffre désigne l'acide gras ayant servi à l'estérification. Ainsi: Tw_{20} = acide laurique; Tw_{80} = acide oléique, etc.

Série I : Le complexe histamine-substance n'apparaît tout au plus qu'à l'état de traces faibles.

Série II : Une solubilisation franche de la substance se produit.

Série III : Ne donne pratiquement rien.

Série IV : Une solubilisation de la substance se produit mais plus nette et plus grande que dans la série II. L'écart entre les valeurs données par la série IV et la série II est d'autant plus considérable que Hi est plus concentrée (fig. 1).

Série V : La solubilisation de la substance se produit dans certains cas particuliers. Etudiés aux concentrations où ils ont inhibé la tumorogenèse dans les expériences de RISKA (concentration : 25%) et observés dans les mêmes conditions que les Tw, ils ne font apparaître ni la substance, ni le complexe histamine-substance. Il y a lieu de signaler cependant que, pris à un taux plus élevé (50%) leur comportement est différent : la réaction se produit faiblement. Mais, si l'on ramène à 25% la concentration maximale du solvant par addition d'eau ou bien d'histamine aqueuse dans le même flacon, la substance précipite et la réaction de l'histamine est interrompue même si le contact se prolonge de 8 jours à 40 °C. On rejoint ici encore RISKA et SETALA lorsqu'ils prévoient que la concentration du véhicule modifie l'action de celui-ci[12, 18].

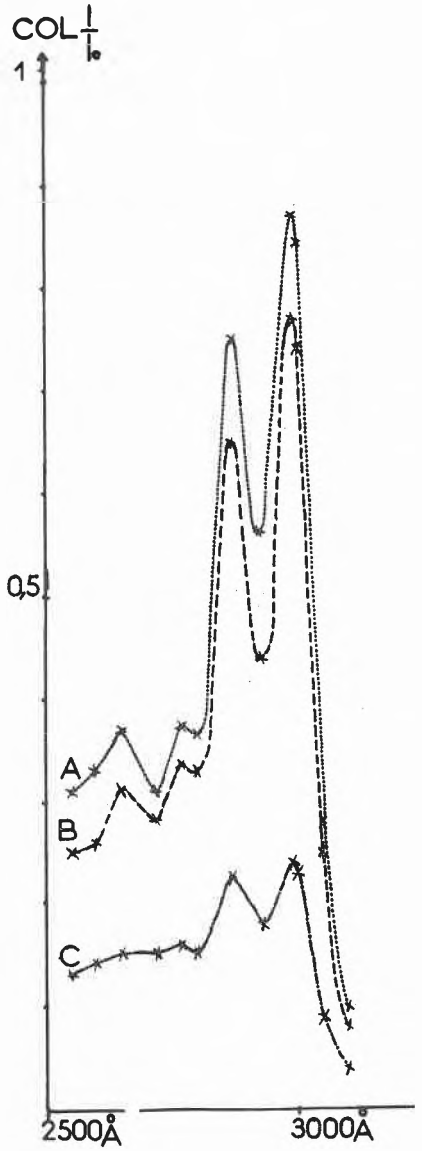


Fig. 1. Densité optique observée sous 0,01 mm d'épaisseur par rapport au milieu contenant DMBA

Courbe *A*: DMBA 0,025%, Tw_{80} 8%, Hi: 2 M. 19 jours de contact
Courbe *B*: DMBA 0,025%, Tw_{80} 8%, Hi: M. 19 jours de contact
Courbe *C*: DMBA 0,025%, Tw_{80} 8%, H_2O. 19 jours de contact

Le résultat était établi *in vitro ;* il appelait une vérification *in vivo*. Cette vérification a été faite avec le concours de CH. CHAMPY. Nous avons montré que les corps cancérigènes placés à la surface d'un organe riche en nerfs histaminiques font disparaître la réaction microchimique de l'histamine sur une certaine profondeur en 48 h.[23] Nous étudions aujourd'hui l'action comparée d'un Tw et d'un PEG sur cette même réaction.

L'expérience est faite sur la sous-maxillaire de rat comme précédemment en appliquant à droite le 3,4 benzopyrène mêlé au Tw 80, à gauche le 3,4 benzopyrène mêlé au poly-éthylène-glycol 400, toutes proportions égales. A droite, on observe la disparition des nerfs : le 3,4 benzopyrène a bien fixé l'histamine. A gauche, les nerfs sont parfaitement colorés, leurs plus fines terminaisons et les plus superficielles apparaissent : le poly-éthylène-glycol a bien protégé l'histamine contre l'action d'une substance active (figure 2).

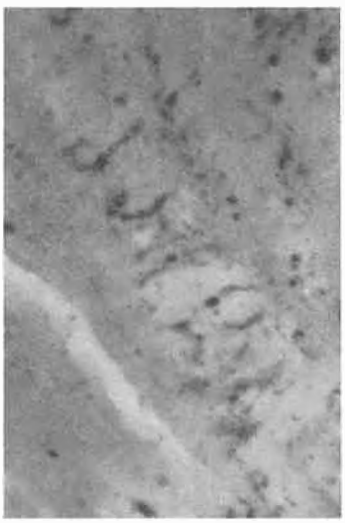


Fig. 2. Sous-maxillaire de rat badigeonnée de *B* en solution dans le PEG_{400}. Nerfs visibles autour d'un vaisseau

Ce lien entre l'action particulière des solvants sur l'incidence tumorale et la réaction de l'histamine semble confirmer que la captation de l'amine par les substances

actives est un élément essentiel de la cancérisation et le solvant se rélève ainsi non seulement un véhicule mais encore un médiateur dont l'action atteint le mécanisme profond de la cancérisation.

La réaction de l'histamine au nitrite mercureux paraît extrêmement sûre. En dépouillant des travaux sur la formation de l'histamine à partir de l'histidine par l'histidine décarboxylase, travaux qui établissent la présence de cet enzyme dans diverses parties du système nerveux, nous avons été frappés de la coïncidence très exacte de leurs données avec les résultats microchimiques obtenus sur les nerfs histaminiques : prépondérance de cet enzyme dans le sympathique adrénalinergique, dans quelques nerfs sensitifs et présence en faible quantité dans certains centres nerveux[24-32]. Cependant la relation de l'histamine avec les substances cancérigènes comme toute relation générale comporte nécessairement certaines restrictions. En effet, le caractère cancérigène d'une substance, s'il paraît vraisemblablement lié à la fixation d'un facteur de croissance neuro-hormonal (Hi) dépend aussi des constantes physico-chimiques qui caractérisent la dite substance. Ainsi par exemple sa solubilité plus ou moins grande dans l'eau peut-elle entraîner une perte d'activité en raison d'une élimination facilitée. Il n'est donc pas impossible de rencontrer une substance qui verifie la relation sans entraîner la cancérogenèse du fait de l'instabilité relative des systèmes en contact.

Il importe bien de considérer l'ensemble des choses et de faire une synthèse.

Résumé

On observe une relation entre l'action de certains solvants sur la cancérogenèse et la complexion de l'histamine par les substances cancérigènes. Les solvants du type Tw qui accroissent l'incidence tumorale provoquée par une substance chimique intensifient la réaction de l'histamine avec cette substance et les solvants du type PEG qui retardent la tumorogenèse inhibent cette réaction. La relation est établie *in vitro* par l'étude spectrale et vérifiée *in vivo* par la méthode histochimique.

Bibliographie

1. H. Weil-Malherbe, *Biochem. J. 40* (1946) 351 et 363.
2. Ph. Shubik et J. Sice, *Cancer Res. 16* (1956) 728.
3. F. Dickens, *Brit. Med. Bull. 4* (1946–1947) 348.
4. L. C. Strong, *Arch. Pathol. 37* (1944) 131–5.
5. M. Athias et M. T. Furtados-Dias, *C.R. Soc. Biol. 127* (1938) 237.
6. P. R. Peacock et S. Beck, *Brit. J. Exper. Pathol. 19* (1938) 315.
7. W. F. Dunning, M. R. Curtis et F. D. Bullock, *Amer. J. Cancer 28* (1937) 681.
8. J. B. Murphy et E. Sturm, *Cancer Res. 1* (1947) 477.
9. P. R. Peacock, *Proc. Leeuwenhock Vereeniging*, Amsterdam, Juin 1935.
10. A. F. Watson, *Amer. J. Cancer 25* (1935) 753.
11. L. C. Morton et G. B. Mider, *Proc. Soc. Exper. Biol. 41* (1939) 357.
12. F. Dickens et H. Weil-Malherbe, *Cancer Res. 2* (1942) 560, *4* (1944) 426, *6* (1946) 161.
13. M. B. Shimkin et H. B. Andervont, *Publ. Health Rep. 55* (1940) 537.
14. J. J. Morton et G. B. Mider, *Publ. Health Rep. 55* (1940) 670.
15. M. B. Shimkin et H. B. Andervont, *J. Nat. Cancer Inst. 1* (1940) 57.
16. A. Haddow, *Brit. Med. Bull. 14* (1958) 94.
17. K. Setala, P. Holsti et S. Lundbom, *Acta Unio Int. Cancrum 13* (1957) 280.
18. E. B. Riska, *Acta Pathol. Microbiol. Scand. 114* (1956) 34 et 45.
19. F. Bielchowsky et D. Lindsay, *34 th Rep. Brit. Emp. Cancer Comp. 1956*, 370.
20. L. Berenblum et N. Haran, *Cancer Res. 15* (1955) 510.
21. E. Riska, *Acta Pathol. Microbiol. Scand. 115* (1956) 78.
22. K. Setala, *Acta Unio Int. Cancrum 13* (1957).
23. S. Hatem, *Chimia 13* (1959) 158 et 160.
24. L. G. Abood et R. W. Gerard, *J. Cell. Compar. Physiol. 43* (1954) 379.
25. W. Bloch et H. Pinosch, *Biochem. Z. 1936*, 288–92.
26. U. S. V. Euler, *Ciba Foundation Symposium on Histamine, London 1956*, p. 235. U. Trendelenburg, *ibid.* p. 278. E. Werle, *ibid.* p. 264.
27. P. Holtz et R. Heise, *Arch. exper. Pathol. Pharmakol. 186* (1937) 377.
28. P. Holtz et E. Westermann, *Naturwiss. 43* (1956) 37.
29. H. Kwiatowski, *J. Physiol. 102* (1943) 32.
30. T. Naito et K. Kuriaki, *Arch. exper. Pathol. Pharmakol. 232* (1958) 481.
31. R. W. Schayer, *J. Biol. Chem. 109* (1952) 245.
32. H. T. Graham, T. W. Hannegan et C. M. Nourse, *Biochim. Biophysica Acta 20* (1956) 243.

Simone Hatem
Dr ès sc. phys.
21, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris VIe
Laboratoire du C.N.R.S.

Chronique Chronik Cronaca

Hermann Mohler 60jährig

Prof. Dr. Hermann Mohler feiert am 2. März 1960 seinen 60. Geburtstag.

Der Jubilar studierte in Bern und Basel und promovierte 1925 bei A. L. Bernoulli in Basel in physikalischer Chemie. Nach vierjähriger Tätigkeit als Lebensmittelinspektor im Kanton Baselland wurde er 1930 Adjunkt und 1932 Vorsteher des Städtischen Laboratoriums in Zürich. Fünf Jahre später habilitierte er sich als Privatdozent am Physikalisch-Chemischen Institut in Basel, wo er 1947 zum a. o. Professor befördert wurde. 1944 erhielt er für die systematische Anwendung physikalisch-chemischer Methoden in der Lebensmittelchemie und der Analyse alkoholischer Getränke den Werder-Preis und die Medaille. 1946 bis 1953 amtete Professor Mohler als Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Er wandelte die alte *Schweizerische Chemiker-Zeitung* in die Zeitschrift *Chimia* um, deren Redaktor er während mehrerer Jahre war. 1951 bis 1954 war er im Rahmen des Unesco-Programms Vorsteher der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bagdad. Seit 1955 ist Professor Mohler Leiter der Forschungsabteilung der Knorr Nährmittel Aktiengesellschaft in Thayngen.

Die wissenschaftlichen Leistungen Professor Mohlers sind sehr vielseitig. In den Zürcher Jahren bearbeitete er die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden in der Lebensmittelanalyse und den Zusammenhang zwischen Struktur und Absorption. 1946 kam sein Buch *Elektronentheorie der Chemie*

heraus – zehn Jahre, bevor diese Thesen allgemein Fuß faßten. Dieses Gebiet führte ihn schließlich zur Anwendung hochenergetischer Strahlen zur Auslösung chemischer Reaktionen. Der Apparatebau, sein jüngster Arbeitsbereich, kam ihm besonders in Bagdad bei der Projektierung einer wirtschaftlich wichtigen Dattelzuckerfabrik zustatten. Zurzeit gibt er, zusammen mit Professor O. FUCHS, eine vielbändige Reihe «Grundlagen der chemischen Technik» heraus, für die er selbst den Band *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen (Radiation Chemistry)* schrieb.

Ehrung

Nobelpreisträger Prof. Dr. LEOPOLD RUZICKA, langjähriger Dozent für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und Ehrendoktor zahlreicher Universitäten, wurde zum Mitglied der polnischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Universität Basel. Der im pharmakologischen Forschungslaboratorium der Sandoz AG tätige, international bekannte Hämatologe Dr. ERIK UNDRITZ wurde zum Ehrendozenten der Universität Basel ernannt. Die Forschungen UNDRITZ' gelten in erster Linie Problemen der morphologischen Hämatologie.

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten. Die Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten hielt am 16. Januar 1960 in Zürich ihre 18. Generalversammlung und ordentliche Wintertagung ab. Der wissenschaftliche Teil umfaßte ein Referat von R. BUGMANN (ICI, Zürich) über «Reaktive Dispersionsfarben und ihre Applikation auf synthetische Fasern» und von Dr. ROHNER (Pretema AG, Zürich) über «Einsatz des Spectromat in der Textilindustrie». Zum Abschluß der Tagung wurden zwei Filme «Dienst am Kunden» (Sandoz AG, Basel) und «Cibacron-Film» (CIBA AG, Basel) vorgeführt.

† *Professor Skinner.* In Genf starb im Alter von 60 Jahren der englische Physiker Professor H.W.B. SKINNER. Professor SKINNER war an der Entwicklung des Europäischen Kernforschungsinstitutes in Genf (CERN) maßgebend beteiligt, namentlich als erster Berater beim Bau des Synchrocyclotrons.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 18. Februar: Prof. Dr. G. SCHRAMM (Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen), Chemische Umsetzungen an Nucleinsäuren und die Mutation der Viren.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. Februar: Referierabend.

Berner Biochemische Vereinigung. 26. Februar: Dr. P. CONDLIFFE (National Institute of Health, Bethesda, USA), The Isolation and Properties of Thyrotropin from Bovine Pituitaires and from Transplantable Pituitary Tumors of Mice.

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Februar: Dr. A. HOFMAN (Sandoz AG, Basel), Psilocybin, ein Wirkstoff aus mexikanischen Zauberpilzen und seine Abwandlungsprodukte.

Photographisches Kolloquium. Dr. O.K. KOLB (Rank Precision Industries Ltd., London), Neue Methoden und Anwendungen auf dem Gebiete der Xerographie.

Schweizer Mustermesse 1960. Die 44. Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 23. April bis 3. Mai 1960 statt.

Jahresbericht 1958 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Dieser Jahresbericht ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 233 Seiten erschienen. Teil I gibt Kenntnis von der Entwicklung der Föderation. Das Arbeitsgebiet, die Arbeitsmittel, die technisch-wissenschaftliche Tätigkeit und die Verwaltung werden ausführlich behandelt. Teil II enthält die Berichte der in der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen zusammengeschlossenen technisch-wissenschaftlichen Vereine, und Teil III vermittelt einen Überblick über die Forschungsinstitute, die in Europa auf dem Gebiete des Chemie-Ingenieur-Wesens und der Verfahrenstechnik, der technischen Chemie und des chemischen Apparatewesens tätig sind. Der Bericht kann bezogen werden bei der Dechema, Rheingauallee 25, Frankfurt am Main, zu DM 30.– (Mitglieder DM 15.–).

Internationale Frühjahrsmesse in Utrecht. Wie im vergangenen Jahr wird die Internationale Frühjahrsmesse 1960 in Utrecht in zwei Teile gegliedert. Vom 29. Februar bis 5. März findet die Internationale Mustermesse und vom 5. bis 14. April die Internationale Technische Messe statt.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Ahl Albert Dr., c/o Schweizerische Teerindustrie AG, Pratteln
Kaufmann Peter, Optische Instrumente und Apparate, Finkenhubelweg 30, Bern
Theus Valentin Dr., Spitzwaldstraße 157, Allschwil BL
Trüb, Täuber & Co. AG, Ampèrestraße 3, Zürich 10/37

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

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Das Trocknen. Von F. KNEULE. Band 6 der «Grundlagen der chemischen Technik», herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS. 358 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1959. Gebunden Fr./DM 45.–. – Nachdem die bereits erschienenen Bände der «Grundlagen der chemischen Technik» einige Grundlagen physikalischer Art und Werkstofffragen behandelt haben, liegt nun der erste Band über eine verfahrenstechnische Einheitsoperation vor, der als erstes Glied einer größeren Reihe weiterer derartiger Monographien gedacht ist. Wer das Trocknen als relativ einfache Operation betrachtet, wird bei der Durchsicht des Werkes bald erkennen, daß es sich dabei um eine in Theorie und praktischer Durchführung recht komplexe Angelegenheit handelt. Als theoretische Hauptgrundlage der Trocknung darf die Frage der Wärmeübertragung gelten, deren verschiedene Arten systematisch und didaktisch in vorbildlicher Weise dargestellt sind. Weitere theoretische Fragen betreffen die verschiedenen Heizmedien und die Trocknungsvorgänge bei konstanten und veränderlichen Bedingungen. Den größten Teil des Werkes nimmt die Behandlung der Trockner ein. Die Mannigfaltigkeit dieser Apparate tritt deutlich in Erscheinung, wenn man den langen Weg von ihrer Urform, der aus der Landwirtschaft hervorgegangenen Darre, bis zu den modernen Zerstäubungstrocknern, Strahlungstrocknern und Gefriertrocknern verfolgt. Das Trocknen wirft auch verschiedene Sonderprobleme auf, von denen die Schwindung des Trockengutes und bei größeren Anlagen die Wärmerückgewinnung

zu erwähnen sind. Schließlich wird auch die analytische Seite der Trocknung, d.h. die Feuchtigkeitsmessung in den Gasen und festen Körpern, nicht vernachlässigt, wofür neben den chemischen auch die neuesten physikalischen Methoden herangezogen werden. – Das Werk vermittelt als Monographie den Interessenten ohne allzu großen Umfang in möglichster Vollständigkeit alles Wesentliche, was über den Trocknungsvorgang in Theorie und Praxis bekannt ist. Die vorzügliche graphische Gestaltung entspricht jener der bereits erschienenen Bände der Reihe. Den weiteren Monographien über Einheitsoperationen darf mit Interesse entgegengesehen werden. *A. Bieler*

Die Papierelektrophorese. Von CH. WUNDERLY. 2., völlig umgearbeitete Auflage. 202 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1959. Broschiert Fr. 18.80. – Das seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1954 bestens eingeführte Standardwerkchen ist vom Schreibtisch des biologisch orientierten Forschers und Praktikers und vom Bücherbrett des biochemischen und klinisch-chemischen Laboratoriums nicht mehr wegzudenken. Die vorliegende zweite Auflage hat eine wesentliche Erweiterung erfahren, welche den Bedürfnissen einer stetigen Entwicklung und Ausbreitung der Methode auf das vorzüglichste gerecht wird. – Nach einer historische und terminologische Aspekte streifenden Einleitung folgen im zweiten Teil wiederum die theoretischen Grundlagen, welche auch die Kombinationsmöglichkeiten der Papierelektrophorese mit der Papierchromatographie berücksichtigen. Im dritten Teil gelangen die einzelnen Varianten der Methode (Nieder- und Hochspannungselektrophorese, nichtkontinuierliche und kontinuierliche präparative Elektrophorese, Säulenelektrophorese usw.), diesmal getrennt von den eigentlichen Techniken, zur Darstellung. Die rein technisch-praktischen Rezepte zur Durchführung und Auswertung der Papierelektrophorese bilden mit Erörterungen über Reproduzierbarkeit und Fehlerbreite den Inhalt des vierten Teiles. Im fünften Teil schließlich folgen die Ergebnisse der Papierelektrophorese, welche naturgemäß besonders auf dem Gebiete der Biochemie erzielt wurden. So werden die Anwendungsmöglichkeiten bei praktisch allen Naturstoffklassen besprochen, aber auch die Trennung anorganischer Ionen und das Arbeiten mit radioaktiv markierten Substanzen werden berücksichtigt. Wenn man bedenkt, daß in den letzten fünf Jahren, um nur von den Proteinen zu sprechen, neben den Serumeiweißen die Eiweiße fast aller Körperflüssigkeiten des Menschen papierelektrophoretisch untersucht wurden, versteht man, warum der Teil «Ergebnisse» auf rund den doppelten Umfang erweitert werden mußte. Trotzdem bleiben aber die übersichtliche klare Gliederung des Stoffes und die Handlichkeit des Büchleins, welche zu seinen vielen Vorzügen zu zählen sind, erhalten. – Mit Hilfe des auf 1665 Zitate angeschwollenen Literaturverzeichnisses und der erweiterten Autoren- und Sachregister dürfte der Benützer den Zugang zur Originalliteratur mühelos finden. *R. Bütler*

Deutsch-polnisches chemisches Wörterbuch. Von Z. SOBECKA. XX + 830 Seiten. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warschau 1958. Gebunden. – Dieses Wörterbuch aus der Reihe deutsch-polnischer technischer Wörterbücher enthält etwa 33000 deutsche Fachausdrücke mit den entsprechenden polnischen Bezeichnungen aus dem Gebiete der theoretischen und experimentellen Chemie, der chemischen Technologie sowie von Grundbegriffen aus verwandten Zweigen wie Mathematik, Physik, Mineralogie, Kristallographie, Biologie, Bergbau und andere. Ein Verzeichnis der polnischen Fachausdrücke mit entsprechenden Hinweisen auf den deutsch-polnischen Teil ersetzt gewissermaßen das polnisch-deutsche Wörterbuch. Gesondert beigefügt ist ein Verzeichnis von Abkürzungen, die in der deutschen chemischen Literatur gebräuchlich sind. In einem Anhang wird zwischen deutscher und polnischer Nomenklatur verglichen, was die Übersetzung von Bezeichnungen chemischer Verbindungen ermöglicht. Wer sich mit polnischer chemischer Literatur und Dokumentation zu befassen hat, wird in dem vorliegenden Wörterbuch einen wertvollen Helfer finden. *B.*

The Physics of Electricity and Magnetism. Von W. T. SCOTT. XII + 635 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 8.75. – Was an diesem Buch besonders auffällt, ist die anschauliche Art und Weise, in der eine streng quantitative Behandlung der Elektrizitätslehre dargestellt wird. Es ist dem Autor gelungen, das für eine solche Darstellung nicht einfache mathematische Werkzeug so anzuwenden, daß sich die Zusammenhänge der Physik der elektrischen und magnetischen Erscheinungen zu einem überblick- und memorierbaren Ganzen schließen. Viele Figuren unterstützen die Anschaulichkeit der Darstellung, und die in jedem Kapitel eingeflochtenen Übungsaufgaben geben dem Studierenden die Möglichkeit zu einer gut fundierten Bearbeitung des Stoffes. – Alle Kapitel wurden mit der gleichen Sorgfalt ausgearbeitet. So ist, um ein Beispiel herauszugreifen, die Berechnung der Gestalt von elektrischen, durch verschiedene Ladungsträger erzeugten Feldern ebenso sorgfältig, exakt und eingehend behandelt wie die Wechselstromlehre. Obwohl der quantitativen Behandlung der Grundlagen viel Platz eingeräumt ist, sind technische Anwendungen, welche mit den besprochenen Grundlagen im Zusammenhang stehen, ebenfalls in der diesem Buch eigenen exakten und anschaulichen Art beschrieben. Beispielsweise ist neben der eingehenden Behandlung des elektrischen Leitungsmechanismus in Metallen und Halbleitern mit Hilfe des Fermi-Modelles und von zwei- oder dreidimensionalen Strömen in ausgedehnten Leitern das Verhalten von elektrischen Netzen mit verschiedenen Schaltungselementen in einer für die Arbeiten im Laboratorium unmittelbar brauchbaren Art dargestellt. In einem Anhang ist das im Buch verwendete mathematische Werkzeug in übersichtlicher Weise zusammengestellt und diskutiert. – Dieses Buch gehört in die Bibliothek eines jeden physikalischen Institutes. *M. Thürkauf*

The Strengths of Chemical Bonds. Von T. L. COTTRELL. 2. Auflage. X + 317 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Gebunden 32 s. – Das recht umfangreiche, bezüglich experimentellen Methoden weitverzweigte und an vielen verschiedenen Stellen der Literatur dokumentierte Gebiet der chemischen Bindungskräfte wurde vom Autor zu einem übersichtlichen Buch zusammengefaßt, dessen Lektüre in exakter und prägnanter Weise einen umfassenden Einblick vermittelt. Ohne auf eine zusammenhängende und grundlegende Darstellung zu verzichten, wird immer das Wesentliche hervorgehoben. – Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der chemischen Bindungsdissoziationsenergie werden diskutiert, wobei ein dem Stoff des Buches gut angepaßter Abriß der in quantitativer Form dargestellten theoretischen Grundlagen die Beschreibung fundiert. So wird die Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie mit Hilfe von thermischen Gleichgewichten, von kinetischen Methoden, von Elektronenstoß und von optischer Spektroskopie in drei Kapiteln besprochen. – Ein besonderes Kapitel ist der Definition, der Bestimmung und dem Gebrauch von Bindungsenergie-Termen gewidmet. Ebenso wird die Bildungswärme von organischen und anorganischen Verbindungen sowie die Dissoziationswärme (Atomisierungswärme) von Elementen eingehend zur Sprache gebracht, wobei die numerischen Werte vieler Elemente angegeben sind. – Im weiteren enthalten zwei Kapitel eine Zusammenstellung von numerischen Werten der Bindungsdissoziationsenergie verschiedener Bindungen und von thermochemischen Bindungsenergie-Termen in mehratomigen Molekülen. Im Anhang sind in Tabellen Bindungseigenschaften von zweiatomigen Molekülen und von bestimmten Bindungen in mehratomigen Molekülen zusammengestellt. – Wegen der übersichtlichen, umfassenden und das Wesentliche hervorhebenden Zusammenfassungen des gegenwärtigen Wissens über die Stärke von chemischen Bindungen wird dieses Buch in der Hand des an theoretischen Problemen arbeitenden Chemikers wertvolle Dienste leisten. *M. Thürkauf*

Jahrbuch der Elektrowärme 1958/59. Herausgegeben von H. MÜLLER. LI + 628 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1959. Gebunden DM 68.–. – Das vorliegende dritte *Jahrbuch der Elektrowärme* gibt den Stand der Elektrowärmetechnik Ende 1958 wieder. Wie in den vorangegangenen Jahrbuchbänden wird die neueste Entwicklung auf den Gebieten Metallurgie (Erzeugung, Wärmebehandlung, Schweißen, Löten, Oberflächenveredelung), der Erzeugung und Verarbeitung von keramischem Material, Textilien, Holz und Kunststoffen, der Nahrungs- und Genußmittelindustrie angeführt. Weitere Kapitel behandeln den Ofen- und Gerätebau, die allgemeinen wissenschaftlichen Fragen, die Elektrowärme in Haushalt, Landwirtschaft und Gewerbe, soziale und wirtschaftliche Fragen der Stromversorgung und Hinweise auf internationale Organisationen. Für die Übersicht über das Schrifttum wurden 244 Zeitschriften aus 16 Ländern ausgewertet. *W. Gerber*

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, septième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER. 230 pages. Masson & Cie, Paris 1959. Broché fr.fr. 4800. – Cette septième série comprend les chapitres suivants: La spectrographie d'émission dans l'ultra-violet, applications en pharmacie, biologie et hygiène (V. BRUSTER et G. PITET), L'oxydation permanganique en analyse organique, son utilisation à l'identification des composés éthyléniques (P. CORDIER), Méthodes récentes d'analyse des fibres textiles naturelles, artificielles et synthétiques (P. KIGER), L'analyse chimique des composés acétyléniques, méthodes de caractérisation et de dosage (M. MIOCQUE), Acquisitions récentes en analyse fonctionnelle (F. PELLERIN), Analyse des produits sucrés industriels et commerciaux, saccharimétrie optique et chimique, densimétrie, réfractométrie (R. SAUNIER). – La présente publication reste dans la tradition des séries précédentes. Ecrite avec concision, elle contribue efficacement à rapprocher les divers domaines de l'analyse appliquée tout en favorisant la solution de problèmes particuliers.

R. Brochon

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Synthesis and Organisation in the Bacterial Cell. Von E. F. Gale. Third Volume in the Ciba Lectures in Microbial Biochemistry Series. VIII + 110 Seiten. John Wiley & Sons, New York/Chapman & Hall, London 1959. Gebunden $ 3.50.

L'industrie chimique en Europe 1958–1959. Publié par l'OECE. 241 Seiten. OECE, Paris 1959. Broschiert.

Organic Reactions, Vol. X. Von R. Adams. VIII + 563 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 12.00.

Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos, Vol. III. 701 Seiten. C. Bermejos, Madrid 1959.

Einführung in die chemische Thermodynamik. 3., neubearbeitete Auflage. Von G. Kortüm. 470 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen/Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 38.–.

Chromatographie en chimie organique et biologique, vol. I. Von E. Lederer. XII + 672 Seiten. Masson & Cie, Paris 1959. Gebunden fr.fr. 10.000.

Nouveau traité de chimie minérale, tome XVI: *Fluor – Chlore – Brome – Iode – Astate – Manganèse – Technétium – Rhénium.* Publié sous la direction de P. Pascal. XL + 1196 Seiten. Masson & Cie, Paris 1960. Gebunden 185 NF.

Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures. Von Henri Mauras. 150 Seiten. Masson & Cie, Paris 1959. Broschiert fr.fr. 16.50.

Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Von J. Hine. Übersetzt von E. Benzing und V. Vossius. XII + 486 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1960. Kartoniert DM 29.70.

Unterstützung der Entwässerung von Feinkohle durch chemische Hilfsmittel. Von A. Götte und G. Scholz. Nr. 580 der «Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen». Herausgegeben von L. Brandt. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1958. Broschiert DM 52.50.

Experimentelle Studien über die Distanzeffekte in bestrahlten vielzelligen Organismen. Von F. Ludwig. – *Die Anwendung radioaktiver Isotope in der chemischen Forschung.* Von A. H. W. Aten jr. Heft 78 der «Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen». 88 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1959. Broschiert DM 9.20.

Elektronentheorie der organischen Chemie. Eine Einführung. Von J. W. Baker. Übersetzt von K. H. Schündehütte. VIII + 184 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1960. Kartoniert DM 19.80.

Anorganische Chemie, Band I. Von I. Náray-Szabó. 664 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1959. Gebunden.

Gas-Chromatographie. Theorie, Apparaturen, Anwendung. Von R. Kaiser. X + 223 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1960. Gebunden DM 32.–.

Die Kunststoff-Industrie der Schweiz, Band II. 200 Seiten. Herausgegeben vom Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1960. Gebunden Fr. 20.–.

Handbook of Electrochemical Constants. Von R. Parsons. 110 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 30 s.

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Von L. M. Jackman. 134 Seiten. Pergamon Press, London/Oxford/New York/Paris 1959. Gebunden 35 s.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für das Jahr 1959, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild:

Jahresergebnisse

Warengruppen	1959 Total	1958 Total	1957 Total	1956 Total
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	680 159	597 595	573 152	500 608
b) Chemikalien*	236 695	196 235	186 569	179 552
c) Farbwaren	375 531	285 569	318 862	299 866
d) Fette, Öle usw.**	41 191	35 697	36 154	33 282
Total	1 333 576	1 115 096	1 114 737	1 013 308

Der gesamte schweizerische Export zeigt für 1959, verglichen mit den Vorjahren, folgendes Bild (Jahresergebnisse):

Exportgruppen	1959 Total	1958 Total	1957 Total	1956 Total
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Maschinen	1 687 710	1 563 583	1 485 115	1 330 952
Fahrzeuge	65 293	91 610	68 857	65 515
b) Uhren	1 124 570	1 118 107	1 303 136	1 234 527
Instrumente und Apparate	554 102	525 417	490 638	462 533
c) Chemische Erzeugnisse	1 333 576	1 115 096	1 114 737	1 013 308
d) Textilien	997 140	911 410	984 683	946 177
e) Erzeugnisse diverser Industrien	1 511 382	1 323 611	1 266 706	1 150 447
Total	7 273 773	6 648 834	6 713 872	6 203 459

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse im Dezember 1959, verglichen mit Dezember 1958 betrugen:

Monatsergebnisse

Warengruppen	Dezember 1959	Dezember 1958
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	66 310	52 884
b) Chemikalien*	22 222	17 092
c) Farbwaren	37 572	27 577
d) Fette, Öle usw.**	4 231	3 464
Total	130 335	101 017

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

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse pro 1959, verglichen mit den Vorjahren, betrugen:

Jahresergebnisse

Warengruppen	1959 Total	1958 Total	1957 Total	1956 Total
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	151 313	129 892	126 415	115 210
b) Chemikalien*	456 130	361 126	380 301	326 123
c) Farbwaren	72 103	51 558	66 997	57 342
d) Fette, Öle usw.**	90 067	80 108	98 209	92 568
Total	769 613	622 684	671 922	591 243

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

Für den Dezember 1959, verglichen mit Dezember 1958, ergeben die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse folgendes Bild:

Monatsergebnisse

Warengruppen	Dezember 1959	Dezember 1958
	Importwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren .	16 525	11 309
b) Chemikalien*	49 578	28 665
c) Farbwaren	8 339	5 145
d) Fette, Öle usw.**	11 300	6 381
Total	85 742	51 500

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

Frankreich

Am 24. Dezember 1959 wurde das schweizerisch-französische Handelsabkommen um sechs Monate, d. h. bis zum 30. Juni 1960, verlängert. Frankreich opponierte dabei gegen eine weitergehende Prolongation, weil offenbar die Absicht besteht, die bilateralen Kontingente Mitte 1960 durch ein multilaterales System zu ersetzen.

Am 24. Dezember 1959 verfügte das französische Finanz- und Wirtschaftsministerium eine weitere ansehnliche Liberalisierung, welche inzwischen am 1. Januar 1960 in Kraft getreten ist. Erfreulicherweise werden dadurch auch mehrere wichtige schweizerische Exportgüter liberalisiert. Der Liberalisierungssatz, der bisher 81% betrug, wurde damit auf 89,5% verbessert.

Nach Vornahme der durch die neueste Liberalisierung fällig gewordenen Korrekturen werden die bilateralen Kontingente zugunsten der Schweiz wie folgt erhöht:

a) Soweit bilateriale Kontingente mit den Minimalkontingenten identisch sind, die Frankreich den Ländern der EWG gewähren muß und die am 1. Januar 1960 von 3 auf 4% hinaufgesetzt wurden, werden sie um 33⅓% erhöht.
b) Alle von dieser Regelung nicht betroffenen Kontingente oder Kontingentsteile wurden generell um 10% erhöht.

Durch eine Verfügung vom 5. Januar 1960 wurden die der Schweiz eingeräumten Kontingente inzwischen eröffnet. Die Lizenzerteilung zu Lasten der Kontingente des Sektors Chemie erfolgt *au fur et à mesure* ab 18. Januar 1960.

Kanada

Gemäß vorliegenden Informationen will der kanadische «Tariff Board» die Zollpositionen im Sektor Chemie einer vermutlich mit einigen Erhöhungen verbundenen Revision unterziehen. Die Entscheide sollen allerdings nicht vor 1963 oder 1964 in Kraft gesetzt werden.

Kuba

Die Gültigkeitsdauer des Handelsabkommens mit Kuba vom 30. März 1954 ist bis Ende 1960 verlängert worden. Auf Grund der Meistbegünstigungsklausel kommen für schweizerische Waren die Vorzugsansätze des alten kubanischen Zolltarifs auch weiterhin zur Anwendung.

Großbritannien

Das am 31. Dezember 1959 abgelaufene bilaterale Warenabkommen vom 2. Juli 1959 wurde bis zum 30. Juni 1960 verlängert. Die vertraglichen Einfuhrkontingente werden, soweit die Einfuhr der betreffenden Waren inzwischen nicht liberalisiert wurde, *pro rata temporis* eröffnet.

Iran

Die Bank Melli in Teheran hat am 10. Dezember 1959 neue Einfuhrvorschriften erlassen. Darnach müssen die Importeure von neun Warenkategorien, worunter sich auch die Medikamente befinden, vorgängig der Bestellungsaufgabe eine Bewilligung der genannten Bank einholen. Diese Maßnahme hängt mit einem kürzlich eröffneten amerikanischen Kredit sowie mit dem durch Zahlungsbilanzsorgen motivierten Wunsch der USA nach vermehrter Berücksichtigung amerikanischer Lieferanten bei der Verteilung dieser Gelder zusammen.

Ungarn

Gemäß Protokoll der schweizerisch-ungarischen Regierungskommission wurde die Gültigkeitsdauer der gegenseitigen Warenlisten vom 28. März 1953 für eine weitere Vertragsperiode, d. h. bis zum 30. September 1960, verlängert.

Uruguay

Kürzlich ist nunmehr das Gesetz über die Währungsreform in Kraft getreten, durch welches ein einheitlicher Wechselkurs geschaffen wurde. Entsprechend der Herabsetzung des Goldgehaltes der einheimischen Währung um rund ein Viertel, ist das Verhältnis des Pesos zum Dollar mit 6.50 festgelegt worden. Dieser Kurs ist insofern fiktiv, als die Regierung u. a. ermächtigt ist, bei der Einfuhr von Waren die vorherige Erlegung eines von ihr zu bestimmenden Depots zu verlangen und für Non-Essentials Aufschläge bis zu 300% des Cif-Wertes festzusetzen. Während früher die Verschiedenheit der Kurse fixiert war, kann somit heute der Wechselkurs durch dirigistische Maßnahmen der Regierung weitgehend manipuliert werden. Die Durchführungsverordnungen zum neuen Gesetz werden noch nähere Einzelheiten bringen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

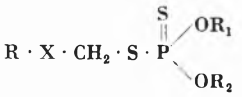
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

1. Phosphorhaltige Insektizide

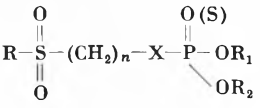
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

340821 (P 54). Thiono-thiol-phosphorsäureester der Formel



worin R einen aromatischen, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatisch-aliphatischen Rest, R_1 und R_2 Alkylreste und X O oder S bedeuten. Man setzt eine O,O-Dialkyl-thiono-thiol-Phosphorsäure mit einem α-Chlormethyläther bzw. einem α-Chlormethylthioäther um.

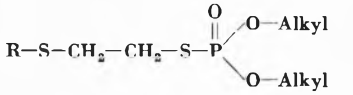
338441 (P 54). Sulfongruppenhaltige Phosphorsäureester der Formel



in der R einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, $n = 1$ bis 4, X ein O- oder S-Atom oder eine direkte C–P-Bindung und R_1 und R_2 niedere Alkylreste bedeuten. Durch Oxydation des entsprechenden sulfidgruppenhaltigen Esters mit Kaliumpermanganat.

338442 (P 54). Sulfoxydgruppenhaltige Ester von Säuren des Phosphors. Durch Oxydation der entsprechenden sulfidgruppenhaltigen Ester dieser Säuren mit Wasserstoffperoxyd.

341492 (P 54). Thiophosphorsäureester der Formel

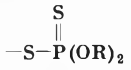


worin R einen ätherartig gebundenen aliphatischen oder aromatischen Rest darstellt. Durch Umsetzung von Thiophosphorsäure-S-β-bromäthyl-O,O-dialkylestern mit aliphatischen oder aromatischen Mercaptanen oder deren Salzen in alkalischem Medium.

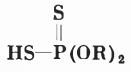
341804 (P 55). Sulfoxydgruppenhaltige Ester der Phosphor- und Thiophosphorsäure. Durch Oxydation der entsprechenden sulfidgruppenhaltigen Ester der Phosphor- oder Thiophosphorsäure mit Halogen in Gegenwart von Wasser oder mit unterchloriger oder unterbromiger Säure.

Hercules Powder Company, Wilmington (USA):

341835 (P 54). Durch einen Rest der Formel



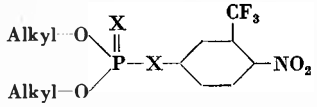
substituiertes *p*-Dioxan, in welcher Formel R einen Alkyl- oder Halogenalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet. Man läßt ein halogensubstituiertes *p*-Dioxan mit einem Diester der Thiophosphorsäure der Formel



reagieren.

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

339426 (P 54). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel

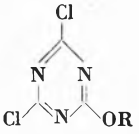


worin X = O oder S und Alkyl = Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl bedeuten.

2. Unkrautvertilgungsmittel

J.R. Geigy AG, Basel:

338324 (55). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



worin R einen nichtaromatisch gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und einen oberflächenaktiven Stoff.

Food Machinery and Chemical Corporation, San José (USA):

341833 (55). 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure. 2,5-Dichlorphenol und Monochloressigsäure werden in Gegenwart von Alkali erhitzt, wobei sich das Alkalisalz der 2,5-Dichlor-phenoxyessigsäure bildet, das dann mit 1 Mol Chlor umgesetzt wird.

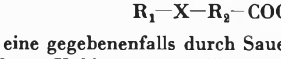
National Research Development Corporation, London:

339776 (P 54). Mittel zur Vertilgung von Unkraut unter leguminösen Futterpflanzen der Arten Trifolium oder Medicago, Moorwurzeln, Sellerie oder Erbsen, enthaltend als aktiven Bestandteil ω-(2,4-Dichlorphenoxy)- oder ω-(3,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure oder -capronsäure oder ein Salz, Amid, Nitril oder einen Ester einer solchen Säure.

3. Andere Mittel

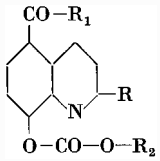
J.R. Geigy AG, Basel:

341348 (55). Mittel zur Bekämpfung von parasitären Pilzen, enthaltend Alkanolamide von Alkyläther- oder Alkylthioäthercarbonsäuren der Formel



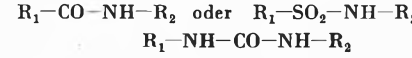
worin R_1 eine gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochene Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, R_2 einen niederen Alkylenrest und X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeuten.

341155 (55). Mittel zur Pilzbekämpfung bei Pflanzen, enthaltend Ester von 5-Acyl-8-oxychinolinen der Formel

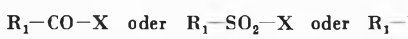


worin R Wasserstoff oder die Methylgruppe, R_1 und R_2 Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

341151 (55). Halogenhaltige aromatische Sulfonamide der Formel



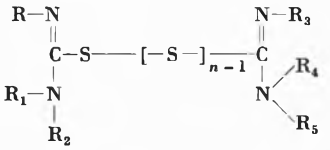
worin R_1 und R_2 aromatische Reste darstellen, von denen mindestens einer durch mindestens eine H_2N–SO_2-Gruppe und mindestens einer durch mindestens ein Halogenatom oder eine perhalogenierte Alkylgruppe substituiert ist. Man läßt eine aromatische Verbindung der Formel



auf ein aromatisches Amin der Formel R_2–NH_2, wobei X einen sich bei der Reaktion abspaltenden Rest darstellt und R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, einwirken.

Ciba AG, Basel:

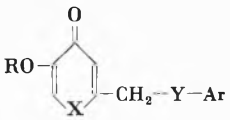
340370 (56). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend Salze des Formamidinmonosulfids oder von Derivaten des Formamidinmonosulfids oder -disulfids der Formel



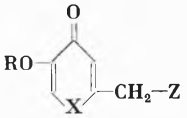
worin R bis R_5 Wasserstoff oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste bedeuten und n 1 oder 2 ist.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

340508 (P 54 und 55). Verbindungen der Formel



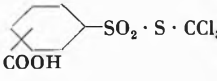
in welcher R einen Alkylrest mit höchstens 4 C-Atomen und X ein Sauerstoffatom oder die Gruppe NR′, in welcher R′ ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest bedeutet, Y ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und Ar einen Arylrest bedeuten. Durch Kondensation einer aromatischen Verbindung der Formel H–Y–Ar mit einer Verbindung der Formel



worin Z einen Rest eines reaktiven Esters bedeutet.

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

342214 (P 55). Verbindungen der Formel



oder Ester oder Salze derselben, mit pilztötender Wirkung. Durch Umsetzung von Carboxybenzolsulfinsäure, einem Ester oder einem Salz derselben mit Perchlormethylmercaptan.

Cupra Société des Produits Chimiques S.A., Crissier (Vaud):

341350 (55). Thixotropische Suspension von Kupferchlorür, die unter dem Einfluß von Erschütterungen nicht ausflockt. Man bereitet eine wässerige stabilisierte thixotropische Suspension von Kupferchlorür mit Hilfe eines Schutzkolloids.

Fahlberg-List GmbH, Wolfenbüttel:

340086 (P 54). Pflanzenschutzmittel, enthaltend eine fungizid wirksame Kupferverbindung und Zinksulfid oder Zinkchromat.

340371 (55). Schädlingsbekämpfungsmittel, bestehend aus einem Gemisch einer wäßrigen, filmbildenden Kunstharzdispersion mit einem fungiziden, insektiziden, herbiziden oder bakteriziden Stoff.

340087 (55). Saatgutbeizmittel. Man bringt in Wasser und Alkohol unlösliche organische Quecksilberverbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen organischer Säuren in Lösung.

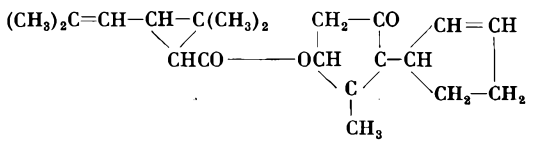
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342032 (P 55). Fungizides Mittel, enthaltend aromatisch substituierte Senföle, die im aromatischen Kern entweder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe oder eine gegebenenfalls funktionell abgewandelte Carboxygruppe aufweisen.

342033 (P 55). Fungizid, enthaltend O-Carbonsäureester zyklischer Oximide.

Union Carbide Corporation, New York:

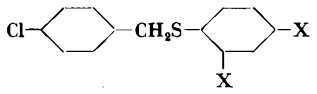
339200 (P 53). 3-(2-Cyclopentenyl)-2-methyl-4-oxo-2-cyclopentenyl-chrysanthemumat der Formel



Man setzt Cyclopentadien mit HCl zu 2-Cyclopentenylchlorid um, führt dieses durch Umsetzung mit einem Acetessigester in Gegenwart eines Alkalimetallalkoholates in ein Alkyl-2-(2-cyclopentenyl)-3-ketobutyrat über, unterwirft dieses in Gegenwart von Alkalihydroxyden der Ketonspaltung, wodurch 2-Cyclopentenylaceton erhalten wird, setzt dieses in Gegenwart eines Alkalimetallalkoholates mit Diäthylcarbonat zu Äthyl-4-(2-cyclopentenyl)-3-ketobutyrat um, wandelt diesen Ester in das entsprechende Alkalisalz um und setzt dieses mit Methylglyoxal zu 6-(2-Cyclopentenyl)-3-oxyhexan-2,5-dion um, führt dieses mit verdünntem Alkali in 2-(2-Cyclopentenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-4-ol-1-on über und läßt dieses mit Chrysanthemum-monocarbonsäure reagieren.

Sandoz AG, Basel:

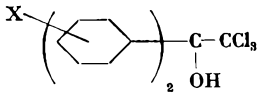
338187 (55). Schwefelhaltige Verbindungen der Formel



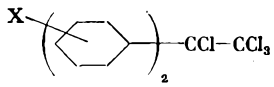
worin eines der Radikale X den Methylrest und das andere Wasserstoff bedeuten. Durch Einwirkung eines 4-Chlorbenzylhalogenids auf *o*- oder *p*-Thiokresol.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

337825 (P 54). 1,1-Bis(halogenphenyl)-2,2,2-trichloräthanol der Formel



in welcher X ein Halogen mit einem Atomgewicht nicht über 80 ist. Durch Erhitzung von 1,1-Bis(halogenphenyl)-1,2,2,2-tetrachloräthan der Formel



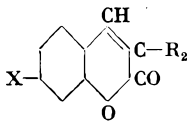
in Ameisensäure oder Essigsäure auf eine Temperatur zwischen 100 und 125 °C in Gegenwart von Wasser.

Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

J.R. Geigy AG, Basel:

341834 (54). 3-Phenyl-7-amino-cumarine der Formel



worin X eine NH_2- oder eine Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Arylaminogruppe und R_2 eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe bedeuten. Man kondensiert einen Benzaldehyd, welcher in 2-Stellung eine Alkyloxygruppe und in 4-Stellung eine Alkyl-, Aralkyl, Cycloalkyl- oder Arylgruppe, eine Nitro- oder eine Acylaminogruppe enthält, mit einem Benzylcyanid zum entsprechenden β-Phenylacrylnitril, setzt die o-ständige Alkoxygruppe des β-Phenylrestes als Hydroxylgruppe frei, zyklisiert die erhaltene Verbindung zum Cumarin und führt, falls ein 4-Nitro- oder 4-Acylamino-Benzaldehyd verwendet worden ist, die Nitro- bzw. die Acylaminogruppe in eine NH_2-Gruppe über.

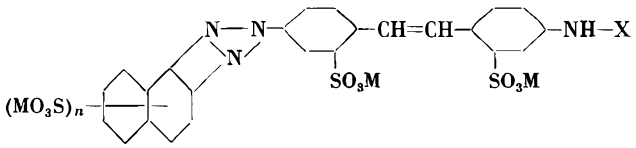
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

338549 (P 54). Aufhellungsmittel, enthaltend wasserunlösliche Umsetzungsprodukte von wasserlöslichen Aufhellungsmitteln mit höhermolekularen organischen Verbindungen.

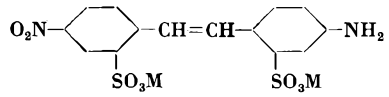
341790 (P 54). Optische Aufhellungsmittel, enthaltend als fluoreszierende Verbindung einen farblosen oder fast farblosen Abkömmling des Aminostilbens, der mindestens einen Rest eines Amins der heterozyklischen Reihe mit wenigstens drei Stickstoffatomen in einem fünfgliedrigen Ring über wenigstens einen *s*-Triazinring gebunden enthält.

Sandoz AG, Basel:

341163 (55). Fluoreszierende Stilbenabkömmlinge der Formel



worin X den Acylrest einer zyklischen Carbonsäure, M ein Kation und *n* die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeuten. Man diazotiert in einer Verbindung der Formel



worin M ein Kation bedeutet, die Aminogruppe, vereinigt das entstandene Diazoniumsalz mit einem in *o*-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden Naphthylamin bzw. einer seiner Mono- oder Disulfosäuren, führt den entstandenen Azofarbstoff durch Oxydation in die entsprechende 1,2,3-Triazolverbindung über, reduziert die Nitrogruppe zur Aminogruppe und acyliert letztere mit einer Verbindung, welche den Rest X enthält.

2. Farbstoffpräparate

J.R. Geigy AG, Basel:

339176 (P 53). Konzentrierte pigmenthaltige Harzemulsion vom Öl-in-Wasser-Typ für den Textildruck bzw. für die Textilfärberei. Man stellt zuerst eine flockenfreie Aufschlämmung, welche Pigmente, Dispergiermittel und Wasser enthält, her und emulgiert dann das Harz in flüssiger Form in dieser Pigmentaufschlämmung in Gegenwart eines Emulgiermittels.

339178 (P 53). Öl-in-Wasser-Emulsion für den Pigmentdruck auf Textilien, enthaltend einen Kohlenwasserstoff, einen wasserlöslichen Celluloseäther, dessen wässrige zweiprozentige Lösung bei 20 °C eine Viskosität von mindestens 1200 cps besitzt, und ein Elastomeres als filmbildendes Material.

Ciba AG, Basel:

338808 (55). Farbstoffpräparat, enthaltend außer einem Dispersionsfarbstoff ein hydrotropes Mittel, ein Dispergiermittel, ein Oxydationsmittel und ein Quellmittel für vollsynthetische Fasern.

Sandoz AG, Basel:

340477 (55). Wässerige Druckpaste oder Klotzlösung, enthaltend wasserunlösliche Polymere oder Copolymere der Vinylreihe, die in emulgierter Form vorliegen, wasserlösliche Salze von Polymerisaten oder Copolymerisaten mit freien Carboxylgruppen, Hexylenglykol und einen organischen oder anorganischen Pigmentfarbstoff.

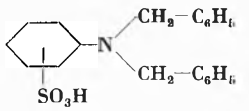
3. Andere Mittel

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung Luzern, Luzern:

339175 (56). Mittel zur Behandlung von fadenförmigen Gebilden aus synthetischen linearen Polyamiden zwecks Erhöhung ihrer Schiebefestigkeit, enthaltend ein feinkörniges Polyamidpulver, welches in einer Lösung oder Dispersion eines Klebemittels für Polyamide dispergiert ist.

Durand & Huguenin AG, Basel:

340476 (56). In wässeriger Lösung praktisch nicht schäumendes Netzmittel, enthaltend neben einem wasserlöslichen Salz einer N,N-Dibenzyl-aminobenzol-monosulfonsäure der Formel



worin die $-SO_3H$-Gruppe in 3- oder 4-Stellung zum Dibenzyl-aminorest steht, noch mindestens einen in Wasser praktisch unlöslichen, neutralen Phosphorsäuretriester.

Dr. Kurt Quehl, Speyer am Rhein:

340475 (P 54). Bad zum gleichzeitigen Flammfestmachen und Wasserabstoßendmachen von brennbaren organischen Stoffen, insbesondere Textilien, enthaltend ein einen Flammenschutz herbeiführendes Metalloxyd, eine chlorierte organische Verbindung als Fixierungsmittel, eine wasserabstoßende Substanz, ein in Wasser lösliches Aluminium- oder Zirkonsalz und einen Stabilisator.

Hydrior AG, Wettingen:

342213 (56). Als Waschmittel verwendbare, oberflächenaktive Alkylarylsulfonate enthaltende Gemische. Man sulfoniert Mischungen, die mindestens einen alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff, welcher mindestens acht Kohlenstoffatome im Alkylrest aufweist, und einen wenigstens acht Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol enthalten, mittels Schwefelsäurehalogenhydrinen und neutralisiert hierauf die im Gemisch entstandenen Umsetzungsprodukte mindestens zum größten Teil.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roeßler, Frankfurt am Main:

339688 (P 54). Mittel zum Behandeln von synthetische Polyamide enthaltenden Textilerzeugnissen, enthaltend eine peroxydische Verbindung und als Schutzstoff für die Polyamide eine organische Verbindung mit einer oder mehreren NH_2-, NH-, NOH- oder NHOH-Gruppen oder ein Salz einer solchen organischen Verbindung.

340474 (P 54). Mittel zum Behandeln von Textilfasern, enthaltend ein aus Aluminiumoxyd bestehendes Aerogel, dessen Teilchen kleiner als 100 mμ sind und das in einem wäßrigen Medium dispergiert ist, dessen *p*H-Wert zwischen 3 und 4,5 liegt.

A. Halter

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Kleine Labor-Siebmaschine

Das neue elektromagnetische «AF-Laborkleinsieb 300» der Firma Alfred Fritsch, Idar-Oberstein 1 (BRD), dient der Korngrößenbestimmung. Es können darin auf Prüfsieben von 200 mm Durchmesser × 40 mm Nutzhöhe sehr schnell und gleichzeitig bis zu 6 Siebklassifikationen durchgeführt werden. Die Maschine versetzt die Siebe mit 50 Stößen pro Sekunde sowohl in horizontale als auch in vertikale Schwingungen, und gleichzeitig dreht sich der Siebboden. Durch dieses zweidimensionale sehr intensive Schwingen wird auch schwieriges, zum Agglomerieren neigendes Siebgut gezwungen, sich über die ganze Siebfläche gleichmäßig auszubreiten und zu wandern, was schnelles Absieben garantiert. Durch einen Dreh-Regelwiderstand mit eingebauter Kurzzeitschaltuhr kann für jedes Siebgut die am besten geeignete Schwingungsintensität gewählt und bei Vergleichssiebungen genau reproduziert werden. Durch die Zeitschaltuhr ist die konstante Siebdauer einstellbar. Die «AF-Labor-Siebmaschine 300» ist geräuscharm, absolut staubdicht und auch zur Naßsiebung verwendbar durch zusätzlichen Brausekopf und Siebpfanne mit Ablauf. Die eigentlichen Prüfsiebgewebe werden von 25 mm lichter Maschenweite bis 0,025 mm lichter Maschenweite aus Federstahl, Messing, Phosphor-Bronze oder Chrom-Nickel-Stahl (rostfrei, säurefest) geliefert in Nutzhöhen von 50, 40 und 25 mm. Die Alleinvertretung für die Schweiz hat die Firma Spoerri & Co AG, Zürich 42, Postfach, inne.

Kleine Laborfeinmühle

Die neue «pulverisette 2» der Firma Alfred Fritsch, Idar-Oberstein 1 (BRD), ist eine kleine Laboratoriumsfeinmühle zum chargenweisen trockenen oder nassen Zerreiben von Proben harter bis mittelharter Substanzen auf Analysenfeinheit (kleiner als 0,06 mm) und feiner. Die Reibschale hat ein Volumen von 625 cm³ und nimmt geschlossen etwa 100 cm³ Mahlgut mit einer maximalen Aufgabekorngröße von etwa 3 mm auf. Dagegen können etwa maximal wallnußgroße Stücke in der gleichen «pulverisette 2» auch vorzerkleinert werden, indem die Haube nicht ganz geschlossen wird. Diese kleine Reibmaschine ist besonders geeignet zum Zerkleinern organischer und anorganischer Substanzen, Roh- und Werkstoffe aller Art, Suspensionen, radioaktiver Stoffe, Gesteinsproben, Koks/Kohle-Qualitätsproben sowie staubiger und gefährlicher Substanzen. Die Laborfeinmühle kann aber auch zum Mischen, Homogenisieren und Dispergieren eingesetzt werden, ist also im Laboratorium universell verwendbar. Der Mahldruck kann in reproduzierbarer Weise geregelt werden, so daß hartes Mahlgut mit entsprechend großem Mahldruck und klebrige Proben mit geringem Mahldruck zerrieben werden können. Nach dem Einfüllen des Mahlgutes und dem Einstellen des Mahldruckes sowie der Mahldauer arbeitet die Maschine ohne Beaufsichtigung vollautomatisch. Die eigentlichen Mahlteile (Mörser und Pistill) sind leicht zu reinigen und können in 5 Sekunden ausgewechselt werden. Sie bestehen wahlweise aus Hartporzellan, AF-Sintersaphir, Stahl, Achat oder Wolframcarbid. Die Alleinvertretung für die Schweiz hat die Firma Spoerri & Co AG, Zürich 42, Postfach, inne.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacrongelb G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe und Wolle. Er gibt auf nativen und Regeneratcellulosefaserstoffen sowie auf Wolle in Färbung und Druck reine Gelbtöne von hohen Echtheiten. Färbungen auf Cellulosefaserstoffen sind sehr gut licht-, kochwasch-, wasser-, schweiß- und trockenreinigungsecht. Sie sind für Gummierungszwecke, Trubenizing* und PVC-Beschichtung geeignet und gegen Kunstharzausrüstungen beständig. Die Anwendung kann nach den Foulard- oder dem Ausziehverfahren erfolgen. Für den Druck ist die gute Auswaschbarkeit von Interesse, ein Anfärben des Weißfonds ist nicht zu befürchten. Die Färbungen sind reinweiß ätzbar.

* Schutzmarke der Trubenizing Process Corporation, New York (USA).

® *Uvitex PRS* hochkonz. ist ein optisches Aufhellmittel für die Papierindustrie, das auf gebleichter Cellulose kräftige, rotstichige, alkali- und säurebeständige Aufhelleffekte liefert. Es besitzt eine hohe Affinität zur gebleichten Cellulosefaser und läßt sich in der Papiermasse, in der Streichmasse und in der Leimpresse anwenden.

® Registrierte Marke.

Dieser Nummer ist ein Prospekt des Verlags Georg Thieme, Stuttgart, beigelegt.

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 3 1960 Pag. 69–96

Aktuelle Prüfmethoden der EMPA-C

Schluß der Vorträge (vgl. *Chimia 14* [1960] 44–55

Der heutige Stand der Waschmittelprüfung

Von Ing. chem. G. WEDER

Leiter der Abteilung III, Technische Fette und Öle
der Leder-, Textil- und Seifenindustrie, EMPA-C, St. Gallen

Die wirtschaftliche Bedeutung der Seifen und Waschmittel als mannigfaltig und tagtäglich angewandte Gebrauchsgegenstände jedes Haushaltes, als unentbehrliche Hilfsmittel der Textilindustrie sowie als allgemein nützliche Reinigungsartikel jeder Industrie und jedes Gewerbes rechtfertigt es, auf das Problem der Prüfung dieser Produktegruppe näher einzutreten.

Die Waschmittelprüfung durch die EMPA bezweckt, sowohl den Herstellern als auch allen Konsumentenkreisen eine möglichst zuverlässige Grundlage für die Qualitäts-, Eignungs- und Wertbeurteilung zu vermitteln.

Sie umfaßt zwei wesentliche Punkte: die Analytik und die Anwendungsversuche.

Analytik

Die Analyse bildet nach wie vor die solide Basis der Waschmitteluntersuchung. Sie ist allerdings im Verlaufe der von mir beruflich überblickbaren letzten fünfunddreißig Jahre mit der stürmischen Entwicklung und Verbreitung synthetischer waschaktiver Substanzen, welche die altbewährte Seife immer mehr zu verdrängen vermögen, und der Aufnahme der polymeren Phosphate, der optischen Aufheller, der Sequestrene, der Verdickungsmittel auf Cellulose- und Alginatbasis in die Waschmittelkompositionen immer komplizierter geworden.

Schon die einfach erscheinende Analyse der Seifen aller Art hat dem analytischen Chemiker manch knifflige Aufgabe gestellt. Als wichtiges sachgemäß und unsachgemäß herstellbares Handelsprodukt war die Seife in all ihren Formen seit jeher ein beliebtes Prüfungsobjekt. Die in den wichtigsten Produktionsländern zum Schutze der Verbraucher erlassenen gesetzlichen Bestimmungen über die Seifen brachten es mit sich, daß verbindliche Prüfmethoden ausgearbeitet werden mußten. Heute verfügen Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Japan, die Niederlande, Polen, die USA und die Schweiz und möglicherweise noch weitere Länder über ihre eigenen Seifenanalysenmethoden. In unserem Lande sind die anzuwendenden Verfahren im Büchlein *Seifen und Waschmittel* von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie zusammengefaßt worden. Diese Methodensammlung ist 1943 in erster, 1955 in zweiter Auflage und 1957 auch in französischer Fassung *(Savons et Détergents)* im Verlage Hans Huber, Bern, erschienen. In Deutschland sind heute die Einheitsmethoden der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (DGF) maßgebend, in Frankreich diejenigen der Association Française de Normalisation (AFNOR), in England die British Standard Methods, in Italien die Norme Grassi e Derivati, in Japan die Japanese Industrial Standards, in Holland das Niederländische Warengesetz, in Polen die Polskie Normy und in den USA die Verfahren der American Society for Testing Materials (ASTM) und der American Oil Chemists' Society (AOCS). Wenn auch die Vorschriften der einzelnen Länder in vielen Punkten einander gleichen, so sind aber doch noch Unterschiede vorhanden, welche zu ungleichen Resultaten und Bewertungen führen können und damit den internationalen Handel erschweren. Im Hinblick auf derartige Schwierigkeiten ist unter den Auspizien der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) schon in den dreißiger Jahren mit einer internationalen Normierung der Seifenanalysenmethoden begonnen worden. In der sich mit dieser Aufgabe befassenden internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe, in welcher die EMPA seit 1926 vertreten ist, ist man auf dem Seifengebiet, im Gegensatz zur Fettanalytik, noch nicht sehr weit gekommen. Vereinheitlicht worden sind bis anhin: Die Probenahme bei festen Seifen, die Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit, des Alkoholunlöslichen, der Gesamtfettsäuren, des Gesamtalkali, des gesamten freien Alkali, des freien Ätzalkali in festen Seifen und in Schmierseifen, der Chloride sowie die Verfahren zum Harznachweis und zur Harzbestimmung.

Vor einigen Jahren ist in Paris eine neue internationale Organisation, das Comité International de la Détergence (CID), ins Leben gerufen worden, deren Subkommission «Analyse» sich nun intensiv mit der Vereinheitlichung der Analysenmethoden aller oberflächenaktiven Substanzen, einschließlich Seife, befassen soll. In unserm

Lande ist vor drei Jahren eine entsprechende, von der Union der Seifenfabrikanten der Schweiz (USS) und der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie getragene Kommission gebildet worden, deren Analysenausschuß die internationale Mitarbeit bereits aufgenommen hat.

Die für die Seifenanalyse noch relativ gut übersichtliche Fachliteratur – außer den bereits erwähnten Methoden der einzelnen Länder finden sich Kapitel über die Analyse in den bekannten Lehrbüchern für die Seifenherstellung und die Fettstoffprüfung von UBBELOHDE[1], DAVIDSOHN[2], HEFTER-SCHÖNFELD[3], MARCUSSON[4], HOLDE[5], GRÜN[6] u.a. – hat mit dem Aufkommen der synthetischen waschaktiven Substanzen eine unerwartete Bereicherung erfahren. Von den beiden Standardwerken über *Oberflächenaktive Substanzen* von SCHWARTZ-PERRY[7] und *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe* von LINDNER[8] enthält nur letzteres einen Abschnitt über die Analytik und die Gebrauchswertprüfung, verfaßt von den Herren Dr. STÜPEL und Dr. VON SEGESSER der Seifenfabrik Hochdorf. Sehr viele wertvolle Einzelabhandlungen finden sich verteilt in den Fachzeitschriften: *Fette und Seifen; Seifen, Öle, Fette; Melliand; Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung; Analyst; Analytical Chemistry; Nature; Chimie et Industrie; Journal of Applied Chemistry; Industrial and Engineering Chemistry;* im *Journal of the American Oil Chemists' Society* u. a. Zusammenfassungen der Untersuchungsmethoden sind nur wenige vorhanden. Im bereits erwähnten Büchlein *Seifen und Waschmittel* sind die Nachweis- und Bestimmungsmethoden für synthetische Aktivsubstanzen und deren Mischungen, auf Publikationen von WURZSCHMITT, VAN DER HOEVE und LINSENMEYER basierend, ziemlich eingehend behandelt.

Diese, wenn auch lückenhaften Literaturhinweise zeigen, daß das interessante Gebiet der oberflächenaktiven Substanzen von den verschiedensten Seiten her schon fleißig beackert worden ist. An der Abteilung III der EMPA-C werden die Waschmittelanalysen wie folgt vorgenommen:

Das zu prüfende Material wird vorerst visuell beurteilt. Notiert werden Form, Konsistenz, Farbe und Geruch. Von Auge oder besser mit der Lupe ist beispielsweise bei Waschpulvern feststellbar, ob es sich um gesprühte Kügelchen oder um ein gemahlenes Pulver oder um eine Mischung beider Formen handelt. In einzelnen Fällen ist die Anzahl der Komponenten aus den Kristallformen ersichtlich. Bei Paketware wird oft auch das Nettogewicht und das Schüttgewicht bestimmt. Dann erfolgt immer die Feststellung der Löslichkeit in Wasser. Allfällig unlösliche Anteile werden durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Reaktion gegen Lackmus orientiert über den Alkalitätsgrad. Anschließend wird der *p*H-Wert in 0,5prozentiger Lösung und in der allenfalls vorgeschriebenen Gebrauchskonzentration elektrometrisch gemessen. Ein Schäumen der Lösung zeigt meistens organische waschaktive Substanzen in Form von Seife oder Syndets an. Fällt der Schaum bei Zugabe von Säure unter Trübung der Lösung zusammen, dann ist Seife zugegen. Bleibt der Schaum erhalten, dann sind Syndets anwesend. Sind Seife und Syndets gleichzeitig enthalten, dann tritt eine Trübung ein, und die Lösung schäumt doch noch weiter. Carbonate sind dabei an der Kohlensäureentwicklung leicht erkenntlich. Von Interesse ist, daß an der EMPA bei Versuchen mit Schaumverhinderungsmitteln auf Silicon-Basis festgestellt werden konnte, daß die Waschkraft von synthetischen Waschmitteln auch bei vollständiger Verhinderung des Schäumens erhalten geblieben ist.

Weitere qualitative Nachweise betreffen die Phosphate, bei deren Abscheidung aus wässeriger Lösung mit Methanol gleichzeitig die Carboxymethylcellulose mitgefällt wird. Die Gegenwart von CMC läßt sich mikroskopisch durch Anfärbung mit Chlorzinkjodlösung feststellen. Gewisse Tylosetypen sind an ihrer Faserstruktur erkenntlich. In einzelnen Fällen wurde auch schon der durch Inversion erhältliche Zucker bestimmt.

Der Nachweis der Phosphate erfolgt chromatographisch unter Verwendung von Rundfiltern von 12 cm Durchmesser.

Als Lösungsmittel dient eine Mischung von

75 ml	Isopropanol	5 g	Trichloressigsäure
25 ml	Wasser	0,25 ml	Ammoniak konz.

und als Entwicklungsreagens

1 g	Ammonmolybdat	10 ml	1-*n* Salzsäure
85 ml	Wasser	5 ml	Perchlorsäure

Man bringt 0,02 ml Phosphatlösung von 1 bis 2,5 mg P/ml auf den Mittelpunkt des auf den Rand der Petrischale, in der sich das Lösungsmittel befindet, aufgelegten Rundfilters und taucht den ausgeschnittenen Sektor in das Lösungsmittel. Man deckt mit einer zweiten Petrischale zu und läßt das Chromatogramm laufen, bis die Lösungsmittelfront etwa 5 cm gewandert ist, was etwa 2 Stunden dauert. Nachher wird das Filter herausgenommen, an der Luft zum Trocknen aufgehängt, mit Entwicklungsreagens besprüht und bei 70 bis 100°C etwa 10 Minuten getrocknet. Anschließend werden die Phosphatzonen unter der Quarzlampe geläut.

Polymetaphosphat bleibt am Startpunkt, dann folgen mit den R_f-Werten 0,40 Tripolyphosphat, 0,57 Pyrophosphat und 0,78 Orthophosphat.

Die qualitativen Nachweise der Silikate, Sulfate und Borate erfolgen nach den allgemein üblichen Verfahren.

[1] UBBELOHDE (H. HELLER), *Chemie und Technologie der Seifen und Waschmittel*, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1938.

[2] J. DAVIDSOHN, *Untersuchung der Öle, Fette und Seifen*, Verlag Gebr. Borntträger, Berlin 1926.

[3] HEFTER (H. SCHÖNFELD), *Seifen und seifenartige Stoffe*, Verlag J. Springer, Wien 1937.

[4] MARCUSSON, *Die Untersuchung der Fette und Öle*, Verlag W. Knapp, Halle (Saale) 1952.

[5] D. HOLDE, *Kohlenwasserstofföle und Fette*, Verlag J. Springer, Berlin 1933.

[6] AD. GRÜN, *Analyse der Fette und Wachse*, 1. Band, Verlag J. Springer, Berlin 1925.

[7] SCHWARTZ-PERRY, *Surface Active Agents*, Interscience Publ. Inc., New York 1947.

[8] K. LINDNER, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1954.

Quantitative Bestimmungen

Für die quantitative Bestimmung der Phosphate wird ein nasser Aufschluß von etwa 3 g Waschmittel im Kjeldahl-Kolben mit 30 ml konz. Schwefelsäure und Zugabe von bis 10 g Kaliumnitrat durchgeführt. Die gebildeten Orthophosphate werden mit Ammonmolybdat gefällt und titrimetrisch mit Lauge, von welcher ein mit Säure zu messender Überschuß zugegeben wird, erfaßt. Die in der Aufschlußlösung ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und ermöglicht die quantitative Silikatbestimmung. Die Carbonate werden nach der althergebrachten, zuverlässigen, gravimetrischen Methode durch Absorption der Kohlensäure mit Kalilauge bestimmt. Die stets auch durchzuführende Titration des Gesamtalkali gestattet in vielen Fällen in Verbindung mit der Carbonat-Silikat-Borat- und Gesamtphosphatbestimmung sowie dem qualitativen Nachweis der Phosphatarten die Verteilung des Alkali quantitativ vorzunehmen. Gelegentlich ist auch eine gesonderte Bicarbonatbestimmung nach WINKLER oder eine Ammoniakdestillation erforderlich. Die Trennung von Kalium und Natrium nach der Perchloratmethode ist nur selten durchzuführen.

Die als Kernpunkt der Waschmittelanalyse zu betrachtende Bestimmung der waschaktiven organischen Substanzen erfolgt durch Extraktion von 2 bis 3 g Einwaage im Filtertiegel nach HAANEN und BADUM mit Äthanol, neuerdings auch mit Isopropanol. In manchen Fällen ist eine Filtration des Alkoholauszuges von mitgerissenen anorganischen Salzen erforderlich. Bei flüssigen Reinigungsmitteln wird zur Wasserentfernung wiederholt mit Benzol-Alkohol oder mit Isopropanol eingedampft und zur Salzabtrennung noch filtriert. Das Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgt am besten im Vakuum. Unsulfonierte oder unverseifte Anteile werden durch Ausschütteln mit Petroläther oder Hexan aus hydro-alkoholischer Lösung im Scheidetrichter erfaßt. Fettsäuren von Seifen lassen sich nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung mit Äther oder aus hydro-alkoholischer Lösung mit Petroläther ausschütteln.

Für die quantitative Trennung der einzelnen synthetischen oberflächenaktiven Substanzen aus Mischungen ist in *Seifen und Waschmittel* ein in vielen Fällen brauchbarer Analysengang aufgeführt. Gewöhnlich begnügt man sich mit dem Nachweis von Fettalkoholen, Fettsäuren, Arylverbindungen, Äthylenoxydaddukten und Stickstoffverbindungen. Von den vielen in der Fachliteratur beschriebenen Aktivsubstanzen kommen in der Waschmittelpraxis fast ausschließlich primäre und sekundäre Fettalkoholsulfate, Alkylarylsulfonate, Fettsäureamidverbindungen und Äthylenoxydderivate zur Anwendung.

Von den noch verbleibenden anorganischen Waschmittelkomponenten werden bestimmt: Perborat mit Permanganat oder jodometrisch sowie Sulfate und Chloride nach den üblichen Verfahren. Bei den optischen Aufhellern prüft man das Aufziehen auf Baumwolle, Wolle und Nylon nach einer oder auch nach mehreren Wäschen. Auch der Reflexionswert bei ultravioletter Beleuchtung kann gemessen werden. Das den perborathaltigen Waschmitteln heute allgemein als Stabilisator zugefügte Magnesiumsilikat macht die Bestimmung des Unlöslichen und des Magnesiums erforderlich. Nicht leicht durchführbar erscheint die quantitative Erfassung der Alkylolamine, der Sequestrene, der Verdickungsmittel und der organischen Korrosionsinhibitoren.

Die Analyse gibt wohl Aufschluß über die Zusammensetzung eines Waschmittels und nützliche Anhaltspunkte für die Beurteilung der Gebrauchseignung; für die umfassende Beurteilung des Verhaltens beim Gebrauche bedarf sie jedoch der Ergänzung durch die Anwendungsprüfung.

Gebrauchsprüfung

Die Fachliteratur über die Gebrauchsprüfung ist bei weitem nicht so umfangreich wie diejenige der Analytik. Am bekanntesten ist wohl die Zusammenfassung von J.C. HARRIS, Monsanto[9], über die Waschkraftbestimmung. Es sind darin die wichtigsten Verfahren beschrieben für die Erfassung der Säure-, Alkali-, Erdalkali- und Metallsalzbeständigkeit, der Messung der Oberflächen- und Zwischenflächenspannung, des Kalkseifedispergiervermögens, des Netzvermögens, der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, des Schaumvermögens und vor allem auch die wesentlichsten Methoden für die Waschwertsbestimmung an künstlich beschmutzten Baumwoll- und Wollgeweben. Ein besonderes Kapitel ist der Messung des Reinigungsvermögens an harten Oberflächen gewidmet, wobei die Technik der Verwendung radioaktiver Isotope berücksichtigt ist. Bei jedem Abschnitt wird auch die Fachliteratur, vor allem die amerikanische, angeführt.

Bei der Waschmittelgebrauchsprüfung durch die EMPA wird das Hauptgewicht auf die Erfassung des Waschvermögens und die Ermessung der Einwirkung des wiederholten Waschens auf Textilien gelegt. Die wichtigste Eigenschaft eines Waschmittels, die Waschkraft, läßt sich leider aus physikalischen Einzelmessungen, wie *p*H-Wert, Herabsetzung der Oberflächenspannung, Netzvermögen, Schaumvermögen sowie Emulgier- und Dispergiervermögen nicht abschätzen. Es ist notwendig, das praktische Waschen beschmutzter Textilien so gut als möglich nachzuahmen. Nun sind bekanntlich die Schmutzstoffe, welche unser Waschgut verunreinigen können, außerordentlich zahlreich und sehr verschiedenartig zusammengesetzt. Die Schwierigkeit der Auswahl einer repräsentativen künstlichen Anschmutzung tritt besonders deutlich hervor, wenn man sich vergegenwärtigt, was für Fleckenarten beispielsweise

[9] J.C. HARRIS, *Detergency Evaluation and Testing*, Interscience Publ. Inc., New York 1954.

auf einer Serviette – von der Menukarte bis zum Lippenstift – vorkommen können und wie andersgeartet die Verunreinigungen von Leibwäsche, Bettwäsche, Spitalwäsche oder eines Labormantels sein müssen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß von den Wäschereichemikern im Laufe der Zeit für Waschteste die verschiedensten Einzelbeschmutzungen und Beschmutzungskombinationen in Vorschlag gebracht worden sind.

Seit den Kriegsjahren wird mit Erfolg ein Anschmutzungsrezept verwendet, welches von Herrn Dr. GEIGY für die CIBA ausgearbeitet und von dieser in verdankenswerter Weise der Schweizerischen Seifenkonvention zur Verfügung gestellt wurde. Es handelt sich dabei um eine Kombination von Pelikantusche mit einer Olivenölemulsion. Diese Beschmutzung, welche sich auf die verschiedensten Fasermaterialien applizieren läßt – verwendet werden hauptsächlich angeschmutzte Baumwolle und Wolle –, erfüllt die wesentlich erscheinende Anforderung, der Praxis sehr nahe zu kommen, wo eine der hartnäckigsten Verunreinigungen an Kragen und Manchetten aus durch Hautfett fixierten Ruß- und Staubkörnchen besteht. Der Nachteil, daß durch die kaum vermeidliche Oxydation des Olivenöls bei der Alterung die Auswaschbarkeit mit der Zeit herabgesetzt wird, stört die Waschwertsbestimmung nicht derart, daß sich deswegen unbrauchbare Resultate ergeben würden.

Wo es sich um die Prüfung bleichmittelhaltiger Waschmittel handelt, wird zusätzlich eine bleichbare Immedialschwarzfärbung verwendet, welche seinerzeit von Herrn Dr. JAAG in Vorschlag gebracht worden ist. Das Waschen der Gewebeproben von etwa 8 × 8 cm wird in einer Wäschestößelmaschine eigener Konstruktion durchgeführt, wobei in acht Färbebechern gleichzeitig acht Waschoperationen vorgenommen werden können. In den meisten Fällen wird mit ansteigenden Konzentrationsreihen des zu prüfenden Mittels gearbeitet. Verglichen werden die photoelektrisch meßbaren Aufhellungen nach dem Waschen mit denjenigen, welche mit Seife und Soda bei Baumwolle bzw. mit Laurylsulfat und Wasser bei Wolle erhalten werden. Die Beurteilung des Waschеffektes als «hoch», «mäßig» oder «gering» erfolgt nach den von der Technischen Kommission der Seifenindustrie ausgearbeiteten Richtlinien.

Auf Wunsch werden auch kombinierte Beschmutzungsstreifen mit Anschmutzungen durch Kakao, Kaffee, Tee, Lippenstift, Blut, Früchte, Tomaten und Rotwein hergestellt und in die Prüfung einbezogen. Die Tusche-Olivenöl-Anschmutzung hat in der Schweiz und im europäischen Ausland einen steigenden Absatz gefunden, woraus geschlossen werden darf, daß ihre Brauchbarkeit positiv eingeschätzt wird. Sie erlaubt nach der Erfahrung der EMPA mit genügender Sicherheit die Aktivitätsdifferenzen zwischen den verschiedenen Waschrohstoffen zu erfassen.

Für die Ermessung der Einwirkung des Waschens auf die zu reinigenden Textilien ist die Abteilung III der EMPA-C in der glücklichen Lage, nicht nur über die erforderlichen Apparate und Einrichtungen, sondern auch über die Prüferfahrungen der Textilabteilung verfügen zu können. Es werden Waschgangkontrollen durchgeführt, welche darin bestehen, daß geeignete Kontrollgewebe unter der Praxis entsprechenden Bedingungen 50 Waschoperationen mit den zu prüfenden Waschmitteln unterworfen werden. Da die Schädigungen, welche ein Waschgut beim wiederholten Waschen nach und nach erleidet, erst nach einer größeren Anzahl Wäschen meßbar werden, hat es sich als angezeigt erwiesen, die Kontrollen auf mindestens 50 Wäschen auszudehnen. Verglichen wird dabei der Gewebezustand nach 25 und 50 Wäschen mit demjenigen des einmal gewaschenen Stoffes, welcher den Neuzustand repräsentiert. Die normalerweise durchgeführten Messungen erfassen folgende Punkte:

m^2-Gewicht
Reißfestigkeit und Bruchdehnung
Reißlänge
Fluidität
Aschegehalt
Kalkseifengehalt
Weißgehalt
Bleicheffekt am Zählgarn

Da die Auswertung dieser Daten eine weitgehende Beurteilung des Schonungsgrades eines Waschverfahrens erlaubt, darf der Waschgangkontrolle eine volkswirtschaftlich in Betracht fallende Bedeutung zugeschrieben werden.

Wesentlich schwieriger erfaßbar als die Waschwirkung bei Fasermaterialien ist die Messung des Reinigungseffektes bei harten Oberflächen, wobei es sich um Glas, Keramik, Metall, Holz, Kunststoffe, Tapeten, Inlaid sowie um bemalte und lackierte Gegenstände handeln kann. Die Glätte kann dabei sehr variabel und auch die Affinität zu den Verunreinigungen sehr stark verschieden sein. HARRIS führt als künstliche Anschmutzung für bemalte Stahlplatten und für Inlaid eine vom Bureau of Ships verwendete Mischung von Metallbraun, Maschinenöl, pflanzlichem Hartfett und Lösungsmittel an, wobei die Reinigung mit einem an einem Automobilscheibenwischer befestigten Celluloseschwamm erfolgt.

Die Prüfung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen beschränkte sich bis anhin auf die Bestimmung des Glas- und Metallentfettungsvermögens. Ein geeignetes Speisefett wird in dünner Schicht auf Glas- oder nichtrostende Stahlplatten appliziert und die Gewichtsabnahme beim Tauchen der Platten in Reinigungsmittellösungen bestimmt. Dieses simpel einfach scheinende Verfahren hat unerwartet viel Schwierigkeiten bereitet. Um eine einigermaßen reproduzierbare Haftung des Fettes am Glas zu erreichen, war es notwendig, die Kristallisationsbedingungen beim Erstarren der Fettschicht genau festzulegen. Es hat sich auch gezeigt, daß beim Tauchen der Platten der oberflächliche Schaum

schwammartig eine schwer kontrollierbare Abwischwirkung ausübt. Eine mechanische Einwirkung ist ähnlich wie beim Waschen von Textilien unumgänglich notwendig. Es genügt jedoch die beim wiederholten Tauchen an der schaumfreien Flüssigkeitsoberfläche und in der Flüssigkeit auftretende Reibung.

Ein weiteres Prüfproblem, das sich bei der Waschmittelanwendung ergibt, ist die Erfassung der Korrosion an Waschgeräten und Waschmaschinen. Die Korrosionserscheinungen beim Waschen sind von besonderer Bedeutung einerseits wegen der an Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium auftretenden Schädigungen und andererseits wegen der katalytischen Faserschwächungen durch in Lösung gehende Metallspuren. Für die Prüfung des Metall-Lösevermögens der Waschmittel und deren Komponenten ist von der EMPA, Zürich, ein Verfahren ausgearbeitet worden, wobei Metallplatten in stündlich zu erneuernde, aufgeheizt werdende Waschlaugen gehängt werden. Nach 3, 6, 9 und 12 Stunden wird das Aussehen und die Gewichtsänderung der Platten festgestellt. Von Interesse ist in erster Linie die Wechselbeziehung zwischen der Metallkorrosion und der Textilschädigung. Die EMPA-C verfügt zu deren Prüfung über einen Waschautomaten mit auswechselbaren Trommeln aus Kupfer, Kupfer vernickelt und Edelstahl. Nach diesem Verfahren konnte beispielsweise die Feststellung gemacht werden, daß bei gewöhnlichen perborathaltigen Waschmitteln die Faserschädigung unter gleichen Waschbedingungen in einer Kupfertrommel etwa um 50% größer ist als bei nichtrostendem Stahl.

Aus diesen Ausführungen, welche bezweckten, eine Übersicht über den heutigen Stand der Waschmittelprüfung zu vermitteln, ist das Bestreben der Abteilung III der EMPA-C ersichtlich, durch eine zuverlässige Analytik und eine zweckmäßige Gebrauchsprüfung einen Beitrag zur Förderung der Qualität auf dem nicht unbedeutsamen Gebiete der Reinigung und Hygiene zu leisten.

Probleme der Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe

Von Dr. P. Fink

Leiter der Abteilung IV, Papierindustrie
und graphisches Gewerbe, EMPA-C, St. Gallen

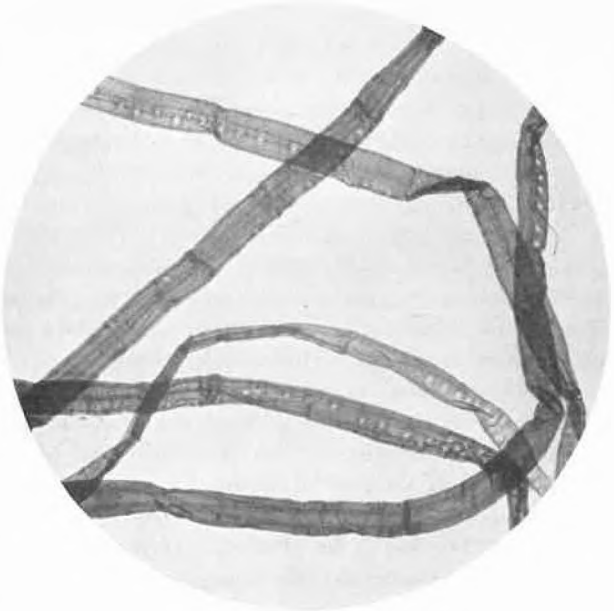
Papier und Pappe dienen einer ganzen Reihe von Gewerbezweigen als hauptsächlichster Werkstoff. So wird Papier nach den verschiedensten Druckverfahren bedruckt. Auf dem Verpackungssektor findet man alle Varianten vom einfachsten Einwickelpapier bis zur werbekräftigen Luxuspackung. Auch der Buchbinder und die Kartonnageindustrie hantieren tagtäglich mit Papier und Pappen. Und schließlich stellt das Papier auch für all die Leute in Verwaltung und Bureau ein unentbehrliches Hilfsmittel dar. Um all diesen Verwendungszwecken gerecht werden zu können, muß der Papiermacher eine ganze Anzahl verschiedenster Papiersorten herstellen, die sich in ihren Eigenschaften zum Teil recht wesentlich unterscheiden.

Zum Verständnis der Probleme der Materialprüfung der papierverarbeitenden Betriebe ist es sicherlich nützlich, sich zunächst einmal zu überlegen, was Papier überhaupt ist. Papier darf als ein blattartiges Gebilde aus vorwiegend pflanzlichen Fasern angesehen werden, wobei die Fasern stark miteinander verfilzt sind. In verschiedenen Veredlungsverfahren läßt sich dann noch speziell die Papieroberfläche weiter verändern, so etwa durch eine Satinage, das Aufbringen einer Strichmasse aus anorganischen Füllstoffen und Bindemitteln (Kunstdruck-, Chromopapiere), ein Beschichten mit Kunststoffen oder ein Kaschieren mit Metall- oder Kunststoffolien.

Als *Rohstoffe* benötigt der Papiermacher

a) Faserstoffe verschiedenster Herkunft, nämlich:
   Altpapiere,
   Spinnfaserabfälle, Lumpen, Hadern vor allem pflanzlichen Ursprungs,
   Strohstoffe, wie Strohzellstoff, Esparto-Zellstoff,
   Holzzellstoffe, wie etwa Natron-, Sulfat-, Sulfitzellstoffe,
   Holzstoffe, wie Weiß- und Braunschliff;
b) Leime, besonders auf Naturharzbasis, sowie bestimmte Kunstharze für die naßfesten Papiere;
c) Füllstoffe, wie Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat und -sulfat, Titandioxyd, Blanc fixe;
d) eventuell noch Farbstoffe, Strichmassen u. dgl.

Die verwendeten Faserstoffe sowie deren Mahlung sind weitgehend bestimmend für den Ausfall des Papiers und seine Eigenschaften. Die Fasern können bei der Mahlung lang belassen werden oder stark gekürzt werden. Ferner unterscheidet man auch zwischen röscher und schmieriger Mahlung. Bei der röschen Mahlung, wie sie etwa für die Herstellung gut saugender Papiere verwendet wird, läßt man die Faserstruktur ziemlich unverändert und sorgt mehr für eine schneidende Wirkung bei der Mahlung. Bei der schmierigen Mahlung wird eher eine quetschende Wirkung hervorgerufen, das Fasermaterial wird teilweise in Fibrillen aufgelöst, und es bildet sich ein schleimiger Stoff, der sich nicht so gut entwässern läßt, so daß das Papier mehr glasartigen Charakter erhält (siehe Abb. 1, 2 und 3).





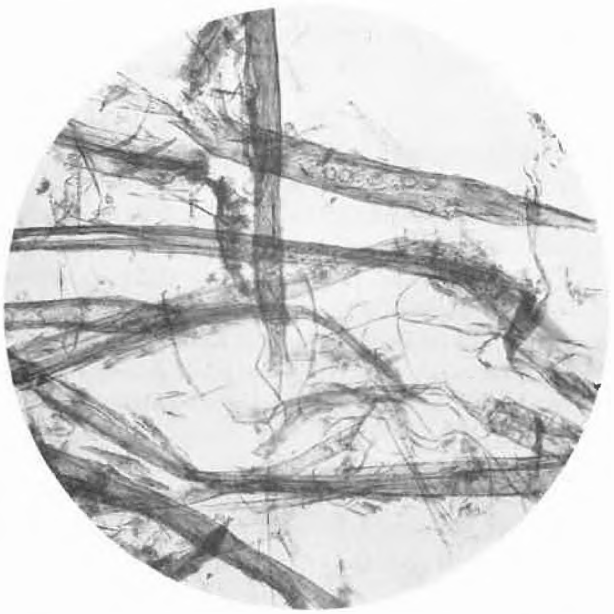


Abb. 1 bis 3: Mikroaufnahmen (100 ×) von Faserstoffen für die Papierherstellung. *Abb. 1.* Gebleichter Natronzellstoff, rösch gemahlen. *Abb. 2.* Ungebleichter Natronzellstoff, schmierig gemahlen. *Abb. 3.* Holzschliff, schmierig gemahlen

Die Leimzugabe reguliert vor allem das Saugvermögen des Papiers. Stark geleimte Papiere, wie etwa Schreibpapiere, saugen schlecht, so daß z. B. Tinte beim Schreiben nicht ausläuft.

Die Füllstoffe können mehrere Funktionen übernehmen, so stehen etwa die Verbesserung der Glätte, des Saugvermögens oder der Opazität mit der Füllstoffzugabe in Zusammenhang.

Bei der Papierfabrikation wird eine wässerige Suspension des mit den Zusatzstoffen versehenen Faserstoffs auf ein Sieb gebracht, entwässert und getrocknet. Auf der Maschine fließt die Suspension kontinuierlich auf das Sieb, und es tritt eine Orientierung der Fasern in der Maschinenrichtung ein. Ferner zeigt das Papier auch eine gewisse Zweiseitigkeit, indem die Siebseite und die Filzseite, d. h. die dem Papiersieb abgewandte Seite, sich infolge der Art der Blattbildung in ihrer Struktur unterscheiden. So hat also die Papierprüfung immer zwischen Längs- und Querrichtung sowie Sieb- und Filzseite zu differenzieren.

Die einfachste Art der Papierbildung stellt das Handschöpfen dar, welches das echte Büttenpapier liefert. Hier wird mit einem feinen Sieb von Hand aus einer Fasersuspension ein Blatt geschöpft, abgegautscht, gepreßt und getrocknet.

Ein derart hergestellter Faserfilz, wie ihn Papier darstellt, kann nun natürlich auf eine ganze Anzahl physikalischer Eigenschaften hin untersucht werden. Wenn solche Untersuchungen heute auch noch ihre volle Berechtigung haben, so zeigt sich doch immer mehr die Notwendigkeit, das Hauptgewicht auf praxisnahe Eignungsprüfungen zu legen. Es erfordert dies, daß Prüfmethoden gefunden werden, die mit den Ergebnissen der Praxis in engem Zusammenhange stehen. Daneben bringt es diese Entwicklung auch mit sich, daß neben Papier noch zahlreiche andere Materialien der papierverarbeitenden Industrien in die Prüfungen einbezogen werden müssen. So läßt sich dies etwa an den folgenden zwei Beispielen deutlich zeigen.

Tabelle 1 zeigt, daß bei der Beurteilung einer Verpackung neben der Charakterisierung des Werkstoffes Papier oder Pappe auch die Eignungsprüfung des verwendeten Klebstoffes hinzukommt. Auf dem Verpakkungssektor spielt die Ermittlung der verschiedenen Dichtigkeiten des Papiers eine ganz besondere Rolle, wobei die Papiere nicht nur in ihrem angelieferten Zustande, sondern auch gefaltet und Kartons auch gerillt getestet werden müssen, da ja besonders die Falze und

Tabelle 1: Untersuchungen auf dem Verpackungssektor

Papier und Karton	Klebstoffe	Konfektionierte Verpackung
Festigkeiten Steifigkeit Durchlässigkeit für Fette und Öle Wasserdampf Aromastoffe Licht Dimensionsstabilität	Klebkraft Anfaßvermögen Verhalten auf der Maschine Kälte- und Wärmebeständigkeit *p*H-Stabilität Fließverhalten Netzvermögen Analyse	Schutz des Verpackungsguts gegen mechanische Beanspruchung Feuchtigkeit Licht Fremdgeruch biologische Einflüsse

Rillen die kritischen Punkte einer dichten Verpackung darstellen. Bei der Fett- und Öldichtigkeit sowie der Aromadichtigkeit stellt sich auch noch das Problem des zu verwendenden Prüfagens. So werden zur Ermittlung der Öldichtigkeit Chemikalien wie Diäthylphthalat, verseifbare Fette und Öle wie Schweineschmalz, Palmkernfett, Ricinusöl usw., ferner Mineralöle wie Paraffinöl oder auch Terpentinöl als Prüfmittel herangezogen. Bei der Aromadichte liegen die Verhältnisse fast noch komplizierter, so daß dort üblicherweise bei der Wahl des Aromastoffes auf den vorgesehenen Verwendungszweck abgestellt wird.

Die Dimensionsstabilität bei Feuchtigkeitsänderungen sowie Temperaturschwankungen stellt besonders dann einen wichtigen Faktor dar, wenn unterschiedliche Materialien miteinander zu einer Verpackung verklebt werden oder zwei Materialien aufeinander kaschiert werden. Mit einem Präzisionsgerät wird zu diesem Zweck auf 0,01 mm genau die Länge eines 30 cm langen Streifens unter den verschiedenen Klimabedingungen gemessen und die Dimensionsänderungen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit bzw. Temperatur aufgezeichnet (siehe Abb. 4 und 5).

Die Klebstoffprüfung ist heute in steter Entwicklung begriffen, und es sei besonders auf die Bedeutung einer Untersuchung des Verhaltens eines Klebstoffs auf einer rasch laufenden Papierverarbeitungsmaschine hingewiesen. Es ist hier wichtig, zu wissen, wie sich der Klebstoff im Leimgefäß und im Auftragsystem benimmt. So kann ein Fadenziehen, ein Spritzen oder ein ungleichmäßiges Auftragen zu Schwierigkeiten führen. Aber auch ein rasches Anfassen wird verlangt. Um all diese Probleme praxisnah erfassen zu können, ist die Konstruktion einer speziellen Klebstoffprüfmaschine heute vorgesehen. Es zeichnet sich hier also ganz deutlich die Entwicklung der Materialprüfung in Richtung der praxisnahen Eignungsprüfung auf größeren Maschinen ab.

Ein Gebiet, welchem sich in den letzten Jahren die Wissenschaft und die Materialprüfung immer mehr zugewandt hat, stellt das Druckereigewerbe dar. Hier hat die Entwicklung eines alten Gewerbes zu einer eigentlichen Industrie ganz wesentlich mitgeholfen, daß sich die Lösung zahlreicher technischer Probleme immer stärker aufdrängte. Tabelle 2 gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Aufgaben der Materialprüfung auf diesem Gebiete. Auch hier reihen sich neben dem Papier als Druckträger eine ganze Anzahl weiterer Elemente an, und schließlich ist auch noch die Beurteilung des fertigen Druckerzeugnisses in dieses Tätigkeitsgebiet einzuordnen.

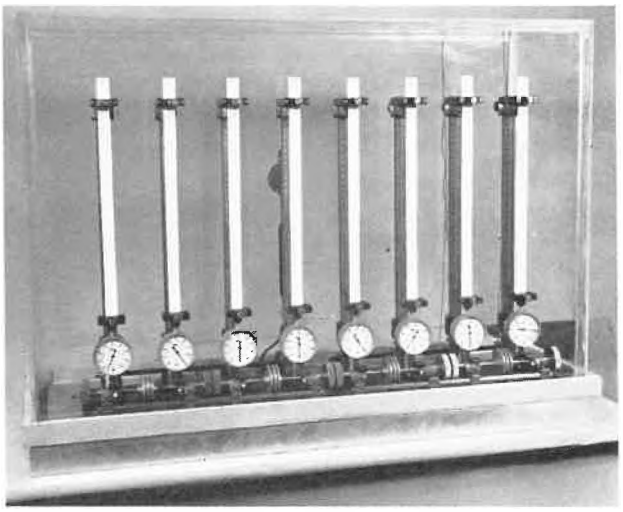


Abb. 4. Gerät zur Bestimmung der Dimensionsstabilität von Papier, Folien usw. Eigenkonstruktion der EMPA-C, St. Gallen

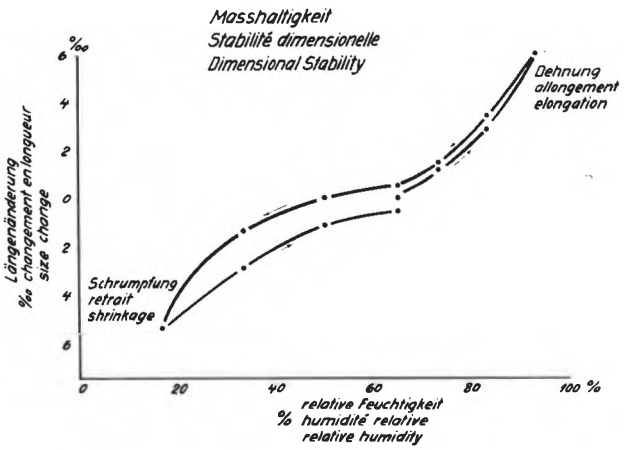


Abb. 5. Messung der Dimensionsstabilität von Papier. Aufnahme der Kurve, die die Längenveränderungen eines Papierstreifens in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit zeigt. Bezugspunkt ist die Normalfeuchtigkeit von 65% relativer Feuchtigkeit

Tabelle 2: Untersuchungen auf dem Druckereigebiet

Druckträger	Druckform	Druckfarbe	Druckerzeugnis
Bedruckbarkeit von Papier: Glätte Opazität *p*H-Wert Weißgehalt Abrasivwirkung Rupffestigkeit Stäuben Statische Aufladung Maßhaltigkeit	*Hochdruck:* Klischee und Schrift Ätztiefe Höhe *Flachdruck:* Punktabbildung *Tiefdruck:* Ätzung Oberflächenhärte	Fließverhalten Farbspaltung Rupfneigung Trocknen Deckkraft Glanz Einschlagen Echtheiten	Dichtemessung Visuelle Qualitätsbeurteilung: Farbtreue Passer Beständigkeit und Echtheiten

Die Tatsache, daß es verschiedene Druckverfahren gibt, zwingt oft dazu, für einzelne Druckverfahren spezielle Methoden zu entwickeln. Es ergibt sich daraus eine große Vielfalt von Prüfmethoden, und Eignungsprüfungen sind oft auf entsprechenden Arbeitsmaschinen durchzuführen.

Am Beispiel der Druckfarbenprüfung sei kurz dargelegt, wie auf Grund von Laboratoriumsprüfungen Rückschlüsse auf das Verhalten einer Farbe in der Praxis, d. h. auf der Druckmaschine und auf dem Druckbogen, gezogen werden können.

Druckfarben stellen Suspensionen von Pigmenten in einem Bindemittel dar. Zudem können auch noch Lösungsmittel vorhanden sein, wie dies etwa bei den Tiefdruck- und Anilindruckfarben der Fall ist. Als Bindemittel kommen neben den altherkömmlichen Leinölfirnissen und Mineralölen heute auch verschiedene halbsynthetische und synthetische Bindemittel in Frage. Die Trocknung der Farbe erfolgt einerseits durch Einschlagen in das Papier und anderseits auf chemischem Wege. Die chemische Trocknung wird dabei wie auch in der Lack- und Farbenindustrie durch Sikkativzugabe gesteuert.

Druckfarben stellen im allgemeinen, rheologisch gesehen, plastische Substanzen dar. Sie lassen sich also in ihrem Fließverhalten durch ein Rheogramm charakterisieren. Ferner zeigen die meisten Druckfarben ein thixotropes Verhalten, d. h. durch mechanische Beanspruchung (wie Rühren oder Verreiben auf den Einfärbewalzen einer Druckmaschine) werden die Farben dünnflüssiger und verfestigen sich dann nach Wegfall dieser äußeren Einwirkungen wieder.

Die Aufnahme des Rheogramms, d. h. der Schubspannungswerte in Funktion des Geschwindigkeitsgefälles, erfolgt üblicherweise mit einem Rotationsviskosimeter. Aus solchen Rheogrammen (siehe Abb. 6) erhält man dann die charakteristischen Größen der Fließgrenze und der plastischen Viskosität. In zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen ist versucht worden, die Zusam-

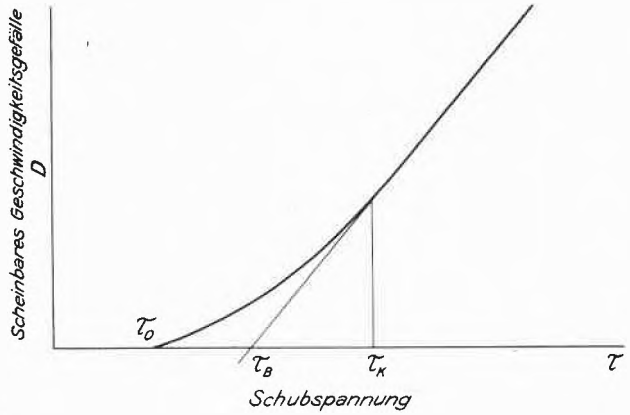


Abb. 6. Rheogramm einer Druckfarbe (plastischer Körper). *D* Geschwindigkeitsgefälle in sec^{-1} im Meßspalt, τ Schubspannung in dyn/cm^2 am rotierenden Zylinder, τ_0 Fließgrenze des Systems, τ_K Schubspannungswert, bei welchem der geradlinige Teil der Kurve beginnt

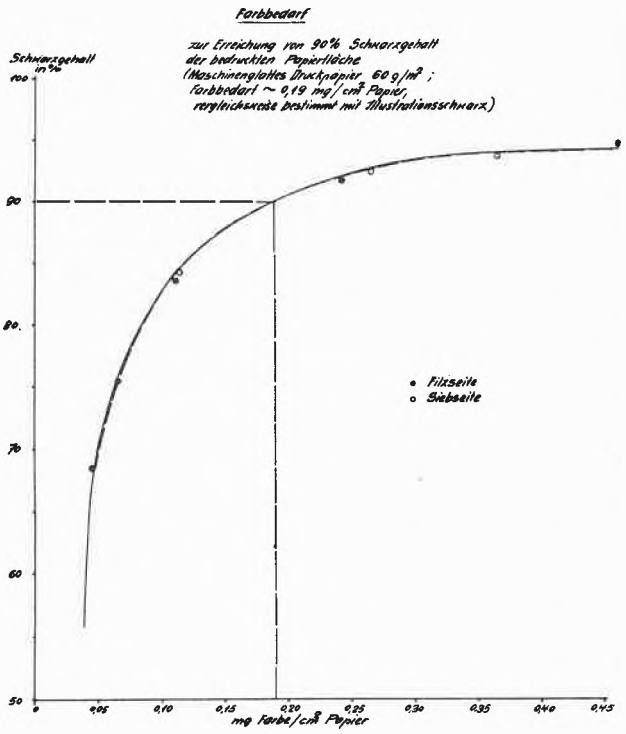


Abb. 7. Farbübertragungs- und Farbbedarfsmessung bei Druckpapieren. Die beim Druck erzielte Schwärzung wird in Abhängigkeit von der auf das Papier gebrachten Farbmenge angegeben. Als Bezugswert für den Farbbedarf dient jene Farbmenge, die zur Erzielung von 90% Schwärzung benötigt wird

menhänge zwischen diesen rheologischen Kennzahlen und den Verhältnissen bei der Farbfilmspaltung aufzufinden. Die Farbfilmspaltung darf als einer der grundlegenden Vorgänge beim Druckprozeß betrachtet werden. Sie bestimmt weitgehend die Art der Einfärbung der einzelnen Rasterpunkte auf der Druckform und dem Druckträger. Bringt man eine Druckfarbe auf das Einfärbewerk einer Druckmaschine, so wird zunächst auf den Verreiberwalzen die Struktur der Farbe abgebaut, und zwischen den Auftragwalzen und der Druckform findet eine erste Spaltung des Farbfilmes statt. Eine zweite Farbfilmspaltung erfolgt dann beim eigentlichen Druck, indem der zwischen der Druckform und dem Papier liegende Farbfilm gespalten werden muß. Es soll dabei natürlich stets möglichst viel Farbe übertragen werden, damit mit geringer Farbführung bereits der maximale Effekt erzielt werden kann.

Farbübertragungen lassen sich heute mit verschiedenen Probedruckgeräten messen. Da solche Geräte kleine Druckformen besitzen, kann mit einigen Messungen der erzielbaren Farbintensitäten sowie gravimetrischer Bestimmungen der übertragenen Farbmengen das Verhalten einer Farbe bei der Farbfilmspaltung erfaßt werden (siehe Abb. 7).

Es kann besonders bei hohen Druckgeschwindigkeiten und sehr strengen Farben aber auch vorkommen, daß beim Druckprozeß sich der Farbfilm nicht spalten läßt, sondern die Papieroberfläche aufgerissen wird. In der Fachsprache wird diese Erscheinung als Rupfen bezeichnet. Ob ein Rupfen beim Druck eintritt oder nicht, hängt sowohl von der Rupffestigkeit des Papiers als auch von der Rupfneigung der Druckfarbe ab. Die Rupfneigung einer Farbe geht im allgemeinen mit deren Viskosität parallel. Eine zähflüssige Farbe wird rascher zum Rupfen neigen als eine dünnflüssigere.

Zur Ermittlung der Rupfneigung einer Farbe bzw. der Rupffestigkeit eines Papiers wird auf einem Labordruckgerät mit zunehmender Geschwindigkeit gedruckt und festgestellt, bei welcher Geschwindigkeit bei gegebenem Papier bzw. gegebener Farbe die Papieroberfläche aufgerissen wird, d. h. also nicht mehr der Farbfilm gespalten, sondern die oberen Papierschichten abgetrennt werden. Das Eintreten des Rupfens ist bei einem Papier durch die Druckgeschwindigkeit und die Viskosität der Druckfarbe gegeben. In erster Annäherung gilt dabei in den meisten Fällen, daß für ein bestimmtes Papier das Produkt aus Viskosität und Druckgeschwindigkeit eine Konstante darstellt.

Neben dem Verhalten der Farbe beim eigentlichen Druckprozeß, das die Farbfilmspaltung, die Farbübertragung, die Neigung zum Rupfen, die Trocknungsgeschwindigkeit und das Einschlagen in das Papier zur Hauptsache umfaßt, ist es für den Verbraucher natürlich auch wichtig, über die Beständigkeit der mit einer Farbe erstellten Drucke Auskunft zu erhalten. Es sind daher wie auf andern Gebieten auch für Druckfarben und Druckerzeugnisse Farbechtheitsuntersuchungen durchzuführen. In den meisten Fällen ist es aber auch wichtig, die Eigenschaften des Papiers zu kennen, da stets ein Zusammenwirken von Papier und Druckfarbe für die Beständigkeit eines Druckerzeugnisses verantwortlich ist.

Es bestehen eine ganze Reihe von Echtheitsprüfverfahren für Druckfarben, und zurzeit sind auch Bestrebungen im Gange, die wichtigsten Prüfverfahren international zu vereinheitlichen und zu normen. Als wichtige Echtheiten für Druckerzeugnisse kommen in erster Linie in Frage:

Lichtechtheit,
Alkali-, Seifen- und Waschmittelechtheit,
Wasserechtheit,
Lackierechtheit,
Beständigkeit gegen Lebensmittel wie Fett, Käse, Gewürze usw.

Die Materialprüfung darf sich nicht nur auf die Kontrolle und Analyse der Rohstoffe und Werkstoffe beschränken, sondern hat auch die Aufgabe, das Fertigerzeugnis auf seine Qualität hin zu untersuchen. Somit stellt sich im graphischen Gewerbe auch immer wieder die Aufgabe, einen Druck bezüglich seiner Qualität zu beurteilen.

Der Druck bezweckt, ein Original, wie etwa eine Photographie, möglichst getreu zu reproduzieren. Es ist dabei notwendig, daß das kontinuierliche Original in Rasterpunkte aufgelöst wird, wodurch natürlich eine gewisse Abweichung vom Original nicht zu umgehen ist. Ferner verlangt die Drucktechnik, daß die einzelnen Rasterpunkte möglichst sauber und gleichmäßig eingefärbt auf dem Papier stehen. Das Problem der Druckbeurteilung besteht nun darin, daß einerseits die Sauberkeit des Ausdruckens und anderseits die möglichst gute Übereinstimmung mit der Vorlage als Wertmaßstäbe anzuwenden sind. Neben vereinzelten messenden Methoden wie etwa Mikrodichtemessungen an Rasterpunkten bedient sich heute die Druckqualitätsbeurteilung meist einer visuellen Beurteilung des Druckbildes. Solche Beurteilungen besitzen naturgemäß stets einen gewissen individuellen Charakter, und es sind einerseits durch geschickte Versuchsanordnung und anderseits mit Hilfe der mathematischen Statistik die Fehlermöglichkeiten weitgehend herabzusetzen und die Aussagegenauigkeiten festzulegen.

Auf diesem Gebiete sind verschiedene Techniken entwickelt worden, und in der Materialprüfung und -beurteilung treten immer wieder Fälle auf, die eine Rangierung verschiedener Muster auf visueller Grundlage erfordern.

Die einfachste Methode ist wohl die, wenn eine Anzahl Personen die Druckproben nach abnehmender Qualität rangieren und daraus dann mittlere Rangzahlen errechnet werden. Diese Methode trägt aber der Tatsache zu wenig Rechnung, daß die Abstände in der Qualität von Rangziffer zu Rangziffer recht unterschiedlich sein können.

Eine sehr einfache Methode ist auch, wenn eine große Anzahl von Beurteilern einfach zu entscheiden hat, ob ihnen ein Druck gefällt oder nicht.

Ferner kann eine Beurteilung gelenkt werden, indem dem Beurteiler eine ganze Reihe von Fragen gestellt werden, die er zu beantworten hat. So kann z. B. eine Notengebung für die hellen, die mittleren und die tiefen Töne verlangt werden. Es wird die Farbablagerung und getreue Rasterpunktabbildung bewertet, usw.

Für eine weitere Auswertung und zur Gewinnung einer Bewertungsskala, die geringe und größere Unterschiede zwischen Mustern teilweise quantitativ erfassen läßt, hat sich vor allem die Methode des paarweisen Vergleichs eingeführt. Es wird dabei jeder Druck mit jedem verglichen. Bei praktischer Gleichheit erhält jeder der beiden Drucke 1 Gutpunkt. Sind die Drucke qualitativ verschieden, so erhält der bessere Druck 2 Gutpunkte, der schlechtere jedoch keinen. Durch Summierung der Gutpunkte erhält man dann eine erste Rohklassierung, die oft schon genügt. Da ein Beurteiler während der ganzen Beurteilung nicht immer gleichmäßig arbeitet, erfolgt noch eine Berücksichtigung dieser Inkonsequenz nach KENDALL dadurch, daß die Werte in jeder Kolonne noch mit den entsprechenden Reihensummen multipliziert werden. Werden dann erneut die Summen gebildet und erneut rangiert, so sollten die beiden Rangierungen bei genügender Gleichmäßigkeit der Beurteilung miteinander übereinstimmen. Ansonst ist das gleiche Vorgehen zu wiederholen, bis eine Übereinstimmung erhalten wird. Ein Beispiel einer solchen paarweisen Vergleichsmethode ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3: Paarweiser Vergleich von sechs Druckproben

Muster	A	F	W	K	M	D	Summe
A	1	2	2	2	1	1	9
F	0	1	0	0	0	0	1
W	0	2	1	1	0	0	4
K	0	2	1	1	0	0	4
M	1	2	2	2	1	1	9
D	1	2	2	2	1	1	9

Erste (rohe) Rangierung

Muster	A	F	W	K	M	D	Summe
A	9	2	8	8	9	9	45
F	0	1	0	0	0	0	1
W	0	2	4	4	0	0	10
K	0	2	4	4	0	0	10
M	9	2	8	8	9	9	45
D	9	2	8	8	9	9	45

Zweite (erweiterte) Rangierung

Rang	1	2	3	4	5	6
1. Rangierung	A = D = M			W = K		F
2. Rangierung	A = D = M			W = K		F

Dieser kurze Überblick sowie die Erwähnung einiger Beispiele aus der Prüfung der Materialien der papierverarbeitenden Industrien zeigt, daß die Materialprüfung heute neben den herkömmlichen und neuen und verfeinerten physikalischen und chemischen Prüfverfahren immer mehr auch auf Prüfungen an Maschinen aus der Praxis und auf Methoden der Statistik angewiesen ist, wenn es gilt, die Eignung und die Qualität eines Materials festzulegen.

Die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln

Von Dr. O. WÄLCHLI

Leiter der biologischen Abteilung der EMPA-C, St. Gallen

Das Holz kann unter günstigen Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen in relativ kurzer Zeit durch holzabbauende Pilze und holzfressende Insekten zerstört werden (Abb. 1).

Ein Weg, um solche Schäden zu verhüten, besteht in der Anwendung geeigneter Holzschutzmittel mit pilz- bzw. insektenwidriger Wirkung.

Es ist durchaus möglich, daß die Eignung eines Holzschutzmittels allein auf Grund seiner Wirkung in der praktischen Anwendung beurteilt werden kann, sofern für eine kritische Bewertung eine genügend große Zahl von Beobachtungen, die sich auf eine längere Beobachtungsdauer verteilen, zur Verfügung stehen. Da für die Bewertung eines Holzschutzmittels in der praktischen Anwendung eine lange Zeitdauer notwendig ist und dabei zudem die den Ausfall der Resultate beeinflussenden Umweltbedingungen in weiten Grenzen variieren können, ist man für die Entwicklung und die Prüfung von Holzschutzmitteln und deren Applikation auf kürzer dauernde laboratoriumsmäßig durchführbare Versuche angewiesen. In bestimmten Fällen sind praktische Versuche als Ergänzung von Laboratoriumsprüfungen sehr erwünscht und wertvoll. Eine sinnvolle Auswertung solcher Versuche ist aber erst nach Jahren möglich, wie dies Feldversuche mit Leitungsstangen zur Prüfung verschiedener Imprägniermittel sowie Versuche an Lawinenverbauungen zeigen[1].

Die großen Vorteile von Laboratoriumsversuchen sind die verhältnismäßig kurze Dauer und die Möglichkeit, bestimmte Versuchsbedingungen genau einhalten zu können.

[1] O. WÄLCHLI, Bericht über die Versuche des VSE zur Prüfung von Stangen-Imprägnierungen, 5. Mitteilung, *SEV-Bulletin 5* (1958) 121–9.

Die hauptsächlichsten biologischen Schäden am Holz werden durch verschiedene Pilzarten, wie *Merulius lacrymans* (Echter Hausschwamm, Abb. 2), *Coniophora cerebella* (Kellerschwamm), *Poria vaporaria* (Porenhausschwamm), im Freien vor allem durch *Lenzites abietina* (Tannenblättling) und *Lenzites sepiaria* (Zaunblättling) sowie durch die Larven einiger Insektenarten, wie *Hylotrupes bajulus* (Hausbockkäfer, Abb. 4 bis 7), *Anobium punctatum* (gewöhnlicher Pochkäfer oder «Totenuhr», Abb. 8) und einigen andern verursacht. In vielen Fällen

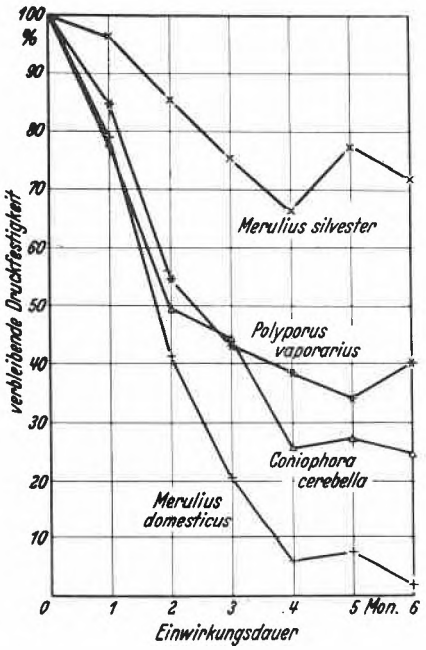


Abb. 1. Abnahme der Druckfestigkeit von Föhrensplintholz bei verschiedenen Einwirkungszeiten von holzzerstörenden Pilzen (nach KOLLMANN, *Technologie des Holzes*, 1. Auflage, 1936)

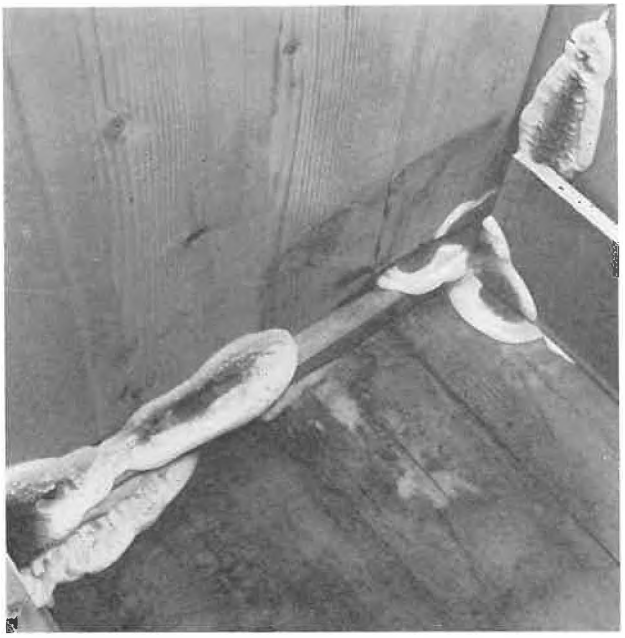


Abb. 2. Fruchtkörperbildung bei einem durch den Echten Hausschwamm *(Merulius lacrymans)* verursachten Schaden (Aufnahme: Firma Dr. R. Maag, Dielsdorf)

sind an der Entstehung von Schäden mehrere Schädlinge beteiligt, z. B. kann man *Lenzites abietina* und *Trametes serialis* (Reihige Tramete) oft nebeneinander feststellen (Abb. 3).

Diesen Holzschädlingen begegnet man immer wieder bei der Untersuchung von Schadenfällen, die oft wichtige Anhaltspunkte über die Bedingungen, unter denen Schäden entstehen können, liefern.

Die Untersuchung von Holzschutzmitteln umfaßt je nach erwünschter Wirkung derselben verschiedenartige Prüfungen.

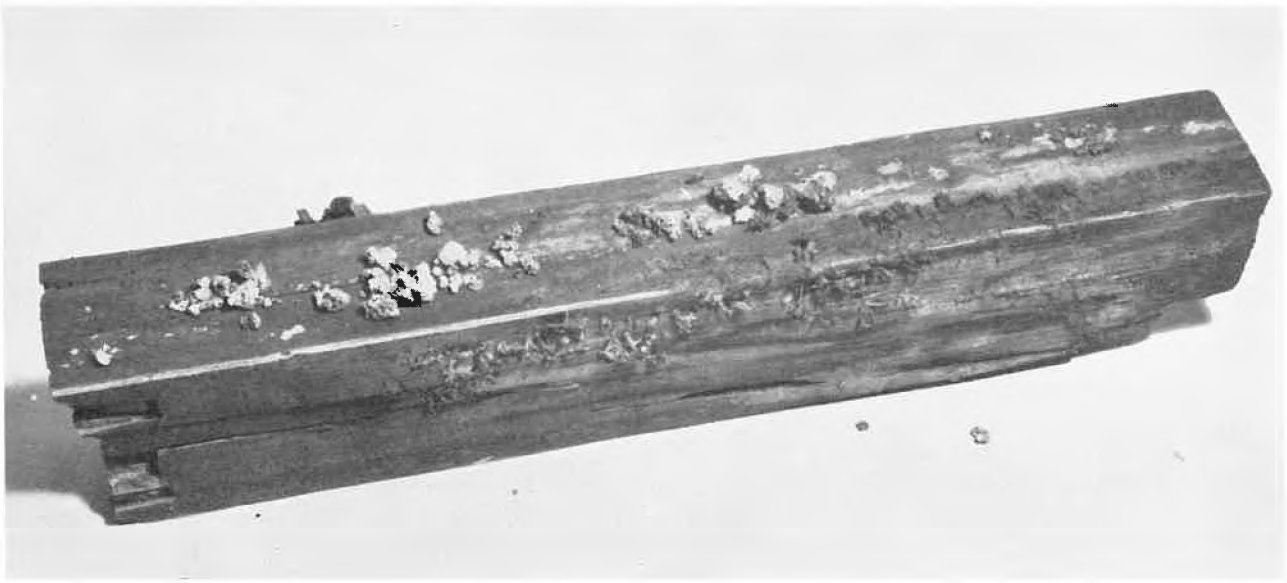


Abb. 3. Zerstörter Riegelbalken mit korallenartigen Oberflächenwucherungen von *Lenzites abietina* und weißen, knolligen Fruchtkörpern von *Trametes serialis* (Aufnahme: EMPA-C, St. Gallen)

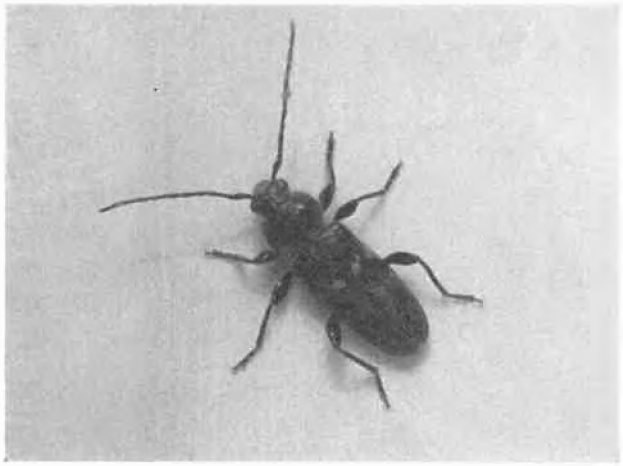


Abb. 4. Hausbockkäfermännchen (Aufnahme: EMPA-C, St. Gallen)

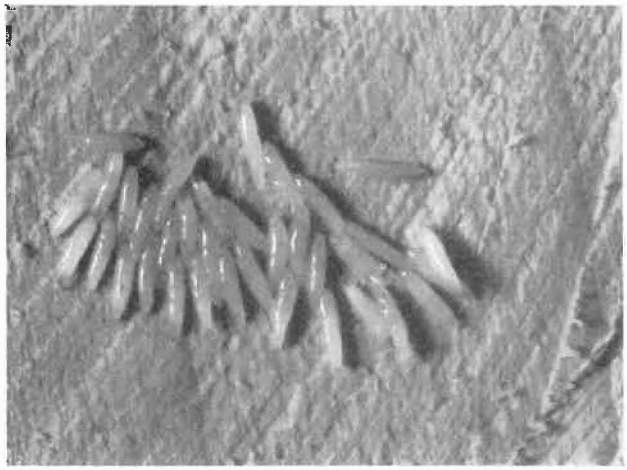


Abb. 5. Eigelege des Hausbockkäfers (Aufnahme: EMPA-C, St. Gallen)

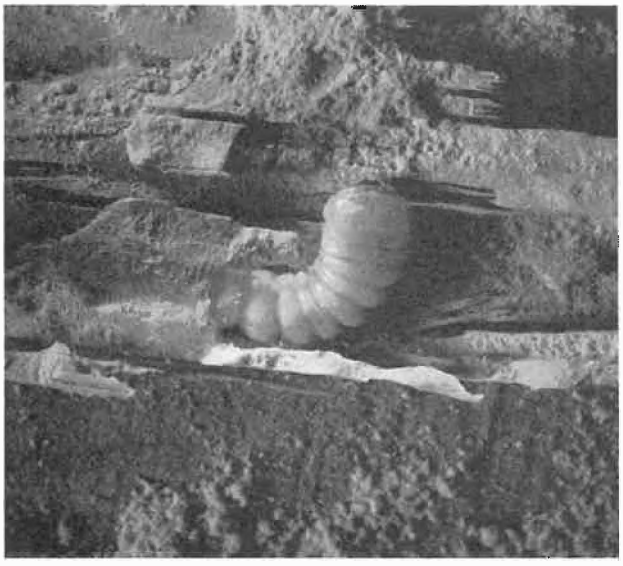


Abb. 6. Larve des Hausbockkäfers (Aufnahme: Firma Dr. R. Maag, Dielsdorf)

Zur Prüfung der pilzwidrigen Wirkung stehen bewährte und gut arbeitende Methoden zur Verfügung[2]. Eine allgemeingültige Beurteilung der pilzwidrigen Wirkung ist auf Grund von Laboratoriumsversuchen, allerdings unter Berücksichtigung bestimmter Grenzen, mit großer Sicherheit möglich. Da die Zahl der möglichen Schädlinge, die in der Natur auftreten können, in der Regel wesentlich höher ist als die Zahl der tatsächlich verwendbaren Prüforganismen, ist eine geeignete Auswahl der Prüfpilze sehr wichtig. Man muß vor allem die häufigsten Schädlinge und unter diesen die gegen die zu prüfenden Präparate widerstandsfähigsten berücksichtigen.

Tabelle 1: Grenzwerte von Schutzstoffen

Prüfpilze	Grenzwerte in kg/m³			
	Kupfersulfat	Natriumarsenat	Sublimat	Steinkohlenteeröl
Coniophora cerebella .	3,2–4,1	0,05–0,2	0,4–2	3–10
Poria vaporaria	*25–50*	0,4 –2	0,2–0,3	3–10
Lenzites abietina	0,4–0,8	0,2 –0,5	*0,2–1*	6–10
Lenzites trabea		*2 –6*	0,1–0,3	7–10
Lentinus lepideus ...	0,4–0,8	0,4		*15–35*
Merulius lacrymans .	1,7–3,1	0,2 –1	*0,5–1,5*	

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Wirkung einzelner Schutzmittel gegen verschiedene Pilze sehr unterschiedlich sein kann und daß man deshalb mit einem Prüfpilz im allgemeinen nicht auskommt. Nur die Verwendung mehrerer Organismen in geeigneter Auswahl ermöglicht eine sichere Bewertung der pilzwidrigen Wirkung eines Holzschutzmittels, die in der Regel durch den Grenzwert in kg Schutzmittel/m³ Holz angegeben wird. Die Reproduzierbarkeit der mit der Kolleschalenmethode[2] erhaltenen Resultate ist gut, und die vorliegenden Erfahrungen zeigen, daß die gefundenen Resultate mit der Wirkung der Schutzmittel im praktischen Gebrauch wohl graduell verschieden, aber doch weitgehend parallel gehen.

Vergleichsversuche mit der Kolleschalen- und der neueren ASTM-Erde-Klötzchen-Methode[3] zeigten nun, daß die Resultate durch die Art der Prüfmethode beeinflußt werden können, derart, daß eine Verschiebung der Grenzwerte eintritt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Abhängigkeit der Resultate von der Prüfmethode

Prüfmethode	Grenzwerte in kg/m³	
	UA-Salzgemisch	Pentachlorphenol
Kolleschalenmethode	0,3–0,6	0,74–1,04
Erde-Klötzchen-Methode ..	2,6–3,6	1,24–1,74

[2] DIN 52176: *Prüfung von Holzschutzmitteln.* Blatt 1: *Mykologische Kurzprüfung* (Klötzchen-Verfahren), 1939, sowie Blatt 2: *Bestimmung der Auslaugbarkeit*, 1941.

[3] ASTM: *Tentative Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil-Block Cultures*, ASTM Designation: D 1413–56T (1956).

Die Erde-Klötzchen-Methode führt demnach zu einer strengeren Beurteilung eines Schutzmittels und erscheint deshalb speziell für die Prüfung von Schutzmitteln, die für die Imprägnierung von in Erde verbautem Holz (Eisenbahnschwellen, Leitungsstangen) verwendet werden, angemessener zu sein als die Kolleschalenmethode. Änderungen in der Prüfmethode bringen aber auch Nachteile mit sich, indem der Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate infolge der Grenzwertverschiebungen erschwert oder sogar verunmöglicht wird.

Neben Laboratoriumsversuchen wurden von der biologischen Abteilung der EMPA-C seit 1951 in Zusammen-

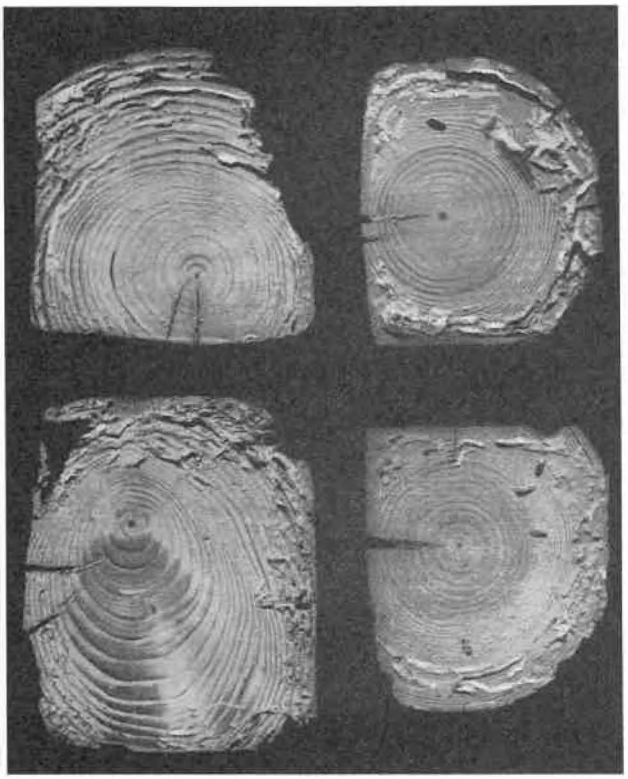


Abb. 7. Querschnitte von Dachbalken, deren Splintanteile von Hausbocklarven stark zerfressen worden sind (Aufnahme: EMPA-C, St. Gallen)

arbeit mit dem Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE) groß angelegte Feldversuche mit etwa 550 Versuchsstangen zur Prüfung verschiedener Imprägnierverfahren durchgeführt und überwacht (Abb. 9). Die Resultate dieser langdauernden Versuche zeigten die Schwächen der bisherigen $CuSO_4$-Imprägnierung mit aller Deutlichkeit und führten zu Erkenntnissen, die wesentliche Verbesserungen der Imprägnierung von Leitungsstangen ermöglichen[1].

Die Prüfung der Auswaschbarkeit eines Schutzmittels ist für die Dauerhaftigkeit der Wirkung bei der Bewitterung oder sonstwie dem Wasser ausgesetztem Holz ausschlaggebend. Das Verhalten in dieser Prüfung ermöglicht eine Aussage, ob und in welchem Ausmaß ein



Abb. 8. Balkenabschnitt, von Anobien-Larven vollständig zerstört (Aufnahme: EMPA-C, St. Gallen)

Schutzmittel mit Erfolg im Freien oder nur unter Dach angewendet werden kann. Die Prüfung dieser Frage erfolgt sowohl über den biologischen Versuch wie auch auf chemischem Wege. So konnte nachgewiesen werden, daß das Kupfersulfat bei Leitungsstangen durch Bewetterung relativ rasch zu einem großen Teil ausgewaschen wird[4].

Resultate einer chemischen Auswaschbarkeitsprüfung sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß bei stark fixierenden neuartigen UA-Salzen die einzelnen Schutzstoffe viel weniger weitgehend aus dem Holz ausgewaschen werden können als das Kupfersulfat. Eine wichtige Eigenschaft, die ebenfalls geprüft wird, ist auch das Eindring- bzw. Diffussionsvermögen von Holzschutzmitteln im Holz.



Abb. 9. Teilansicht eines Versuchsfeldes des VSE zur Prüfung von Stangenimprägnierungen in Rathausen bei Emmenbrücke (Aufnahme: CKW, Luzern)

[4] O. Wälchli, Lagerung und Kupfersulfatgehalte bei boucherisierten Leitungsstangen, 4. Mitteilung, *SEV-Bulletin* 4 (1957) 69–71.

Tabelle 3: Auswaschbarkeit von hoch fixierenden UA-Salzen und Kupfersulfat

Schutzsalz	Geprüfte Komponenten	Auswaschbare Mengen nach Lagerung der Proben während		
		4 Wochen	8 Wochen	14 Wochen
Hoch fixierende UA-Salze	Fluor	44,3 %	33,1 %	33,4 %
	Arsen	14,3 %	2,75 %	1,7 %
Kupfersulfat ..	Kupfer		81,3 %	82,1 %

Für die *Prüfung von Holzschutzmitteln zur Bekämpfung bzw. Verhütung von Insektenschäden* werden in der Regel Larven des Hausbockkäfers verwendet, die in der biologischen Abteilung der EMPA-C gezüchtet werden (Abb. 6). Es ist vorgesehen, in nächster Zeit ähnliche Prüfungen auch mit Larven des gewöhnlichen Klopfkäfers *(Anobium punctatum)* und des Parkettkäfers *(Lyctus linearis)* durchzuführen. Bei den Insektenprüfungen sind grundsätzlich zwei Aufgaben der Schutzmittel zu unterscheiden:

a) Schutz des Holzes gegen Neubefall durch Insekten = *vorbeugender Holzschutz,*
b) Vernichtung bzw. Abtötung von schon im Holz anwesenden Holzschädlingen = *bekämpfender Holzschutz.*

An Schutzmittel für den vorbeugenden und den bekämpfenden Holzschutz werden demnach verschiedene Anforderungen gestellt. Dementsprechend unterscheiden sich auch die Prüfungen der vorbeugenden und der bekämpfenden Wirkung. Im allgemeinen gewährleistet ein Schutzmittel, das für die Insektenbekämpfung geeignet ist, auch einen vorbeugenden Schutz. Damit ist nach der Bekämpfung eines Insektenherdes das Holz auch vorbeugend gegen einen Neubefall geschützt. Eine vorgesehene *vorbeugende* Schutzwirkung ist aber nicht in jedem Fall mit einer bekämpfenden Wirkung kombiniert.

Die Prüfungen der vorbeugenden und der bekämpfenden Wirkung sind weitgehend dem Verhalten der Schädlinge in der Natur angeglichen worden, womit eine praxisnahe Bewertung gewährleistet wird[5,6].

Für die *Prüfung der vorbeugenden Wirkung* gegen holzfressende Insekten verwendet man Holzklötzchen bestimmter, möglichst einheitlicher Struktur und Abmessungen. Diese werden mit vorgeschriebenen Mengen des Schutzmittels behandelt, so daß eine äußere Schutzzone entsteht. Hierauf werden frisch geschlüpfte Eilarven des Hausbockkäfers in mit Glasscheibchen hergestellten künstlichen Spalten an die behandelten und zur Kontrolle an unbehandelte Klötzchen gebracht. Es wird geprüft, ob die Larven die Schutzschicht der behandelten Klötzchen durchdringen können oder nicht und ob sie dabei abgetötet werden. Die Verhältnisse in dieser Prüfung entsprechen weitgehend denjenigen, die beim natürlichen Verlauf eines Befalles beobachtet werden können.

Die *Prüfung der Bekämpfungswirkung* gegen holzzerstörende Insekten geht von andern Voraussetzungen aus. In diesem Fall muß ein im Innern des Holzes schon vorhandener Befall von z.B. Hausbocklarven (Abb. 7) durch eine äußerliche Behandlung des Holzes vernichtet werden können. Hierzu eignen sich Schutzmittel, die neben Fraß- und Kontaktgiften auch als Atemgifte wirkende Komponenten enthalten, die innerhalb einer begrenzten Zeitspanne ins Innere des Holzes diffundieren und dabei die Schädlinge abtöten können.

Für die Prüfung werden mit mittelgroßen bis großen Hausbocklarven (Abb. 6) besiedelte Kantholzabschnitte äußerlich mit dem zu prüfenden Schutzmittel behandelt und dann unter definierten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen bis zum Aufspalten nach drei Monaten gelagert. Es werden dann die Anzahl toter und überlebender Larven und deren Lage im Holz bestimmt. Auch die bei dieser Prüfung eingehaltenen Bedingungen entsprechen weitgehend den natürlichen Verhältnissen.

Es ist einleuchtend, daß die Bekämpfungswirkung nicht dauerhaft sein kann. Sie muß im günstigen Falle solange anhalten, bis sämtliche Larven abgetötet sind. Damit kein Neubefall eintreten kann, ist es sehr wünschbar, daß bekämpfend wirkende Schutzmittel dem Holz gleichzeitig auch einen vorbeugenden Schutz verleihen.

Von einer vorbeugenden Schutzbehandlung soll man aber hohe Dauerhaftigkeit verlangen können. Da diese Mittel in der Regel unter Dach angewendet werden, ist eine gute Wasserbeständigkeit von nicht so großer Wichtigkeit. Eine orientierende Kurzprüfung der Dauerhaftigkeit ist über eine kurzdauernde Temperaturalterung möglich, wobei die so erhaltenen Resultate nur mit Vorbehalt bewertet werden können. Zu einer einwandfreien Prüfung der Dauerwirkung werden behandelte Klötzchen bis zu zehn Jahren unmittelbar unter einem nach Süden orientierten Ziegeldach gelagert, wobei die biologischen Prüfungen nach 1, 3, 6 und 10 Jahren Lagerdauer wiederholt werden. Einige der bisher geprüften Schutzmittel ergaben auch nach 6 Jahren immer noch gute Schutzwirkung. Die ersten Prüfungen nach 10-jähriger Lagerung werden in den nächsten Jahren durchgeführt werden. Es wird sich dann erweisen, ob die Dauerhaftigkeit mit der heute üblicherweise gewährten Garantie für eine Dauer von zehn Jahren nach Durchführung der Schutzbehandlung Schritt hält.

Auf Grund unserer Erfahrungen bei der Anwendung der bisher zur Verfügung stehenden Prüfmethoden zeigte es sich, daß die Laboratoriumsprüfungen zur Bewertung von Holzschutzmitteln unentbehrlich sind und auch wertvolle Unterlagen für die Beurteilung ergeben. Praktische Versuche ergänzen, auch wenn sie lange dauern, die Laboratoriumsprüfungen und bilden für die Beurteilung ein wichtiges Bindeglied zwischen Labora-

[5] DIN 52163: *Prüfung von Holzschutzmitteln. Prüfung der vorbeugenden Wirkung gegen holzzerstörende Insekten,* 1952.
[6] DIN 52164: *Prüfung von Holzschutzmitteln. Prüfung der Bekämpfungswirkung gegen holzzerstörende Insekten,* 1952.

toriumsversuch und dem Verhalten im praktischen Gebrauch. Unter Berücksichtigung bestimmter Grenzen erlauben die Ergebnisse von sinnvoll angelegten Laboratoriumsprüfungen mit den heute zur Verfügung stehenden Prüfmethoden eine sichere Beurteilung eines Schutzmittels für die Praxis.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Die «künstlichen Diamanten» von W. Prandtl und die Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem Moissan-Verfahren der Diamantsynthese*

Zusammenfassung

In einem Originalpräparat von W. PRANDTL konnten röntgenographisch zwar keine Diamanten, dafür aber Quarz, Korund und Hercynit (Eisenspinell) nachgewiesen werden, die den üblichen Aufschlußmethoden gegenüber bekanntlich sehr resistent sind. Der Hercynit kann außerdem bei oberflächlicher, mikroskopischer Prüfung leicht mit Diamant verwechselt werden. – Auf Grund neuerer Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen des Diamanten in der Natur und bei anderen Syntheseverfahren wird dargetan, daß bei allen aluminothermischen Verfahren, zu denen das Prandtl-Verfahren gehört, die wichtigsten Voraussetzungen für eine Diamantabscheidung fehlen.

1. Mikroskopische Vorprüfung

Ein von W. PRANDTL vor fünfzig Jahren hergestelltes und seitdem für Vorlesungsdemonstrationen benutztes Originalpräparat Prandtlscher Diamanten[1] wurde dem Verfasser im April 1953 zur Prüfung überlassen. Es handelte sich um einen Objektträger mit der handschriftlichen Signatur «Künstliche Diamanten Nov. 1910» (Abb. 1), in dessen Vertiefung etwa 200 durchsichtige, zum größten Teil *doppelbrechende* Kriställchen mit maximal 0,2 mm Seitenlänge in Kanadabalsam eingebettet lagen.

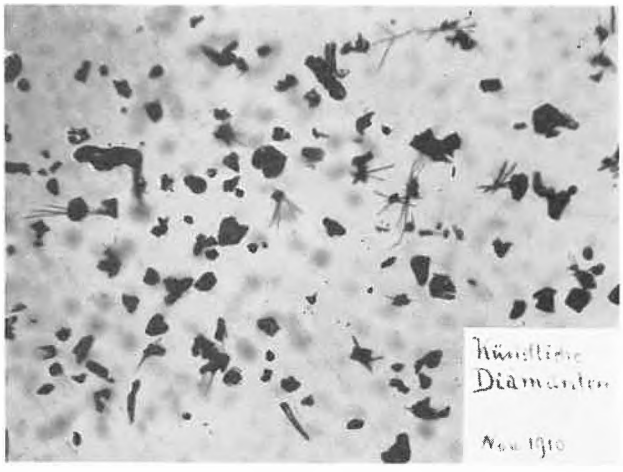


Abb. 1. Prandtl-Kristalle. Ausschnitt 75fach vergrößert, Signatur in ¾ der Originalgröße

Bei der mikroskopischen Vorprüfung der isolierten Kristalle stellte sich heraus, daß der überwiegende Teil eine *kleinere Dichte* als Methylenjodid ($D = 3{,}3$) und Acetylentetrabromid ($D = 3{,}0$) und einen *niedrigeren Brechungsindex* als diese beiden Flüssigkeiten hatte ($n = 1{,}74$ bzw. $n = 1{,}63$; Beckesche Linie). Eine konoskopische Prüfung erwies sich wegen der geringen Größe der Objekte als undurchführbar. Auch Ritzhärteprüfungen mußten wegen der Kleinheit und historischen Kostbarkeit des Materials unterbleiben.

Kristallographische Begrenzungen ließen sich eindeutig nur bei einem Exemplar feststellen, und zwar bei einem vollkommen ausgebildeten Oktaeder von 0,1 mm Länge. Dieser wurde wegen seiner Form und fehlenden Doppelbrechung, vor allem aber wegen seines schnellen Absinkens in Methylenjodid und seines gegenüber dieser Flüssigkeit höheren Brechungsindexes von uns anfänglich als Diamant angesprochen. Die in Abb. 1 erkennbaren Kristallnadeln gingen bereits in dem zur Isolierung benutzten Alkohol-Benzol-Salzsäure-Gemisch in Lösung; es handelte sich dabei offensichtlich um Rückstände der von W. PRANDTL[1] am Schluß des Aufbereitungsprozesses durchgeführten Bisulfatschmelze.

2. Röntgenographische Prüfung

Nachdem eine Pulveraufnahme des gesamten Präparats mit Sicherheit nur die Anwesenheit großer Quarzmengen erkennen ließ, was den eingangs erwähnten Befund der mikroskopischen Prüfung erhärtete, wurden schließlich Drehkristallaufnahmen einzelner Kristalle in einer Debye-Scherrer-Kamera von 114,6 mm ⌀ mit ungefilterter Eisenstrahlung hergestellt** und anhand von Vergleichsaufnahmen und katalogisierten d-Werten geprüft. Auf diese Weise konnten

außer dem erwähnten *Quarz* (SiO_2):
$D \approx 2{,}7$; $H = 7$; $n = 1{,}55$; db.
noch *Korund* (Al_2O_3):
$D \approx 4{,}0$; $H = 9$; $n = 1{,}76$; db.
und *Hercynit* ($FeO \cdot Al_2O_3$):
$D \approx 3{,}9$; $H = 7{,}5$; $n = 1{,}80$; ndb.,

* Eingegangen am 29. Januar 1960.

[1] W. PRANDTL, *Ber. dtsch. Chem. Ges. 46* (1913) 216.

** Belichtungszeit 24 bis 48 h.



Abb. 2. Zusammengesetzte Debye-Scherrer-Aufnahme (natürliche Größe)
Untere Hälfte: Prandtl-Kristalle. Obere Hälfte: Quarzpulver als Vergleichssubstanz

jedoch nicht die von W. PRANDTL[1] diagnostizierten Substanzen

Diamant (C): $D \approx 3{,}5$; $H = 10$; $n = 2{,}42$; npd.
und *Carborund* (SiC):
$D \approx 3{,}2$; $H = 9$–10; $n = 2{,}79$; db.

nachgewiesen werden. Der obenerwähnte Oktaeder war kein Diamant, sondern ein Hercynit; wie man aus den angegebenen Daten erkennt, kann bei oberflächlicher, mikroskopischer Prüfung leicht eine Verwechslung dieser beiden Substanzen unterlaufen, die bei der röntgenographischen Prüfung ausgeschlossen ist.

Zur Kontrolle wurden anschließend sämtliche Kristalle in einen Platintiegel übergeführt und erschöpfend mit Flußsäure - Schwefelsäure - Salpetersäure - Gemisch, darauf mit geschmolzenem Natriumbisulfat behandelt, wobei darauf zu achten war, daß die Temperatur der Schmelze 450 °C nicht überstieg (siehe R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON und D. A. BENFIELD[2]). *Es blieben keinerlei säureunlösliche Rückstände zurück.* Die «künstlichen Diamanten» von W. PRANDTL verdankten also ihre Existenz der unvollständigen Aufbereitung der aluminothermisch hergestellten Schmelzen. Bekanntlich werden Quarz von Flußsäure, Korund und Spinelle von geschmolzenem Natriumbisulfat gewöhnlich nur sehr langsam angegriffen.

Von insgesamt sechs in der Literatur beschriebenen, aluminothermischen Verfahren zur Darstellung künstlicher Diamanten müssen

nach dem späteren Eingeständnis der Autoren,
dem Ergebnis der originalgetreuen Nachprüfung von anderen Seiten
und dem Ausfall dieser Untersuchung

nunmehr fünf Verfahren als erfolglos betrachtet werden. Der einzige, noch unwiderlegte Anspruch stammt von H. HOYERMANN[3], an dessen Beweisführung aber A. NEUHAUS[4] berechtigte Kritik geübt hat, so daß es als äußerst fraglich gelten muß, ob auf aluminothermischem Wege jemals eine künstliche Darstellung von Diamant erfolgt ist.

3. Verwandtschaft zwischen den aluminothermischen Verfahren und dem Moissan-Verfahren

Dabei erhebt sich sofort die Frage, ob dieses negative Ergebnis auch auf das Moissan-Verfahren übertragen werden darf, denn die aluminothermischen Verfahren haben ihren geistigen Ursprung im Moissan-Verfahren und werden auch in der Literatur gewöhnlich als verfahrenstechnische Varianten desselben bezeichnet.

Nach den letzten Erkenntnissen von H. MOISSAN[5], die er kurz vor seinem Tode in einer leider unbeachtet gebliebenen Arbeit niedergelegt hat, und den experimentell sehr gut fundierten Ergebnissen der von C. A. PARSONS[6] durchgeführten Nacharbeitung geht die Diamantbildung beim Moissan-Verfahren *nicht* vom graphitischen oder carbidischen Kohlenstoff, sondern von einem *Gas* aus, das

a) im Innern des Moissan-Ofens während des Schmelzprozesses anwesend ist,
b) vom flüssigen, kohlenstoffgesättigten Eisen bei den hohen Lichtbogentemperaturen gelöst und
c) während der raschen, allseitig gleichmäßigen Abkühlung des Eisenregulus zentripetal komprimiert wird, worauf es unter Diamantabscheidung zerfällt.

Nach unseren Erkenntnissen ist das c)-Gas nicht mit dem unter a) und b) genannten Gas identisch. Es läßt sich leider nicht vermeiden, zur Erläuterung dieses Befunds weiter auszuholen:

Die Nährphase des Diamants ist die hochaktive, *atomare* C-Phase, die allein befähigt ist, die hohe, dem Diamantgitter vorgelagerte Aktivierungsschwelle zu überwinden, die aber normalerweise im Existenzgebiet des Diamanten nicht stabil ist (in dieser Beziehung besteht eine enge Parallele zum schwarzen Phosphor). Grundsätzlich gibt es zwei Wege, um sie im Existenzgebiet des Diamanten zu erzeugen:

1. Auf vorwiegend physikalischem Wege durch Anwendung sehr hohen Drucks, der die Bindungen des Graphitgitters bis zur Freigabe einzelner C-Atome lockert, wobei Katalysatoren eine noch undurchsichtige Rolle spielen (Verfahren der General Electric Co. und der ASEA). Die hier angewendeten Drucke sind aber nach A. NEUHAUS[4] selbst größenordnungsmäßig nicht aus Naturbeobachtungen ableitbar; dieses Verfahren hat also bei der Entstehung der kimberlitischen Diamanten offenbar keine Rolle gespielt.

2. Auf chemischem Wege durch spontanen oder erzwungenen Zerfall stark endothermer C-Verbindungen bei mäßigen Drukken. Die Muttersubstanz der kimberlitischen Diamanten ist der bei Magmentemperaturen stabilste Kohlenwasserstoff, das Acetylen, gewesen, die der Hannay-Diamanten war der auch für Züchtungszwecke geeignete Cyanwasserstoff. Das wirksame Agens des Moissan-Verfahrens war das vom C- und N-gesättigten flüssigen Eisen bei der Abkühlung entbundene *Cyan*. Der unter c) erwähnte Anreicherungsprozeß des Moissan-Ver-

[2] R. S. YOUNG, H. R. SIMPSON und D. A. BENFIELD, *Anal. Chim. Acta 6* (1952) 510.
[3] H. HOYERMANN, *Chem.-Ztg. 26 I* (1902) 481.
[4] A. NEUHAUS, *Angew. Chem. 66* (1954) 525.
[5] H. MOISSAN, *C. R. Acad. Sci. 140* (1905) 185, 277; *Ann. Physique Chim. (8) 6* (1905) 174.
[6] C. A. PARSONS, *Engineering 105* (1918) 485; *Philos. Trans. 220* (1919) 67.

fahrens stimmt weitgehend mit dem der Kimberlitpipes überein und ist für beide Fälle in Abb. 3 schematisch dargestellt (vgl. H. J. RODEWALD[7]).

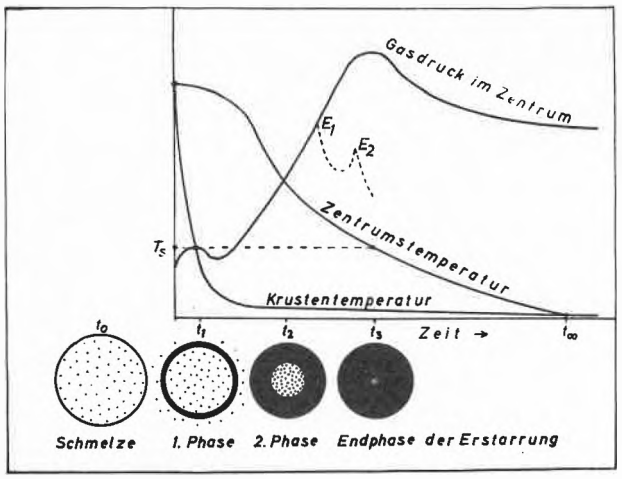


Abb. 3. Zentripetale Kompression der gelösten Gase bei allseitig rascher Abkühlung gashaltiger Schmelzmassen (schematisch)

[7] H. J. RODEWALD, *Naturwiss. 1960*, März.

Diesem kurzen Überblick, der an anderen Stellen noch in mehreren Richtungen ergänzt wird, läßt sich schon entnehmen, daß die aluminothermischen Verfahren mit dem Moissan-Verfahren physikalisch und chemisch überhaupt nicht vergleichbar sind. Es entsteht bei ihnen zwar auch ein Eisenregulus von etwa 2500 °C Spitzentemperatur, die Bedingungen für eine reichliche Kohlenstoff- und Gasaufnahme im schmelzflüssigen Zustand sind aber wegen der Anwesenheit von feinverteiltem, überschüssigem Aluminium als denkbar ungünstig zu bezeichnen.

Herr Prof. Dr. W. PRANDTL, dem der Verfasser für die Überlassung des Originalpräparats zu großem Dank verpflichtet ist, betonte bei der Aushändigung desselben, daß es noch nicht erwiesen sei, ob es sich bei seinen Kristallen wirklich um Diamanten handle. Diese Skepsis kommt auch in seiner Veröffentlichung dadurch zum Ausdruck, daß die Bezeichnung «Diamanten» im Titel in Anführungszeichen gesetzt worden ist.

Der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, sei an dieser Stelle für die Genehmigung zur Veröffentlichung vorliegender Arbeit gedankt, die im Jahre 1956 abgeschlossen wurde.

H. J. RODEWALD
Forschungslaboratorium der AIAG, Neuhausen

Nachweis der makrozyklischen Natur des Dihydropalustrins*

5. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide[1]

Palustrin stellt das Hauptalkaloid des Sumpfschachtelhalms *(Equisetum palustre)* dar. Es dürfte die Ursache für die nachgewiesene Giftigkeit dieses Weideunkrautes für Vieh sein.

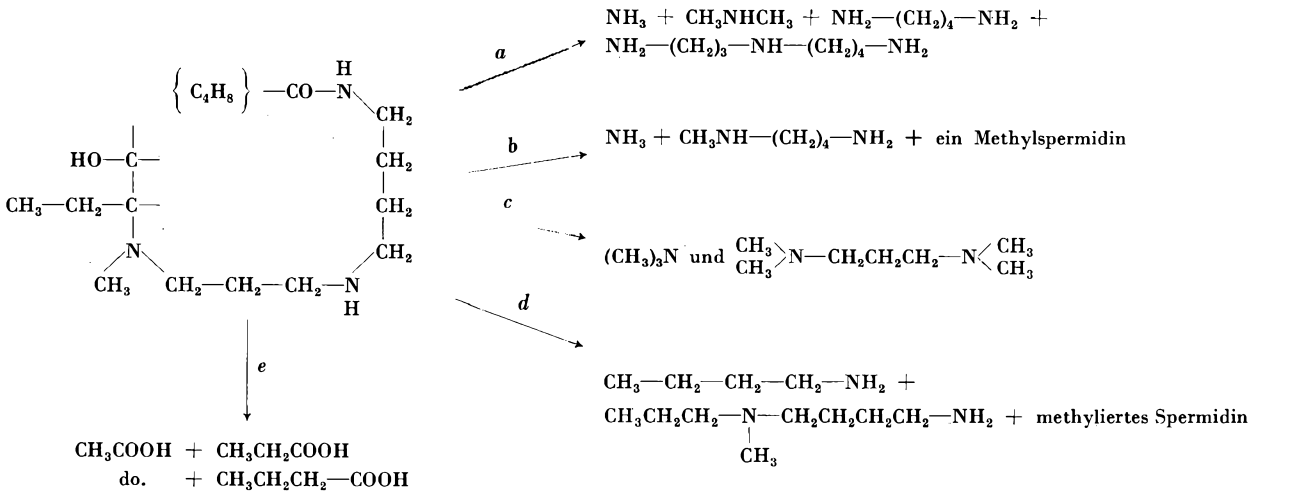
Unsere bisherigen Untersuchungen[1] lassen sich wie folgt zusammenfassen: Palustrin, Smp. 121°, $C_{17}H_{31}N_3O_2$, optisch aktiv mit $[\alpha]_D^{18} + 15{,}8°$ (Wasser), ist eine in Wasser sehr leicht, in Äther aber schwer lösliche, zweisäurige Base (kristallisierte Salze, z. B. Dihydrochlorid, Dipikrat, Chloroplatinat, Dipikrolonat usw.). Eines dieser beiden basischen N-Atome ist sekundär (mono-N-Dinitrophenyl-palustrin-hydrochlorid, Methylierungen nach ESCHWEILER zu N-Methyl-palustrin), das andere basische N-Atom ist tertiär und trägt eine schwer abspaltbare Methylgruppe (Nachweis des abgespaltenen Methyljodids durch Quaternierung zu Tetramethylammoniumjodid). Das nichtbasische N-Atom liegt in einer sekundären Lactamgruppe vor, denn Palustrin kann mit Mineralsäure zu einer dreisäurigen Base aufgespalten werden, mit einer primären, nach VAN SLYKE nachweisbaren Aminogruppe (ferner IR-Spektren, Reduktionen mittels $LiAlH_4$ zum Desoxypalustrin usw.).

Polarographisch kann im Palustrin keine reduzierbare Gruppe nachgewiesen werden, doch gelingt die katalytische Hydrierung zu Dihydropalustrin schon unter erstaunlich milden Bedingungen (Eintritt von 2 H ins Molekül, kristallisiertes Dihydropalustrin usw.). Daraus sowie aus IR-Spektren wurde auf eine Kohlenstoff-Doppelbindung im Palustrin geschlossen. Im UV ist Palustrin bis 220 mμ transparent. Nach KUHN-ROTH läßt sich eine C-Alkylgruppe nachweisen. Palustrin ist sehr empfindlich gegenüber Acylierungsversuchen und wird auch von starken Basen leicht verändert (Isopalustrin, $[\alpha]_D^{24} - 85{,}4°$ (Alkohol), Dihydrochlorid Smp. 224 bis 225°, Dihydrobromid Smp. 233°). Eine nach ZEREWITINOFF und durch andere Reaktionen wahrscheinlich gemachte Hydroxylgruppe dürfte tertiäre Natur haben. Der durchgreifende Chromsäureabbau am Palustrin oder am Desoxypalustrin ergab Bernsteinsäure, Glycin, β-Alanin und γ-Aminobuttersäure.

Neuere Untersuchungen bestätigten die bisherigen Ergebnisse am Palustrin. Darüber hinaus wurden am *Dihydro*palustrin Abbauresultate erzielt, welche es erlauben, die folgende Partialformel zu diskutieren:

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 27. Februar 1960 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf.

[1] 1. Mitteilung: *Helv. Chim. Acta 31* (1948) 1062. 2. Mitteilung: *ibid. 32* (1949) 957. 3. Mitteilung, *ibid. 32* (1949) 2397. 4. Mitteilung: *ibid. 36* (1953) 1386.



Die Partialstruktur wird aus den folgenden Argumenten abgeleitet:

a) KOH-Schmelzen am Palustrin und Dihydropalustrin lieferten an flüchtigen Basen: *Ammoniak* (nachgewiesen als Hydrochlorid), *Dimethylamin* (Pikrat), *Putrescin* (Dipikrat, Direineckat, Bis-dinitrophenylderivat, N,N'-Tetraacetat usw.) und *Spermidin* (!) (Tripikrat, Trihydrochlorid, Tris-dinitrophenylderivat usw.).

b) KOH-Schmelze am mono-N-Methylpalustrin ergab außer NH_3 das *Monomethylputrescin* (Pikrat) und ein *mono-N-Methylspermidin* (Pikrat).

Die Identifizierung des *Spermidins* unter den Abbaubasen legt die Sequenz der basischen Kette vollständig fest, jedoch ohne eine Auskunft über eine eventuelle Substitution zu erlauben, denn unter den rohen Bedingungen der Kalischmelze treten auch C—C-Spaltungen, Oxydationen sowie Decarboxylierungen ein. Der Beweis, daß die Spermidinkette im Palustrin und Dihydropalustrin nicht C-verzweigt ist, konnte durch Hofmannschen Abbau erbracht werden:

c) Erschöpfende Methylierung und nachfolgende Pyrolyse der quaternären Base spaltete als leichtflüchtige Base *Trimethylamin* ab (erst in der zweiten Stufe des Hofmannschen Abbaus nach Hydrierung und Methylierung der Methinbase, identifiziert als Pikrat und Hydrochlorid usw.), ferner aus permethyliertem N-Methyl-dihydropalustrin *N,N'-Tetramethyl-trimethylendiamin* schon in der ersten Stufe des Hofmannschen Abbaus, identifiziert als Pikrat.

d) Saure *Hydrolyse* mit Mineralsäure ergab in verschiedenen Stufen des Hofmannschen Abbaus (nach jeweiliger katalytischer Hydrierung der Methinbasen) als flüchtige Amine: *Butylamin* (Dinitrophenylderivat, R_f-Wert), *Methylpropyl-putrescin* (R_f-Wert, Abbau mit Chromsäure zu Propionsäure bzw. γ-Aminobuttersäure) und ein methyliertes *Triamin*.

e) Modifizierte Chromsäureoxydation[2] am Palustrin sowie am Dihydropalustrin ergab neben Essigsäure *Propionsäure*. Nach durchgeführtem Hofmannschem Abbau und Hydrolyse zur N-freien Carbonsäure wurden neben Essigsäure und Propionsäure auch *Buttersäure* nachgewiesen.

Diese Befunde führen uns zur oben mitgeteilten Partialformel für Dihydropalustrin, in der die hydroxylierte Seitenkette am tertiären N-Atom allerdings noch nicht bewiesen ist.

Demnach ist Dihydropalustrin ein bizyklisches Alkaloid, dessen einer Ring mindestens 12 Glieder enthält.

Seine makrozyklische Natur spiegelt sich unter anderem auch in den IR-Spektren: So weisen Dihydropalustrin (wie auch Palustrin) trotz ihrer Natur als sekundäre Lactame *beide* Amidbanden auf (Amidbande I 1634 bzw. 1639 cm^{-1}, Amidbande II 1543 bzw. 1560 cm^{-1}, in Nujol).

Es sei noch auf die ganz andere Natur der Lycopodiumalkaloide hingewiesen, die aus den ebenfalls zu den Pteridophyten gehörenden Bärlappgewächsen isoliert wurden.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Unsere Untersuchungen wurden vom Schweizerischen Nationalfonds in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

[2] Nach R. Entschel, C. H. Eugster und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1253.

C. G. Baumann, W. Dietsche und C. H. Eugster
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Redaktion der Chimia

Im Einvernehmen mit der Redaktionskommission ernannte der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Herrn Prof. Dr. HANS NITSCHMANN, Extraordinarius für organische Chemie, speziell Eiweißchemie, an der Universität Bern und wissenschaftlicher Berater am Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes, zum neuen Redaktor der *Chimia*. Herr Professor NITSCHMANN hat die Redaktion auf den 1. März 1960 übernommen.

Hans Erlenmeyer 60jährig

Am 20. März 1960 feiert Herr Prof. Dr. HANS ERLENMEYER seinen sechzigsten Geburtstag. Der Jubilar hat sich in den über dreißig Jahren seiner wissenschaftlichen Tätigkeit als ideenreicher Forscher auf verschiedenen Gebieten erwiesen, und die chemische Literatur verdankt ihm eine Fülle origineller Beiträge. Aus seinen früheren Arbeiten seien nur ein paar der ihn interessierenden Problemkreise erwähnt.

Aus den Jahren 1931–1935 stammt eine Reihe von Publikationen über «Beziehungen zwischen der Struktur der Antigene und der Spezifität der Antikörper». Auf dem Gebiete des H-D-Isotopen-Austausches an anorganischen und organischen Verbindungen hat der Jubilar richtungweisende Pionierarbeiten geleistet. Mit einer großen Zahl von Veröffentlichungen aus den Jahren 1944 bis 1952 hat er ferner entscheidend mitgewirkt an der Schaffung der Grundlagen einer Chemotherapie der Tuberkulose.

Seit 1939 hat Prof. Dr. H. ERLENMEYER die Leitung der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel inne. Eine große Zahl von Schülern verdankt ihm unschätzbare Anregung zu schöpferischer Arbeit.

Paul Scherrer 70jährig. Am 3. Februar feierte Professor Dr. PAUL SCHERRER, ordentlicher Professor für Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, Präsident der Schweizerischen Kommission für Atomwissenschaften, Ehrendoktor zahlreicher in- und ausländischer Hochschulen und Träger des Marcel-Benoist-Preises, seinen siebzigsten Geburtstag. In seiner bald vierzigjährigen Tätigkeit hat der Jubilar die Entwicklung der Physik in der Schweiz in entscheidender Weise gefördert und geprägt.

Universität Bern. Das als langfristiges Provisorium erbaute radiochemische Laboratorium wurde fertigerstellt und dem Betrieb übergeben. Der Neubau umfaßt Parterre und Tiefparterre und verfügt über Einrichtungen für den Strahlenschutz.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat wählte auf den 1. April 1960 Dr. WALTER HÄLG, zurzeit Leiter des physikalischen Laboratoriums der Firma Brown, Boveri & Co., Baden, und Lehrbeauftragter an der ETH, zum ordentlichen Professor für Reaktortechnik an der ETH. – Dr. XAVIER PERLIA hat sich für das Gebiet der physikalischen und chemischen Arzneimittelprüfung an der Abteilung für Pharmazie habilitiert.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. März: Prof. Dr. H. DAHN (Organisch-Chemische Anstalt der Universität, Basel), Mechanismen von Salpetrigsäure-Reaktionen in der organischen Chemie. – 7. April: Prof. Dr. S. WINSTEIN (Department of Chemistry, University of California, Los Angeles), Non-Classical Carbonium Ions and Homo-Aromatic Chemistry.

Schweizer Mustermesse. An der bevorstehenden 44. Schweizer Mustermesse vom 23. April bis 3. Mai werden in den insgesamt 17 Fachgruppen und ihren zahlreichen Untergruppen 2300 Aussteller miteinander in Wettbewerb treten. Das diesjährige Messeplakat weist auf den Begriff «Spitzenleistung» hin.

Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für Arzneistoffe. Im *Schweizerischen Handelsamtsblatt* Nr. 19 vom 25. Januar 1960 ist Liste 3 der als «empfohlen» in der *Chronique OMS 13* (1959), Nr. 12, Seite 482, veröffentlichten Kurzbezeichnungen für Arzneistoffe erschienen.

Internationale Normung. An der 6. Vollsitzung des ISO-Komitees «Laboratoriums-Glasgeräte und verwandte Geräte», die im Spätherbst des vergangenen Jahres stattfand, konnten beachtliche Fortschritte erzielt werden. Es kam zu einem Übereinkommen über international annehmbare Empfehlungen.

Jahrestagung 1960 der Dechema. Das Thema der diesjährigen Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen lautet: «Werkstoff-Probleme in der chemischen Technik». Die Tagung wird vom 14. bis 16. Juni 1960 in Frankfurt am Main durchgeführt und ist gleichzeitig die 26. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. In den Arbeitssitzungen werden Vorträge zu den folgenden Themen gehalten: «Physikalische und chemische Eigenschaften nichtmetallischer Schutzschichten», «Entstehung und Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener Metallschichten», «Die Wirkungsweise der Korrosions-Inhibitoren» und «Physikalische und chemische Eigenschaften von Verbund-Werkstoffen». Interessenten wenden sich an die Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach.

Internationales Symposium über «Naturkautschuk heute». Das Internationale Kautschukbüro, Sektion Deutschland, Frankfurt am Main, veranstaltet am 1. April 1960 im Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt am Main ein Internationales Symposium über den derzeitigen Stand der Grundlagenforschung auf dem Gebiete des Naturkautschuks. Nähere Auskunft erteilt das Internationale Kautschukbüro, Sektion Deutschland, Düsseldorferstraße 14, Frankfurt am Main.

Ausstellung über Fördertechnik. Vom 3. bis 13. Mai 1960 findet in Earls Court, London, eine Ausstellung über Fördertechnik statt, wie sie alle zwei Jahre von der im Verlag Iliffe erscheinenden Zeitschrift *Mechanical Handling* veranstaltet wird. Auskunft erteilt: The Organizer (Mechanical Handling Exhibition), Dorset House, Stamford Street, London S.E.1.

13. Internationale Tagungen über das Wasser. Vom 29. April bis 5. Mai 1960 finden unter dem Patronat der Europäischen Föderation für Gewässerschutz in Liège (Belgien) die «13es journées internationales d'étude des eaux» statt. Es werden Vorträge abgehalten zu den Themen Korrosion und Dampfkessel (29. und 30. April), Trinkwasser (2. und 3. Mai) und Gewässerverschmutzung (4. und 5. Mai). Interessenten wenden sich an Cebedeau (Centre Belge d'étude et de documentation des eaux), 2, rue A.-Stévart, Liège.

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

Unter dem Patronat der Basler Farbenfabriken und der Mitwirkung des Institutes für Farbenchemie der Universität Basel veranstaltet der Schweizerische Chemiker-Verband vom

24. bis 29. Juni 1960 im großen Festsaal der Schweizer Mustermesse in Basel ein

Symposium über Farbenchemie

Programm

Freitag, den 24. Juni 1960

vormittags

B. Pullmann, Université de Paris:
Quelques aspects de la relation entre la structure moléculaire et les spectres ultra-violets

G. Scheibe, Technische Hochschule München:
Die energetische Lage angeregter Zustände und ihre Beziehungen zu chemischen Eigenschaften bei Farbstoffen

nachmittags

H. Labhart, Ciba Aktiengesellschaft und Universität Basel:
Probleme und Methoden der Zuordnung von Absorptionsbanden von Farbstoffen zu berechneten Übergängen

M. Pestemer, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:
Absorptionsspektren von Cyanin- und Merocyaninfarbstoffen

E. Heilbronner, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:
Neuere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Absorptionsspektrum organischer Verbindungen

U. Gugerli, Sandoz AG, Basel:
Zur Bestimmung von relativen Farbstoffstärken auf farbmetrischem Wege

Samstag, den 25. Juni 1960

vormittags

H. Kuhn, Universität Marburg:
Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe

G. Porter, University of Sheffield:
The Role of the Triplet State in Dye Photochemistry

A. van Dormael, Photo-Produits Gevaert et Université de Louvain:
La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques

nachmittags

O. Riester, Agfa, Leverkusen:
Über Neutrocyanine

K. Dimroth, Universität Marburg:
Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen

R. Wizinger, Universität Basel:
Die Inversion der Auxochrome

E. B. Knott, Kodak Ltd., Harrow:
Merocyanines and Cyanines Derived from 2-Hydroxy- and 2-Mercapto-thiazoles. Their Synthesis and Absorption Properties

Montag, den 27. Juni 1960

vormittags

J. D. Kendall, Ilford Ltd., Ilford:
The Influence of Bridging on the Colour of Polymethine and Azamethine Dyes

H. Larive und R. Dennilauler, Kodak-Pathé S.A., Vincennes (Paris):
Structure et propriétés chimiques de la «base méthylene» dérivée du méthyl-2-benzothiazole

H. Wahl, Université de Nancy:
Sur quelques nouveaux colorants azoïques dérivés des composés à groupes méthylréactifs

nachmittags

S. Hünig, Universität Marburg:
Neue Wege in die Azochemie

Fr. Suckfüll, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:
Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen

W. Bradley, University of Leeds:
Reaction of Diazonium Salts with Phenols and Amines in Nonaqueous Mediums

H. Nakaten, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:
Kontinuierliche Herstellung von Azofarbstoffpigmenten

Dienstag, den 28. Juni 1960

vormittags H. BAUMANN, BASF, Ludwigshafen am Rhein:
Neue Synthesen in der Reihe der Polymethinfarbstoffe

J. VOLTZ, J.R. Geigy AG, Basel:
Über Azamethine

Farbe als physikalisches, physiologisches und chemisches Phänomen, demonstriert mit dem «Eidophor-System» (CIBA, SANDOZ, Geigy und Institut für Farbenchemie der Universität Basel). Sprecher: K. MENZI

nachmittags C. PRESTON und A.S. FERN, Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester:
The Fixation of Dyes Containing a Di-chloro-*s*-triazinyl Group on Cellulose

H. ZOLLINGER, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:
Untersuchungen über den Färbemechanismus von Reaktivfarbstoffen

F. DÖRR, Technische Hochschule München:
Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und Nichtschädiger

Mittwoch, den 29. Juni 1960

vormittags H. HOPFF, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:
Über fluorsubstituierte Farbstoffe

R. SUREAU, Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris:
Relation entre constitution, couleur et solidité à la lumière dans la série des colorants indazoliques basiques

H. SCHENKEL, Durand & Huguenin, Basel:
Zur Darstellung der Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen

O. ISLER, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:
Synthetische Carotinoide für die Färbung von Lebensmitteln

Kosten Dank der Unterstützung durch die Basler Farbenfabriken beträgt der Teilnehmerbeitrag für den wissenschaftlichen Teil des Symposiums Fr. 20.–, einschließlich Tagungsheft. Für Studierende wird nur eine Einschreibegebühr von Fr. 5.– erhoben.

Programme und Anmeldeformulare mit deutschem, französischem oder englischem Text stehen Interessenten bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telephon (051) 32 90 69, zur Verfügung.

Protokoll der 41. Generalversammlung

Samstag, den 30. Januar 1960, 17.15 Uhr
im großen Hörsaal des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH, Zürich

Unmittelbar nach der Wintertagung fanden sich gemäß Präsenzliste 41 stimmberechtigte Mitglieder zur ordentlichen Generalversammlung 1960 ein. Diese wurde im Einverständnis aller Anwesenden eine Viertelstunde früher als angekündigt eröffnet. Präsident Dr. MAX LÜTHI begrüßt im speziellen den vom Vorstand als Nachfolger des am 4. Oktober 1959 verstorbenen Herrn Prof. Dr. W. BUSER ernannten neuen Redaktor der *Chimia*, Herrn Prof. Dr. HANS NITSCHMANN, Universität Bern. Im Zusammenhang mit dieser Wahl weist der Vorsitzende auf das neugeschaffene Redaktionssekretariat (siehe *Chimia 13* [1959] 348) hin, dessen Führung in verdankenswerter Weise Frau THERESE BUSER übernommen hat. Herr Professor NITSCHMANN erklärt, daß er gedenke, die *Chimia* im bisherigen, bewährten Rahmen fortzuführen. – Die Traktanden der Generalversammlung gelangen in der in der Einladung aufgestellten Reihenfolge zur Behandlung:

1. Protokoll der Generalversammlung 1959: Dieses (siehe *Chimia 13* [1959] 91) wird diskussionslos genehmigt.
2. Berichte des Verbandes, der Kammer, der *Chimia* und der Geschäftsstelle: Alle vier Berichte (siehe *Chimia 14* [1960] 27–8) werden stillschweigend angenommen. Die Generalversammlung ehrt die im vergangenen Jahr in die Ewigkeit abberufenen Verbandsmitglieder.
3. Rechnungsablage: Diese liegt gedruckt vor (siehe Beilage zu *Chimia 14* [1960] Heft 1). Einzelne Posten werden von Kassier W. BURRI, dipl. Chem., erläutert: In der Verbandsrechnung steht die ILMAC lediglich mit 1 Franken *pro memoria* zu Buch, da die Abrechnungen der Partner noch ausstehen; das Ergebnis der Betriebsrechnung *Chimia* steht hauptsächlich mit dem Ausbau der Zeitschrift in Zusammenhang. Korrigenda: In der Betriebsrechnung unter Zinsen Fr. 1181.76 anstatt Fr. 1186.76. – Der Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. R. WAHLI) auf Genehmigung der Rechnung und Décharge-Erteilung wird zum Beschluß erhoben und die Arbeit des Kassiers bestens verdankt. Dieser seinerseits dankt im Namen des Verbandes allen Donatoren für die finanzielle Unterstützung.
4. Budget und Jahresbeitrag: Das mit der Rechnungsablage vorgelegte Budget und der Antrag des Vorstandes auf Belassung des Jahresbeitrages in der bisherigen Höhe werden einstimmig gutgeheißen.
5. Tätigkeit 1960 und in den folgenden Jahren: Hierüber orientieren der Vorsitzende und der Obmann der wissenschaftlichen Kommission, PD Dr. W. JENNY:

   5.1. Veranstaltungen 1960:

   5.1.1. Wintertagung: Diese war dem Thema «Petrochemie» gewidmet und gelangte vorgängig der heutigen Generalversammlung zur Durchführung. Sie wurde von über 130 Teilnehmern besucht.

   5.1.2. Sommertagung: Symposium über Farbenchemie, 24. bis 29. Juni 1960, in Basel. Im Mittelpunkt dieser Veranstaltung werden 30 Vorträge namhafter Fachleute stehen.

   5.1.3. Herbsttagung: Thema «Pyrochemie» (Sprengstoffe, Raketentreibstoffe), voraussichtlich in Zürich. Rahmenprogramm: vormittags Vorträge, nachmittags Demonstrationen.

5.2. Vorschau über die Tätigkeit 1961/1962: Es sind zwei Hauptveranstaltungen geplant, nämlich die Durchführung des 2. Symposiums über makromolekulare Chemie (1961) und die 2. ILMAC (1962). Um das Programm durch diese mehrtägigen Veranstaltungen nicht allzusehr zu belasten, ist vorgesehen, die bisherige Anzahl Arbeitstagungen je nach Gegebenheit zu reduzieren.

Die Generalversammlung stimmt den vorgelegten Programmen vorbehaltlos zu. Ferner wird von der angekündigten Herausgabe eines Berufsbildes zustimmend Kenntnis genommen.

6. Verschiedenes:

6.1. Eine Anfrage von Herrn Dr. Yvo Siegwart über den Grund der relativ hohen Zahl von 31 Austritten im Jahr 1959 wird vom Vorsitzenden und vom Leiter der Geschäftsstelle beantwortet: Die Austrittsquote pro 1959 liegt im Rahmen der in den drei vorangegangenen Jahren beobachteten Mutationen (1956: 30, 1957: 36, 1958: 39). Austrittsgründe sind zur Hauptsache: a) Desinteressement an der *Chimia*, teils wegen Spezialisierung im Beruf, teils weil die *Chimia* vom Arbeitgeber bereits gehalten wird, b) Abgang von Studentenmitgliedern, meistens bei Engagements im Ausland, c) Pensionierungen. Der Interpellant ist von der Antwort befriedigt. – Eine Anregung von E. Stilli, dipl. Chem., zu einem reduzierten Mitgliederbeitrag für Pensionierte wird vom Vorsitzenden zur Prüfung entgegengenommen.

6.2. Als Ausdruck der Anerkennung dankt die Generalversammlung mit Akklamation ihrem Präsidenten für die initiative und erfolgreiche Leitung des SChV.

Schluß des geschäftlichen Teils: 17.55 Uhr.

Der Einladung zum Jahresessen im Hotel Elite-Carlton wurde erfreulich zahlreich Folge geleistet und der persönliche Kontakt unter den Teilnehmern rege gepflegt. Für ausgezeichnete Unterhaltung sorgte in souveräner Weise Will Pachelli, der Meister der Magier.

Der Protokollführer: *P. Koller*

Neue Mitglieder

Guyer Pio Dr. sc., dipl. Ing.-Chem., Zürichbergstraße 74, Zürich 7/44

Schobinger Ulrich Dr., c/o Unipektin AG, Eschenz TG

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Eidophor-Demonstration in Zürich

Farbiges Fernsehen in Großprojektion – darum handelt es sich bei *Eidophor*[1], einer Schweizererfindung, welche am 15. Januar im Zürcher Kongreßhaus einem größeren Kreis geladener Gäste vorgeführt wurde.

Nach einer Begrüßung durch Direktor H. H. Zweifel von der Ciba AG, Basel, wurde aus einem provisorisch eingerichteten Studio ein Farbfernsehprogramm gesendet, welches die Vorzüge des neuen Verfahrens eindrücklich zur Geltung brachte: Eine Schau über das vielgestaltige Reich der modernen Farbenchemie, der Färberei und der Textilveredlung. Darauf folgten praktische Anwendungen des Farbfernsehens als Werbemittel und einige Demonstrationen aus Zoologie und Mikroskopie. – Die Farben erscheinen auf dem Projektionsschirm natürlich und hell, und stehen den der modernen Farbfilmvorführungen kaum nach.

Am Abend wurde auf einer Leinwand von 60 m² das schweizerische Fernsehprogramm in Schwarzweißtechnik übertragen. Selbst bei dieser Riesenprojektion blieb das Bild klar und scharf.

Der Zuschauer erhielt von der ganzen Vorführung einen sehr guten Eindruck. Die Farbe und die Größe des Bildes vermitteln ein Gefühl des Miterlebens, wie es weder vom Film noch vom Fernsehen im Kleinformat erreicht werden kann.

Die Versuche zur Großprojektion sind ebenso alt wie das Fernsehen selbst. Meist suchte man mit optischen Mitteln das Bild eines Fernsehschirmes zu vergrößern; die auf diese Weise erzielten Projektionen befriedigten in bezug auf Lichtstärke und Bildschärfe jedoch nicht. Im Gegensatz dazu beruht Eidophor auf einer neuen Idee[2]: Das Gerät hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Projektionsapparat für Diapositive. Es arbeitet mit einem Lichtbündel, das in einer Hochdruck-Xenonlampe erzeugt wird. Das Licht fällt über ein System von sechs Spiegelstreifen auf einen Hohlspiegel und wird daran derart reflektiert, daß es über dasselbe Spiegelsystem wieder zurück zur Lichtquelle gelangt. Ist nun aber die Oberfläche des Hohlspiegels uneben, so wird der Lichtstrahl bei der Reflexion etwas abgelenkt, und fällt nicht mehr auf einen Spiegelstreifen, sondern zwischen zwei Spiegeln hindurch. Er erreicht darauf über eine Projektionslinse die Leinwand. Je nach Zustand der Hohlspiegeloberfläche wird so der Bildschirm beliebig stark beleuchtet. Das Problem des Fernsehens liegt jetzt darin, auf dieser Oberfläche ein dem Fernsehbild entsprechendes Relief zu erzeugen.

Dies wird dadurch erreicht, daß der Hohlspiegel mit einer feinen Ölschicht bedeckt ist, die durch einen Elektronenstrahl zeilenförmig abgetastet wird. Die Elektronen werden von einer Kathodenstrahlröhre emittiert, welche einer herkömmlichen Fernsehröhre entspricht. Da der metallische Hohlspiegel eine positive elektrische Ladung trägt, bewirkt die negative Ladung der Elektronen auf dem Öl eine elektrostatische Anziehung, und dies hat zur Folge, daß bei ungleichmäßiger Elektronenbestrahlung die Ölschicht deformiert wird. Dadurch wird das auf den Hohlspiegel fallende Licht der Xenonlampe im Verhältnis des Elektronenstroms abgelenkt und bildet das mit dem Elektronenstrahl auf die Ölschicht geschriebene Fernsehbild auf der Leinwand ab. Das Relief auf dem Hohlspiegelöl wird in einer Sekunde rund zwanzigmal erneuert; durch eine geringe Leitfähigkeit des Spezialöls wird erreicht, daß die Elektronen vor jeder Neubestrahlung wieder abgeleitet werden.

Der Farbeindruck kommt dadurch zustande, daß nacheinander rote, grüne und blaue Bilder gesendet werden, welche das Auge wieder zur ursprünglichen Farbe kombiniert. Schwarz-weiße Sendungen können direkt vom üblichen Fernsehen übernommen und auf Schirmen bis 70 m² vorgeführt werden. Farbige Übertragungen liefert eine besondere Eidophor-Aufnahmekamera, die mit einem Filterrad zur Aufteilung der Bilder in die drei Farbkomponenten ausgerüstet ist. Die Übertragung erfolgt drahtlos über einen Sender mit Richtstrahlantenne. Die größte Bildfläche für Farbprojektionen beträgt 20 m².

[1] Eidophor ist eine eingetragene Schutzmarke der Gretag Aktiengesellschaft in Zürich, einer Tochtergesellschaft der Ciba AG, Basel.

[2] Alle technischen Angaben sind der reich illustrierten, von der Ciba AG herausgegebenen Broschüre *Eidophor-Fernsehgroßprojektion* (1959) entnommen.

Eidophor ist die Erfindung des verstorbenen Professors F. FISCHER von der ETH, der bereits 1943 einan Prototyp in Betrieb nahm. Die ersten Anlagen waren jedoch noch kompliziert und unhandlich, hatten sie doch eine Höhe von zwei Stockwerken. Nach dem Tode von Professor FISCHER im Jahre 1947 wurden die Arbeiten von seinem Nachfolger, Professor E. BAUMANN, weitergeführt und in Zusammenarbeit mit der CIBA AG zur technischen Reife gebracht. Nun soll das Gerät in Serie hergestellt werden. Gegenwärtig sind in Europa und den USA je eine Demonstrationsequipe, bestehend aus zwölf Mann, im Einsatz. Sämtliches Material für Aufnahme, Senden und Empfang ist in zwei Lastwagen untergebracht.

Welches soll nun der Verwendungszweck des Eidophor-Fernsehens sein? Ohne Zweifel eignet es sich hervorragend für wissenschaftliche Demonstrationen, beispielsweise die Vorführung einer Operation vor einem Ärztekongreß oder in einem Hörsaal; allgemein also, um einer großen Zahl von Leuten die Vorgänge in einem kleineren bis kleinsten Experimentierfeld gut sichtbar zu machen. Ebensogut kann es auch zur Übermittlung aller möglichen Veranstaltungen und Ereignisse von kulturellem oder aktuellem Interesse dienen. So wurde im vergangenen Dezember in Zürich mit großem Erfolg die Berner Bundesratswahl im Eidophor-Verfahren übertragen.

Die simultane Übertragung von Sportanlässen in Großprojektion dürfte sicher auch geeignet sein, ein zahlreiches Publikum anzuziehen, auf alle Fälle wird man die weitere Entwicklung dieser bemerkenswerten Schweizererfindung mit Interesse verfolgen. *M. Studer*

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Einführung in die Makromolekulare Chemie. Von H. BATZER. XI + 223 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1958. Gebunden DM 19.80. – Bereits aus den Titeln der Hauptabschnitte: A. Allgemeine Einführung, B. Synthese und Isolierung makromolekularer Verbindungen, C. Charakterisierung und Identifizierung makromolekularer Verbindungen und D. Technische Eigenschaften und Verarbeitung makromolekularer Substanzen, ist ersichtlich, daß der Autor in die ganze Breite der makromolekularen Chemie einführt. Aus allen Einzelheiten des Textes spricht der vielseitig erfahrene und didaktisch geschickte Fachmann. Bei der großen Bedeutung des Gebietes möchte man dem Buch und seinem Inhalt eine große Verbreitung unter den deutschsprachigen Chemikern wünschen. *R. Signer*

Lehrbuch der Organischen Chemie. Von W. LANGENBECK. XVI + 564 Seiten. Verlag Th. Steinkopff, Dresden/Leipzig 1959. Gebunden DM 16.–. – Von einem Lehrbuch, das in 20 Jahren 17 Auflagen erlebt hat, darf man wohl annehmen, daß es bei den Studierenden beliebt ist. Die persönliche Beziehung des Lernenden zu seinem Lehrbuch ist mindestens so wichtig wie der didaktische Aufbau des gebotenen Stoffes. Im «Langenbeck» liegt das klassische Lehrbuch vor, dessen Hauptwert in der systematischen Gliederung liegt. Das «erste Buch» behandelt «die einfachen organischen Verbindungen» in der Systematik des Beilstein mit einem kurzen Kapitel von 12 Seiten über die Elektronentheorie der chemischen Bindung. Das «zweite Buch», welches mehr als die Hälfte des Lehrbuches ausmacht, ist betitelt mit «Spezielle Arbeitsgebiete» und handelt folgende Gebiete ab: Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Isopren-Abkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide und andere heterozyklische Naturstoffe, Katalyse in der organischen Chemie. – Der besondere Charakter, der in der Betonung der biologisch wichtigen Verbindungen liegt, läßt einen strukturellen Aufbau des Lehrbuches auf Grund der Elektronentheorie (Molekülstatik und Reaktionsmechanismen) verschmerzen, zumal der Chemiestudierende ohnehin viel tiefer in die Theorie eindringen muß, will er die schönen, tieferen Zusammenhänge erkennen. Hierüber gibt es aber heute eine große Auswahl deutscher und angelsächsischer Lehrbücher (STAAB, E. MÜLLER, HINE usw.). So ist der «Langenbeck» besonders für Chemieanfänger, den Biologen, Mediziner und Pharmazeuten ein ausgezeichnetes «Lernbuch». Der fortgeschrittene Chemiker wird besonders vom Kapitel Katalyse profitieren, ist doch die organische Katalyse des Autors langjähriges Arbeitsgebiet. *H. Schaltegger*

Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Vol. 1. Herausgeber: K. A. KOBE und J. J. MCKETTA jr. XV + 641 Seiten. Interscience Publishers, New York 1958. Gebunden $ 13.50. – Bei dem raschen Tempo der Entwicklung auf allen Zweigen der Wissenschaft und Technik sind solche Fortschritts- und Übersichtsberichte zum unentbehrlichen Rüstzeug des Forschers geworden. So stellt auch das im Titel genannte Werk eine willkommene Neuerscheinung dar. Die Herausgeber beabsichtigen, in jährlich erscheinenden Bänden ein Referenzwerk zu schaffen, das alle Zweige der Forschung und Industrie der Petrochemikalien im weitesten Sinne umfaßt, einschließlich der prinzipiellen Fortschritte in der Konstruktion der diesbezüglichen Wärmekraftmaschinen. Der in fünf Gruppen unterteilte Band behandelt der Reihe nach Wirtschaftsfragen, Statistik und künftige Entwicklung. Die zweite Gruppe umfaßt Kapitel über physikalische Trennverfahren (Abtrennung und Reinigung durch Kristallisation, Feinfraktionierung, azeotrope und extraktive Destillation, neue Konstruktionen für Fraktioniereinsätze). Die dritte Gruppe (Veredelungsverfahren) enthält folgende Kapitel: Alkylierung von Paraffinen, den Reforming-Prozeß (Isomerisierung zu verzweigten Paraffinen mit höherer Oktanzahl, Dehydrierungen zu Olefinen, Dehydrozyklisierungen zu Aromaten usw.) und die Lösungsmittelveredelung. Die vierte Gruppe behandelt die eigentlichen Petrochemikalien und ihre Herstellung, so im Kapitel 10 den Oxoprozeß, der durch Carbonylierung und Hydrierung von Olefinen über Kobaltcarbonyle zu höheren Aldehyden und Alkoholen führt. Das auch Hydroformylierung genannte Verfahren ist in den letzten Jahren zu großer Bedeutung gelangt. So betrug die Produktion der Oxoalkohole Isooctyl-, Decyl- und Tridecylalkohol allein in den USA 1956 bereits 70 Millionen Pfund, während die Produktionskapazität 1958 schon auf 150 bis 160 Millionen Pfund im Jahr stieg. – Im 11. Kapitel findet man die Polymerisation an festen Kontakten einschließlich der stereospezifischen Polymerisation. Die letzte Gruppe mit dem 12. Kapitel behandelt die Verbesserung an den Verbrennungskraftmaschinen und deren künftige Entwicklung. – Die Autoren der einzelnen in sich abgeschlossenen Kapitel sind vorwiegend Fachleute der großen Ölkonzerne. Sie bieten Gewähr für eine klare Übersicht über die wesentlichen Errungenschaften der Petrochemie, wenn auch naturgemäß vorwiegend aus amerikanischer Sicht. Die Ausstattung des Buches mit seinen zahlreichen Tabellen, Diagrammen und Abbildungen ist vorzüglich. *H. Schaltegger*

Lehrbuch der organischen Chemie. Von H. BEYER. 5., verbesserte Auflage. XVI + 690 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1958. Gebunden DM 22.50. – Dieses seit 1953, nun, 1958, in fünfter Auflage erschienene Lehrbuch fällt beim ersten Durchsehen durch einige in die Augen springende Merkmale auf: klare Übersicht im methodischen Aufbau des Stoffes, gute Lesbarkeit, indem die Textseiten in zahlreiche Absätze zerfallen; die Beschreibung wichtiger Stoffe ist konsequent gegliedert. Von Sperr-, Kursiv-, Fettdruck wird viel Gebrauch gemacht, um Wichtiges hervorzuheben. Nähere Erläuterungen zu Reaktionsmechanismen, Seitenreaktionen, Querverbindungen zu andern Stoffklassen, zu Grenzgebieten, Erweiterungen und Vertiefungen der Stoff- und Reaktionskenntnis sind durch viele Kleindruckabschnitte gekennzeichnet. Die zahlreichen Formulierungen fördern das Verständnis. – In den meisten Fällen hat BEYER die theoretischen Darlegungen durch experimentelle Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen (Röntgenstrukturanalyse, Ultrarotabsorption, Dipolmoment, thermodynamische und kinetische Messungen usw.) begründet, was besonders hervorgehoben zu werden verdient. Im ganzen gesehen ist dieses moderne Lehrbuch auch für den fortgeschrittenen Studenten wertvoll, nicht nur wegen seines Eingehens auf Reaktionsmechanismen, sondern auch wegen der zahlreichen Hinweise auf geschlossene Aufsätze und Monographien, die beim Wunsch nach Vertiefung der Kenntnisse zugezogen werden können. – Die vor kurzem erschienene 6. Auflage (1959) weist weitere Verbesserungen auf. *H. Schaltegger*

Glastechnische Fabrikationsfehler. 2., neu bearbeitete Auflage. Von H. JEBSEN-MARWEDEL. XII + 524 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 98.–. – Die unter Mitwirkung verschiedener Fachleute und mit Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft völlig neu bearbeitete zweite Auflage des Buches behandelt eine reiche Fülle von Erfahrungen

und Erkenntnissen auf dem Gebiet der Fabrikationsfehler von Glas. Das Werk wendet sich natürlich in erster Linie an die Glasmacher, die bestimmt eine Menge nützlicher Angaben aus ihm entnehmen können; aber auch die Verarbeiter von Glas-Halbzeug werden großen Nutzen aus seinem Studium ziehen. – Aus der Vielzahl der behandelten Fabrikationsfehler seien erwähnt: Schlieren, Knoten, Gallen, Steinchen, Entglasungen, chemische Oberflächenveränderungen, Farbstich, Blasen, Formfehler, Spannungen, Risse. Die Fülle des Materials schließt eine Behandlung durch einen einzigen Bearbeiter praktisch aus. Daher wurden die einzelnen Kapitel durch verschiedene Spezialisten bearbeitet, womit die Gewähr für eine besonders fachkundige Darstellung gegeben ist. Anderseits lassen sich auf diese Weise Überschneidungen und Wiederholungen, gelegentlich sogar verschiedene Interpretation des gleichen Vorgangs, kaum vermeiden, was der Übersichtlichkeit der Darstellung nicht immer förderlich ist. – Es ist unmöglich, daß ein Werk von der Art des vorliegenden je vollständig sein kann. Auch ergibt sich die Notwendigkeit, die Behandlung weniger wichtiger Tatsachen zugunsten von wichtigeren zurückzustellen. Trotzdem möchten wir anregen, bei einer künftigen Neuauflage die Erfahrung der Hersteller von elektrischen Entladungsgefäßen zu berücksichtigen, daß mit Arsen oder Antimon sowie mit Natriumchlorid geläuterte Gläser Anlaß zu Schwierigkeiten geben können: Das Entspannen von Glas-Metall-Verschmelzungen muß bei empfindlichen Teilen oft in wasserstoffhaltiger Schutzatmosphäre durchgeführt werden, was bei Anwesenheit auch nur kleiner Mengen Arsen oder Antimon zu störenden Verfärbungen des Glases führen kann (Erschwerung der spannungsoptischen Kontrolle usw.); die Anwendung von chlorhaltigem Glas für Elektronenröhren hat einen ungünstigen Einfluß auf deren Lebensdauer. *W. Meier*

Outlines of Enzyme Chemistry. 2. Auflage. Von J. B. Neilands und P. K. Stumpf. 411 Seiten. John Wiley & Sons, New York (Chapman & Hall, London) 1958. Gebunden $ 8.50. – Die vorliegende Monographie über die Grundbegriffe der Enzymchemie wendet sich vor allem an Studenten der Biochemie und an Wissenschafter, die mit den mehr chemischen Aspekten der Enzymologie in Berührung kommen. Im ersten, einführenden Teil ist das Kapitel über die Chelatbildung von Metallionen besonders hervorzuheben, in dem eine klare und übersichtliche Darstellung dieses während der letzten Jahre immer mehr in den Vordergrund tretenden Gebietes gegeben wird. Etwas knapp folgt eine Besprechung der Isolierungsmethoden, der Reinheitskriterien und der Charakterisierung von Enzymen. Der Abschnitt über Wasserstoffionengleichgewichte hätte weggelassen werden können, da dieser Stoff in allen Lehrbüchern der physikalischen Chemie ausführlich besprochen wird. Im zweiten Teil wird die physikalische Chemie der Enzyme unter allgemeinen Gesichtspunkten abgehandelt (Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur- und *p*H-Einflüsse, Energetik, Spezifität, Wirkungsmechanismus, Oxydo-Reduktion). Der dritte Teil bringt eine Klassifikation der Enzyme und Coenzyme sowie eine etwas ausführlichere Besprechung der Atmungsenzyme und der Peptidasen. Der vierte und letzte Teil führt von der eigentlichen Enzymchemie zur Enzymbiologie über. Eingehend werden die großen multikatalytischen Systeme (Glykolyse, Glukoseoxydation, Krebszyklus und oxydative Phosphorylierung, Fettsäurenoxydation) dargestellt. Stimulierend, aber leider etwas kurz ist der letzte von R. Y. Stanier geschriebene Abschnitt über die biologische Enzymsynthese ausgefallen. – Das Buch ist von Biochemikern für Biochemiker geschrieben. Alle biologischen Aspekte der Enzymologie (Hormone, Ernährungseinflüsse, Entwicklungsfragen, Regulation der Enzymaktivität, Enzympathologie) sind weggelassen. Anderseits sind aber alle grundlegenden Fragen der Enzymchemie auf hervorragende Weise dargestellt und mit zahlreichen klaren Figuren illustriert. Eine ausführliche Dokumentation erlaubt ein rasches Aufsuchen der Originalarbeiten. Eine Liste der wichtigsten Enzyme und ihrer Eigenschaften vervollständigen das Werk. Etwas fragwürdig scheint mir die Reproduktion der Fotos von 37 Enzymologen. Erstens ist die Auswahl willkürlich – es fehlen Namen wie Dickens, Martius, Holzer, Slater, Wieland, Sumner (Nobelpreisträger!), Myrbäck – und zweitens leuchtet mir der Sinn dieser Galerie rezenter Enzymologen nicht ganz ein. Das Buch muß aber jedem Interessenten vorbehaltlos empfohlen werden, insbesondere da im deutschen Sprachgebiet kein ebenbürtiges Werk zur Verfügung steht. *R. Richterich*

Hormone. Einführung in ihre Chemie und Biologie. Von H. Oldřich. Übersetzt aus dem Tschechischen. XI + 633 Seiten. VEB Verlag Gustav Fischer, Jena 1959. Gebunden DM 40.–. – Die Monographie beginnt mit einer Einführung in die Anatomie und Physiologie der endokrinen Organe und gibt einen kurzen Überblick über die historische Entwicklung dieser Arbeitsrichtung. Besonders wertvoll sind die Ausführungen über die sonst meist übergangenen und erst während der letzten Jahre näher erforschten Hormone der Wirbellosen. Es folgt eine systematische Darstellung der Hormone mit tyrosinähnlicher Struktur (Adrenalin, Noradrenalin, Thyroxin, Thyroninderivate), der Steroidhormone (Östrogene, Androgene, Gestagene, Corticoide) und der Hormone mit Peptidstruktur (Hypophysengonadotropine, Thyreotropes Hormon, Somatotropes Hormon, Adrenocorticotropes Hormon, Melanophorenhormon, Oxytocin, Vasopressin, Choriongonadotropine, Insulin, Glucagon, Parathormon, Relaxin, Secretin, Cholecystokinin). Abschließend wird kurz auf die Zusammenhänge zwischen Hormonen und Enzymsystemen und zwischen Hormonen und bösartigen Geschwülsten hingewiesen. – Das Hauptgewicht liegt in allen Abschnitten auf der Chemie der Hormone. Einer Aufzählung der chemischen Eigenschaften folgen ausführliche Angaben über die Synthese der Hormone und der wichtigsten Derivate und Metaboliten. Etwas weniger eingehend sind die Analysenmethoden besprochen, wobei die Identifizierung im Vordergrund steht, während die in der biologischen und medizinischen Forschung gebräuchlichen Analysenmethoden eher zu kurz dargestellt sind. Ein besonderes Kapitel ist dem Intermediärstoffwechsel der Steroidhormone gewidmet. Im Gegensatz zur Chemie der Hormone sind die biologischen und medizinischen Aspekte der Endokrinologie kurz und ungleichmäßig ausgefallen. Wesentliche Wirkungen sind oft nicht angeführt oder innerhalb einer Reihe wenig spezifischer Effekte wahllos aufgezählt. Die medizinische Endokrinologie ist unkritisch dargestellt und enthält vereinzelt auch falsche Angaben. Eine Durchsicht des Buches durch einen biologischen oder klinischen Endokrinologen hätte nur zu Vorteil gereichen können. – Das Schlagwortverzeichnis ist ausführlich; ein Autorenregister fehlt. Die Literaturangaben sind zahlreich und enthalten auch alle neueren wichtigen Arbeiten aus dem englischen Sprachgebiet. Besonders wertvoll sind die Zitate zahlreicher Monographien und Übersichtsreferate. Die sechs Tafeln mit schlechten Reproduktionen aus einem Industrieprospekt wären mit Vorteil weggelassen worden. Die Übersetzung ins Deutsche ist eintönig und unbeholfen. Nicht selten finden sich sinnwidrige oder sogar widersprechende Angaben, die offenbar durch die Unvertrautheit der Übersetzerin mit dem Stoff bedingt waren. Als Ganzes ist das Werk übersichtlich angeordnet und erlaubt eine rasche Orientierung über die einzelnen Gebiete. Es wird dem chemisch arbeitenden Biologen, Arzt und Pharmazeuten und dem biologisch interessierten Chemiker besonders wertvoll sein. *R. Richterich*

Property Measurements at High Temperatures. Von W. D. Kingery. XII + 476 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 16.50. – Je höher die Temperatur bei einer Untersuchung, um so mehr wachsen die Schwierigkeiten, die dem Experimentator im Wege stehen. Das vorliegende Buch bringt nach den einleitenden Kapiteln über Temperaturmessung, feuerfeste Materialien und Bau von Laboratoriumsöfen weitere elf Kapitel über die Messung folgender Eigenschaften bei hohen Temperaturen: Wärmeleitung und -strahlung, Dichte und thermische Ausdehnung, Festigkeit, Elastizität und Deformation, thermische Festigkeit, Viskosität, Reaktionsgeschwindigkeit, kalorische Daten, Phasenumwandlung und Schmelzverhalten, thermodynamische Daten, elektrische und magnetische Eigenschaften und Oberflächenenergie. – Der Autor will, wie er einleitend bemerkt, kein Laboratoriumshandbuch geben, was bei der Fülle des Stoffes im gegebenen Rahmen kaum möglich wäre. Auch Ergebnisse bringt das Buch im allgemeinen nur, soweit sie zur Illustration der Untersuchungsmethoden notwendig sind. Einzig die ersten drei Kapitel gehen hier etwas mehr ins Detail. Das Anliegen des Buches ist vielmehr, dem Leser, insbesondere vorgerückteren Studierenden und Chemie-Ingenieuren, einen Überblick über die bei hohen Temperaturen experimentell realisierbaren Meßmethoden zu geben und ihn auf Grund einer kritischen Diskussion, ergänzt durch zahlreiche Hinweise auf monographische Darstellungen und ausgewählte Beispiele aus der Originalliteratur, zu einer Beurteilung zu befähigen, welche Methoden einem gegebenen Problem angepaßt und was dabei für Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen sind. Dieses Ziel darf als voll und ganz erreicht gelten. *K. Huber*

The Structure of Electrolytic Solutions. Von W. Hamer. XII + 441 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 18.50. – Das Werk enthält 27 Arbeiten aus dem Gebiet der physikalischen Chemie der Elektrolytlösungen, die zum größten Teile auf einem Symposium in Washington im Mai 1957 vorgetragen worden waren. Sechs Beiträge behandeln Ionengleichgewichte in Lösung und geben im ganzen einen Überblick auf die verschiedenen Meßmethoden als auch auf die bei verschiedenen Arten von Ionenreaktionen erhaltenen Resultate. T. F. Young, L. F. Maranville und H. M. Smith berichten über Messungen von Dissoziationsgleichgewichten anorganischer «starker»

Säuren in konzentrierten wässerigen Lösungen mit Hilfe von Raman-Spektren. W. J. HAMER diskutiert die Anwendung der EMK-Methode auf die Bestimmung thermodynamischer Aziditätskonstanten mittelstarker Säuren (*p*K 1 bis 4), die dabei auftretenden Schwierigkeiten und ihre Überwindung. (Druckfehler S. 247, Zeilen 19 und 20, sowie S. 251, Tabelle 2: «$H_2PO_4^-$» zu ersetzen durch «H_3PO_4».) Die spektrophotometrische Meßmethode wird von R. A. ROBINSON in einem sehr klaren und übersichtlichen Artikel besprochen. Dabei wird von den bekannten *pa*H- oder *pw*H-Werten der Pufferlösungen ausgegangen. Der Vollständigkeit halber hätte vielleicht auch die noch einfachere Anwendung der *pc*H-Skala bei der Messung von Basen erwähnt werden sollen. Spektrophotometrisch bestimmte *p*K-Werte werden angegeben für Phenole, Benzoesäure, Anilin und Barbitursäure-Derivate. In diese Reihe gehören ferner die folgenden Arbeiten: T. SHEDLOVSKY: Leitfähigkeits- und *p*H-Messungen in Methanol-Wasser-Mischungen; C. W. DAVIES: Unvollständige Dissoziation in wässerigen Salzlösungen, und E. ARNOLD, H. FREITAG und A. PATTERSON: Ionisationsgleichgewichte in Ammoniak-Wasser-Lösungen aus Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Feldstärken. – Die weiteren Beiträge kommen aus den verschiedensten Gebieten, von verdünnten Elektrolytlösungen über konzentrierte Lösungen bis zu Salzschmelzen. Eine vollständige Inhaltsangabe kann hier nicht gegeben werden, doch seien noch die folgenden Titel als Beispiele zitiert: G. SCATCHARD: Theoretische Interpretation von Aktivitätskoeffizienten; M. EIGEN und L. DE MAEYER: Hydratbildung des Protons und Protonenübertragung in wässeriger Lösung; H. S. HARNED: Diffusion und Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten in verdünnten wässerigen Lösungen; L. G. LONGSWORTH: Der Soret-Koeffizient einiger wässeriger Elektrolyte; A. R. UBBELOHDE: Schmelzmechanismen von Ionenkristallen. Interessant ist unter anderem auch die Arbeit von H. S. FRANK und P. T. THOMPSON als Kritik der Behandlung der Ionenwolke als Kontinuum durch die Debye-Hückel-Theorie. Bedauerlicherweise werden im ganzen Werk keine Diskussionsbeiträge wiedergegeben. – Im allgemeinen sind die einzelnen Artikel ziemlich kurz gehalten, vermitteln aber doch gut lesbare Übersichten auf die wesentlichen Probleme der betreffenden Arbeitsgebiete. Insgesamt werden 714 Literaturreferenzen zitiert. Der Preis des Werkes ist zumindest für europäische Verhältnisse ziemlich hoch, auch wenn man die gute Ausführung berücksichtigt. *A. V. Willi*

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie. Von H. LIEBMANN. Band II, Lieferung 3. 160 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.–. – Die dritte Lieferung enthält noch den Schluß des Kapitels «Biologie des Trinkwassers» mit dem interessanten Abschnitt über die Organismen, die in Seen bei den sogenannten Wasserblüten in großer Zahl auftreten. Im Kapitel «Biologie des Badewassers» finden sich Angaben über die in Freibädern, Hallenbädern und Thermalbädern vorkommenden Lebewesen. Hierauf folgt in «Biologie des Fischwassers» eine Klassierung der Fließgewässer und der stehenden Gewässer auf Grund der in ihnen lebenden Fischarten. Eingehend werden die wasserbaulichen Maßnahmen zum Schutze der Fische beschrieben. Weitere Abschnitte sind der künstlichen Erbrütung von Fischeiern und den Fragen der fischereilichen Bewirtschaftung von Gewässern gewidmet. Bemerkenswert sind die schönen Bilder von Fischeiern im Verlauf der Erbrütung sowie der wichtigsten Fische. *F. Zehender*

DDT. The Insecticide Dichlorodiphenyltrichloroethane and Its Significance. Von P. MÜLLER. Band II: *Human and Veterinary Medecine*, herausgegeben von S. W. SIMMONS. VII + 570 Seiten. Birkhäuser-Verlag, Basel 1959. Gebunden Fr. 66.–. – Wenn sich über eine einzige chemische Verbindung gleich mehrere Bände schreiben lassen, dann muß es sich um eine außergewöhnliche Substanz handeln. Dieses Prädikat verdient das Insektizid DDT, ein Ergebnis schweizerischer Forschungsarbeit, ohne jeden Zweifel. Mit einer ganzen Reihe zusammenfassender Darstellungen soll in dieser mehrere Bände umfassenden Monographie Wesen und Bedeutung des DDT dokumentiert werden. War der vor vier Jahren erschienene erste Band den chemischen Aspekten und dem Wirkungsmechanismus gewidmet, so erfahren im eben erschienenen zweiten Band die biologischen Wirkungen eine umfassende Darstellung: Die 3 Abschnitte befassen sich mit den folgenden Aspekten: der Pharmakologie und Toxikologie des DDT (von W. J. HAYES jr.), der Verwendung in der Humanmedizin (von S. W. SIMMONS) und den Anwendungsmöglichkeiten in der Tierheilkunde (von E. F. KNIPLING). Es würde viel zu weit führen, wollte man hier auf den Inhalt der einzelnen Kapitel eingehen, welche durchwegs eine sorgfältige und gründliche Bearbeitung des außerordentlich umfangreichen Beobachtungsgutes verraten. Die reichliche Bibliographie, welche am Schluß eines jeden Kapitels zu finden ist, sowie vor allem die Fülle von Bildern, graphischen Darstellungen und tabellarischen Übersichten machen diesen Band zu einem unentbehrlichen Nachschlagewerk. Ein solches werden alle diejenigen sehr zu schätzen wissen, welche sich mit dieser Substanz in irgendeiner Form auseinanderzusetzen haben. Das trifft nicht allein für den Chemiker und den Pharmakologen zu oder für den Arzt und den Tierarzt, der sich mit Fragen der Seuchenbekämpfung zu beschäftigen hat. Ebensosehr wird sich derjenige in die umfangreiche Dokumentation vertiefen müssen, der auf die Frage nach der Harmlosigkeit oder eventuellen Gefährlichkeit von DDT für den Menschen nach einer wirklich objektiven Antwort sucht. Es ist das große Verdienst des Herausgebers, mit diesem Werk eine umfassende Informationsquelle über «seine» Verbindung geschaffen zu haben: Man kann im vorliegenden Band viele wissenswerten Angaben finden, welche z. B. eine Beurteilung des Effektes derjenigen 0,2 mg DDT erlauben, welche der Mensch (nach den Angaben auf Seite 185) mit der Nahrung täglich aufzunehmen pflegt. Wer konsequenterweise auch in den folgenden Abschnitten nachliest, der wird sich z. B. durch die Diagramme auf den Seiten 262, 339, 442 davon überzeugen lassen müssen, daß sich DDT bei der Bekämpfung vieler Infektionsüberträger (etwa 30!) als eine der wirksamsten Waffen erwiesen hat. Das in jeder Hinsicht vorzüglich ausgestattete Werk wird nicht zuletzt als Wegweiser und Ratgeber für einen sinnvollen und sachgemäßen Einsatz des DDT eine wichtige praktische Aufgabe zu erfüllen haben. *H. Aebi*

Tables permettant le dépouillement des diagrammes de rayons X et abaques de réglage des monochromateurs à lame courbe. Von A. J. ROSE. 141 Seiten. Service des Publications du C. N. R. S., Paris 1959. Preis f Fr. 1500.–. – Tabelle II gestattet, von den gemessenen Größen $2h_n$ bzw. $2l$ eines Dreh- bzw. Pulverdiagrammes (= Abstand analoger Linien) für die zwei Kameraradien $R = 180/2\pi$ mm und $240/2\pi$ mm und für die 6 Wellenlängen Cu, Ni, Co, Fe, Cr and Mo $K\alpha_1$ *direkt* die Identitäts-$a_{uvw}/2$- bzw. Netzebenenperioden d_{hkl} zu erhalten. Tabelle Ia vereinigt die atomaren Massenabsorptionskoeffizienten von He bis U für Mo-, Zn-, Cu-, Ni-, Co-, Fe-, Mn- und CrK_α-Strahlung und Tabelle Ib die e^{-x}-Werte für $x = 0{,}00$ bis 9,90 in Intervallen von 0,01 auf 4 Dezimalen genau. Fünf Nomogramme dienen zur Einjustierung von gebogenen Quarzmonochromatoren. Das Buch ist für den Praktiker sehr nützlich. *W. Nowacki*

W. C. Röntgen und die Geschichte der Röntgenstrahlen. 2. Auflage Von O. GLASSER. X + 381 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 58.–. – Am Abend des 8. November 1895 experimentierte RÖNTGEN in seinem verdunkelten Laboratorium im Würzburger Physikalischen Institut mit Hittorf-Crookesschen Röhren, die er mit einem Mantel von dünnem schwarzem Karton umgeben hatte, als er ein helles Fluoreszieren herumliegender Kristalle von Bariumplatincyanür beobachtete. In seiner gründlichen und systematischen Art ging er dieser Erscheinung nach, arbeitete sieben Wochen sehr intensiv und überreichte am 28. Dezember 1895 dem Sekretär der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft in Würzburg seine Schrift *Über eine neue Art von Strahlen,* von ihm selber X-Strahlen, später Röntgenstrahlen genannt; zwei weitere Schriften am 3. März 1896 und im März 1897 folgten. Diese drei klassischen Arbeiten bildeten den Ausgangspunkt einer Entwicklung von ungeheurem Ausmaße, sowohl in Richtung der Physik-Chemie wie auch der Medizin. Die Biographie von GLASSER ist außerordentlich gründlich gestaltet (über 1000 Literaturzitate), mit sehr vielen Briefstellen aufs glücklichste belegt, von einer großen Liebe und Verehrung zur Persönlichkeit RÖNTGENS getragen, in einer höchst anschaulichen Art und Weise geschrieben und mit über 100 Abbildungen ausgestattet. Von MARGRET BOVERI, der Tochter des Würzburger Zoologen TH. BOVERI, der mit RÖNTGEN sehr eng befreundet war, stammt das schöne Kapitel «Persönliches über Wilhelm Conrad Röntgen» (geschrieben 1930). – Mit der Schweiz hatte RÖNTGEN die engsten Beziehungen: An der Eidgenössischen Polytechnischen Schule in Zürich begann er im Herbst 1865 sein Studium an der Mechanisch-Technischen Abteilung, das er nach drei Jahren mit dem Diplom als Maschineningenieur abschloß, um ein Jahr später an der Universität Zürich seine Dissertation *Studien über Gase* einzureichen. Hier fand er seine Frau Anna Berta geb. Ludwig, die mit ihm während 47 Jahren sein Schicksal teilte. Hier führte er mit seinen Freunden viele Bergtouren aus, was ihn so begeisterte, daß er während vierzig Sommern in Pontresina seine Ferien verbrachte. – Man kann sich heute kaum noch so recht eine Vorstellung machen, mit welcher Begeisterung die Entdeckung RÖNTGENS damals in der ganzen Welt aufgenommen wurde. Welches Ausmaßes an Charakterstärke bedurfte es, um bei der Flut von Ehrungen ein einfacher, bescheidener und unbestechlicher Forscher zu bleiben, wie es bei RÖNTGEN der Fall gewesen ist! Die spezielle Untersuchung der Eigenschaften der Röntgenstrahlen,

insbesondere die Frage nach ihrer Wellennatur, wurde weniger von RÖNTGEN selbst untersucht; er beschäftigte sich mit sehr vielen Problemen der Experimentalphysik, insbesondere auch mit der Pyro- und Piezoelektrizität von Kristallen. Die Wellennatur wurde bekanntlich erst im Jahre 1912 durch VON LAUES genialen Gedanken der Interferenz der Röntgenstrahlen an Kristallgittern in München, wohin RÖNTGEN 1900 berufen worden war und wo er 1923 starb (geboren 1845 in Lennep), nachgewiesen. – Die Entwicklung der verschiedensten Anwendungsgebiete der Röntgenstrahlen (Medizin, Physik, Industrie) werden ebenso ausführlich geschildert, wie das eigentlich Biographische selbst, wobei gegenüber der ersten Auflage (1931) verschiedene Berichtigungen und Ergänzungen, insbesondere über die Schulzeit in Holland und die Studienjahre in Zürich, angebracht werden konnten. Das Buch sei jedem, der sich in das Leben und Werk der Persönlichkeit RÖNTGENS vertiefen will, aufs wärmste empfohlen. *W. Nowacki*

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. – Da es sich um ein Lehrbuch zur Vermittlung der elementaren Kenntnisse handelt, leiten es die Verfasser mit einem gedrängt, aber übersichtlich geschriebenen Kapitel über die Geschichte der Verfahrenstechnik ein. Der erste Hauptteil handelt von der Materialbilanz, als deren Grundlagen die stöchiometrischen Berechnungen, die Maßeinheiten und die Lehre von den Aggregatzuständen dargestellt sind. Die Materialbilanzen selbst sind in zwei getrennten Kapiteln zusammengefaßt, je nachdem es sich um solche ohne oder mit chemischen Umsetzungen handelt. Der zweite Teil des Werkes geht vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik aus und bringt nebst weitern Anwendungen vor allem die Energiebilanzen chemischer Reaktionen und die Reaktionswärmen. Schließlich werden die Stoff- und Energiebilanzen auch miteinander kombiniert. Ein verhältnismäßig umfangreicher Anhang enthält zahlreiche Probleme zu den einzelnen Kapiteln und Tabellen von physikalischen und chemischen Daten. Eine sehr kurze Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik fällt eher aus dem Rahmen des Buches. Dieses ist im übrigen sowohl hinsichtlich des Textes wie der mathematischen und graphischen Hilfsmittel leichtverständlich abgefaßt und darf als geeignet zur Einführung des angehenden Verfahrenstechnikers in das Gebiet der chemischen Berechnungen betrachtet werden. *A. Bieler*

Continuous Analysis of Chemical Process Systems. Von S. SIGGIA. IX + 381 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 8.50. – Mit der fortschreitenden Entwicklung der kontinuierlichen Verfahren und der Automatisierung sind die Zeiten vorüber, da man in chemischen Betrieben Proben entnahm und diese im analytischen Laboratorium mit mehr oder weniger Zeitaufwand nach konventionellen Methoden untersuchte. Die Umstellung auf neue, zeitsparende Methoden ist dadurch erleichtert worden, daß die Untersuchungen immer mehr nach physikalischen und physikalisch-chemischen Prinzipien statt nach rein chemischen vorgenommen werden. Aus der unübersehbaren Menge der heute angebotenen Analysenapparate hat der Verfasser mit möglichster Vollständigkeit alle jene zusammengestellt, welche mit automatischer Funktion in einen kontinuierlichen chemischen Prozeß eingeschaltet werden können. Die Apparate sind nach den Funktionen geordnet, die sie zu erfüllen haben. Der Hauptteil entfällt auf optische und elektrische Methoden, wie zum Beispiel Infrarot- und Ultraviolettabsorption, Potentiometrie, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit, Coulometrie oder Massenspektrometrie. In weitern Abschnitten sind die kontinuierlichen Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Wasser, Sauerstoff, Kohlendioxyd sowie der Wasserhärte zusammengefaßt. Die Beschreibungen der Apparate, ihrer Empfindlichkeit und Anwendungsbereiche beruhen auf Einzelpublikationen, Prospekten oder Angaben der in einem Anhang zusammengestellten Lieferfirmen. Das Werk ist das erste seiner Art und kann bei der Instrumentierung chemischer Anlagen gute Dienste leisten. *A. Bieler*

Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Herausgegeben von L. BRANDT. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1957. Nr. 368: *Entwicklung spektrochemischer Analysenverfahren für technische Gläser und ähnliche Stoffe.* Von H. KAISER. 29 Seiten. Geheftet DM 9.10. – Nr. 441: *Messung des Temperatur- und Druckverlaufes beim Füllen und Entspannen von Dissousgasflaschen.* Von P. HÖLEMANN und R. HASSELMANN. 41 Seiten. Geheftet DM 11.25. – Das erste der beiden Hefte behandelt die Technik der Elektrodenherstellung für die direkte Analyse von Gläsern, womit die Entwicklung eines Schnellanalysenverfahrens auf spektrochemischem Wege ermöglicht werden soll. – Im zweiten Heft werden genaue Meßresultate über den Druck- und Temperaturverlauf beim Füllen und Entspannen von Acetylenflaschen in Abhängigkeit von den zu- oder abgegebenen Gasmengen bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten mitgeteilt. *A. Bieler*

Dechema-Monographien, Band 30, Nr. 411–425: *Kern-Wissenschaft und -Technik.* Herausgegeben von der Dechema. 260 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1958. Broschiert DM 30.– (für Dechema-Mitglieder DM 24.–). – Die Jahrestagung 1958 der Dechema behandelte das Thema «Kerntechnik», dem auch an der Achema 1958 eine besondere Ausstellungsgruppe gewidmet war. Die bei diesem Anlaß gehaltenen 15 Vorträge, die alle spezielle Themata der Kerntechnik betreffen, sind im vorliegenden Band, zum Teil im Wortlaut, zum Teil in erweiterter Fassung, wiedergegeben. *A. Bieler*

Dechema-Monographien, Band 31, Nr. 426–450: *Laboratoriumstechnik.* Herausgegeben von der Dechema. 297 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 30.– (für Dechema-Mitglieder DM 24.–). – Auch die Laboratorien haben ihre Verfahrenstechnik, welcher an den Achema-Tagungen jeweilen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Die diesbezüglichen, im Rahmen des II. Europäischen Treffens für Chemische Technik an der Achema-Tagung 1958 in Frankfurt am Main gehaltenen 25 Vorträge sind im vorliegenden Band zusammengefaßt. Sie geben ein gutes Bild von der auf diesem Gebiet geleisteten Forschungsarbeit und den dabei erzielten Erfolgen. *A. Bieler*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chemische Technologie. 2., neubearbeitete Auflage. Band 3: *Organische Technologie I.* Herausgegeben von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XX + 912 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 98.–.

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch, Band II, Bandteil c: *Der Stoffwechsel.* Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ. VII + 886 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 168.–.

Statistische Theorie der Materie. Band I: *Allgemeine Grundlagen und Anwendungen auf Gase.* Von K. SCHÄFER. XII + 282 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen/Zürich 1960. Gebunden DM 38.–.

The Alkaloids. Chemistry and Physiology, Vol. VI. Von R. H. F. MANSKE. XII + 442 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 14.00.

Fluoreszenzmikroskopie. Von M. HAITINGER. 2., erweiterte Auflage. Bearbeitet von J. EISENBRAND und G. WERTH. VIII + 168 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 22.–.

Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band I, Teil 2: *Waagen und Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse.* Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL. *Waagen und Wägung.* Von A. A. BENEDETTI-PICHLER. *Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse.* Von F. HECHT. IV + 307 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1959. Gebunden Fr. 81.90.

Introduction to Quantum Field Theory. Von F. MANDL. VIII + 202 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden $ 6.00.

X-Ray Spectrochemical Analysis. Vol. 11 of «Chemical Analysis». Von L. S. BIRKS. XII + 138 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden $ 5.75.

Kalium Symposium 1958 (Kongreß in Madrid 1958). 426 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut in Bern. Gebunden Fr. 19.–.

Japanese Potassium Symposium (Kongreß in Tokio 1957). 140 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut in Bern. Broschiert Fr. 9.–.

Advances in Clinical Chemistry, Vol. 2. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 387 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 12.00.

Optical Rotatory Dispersion. Applications to Organic Chemistry. Von C. DJERASSI. XIV + 293 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 74 s.

Dechema-Monographien, Band 35: *Meß- und Regeltechnik.* 327 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 39.40.

Dechema-Monographien, Band 36: *Werkstofftechnik.* 280 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 32.50.

Lipide Chemistry. D. J. HANAHAN. IX + 330 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 10.00.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Am 1. Januar 1960 trat bekanntlich der neue schweizerische Zolltarif in Kraft. Er ist auf der Brüsseler Nomenklatur aufgebaut und unterscheidet sich somit grundsätzlich vom alten Tarif. Die damit verbundene gewaltige Umstellung umfaßt u.a. auch eine Neutarifierung sämtlicher Waren. Die daraus resultierenden gewaltigen Mehrarbeiten hatten zur Folge, daß für die vorliegende Ausgabe der *Chimia* die Zahlen der schweizerischen Ein- und Ausfuhren nicht mehr rechtzeitig zur Verfügung standen.

Uruguay

Am 15. Januar 1960 ist der Bundesratsbeschluß über die Aufhebung des gebundenen Zahlungsverkehrs mit Uruguay vom 18. Dezember 1959 in Kraft getreten. Diese Maßnahme geht zurück auf die vom uruguayischen Parlament am 17. Dezember 1959 verabschiedete Neuorganisation des Außenhandelsregimes, durch welche die bisherige Diskriminierung der Länder mit freiem Zahlungsverkehr beseitigt wurde.

Portugal

Am 24. November 1959 ist der neue portugiesische Zolltarif in Kraft getreten, der nach der Brüsseler Nomenklatur gestaltet ist. Im Prinzip wurde der spezifische Gewichtszoll beibehalten. Die festgelegten Zollansätze beruhen indessen nicht mehr auf dem Goldescudo, sondern auf der geltenden Landeswährung. Entgegen den offiziellen Ankündigungen bringt der neue Tarif zum Teil massive Zollerhöhungen. Davon sind leider auch zahlreiche traditionelle schweizerische Pharmazeutika- und Chemikalienexporte betroffen, für die gegenüber der alten Tariflage um 5- bis 6fach erhöhte Zollbeträge entrichtet werden müssen. Als Mitglied der Kleinen Freihandelszone (EFTA) wird auch Portugal seine Zölle am 1. Juli 1960 um 20 % senken. Es hat sich jedoch vorbehalten, bestimmten Industrien noch für einige Jahre einen besonderen Zollschutz zu gewähren.

Norwegen

Am 15. Dezember 1959 sind eine Reihe von Änderungen des norwegischen Zolltarifs in Kraft getreten. Durch diese wurden u.a. die Einfuhrzölle einer Anzahl chemischer Produkte – so insbesondere für Farben und Lacke – erhöht (vgl. *Schweiz. Handelsamtsbl. 16* [1960] 233).

Saudi-Arabien

Zu Beginn des Jahres 1960 wurde der Real um 20 % abgewertet. Der neue Kurs beträgt nunmehr 4,5 Real für 1 US-$. Auf den gleichen Zeitpunkt wurden die noch bestehenden Einfuhrbeschränkungen aufgehoben.

Tschechoslowakei

Durch Notenwechsel vom 12. Januar 1960 wurden die gegenseitigen Warenlisten, deren Gültigkeit am 31. Dezember 1959 abgelaufen war, für ein weiteres Jahr, d.h. vom 1. Januar bis 31. Dezember 1960, wieder in Kraft gesetzt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrometallurgie

1. Gewinnung von Metallen und Legierungen

Siemens & Halske GmbH, Wien:

341315 (P 54). Herstellung von Legierungen durch Elektrolyse einer Lösung entsprechender Metallsalze gegen eine flüssige Quecksilberkathode und nachfolgende Entfernung des Quecksilbers durch Abdampfen, wobei die absoluten und relativen Metallkonzentrationen und der *p*H-Wert während der Elektrolyse praktisch konstant gehalten werden.

The British Aluminium Company Ltd., London:

341999 (P 55). Aluminium durch Elektrolyse von Tonerde in einem Natriumchlorid enthaltenden Schmelzbad, dessen Stromzuführung mindestens an den mit geschmolzenem Aluminium in Berührung stehenden Stellen vorwiegend aus mindestens einem Carbid oder Borid des Titans oder Zirkoniums bestehen.

2. Galvanische Überzüge und Oberflächenbehandlung

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

339456 (P 54). Schützen von Titan oder Titanlegierungen vor Oberflächenoxydation durch anodische Behandlung in einem Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

341043 (55). Chromierungsbad durch Auflösen von Chromsäure, einer anderen anorganischen Säure und einer durch Umsetzen von Chromsäure mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Reduktion des sechswertigen zum dreiwertigen Chrom erhaltenen Substanz in Wasser.

Dehydag, Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

341691 (P 55). Vernickeln mit Nickelsalzbädern, die salzartige Umsetzungsprodukte aus tertiären ein- oder mehrkernigen heterozyklischen Stickstoffbasen vom aromatischen Typ und Sultonen enthalten.

Metallurgie

1. Gewinnung von Metallen, Hartstoffen und Hartlegierungen

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques, Paris:

339381 (P 55). Calcium durch thermische Zersetzung von Calciumcarbid im Vakuum bei einer Temperatur zwischen 1400 und 1700 °C.

American Electro Metal Corporation, Yonkers:

340632 (P 53). Harte Körper mit großer Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, durch Verdichten eines mindestens 90 Gew. % Zirkondiborid und 2 bis 7 Gew. % Bor enthaltenden Gemisches und Erhitzen in Gegenwart von Kohlenstoff auf eine solche Temperatur, daß mindestens ein Teil des Bors eine flüssige Phase bildet, welche mindestens 4 Gew. % Kohlenstoff in Lösung enthält.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

341146 (P 54). Herstellung eines Carbids von Wolfram, Chrom oder Molybdän, das höchstens 0,05 % nicht an Metall gebundenen Kohlenstoff enthält, indem ein Gemisch aus Kohlenwasserstoff und Wasserstoff über eines dieser Metalle geführt wird und ein bestimmtes Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff nicht überschritten wird.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

341650 (P 55). Hitzebeständige Gegenstände aus Chrom-Bor-Molybdän durch Erhitzen eines Pulvergemisches aus Cr_2B und einer mindestens 50 % Cr enthaltenden Chrom-Molybdän-Legierung auf 1400 bis 1700 °C.

2. Oberflächenschutz und Reinigung

American Chemical Paint Company, Ambler:

339793 (P 54). Festhaftende Überzüge auf rostfreien Stählen und anderen schwer angreifbaren Metallen, insbesondere zur Erleichterung der Kaltverformung, unter Verwendung einer halogenionenfreien, einen *p*H-Wert von 0,7 bis 2,0 aufweisenden Oxalatlösung, die 0,38 bis 6,9 g/l Manganionen, mehr als 1 Mol Oxalsäure auf

1 Grammatom Mangan und eine sauerstoffhaltige, sich unter den Arbeitsbedingungen unter Abscheidung von Schwefel und schwefliger Säure zersetzende Schwefelverbindung enthält.

Metallgesellschaft AG, Frankfurt:

340691 (P 53). Vorbereitung von metallischen Werkstücken für die Kaltverformung durch Erzeugung eines Überzuges aus einem schwerlöslichen Metallsalz mittels einer eine überzugsbildende Säure enthaltenden Lösung, die kein schichtbildendes Metallkation oder weniger schichtbildende Metallkationen, als dem Schichtbildungsgleichgewicht entspricht, enthält.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt:

341371 (P 54). Aufbringen von nichtkristallinen Silikatschichten auf Metalloberflächen durch Überziehen mit einer wäßrigen Alkalisilikatlösung, in welcher das Molverhältnis von Alkalioxyd zu Siliciumdioxyd 1 : 2,5 bis 1 : 5 beträgt und eine wasserlösliche Schwermetallverbindung enthalten ist, worauf auf Temperaturen zwischen 100 und 400 °C erhitzt wird.

General American Transportation Corporation, Chicago:

341693 (P 53). Chemische Vernickelung mit einer Hypophosphit und Nickelsalz enthaltenden wäßrigen Lösung, der eine zur Bildung von Nickelkomplexen befähigte aliphatische α- oder β-Aminocarbonsäure und/oder ein zur Bildung von komplexbildenden Zwitterionen geeignetes Salz derselben zugesetzt ist.

341694 (P 54). Kontinuierliche Steuerung der Zusammensetzung eines chemischen Vernickelungsbades, das Nickelkationen und Hypophosphitanionen enthält, durch Messung des *p*H-Wertes und Konstanthaltung dieses Wertes durch Zugabe von Hydroxylionen sowie entsprechender Mengen an Nickel- und Hypophosphitionen.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

342814 (P 55). Reinigung verschmutzter Metallteile, insbesondere von Ölkohle, mittels eines Lösungsmittelgemisches aus Halogenkohlenwasserstoffen und zyklischen Alkoholen, die keine phenolischen Hydroxylgruppen aufweisen.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Chimica, Mailand:

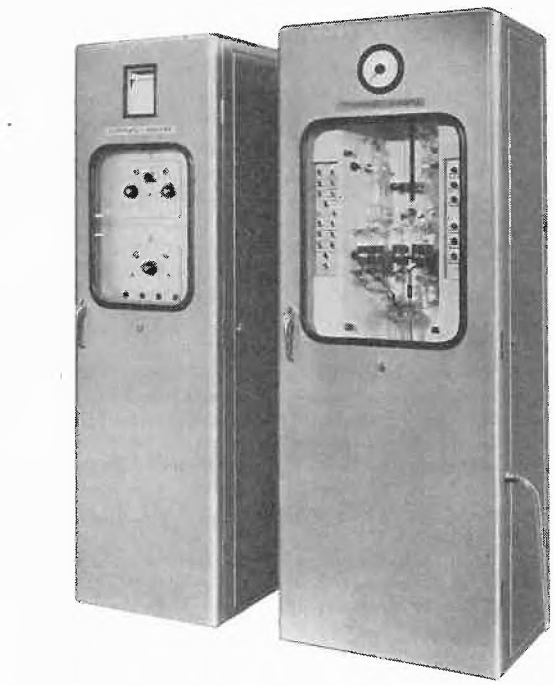
343201 (P 55). Erhaltung der Wirksamkeit von Phosphatierungsbädern für die Phosphatierung von Metallen bei Raumtemperatur, durch Speisung mit Nitrit, Zinkphosphat sowie Zinknitrat und/oder Alkalinitrat, wobei die als NO_2 berechnete Gewichtsmenge an Nitrit $^1/_{10}$ des als NO_3 berechneten Nitrates nicht übersteigt.

W. Tschudi

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Fortschritte in der automatischen Titriertechnik

Titromatic Analyser Mod. 34, Electronic Instruments Ltd., Richmond. Vertretung Sorensen-Ardag, Eichstraße 29, Zürich 3/45. – Nachfolgend wird ein vollautomatisch arbeitendes Titriergerät beschrieben, das alle Arbeitsgänge einer Titration selbständig ausführt: die Probenlösungen ansaugt, titriert, den Bürettenstand abliest, das Resultat aufschreibt und alle Vorbereitungen trifft, damit in vorbestimmten Intervallen wieder titriert werden kann. Der Titromatic-Analyser Mod. 34 ist das ausgereifte Endprodukt verschiedener seit 1955 entwickelter Prototypen. Er ist in zwei hermetisch abschließbare Blechgehäuse eingebaut, von denen das eine die Titriereinheit mit Büretten, Pipetten, Reaktionsgefäß, Elektroden und die dazugehörige elektrische Ausrüstung, das andere die elektrischen Steuer- und Kontrollsysteme aufnimmt.



Die Titriereinheit: Um alle Arbeitsvorgänge leicht und rasch überblicken zu können, wurde als Material für Pipetten, Büretten und Hahnen Pyrexglas gewählt. Die Schliffhahnen werden elektromagnetisch betätigt. Jeder Hahn wird vor dem Einbau einer strengen Dauerprüfung unterworfen. – Die genauen Flüssigkeitsvolumina werden mittels Niveaumeßelektroden erhalten. Die Ansprechgeschwindigkeit der elektrischen Kreise und der Glasventile ist so dimensioniert, daß bei einem Zufluß in das Meßgefäß von etwa 3 Liter je Stunde das Volumen auf besser als 0,01 ml eingestellt wird. Bei langsamerem Durchlauf wird eine entsprechend größere Genauigkeit erzielt. Eine zusätzliche Pipette dient dazu, kleine Volumina der Probenlösungen vor der Titration auf ein Volumen von etwa 100 ml zu bringen. Sie kann anderseits für Rücktitrationen verwendet werden. – Die Probenbürette arbeitet auf folgendem Prinzip: Damit ein Nachfließen der Probenlösung in der Pipette reduziert und ein vollständiges Durchspülen von Pipette und Zuflußleitung mit frischer Probenlösung gewährleistet ist, wird das obere Pipettenniveau durch einen Überlauf eingestellt. Die Probenlösung fließt also durch ein Ventil in die Pipette und eine bestimmte Zeitlang aus dem Überlauf. Diese Überlaufzeit wird anderseits als Puffer benötigt, um die eingestellten Titrationsintervalle einzuhalten. Nach dieser Zeit schließt das Zulaufventil, und der Überschuß an Flüssigkeit läuft ab. Somit ist das obere Niveau definiert. Der Auslauf aus der Pipette wird durch Elektroden kontrolliert. Die Pipette liefert die Flüssigkeitsmengen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,005 ml. Die Bürette zur Aufnahme der Titrierlösung wird normalerweise von einem 10-Liter-Zusatztank her versorgt. Das obere Flüssigkeitsniveau wird mit den üblichen Elektroden eingestellt. Wenn die Reaktion im Titriergefäß den vorbestimmten *p*H-Wert erreicht, veranlassen Meßelektroden ein *p*H-Meter zur Auslösung des Steuersignales, wodurch der Zulauf von Titrierlösung gestoppt wird. Ein elektrooptischer Abtaster übermittelt den Verbrauch an Titrierlösung einem entsprechend geeichten Schreiber. Parallel dazu ist der Reaktionsverlauf auf einem direktanzeigenden *p*H-Meter ersichtlich.

Die Steuer- und Kontrolleinheit: Die Steuerung basiert auf einem Schrittschaltersystem, wie man es in der automatischen Telephonie kennt. Der Schrittschalter hat vier Kontaktreihen mit je 25 Positionen. Somit ist ein weiter Spielraum für zusätzliche individuelle Steuermöglichkeiten vorhanden. Der *p*H-Endpunkt wird durch ein *p*H-Meter ermittelt, welches ein elektronisches Signal auslöst, wenn die zu titrierende Probenlösung den vorbestimmten *p*H-Wert erreicht hat. Es ist ein spezieller Vorwählkreis dazwischengeschaltet, der bewirkt, daß in der Nähe des Titrationsendpunktes die Reagenslösung nur noch langsam zutropft und so im Reaktionsgefäß ein gleichmäßiges Milieu sichert. Im Hinblick auf Inbetriebsetzung, Testung und Fehlersuche sind entsprechende Schalter vorgesehen, damit der Apparat nicht automatisch das ganze Programm, sondern die individuellen Titrieroperationen einzeln ausführt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Firma Electronic Instruments Ltd. mit ihrem Mod. 34 einen Titrierautomaten geschaffen hat, der – obwohl vollautomatisch – trotzdem leicht den individuellen Betriebsverhältnissen angepaßt werden kann und dessen Einsatz sich auch dann lohnt, wenn er nur kürzere Zeit eine bestimmte Reaktion kontrollieren und bald einer neuen angepaßt werden soll.

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 4 1960 Pag. 97–144

Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie

Anläßlich der vom Schweizerischen Chemiker-Verband vom 10. bis 15. November 1959 in der Schweizer Mustermesse in Basel veranstalteten ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie) wurde eine zweitägige Fachtagung des Verbandes über Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie durchgeführt*. Die gehaltenen Vorträge werden in vier Sonderheften der *Chimia* (April, Mai, Juni und Juli 1960) unter den Themen Elektrische Methoden, Optische Methoden, Trennverfahren und Isotopenmethoden veröffentlicht.

I. ELEKTRISCHE METHODEN

Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration

Von K. Cruse

Physikalisch-Chemisches Institut der Bergakademie, Clausthal-Zellerfeld

Das Zeitalter der Technik, vor allem die Neuzeit mit ihrer zu stets neuer Bewunderung zwingenden industriellen Entwicklung, sowie die Verwirklichung der Automatisierung chemischer Produktionsprozesse als Glanzpunkt neuesten Fortschritts verdankt größte Impulse der Entwicklung der Wechselstromtechnik. Es waren Impulse, die sich unverkennbar auch der chemischen Forschung mitgeteilt und, wie man wohl sagen kann, zu einer Renaissance der Elektrochemie geführt haben. Die Zahl der Fachgebietsteile, die hieraus Nutzen zogen, ist Legion und möge nur durch den Hinweis auf neueste Fortschritte auf dem Gebiet der analytischen Forschung beleuchtet werden, indem beispielsweise die Potentiometrie und die *p*H-Messung angeführt werden, auch die Polarographie mit ihrer Erweiterung durch oszillographische Instrumentierung, oder die Analyse von Elektrodenprozessen und deren Kinetik, oder auch die Analyse durch grundsätzlich neue elektrochemische Analysenverfahren, wie beispielsweise durch Coulometrie, Deadstop-Verfahren oder Chronopotentiometrie.

Parallel hierzu vollzog sich eine Entwicklung, die sich der Anwendung weiterer neuer Wechselstrommethoden auf chemisch-analytische Probleme und auf die chemische Forschung bedient, neuer Methoden, deren allgemeine Kennzeichnung durch diese Namengebung nur unvollkommen ist und die einer zusammenfassenden Erörterung bedürfen. Es möge dabei verziehen werden, wenn hierzu das eigene Arbeitsgebiet des Autors bevorzugte Behandlung erfährt und wenn die mit dieser Entwicklung verbundenen und in jüngster Zeit erzielten Fortschritte vornehmlich an der als Hochfrequenztitration gekennzeichneten Methode erläutert werden.

Eine Untersuchungsmethode mit Wechselstrom ist uns bereits aus der Zeit der klassischen Elektrochemie überliefert. Es handelt sich hier um die sogenannte Konduktometrie in ihrer klassischen Durchführung in der Wheatstoneschen Brückenschaltung, bei der zwecks Vermeidung einer Polarisation der Elektroden, die in das Meßgut eintauchen, bekanntlich eine Frequenz von einigen Kilohertz gebräuchlich ist. Die Nachteile dieser Methode sind ebenfalls bekannt: Es ist insbesondere der chemische Angriff aggressiver Proben auf die Elektroden, die Schwierigkeit der Herstellung eines zuverlässigen galvanischen Kontaktes bei Untersuchung fester Proben, sehr oft die Schwierigkeit der Sicherstellung einer definierten und konstanten Oberfläche der Elektroden bei Untersuchung heterogener Systeme, wenn Ablagerungen die Elektroden bedecken, und schließlich die oft nicht vermeidbare Einflußnahme von Adsorptionseffekten an den Elektrodenoberflächen, von ihrer katalytischen Wirksamkeit ganz zu schweigen. Der Chemiker ist sich darüber hinaus des Nachteiles bewußt, der insbesondere der Untersuchung schlecht leitender Lösungen anhaftet: Hier macht sich bemerkbar, daß hohe Ohmsche Widerstände nur ungenau meßbar sind, wenn in der Brückenschaltung nicht gleichzeitig ein Kapazitätsabgleich vorgesehen ist, der die Messung, der erforderlichen iterativen Abstimmung von Widerstand und Kapazität wegen, nicht unerheblich umständlicher macht.

Es ist erstaunlich, wie lange der Chemiker gezögert hat, den letztgenannten Nachteil in seiner ganzen Tragweite zu erkennen und sich reinen Wechselstrommeßmethoden zuzuwenden, die meßtechnisch einfacher und seit lan-

* Die Arbeiten der nachfolgenden dreitägigen Fachtagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik erscheinen in der Zeitschrift *NT, Neue Technik*, Schweizerische Monatsschrift für Automatik, Kerntechnik und industrielle Entwicklung, Zürich.

gem bekannt sind. Vermutlich ist hier die fast sprichwörtliche Abneigung des Chemikers vor tieferem Eindringen in die Gedankengänge der Wechselstromtechnik, speziell der Hochfrequenztechnik, mit entscheidend gewesen. Sicherlich aber hat auch die zur Zeit der Anfänge der Radiotechnik noch notwendige Verbesserung der Qualität und besonders der Stabilität von Frequenzgebern dazu beigetragen, von dem damals damit verbundenen Kostenaufwand ganz abgesehen.

Der überwiegende Teil der heute bekannten neuen Wechselstrommethoden besteht im Prinzip in der Messung von Wechselstromwiderständen oder deren Änderungen, also von Impedanzen, für deren Größe die folgenden Einflußgrößen bestimmend sind: Ohmscher Widerstand der Meßstrecke, d. h. die Leitfähigkeit, ferner die kapazitiven und induktiven Eigenschaften dieser Meßstrecke. Neben der geometrischen und rein konstruktiven Gestaltung der Meßstrecke mit den ihr eigentümlichen Eigenschaften als Widerstand, als Kapazität und als Induktivität sind aber auch die gleichen elektrischen Grundeigenschaften des Meßgutes für den Wert der gemessenen Impedanz maßgebend, d. h. ihre Leitfähigkeit, ihre Dielektrizitätskonstante (DK) und magnetische Suszeptibilität. Praktisch bedeutet dies, daß Wechselstrommethoden zur Bestimmung aller dieser drei Stoffeigenschaften oder ihrer Änderungen verwendbar sind und daß jede dieser Eigenschaften auch einzeln aus Impedanzmessungen zugänglich ist, sobald nur Konstanz der zwei übrigen Größen feststeht. Ist dieses nicht der Fall, so werden stets Mischeffekte gemessen.

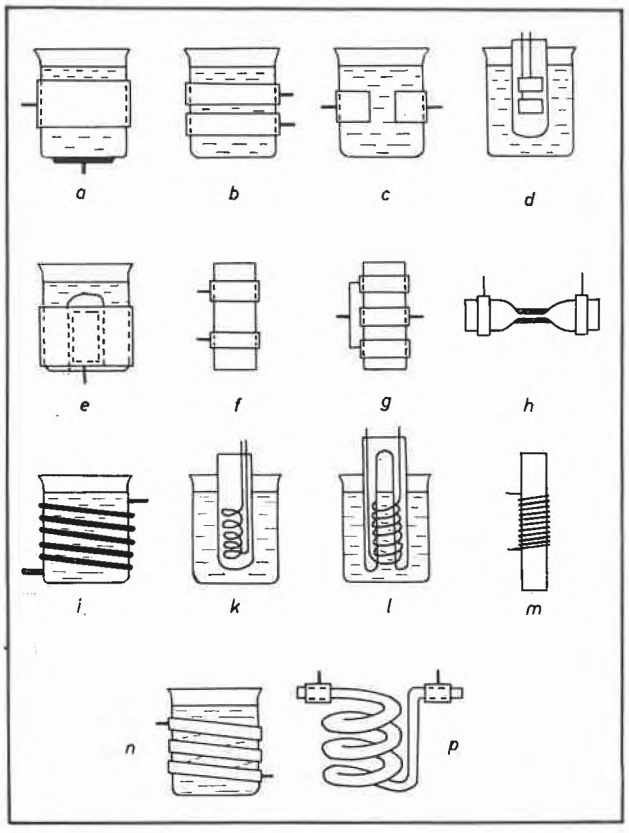


Abb. 1. Kapazitive (a–h), induktive (i–m) und Kombinationsmeßzellen (n, p) für Hochfrequenztitrationen[9]

Der Verwirklichung einer Bestimmung von Leitfähigkeiten, Dielektrizitätskonstanten oder Permeabilitäten mittels Wechselstrommethoden steht eine Vielfalt von Meßvorrichtungen, d. h. der zu wählenden Meßstrecke oder «Meßzelle», zur Verfügung. Anders als bei klassisch konduktometrischen Messungen aber lassen sich Impedanzen nicht allein in der üblichen Anordnung mit Eintauchelektroden messen, das Meßgut kann vielmehr auch in die Meßzelle als ein rein kapazitives oder rein induktives Schaltelement eingefüllt werden. Die Meßzelle besteht dann beispielsweise einfach aus einem Becherglas mit außen anliegenden Kapazitätsbelägen verschiedener geometrischer Abmessung oder aus einem solchen Becher, der von einer Drahtspule umgeben ist. Verschiedene Ausführungen solcher Kapazitäts- oder Spulenzellen sind in Abb. 1 zusammengestellt, neben einigen wenigen, bei denen eine Entscheidung über ihren rein kapazitiven oder rein induktiven Charakter nicht möglich ist und die wir gewöhnlich als Kombinationszellen bezeichnen. Hervortretendes Charakteristikum derartiger Meßzellen ist somit, daß ein galvanischer Kontakt der sogenannten Elektroden – der Beläge oder der Spule – mit dem Meßgut nicht mehr erforderlich ist und daß gewissermaßen «elektrodenlos» gemessen werden kann. Ein chemischer Angriff auf Elektroden, eine Adsorption oder eine katalytische Zersetzung an ihnen oder Kontaktschwierigkeiten scheiden damit als Fehlerquellen aus.

Neben der Abhängigkeit der Impedanz von den drei elektrischen Eigenschaften des Meßgutes, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität, und neben dem Einfluß der kapazitiven oder induktiven Eigenschaften der verwendeten Meßzelle auf die Impedanz ist noch ein dritter Umstand von methodischer Bedeutung: die Wahl des Meßverfahrens. Sie kann entschieden werden und läßt sich einfach übersehen, wenn Berücksichtigung findet, daß die Impedanz als komplexe und daher additiv aus Real- und Imaginärteil zusammengesetzte Größe aufgefaßt werden kann. Da jeder dieser Anteile nach bekannten, aber verschiedenen Meßverfahren einzeln meßbar ist, resultieren auch Abhängigkeiten der Impedanzanteile von den elektrischen Grundeigenschaften, die vom gewählten Meßverfahren abhängen und für den gewählten Verfahrenstyp charakteristisch sind.

Diese Abhängigkeiten sind in Abb. 2 veranschaulicht, in dem sie für den Real- und für den Imaginärteil der Admittanz, also des Kehrwertes der Impedanz, zusammengestellt sind. Je nach Wahl der verwendeten Meßzelle, deren Eigenschaften durch die angeführten Ersatzschaltbilder zutreffend wiedergegeben werden können, und je nach dem verwendeten Meßverfahren werden somit bei steter Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Probe sowohl in kapazitiven wie in

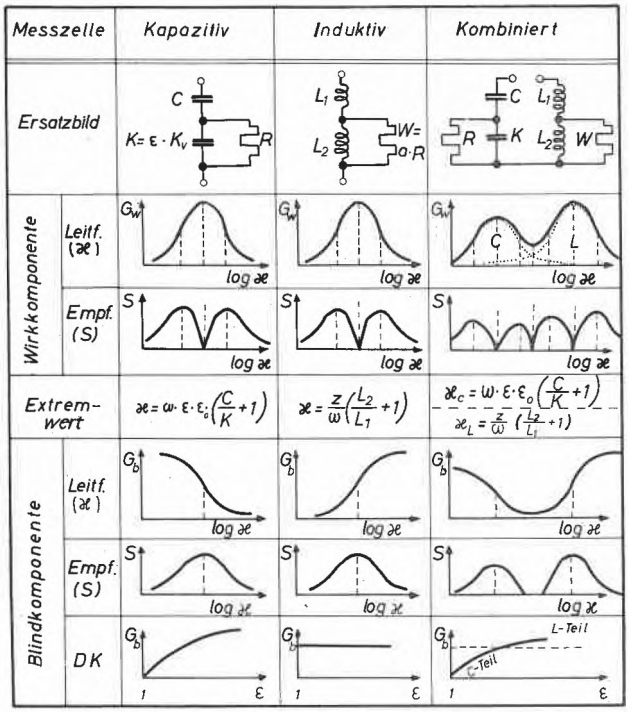


Abb. 2. Ersatzschaltbilder von Meßzellen und ihre Kennkurven[6]

induktiven Meßzellen bei Bestimmung des Wirkleitwertes *(conductance)* bei logarithmischer Auftragung stets glockenförmige Kennkurven erhalten, bei Verwendung eines Blindkomponentenverfahrens, d. h. bei Messen des Blindleitwertes *(susceptance)* demgegenüber stets S-förmige Kennkurven, die in Kapazitätszellen bei wachsender Leitfähigkeit fallen und bei induktiven Zellen steigen. Eine Abhängigkeit von der DK des Meßgutes läßt sich allein über die Bestimmung des Blindleitwertes erfassen sowie lediglich bei Verwendung kapazitiver Meßzellen. Eine Abhängigkeit von der Permeabilität, die in Abb. 2 nicht mit angegeben ist, kann nur in Spulenzellen und ebenfalls nur aus dem Imaginärteil abgeleitet werden.

Werden Kombinationszellen verwendet, dann sind mehr oder weniger starke Überlagerungen dieser Kennkurven feststellbar; sie sind bei günstiger Dimensionierung der Meßzelle jedoch auch als getrennte Teile ohne wesentliche Überlagerung erkennbar.

Kennzeichnend für sämtliche Kennkurven ist die Existenz sogenannter «Optimalbereiche», in denen Leitfähigkeiten mit größerer Meßempfindlichkeit meßbar sind, wobei sich die Zahl dieser Optimalbereiche nach dem gewählten Meßverfahren richtet und bei Kombinationszellen entscheidend von deren Konstruktion abhängt. Die Lage dieser Optimalbereiche ist durch die Eigenschaften der Meßzelle, d. h. durch ihre Dimensionierung, bestimmt, da hierdurch die Kapazität C festgelegt ist, ferner durch die DK der Füllung der Meßzelle, die Ursache des Entstehens der Kapazität K ist, und schließlich auch durch die zur Messung verwendete Frequenz, mit deren Anstieg der Optimalbereich in kapazitiven Zellen zu höheren Leitfähigkeiten steigt und in induktiven Meßzellen zu niederen Leitfähigkeiten sinkt.

Die maximal erreichbare Empfindlichkeit ist bei Bestimmung der Leitfähigkeit nach einem Blindkomponentenverfahren unabhängig von der Frequenz, d. h. der «Hub» der zugehörigen S-förmigen Kennkurven ist ganz allein durch die kapazitiven und induktiven Eigenschaften der Meßzelle und ihrer Füllung gegeben. Wird demgegenüber der Realteil gemessen, wird also die Messung nach einem Wirkkomponentenverfahren ausgeführt, so ist die maximal erreichbare Empfindlichkeit zusätzlich frequenzabhängig, da sie mit der Frequenz wächst. Werden daher Wirkleitwerte gemessen, so empfiehlt sich nicht allein eine sorgfältige Anpassung der Zelldimensionierung an die Eigenschaften des Meßgutes, sondern auch die Auswahl einer günstigen Frequenz.

Es ist im übrigen gleichgültig, wie die Messung im einzelnen ausgeführt wird, d. h. ob sie nach einer der zahlreichen bekannten Brückenmethoden oder in einer Transformatorbrückenschaltung erfolgt oder ob etwa Substitutions- und Vergleichsmethoden verwendet werden[10]. Es resultieren stets diese gleichen grundsätzlichen Abhängigkeiten der Wirk- und Blindleitwerte von der Leitfähigkeit, der DK oder der Permeabilität. Wenn trotzdem heute die Substitution und Kompensation im Schwingkreis in der Hochfrequenzmeßtechnik bevorzugte Anwendung findet, so ist hierfür vor allem die Möglichkeit der Verwendung einer Resonanzeinstellung als eines genauen und bequemen Indikators maßgebend, aber auch der Umstand, daß Substitutionen im Schwingkreis auch bei hohen Frequenzen bis zu 100 MHz auf Streukapazitäten und Streuinduktivitäten weniger empfindlich ansprechen, als dies bei Brückenmethoden der Fall ist. Hinzu kommt als wesentlicher Vorteil, daß sich Impedanzänderungen in Schwingkreisen auch bequem an deren Rückwirkung auf Röhrenströme und Röhrenspannungen in Schwingkreisen verfolgen und sogar durch Registrierung dokumentarisch festlegen lassen. Hierzu gehören insbesondere diejenigen Meßschaltungen, bei denen unter Verzicht auf erneute Resonanzeinstellungen allein der Ausschlag eines Meßzeigers nach anfänglicher Resonanzeinstellung als Indikator dient, d. h. Verfahren, die auf einer Ausschlagmethode beruhen.

Die Zahl der beschriebenen Meßschaltungen ist aus diesen Gründen verständlicherweise überaus groß und zwingt im Rahmen dieser Erörterungen zur Beschränkung auf eine kleine Gruppe der hier besonders interessierenden Geräte, die als Hochfrequenztitrimeter im Handel, in ihren Blockschaltbildern in Abb. 3 chronologisch geordnet zusammengestellt sind und denen noch ein französisches Gerät der Firma Touzart & Matignon für 3 MHz angefügt werden kann. Überwiegend für eine Verwendung kapazitiver Meßzellen ausgelegt, arbeitet die Mehrzahl dieser Geräte nach einem Wirkkomponentenverfahren, und bei nur zwei Geräten besteht die Möglichkeit einer Messung nach verschiedenen Verfahren in der gleichen Meßzelle.

Mit Rücksicht auf die Zahl der möglichen Meßverfahren und insbesondere mit Rücksicht auf die Fülle der angegebenen Meßschaltungen, auf deren Erörterung hier im einzelnen verzichtet werden kann, empfiehlt es sich, die übersichtliche Behandlung der verschiedenen, dem Prinzip der Impedanzmessung verbundenen Wechselstrommethoden nach dem Gesichtspunkt der zu bestimmenden elektrischen Grundeigenschaft zu ordnen. Handelt es sich beispielsweise um die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten, so verwenden wir DK-Meter, die in großer Zahl seit langem bekannt, sehr häufig als sogenannte Überlagerungsgeräte im Handel und mit auf bestimmte DK-Bereiche angepaßten kapazitiven Meßzellen ausgestattet sind, d. h. Geräte, bei denen der Blindleitwert als Maß für die an Eichkurven angelehnte DK-Messung dient. Die Bedeutung der DK-Metrie für Analytik und Forschung ist hinreichend bekannt und liegt vornehmlich auf dem Gebiet der Analyse binärer und ternärer nichtleitender Gemische, auf dem noch größeren Gebiet der Feuchtigkeitsbestimmung in homogenen oder heterogenen Systemen, auf dem Gebiet der Siedeanalyse oder der Untersuchung anderer kinetischer und nur mit DK-Änderungen verknüpfter Prozesse. Es genügt darüber hinaus eine Erinnerung an die Bestimmung von Dipolmomenten und an die große Bedeutung der Verlustmessung sowie deren Frequenzabhängigkeiten, um nur die wesentlichsten Anwendungsgebiete zu nennen, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Der DK-Metrie steht als zweite Methode die Hochfrequenztitration zur Seite, die zur Zeit ihrer Anfänge im Jahr 1946[1, 20] unberechtigterweise als ein rein konduktometrisches Verfahren angesehen wurde. Man ist sich heute dessen bewußt, daß die Beschränkung der Methode allein auf die Bestimmung von Leitfähigkeiten und deren Änderungen und ebenso ihre ausschließliche Eignung als Titrationsindikator nicht stichhaltig ist. Nicht immer kann nämlich unterstellt werden, daß beispielsweise bei maßanalytischen Reaktionen verschiedenster Art mit dem Fortschreiten der Reaktion nur Leitfähigkeitsänderungen verknüpft seien, gleichgültig, ob sie in wäßriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden, in denen sogar größere Meßempfindlichkeiten erreichbar sind als in Lösungsmitteln hoher DK, sofern die notwendige Anpassung der Meßzelle auf den mit dem Lösungsmittelwechsel verbundenen Wechsel des Dielektrikums vorgenommen ist.

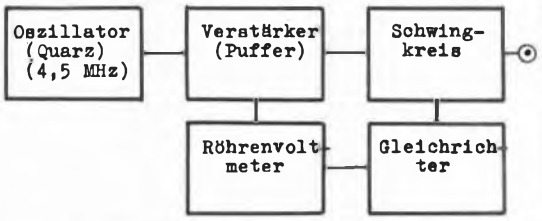
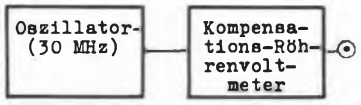
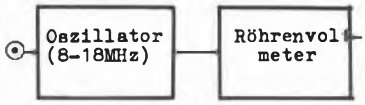
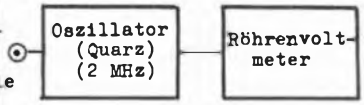
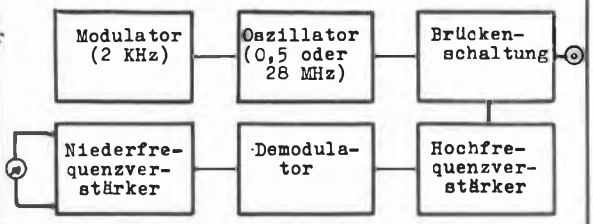
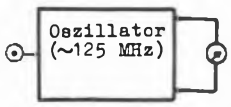
Natürlich sind zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen ausführbar, solange DK-Änderungen oder Suszeptibilitätsänderungen unmöglich sind. Die Hochfrequenztitration ist auch zu absoluten Leitfähigkeitsbestimmungen anwendbar, wenn ähnlich wie bei der DK-Metrie eine Reihe von Eichsubstanzen völlig gleicher DK (bzw. völlig gleicher magnetischer Eigenschaften bei Verwendung von Spulenzellen) zur Verfügung steht, an deren Impedanzmeßwerte dann die Absolutbestimmung der Leitfähigkeit angeschlossen werden kann[1, 21].

Leichter ausführbar sind demgegenüber Relativmessungen. Handelt es sich dabei um die Beobachtung nur geringer Leitfähigkeitsänderungen, so sind bei Messungen in der Nähe der Optimalbereiche der Kennkurven sogar weitgehend lineare Abhängigkeiten zwischen Meßwert und Leitfähigkeit erreichbar. Kommen größere Leitfähigkeitsänderungen in Betracht, wie dies beispielsweise bei einer acidimetrischen Titration der Fall ist, so bestehen die konduktometrischen Titrationskurven auch bei stets vollständiger Dissoziation der gelösten Elektrolyte aus in der Regel gekrümmten Ästen, wie

Abb. 3. Charakteristik handelsüblicher Hochfrequenz-Titrimeter[10]

Gerätetyp u. Hersteller	Block- und Prinzip-Schaltbild	Meßmethode
Dephimeter (Draeger-Werke Lübeck, BRD)	Oszillator (0,05-5MHz) — Gleichrichter	Messung der Anodenwechselspannungs-Amplitude (Wirkkomponentenverfahren)
Oszillometer V (E.H. Sargent u. Co., Chicago USA)	Schwingkreis — Oszillator (5 MHz) — Verstärker; Verstärker — Diskriminator; Röhrenvoltmeter — Diskriminator	Kapazitätskompensation im Resonanzkreis mit Diskriminator als Resonanzindikator, Einstellung auf Gleichheit mit fester Oszillatorfrequenz (Blindkomponentenverfahren)

Fortsetzung von Abb. 3

Gerätetyp u. Hersteller	Block- und Prinzip-Schaltbild	Meßmethode
Jensen-Titrator (E.H. Sargent u. Co., Chicago USA)		Messung der Schwingkreisspannung bei Abwanderung aus Resonanzlage und bei Änderung der Bedämpfung (Ausschlagverfahren)
Hochfrequenz-Titrimeter-30 C (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Oberbayern, BRD)		Nach Resonanzeinstellung des im Voltmeter-Brückenzweig befindlichen Schwingkreises 1) Messung der Kompensations-Kapazität (Blindkomponentenverfahren) 2) Ablesung der Resonanzspannungshöhe (Wirkkomponentenverfahren) 3) Verfolgen der Spannungsanzeige bei Abwanderung aus Resonanzlage (Ausschlagverfahren)
Oszillometer-DSM (van Drenthem Export Agencies, Den Haag (Holland)		Messung des Anodenruhestroms der Oszillatorröhre durch Messung seines Spannungsabfalls am Anodenwiderstand mittels Röhrenvoltmeter (Wirkkomponentenverfahren)
Radio-Frequency-Titrimeter (Morgan Crucible Co., Ltd. London)		Nach Resonanzabstimmung 1) Ablesung der Kompensations-Kapazität (Blindkomponentenverfahren) 2) Bestimmung der Resonanzhöhe durch Messung der Gitterwechselspannungsamplitude (Wirkkomponentenverfahren)
Proximity-Meter (Fielden Electronics Ltd., Manchester England)		Umsetzung einer effektiven Kapazitätsänderung der Meßzelle in eine Spannungsänderung mit Hilfe einer Brückenschaltung. Am Anzeigeinstrument liegt die Modulationsfrequenz, die ihrerseits mit der Frequenz der Kapazitätsänderung amplituden-moduliert ist. (Blindkomponentenverfahren)
HF-Titriergerät nach Dr. Punger (Metrimpex, Budapest 62, Ungarn)		Messung des Gitterstromes einer Oszillatorröhre als Maß für die Bedämpfung des Schwingkreises. (Wirkkomponentenverfahren)

(⊙ = Meßzelle)

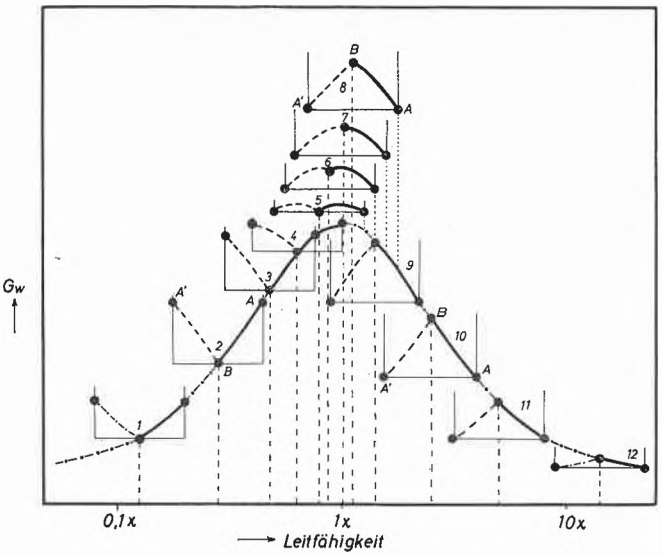


Abb. 4. Systematische Abhängigkeit der Titrationskurvenbilder von der Äquivalenzpunktsleitfähigkeit bei Verwendung eines Wirkleitwertes als Indikator[6]

dies in Abb. 4 für Messungen nach dem Wirkkomponentenverfahren dargestellt ist. Ausgehend von einer generellen Abnahme der Leitfähigkeit auf die Hälfte bei Titration bis zum Äquivalenzpunkt und einem dann folgenden Wiederanstieg der Leitfähigkeit auf das Doppelte ($\Delta \log \varkappa = 0{,}3$), tritt der Äquivalenzpunkt mit um so spitzerem Schnittwinkel hervor, je mehr die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt der optimalen Leitfähigkeit entspricht, d. h. je besser die Meßanordnung dieser Leitfähigkeit angepaßt ist, eine Bedingung, die beispielsweise auch durch Verdünnen oder durch Zusatz einer geeigneten indifferenten Elektrolytmenge erfüllt werden kann. Wird ein Blindkomponentenverfahren verwendet, so resultieren analoge Titrationskurven entlang der dann S-förmigen Kennkurve und mit dann stets in gleicher Richtung liegendem Schnittwinkel. Die sorgfältige Beachtung dieser Zusammenhänge vermag den Chemiker stets vor enttäuschenden Ergebnissen zu bewahren.

Der Hochfrequenztitration gereicht im übrigen zum Vorteil, daß ihre Anwendung keineswegs auf die Untersuchung homogener Systeme beschränkt ist. Auch Fällungsreaktionen sind maßanalytisch auswertbar, es lassen sich auch andere heterogene Systeme[22], auch leicht zersetzliche[23] oder stark aggressive Lösungen und auch kolloidale Systeme[24, 25] titrieren, auch oberflächenaktive Agenzien[26], da stets «elektrodenlos» gemessen wird.

Es versteht sich von selbst, daß die Anwendung dieser Methode keineswegs auf die Ausführung von Titrationen beschränkt ist, die im übrigen in überaus großer Zahl ausgeführt wurden, wie die Zusammenstellung in Abb. 5 veranschaulicht, in welcher alle jene Elemente des periodischen Systems hervorgehoben sind, zu deren Analyse Vorschriften nach dieser Methode beschrieben wurden[9, 12], eine Übersicht, die noch durch die kaum mehr übersehbaren Beispiele der Analyse auch organischer Substanzen zu ergänzen wäre, an deren Stelle aber auch einfach festgestellt werden kann, daß sich funktionelle Gruppen fast beliebiger Art in grundsätzlich sogar beliebigen Lösungsmitteln bestimmen lassen, wenn nur gut angepaßt worden ist. Neben maßanalytischen Untersuchungen sind nach der gleichen Methode Leitfähigkeitsänderungen jeglicher Art meßbar, d. h. auch Bestimmungen der Temperatur- und Druckabhängigkeit von Leitfähigkeiten durchführbar, und damit ist z. B. auch die Bestimmung des zeitlichen Ablaufs von Reaktionen meßbar, die allein mit Leitfähigkeitsänderungen verbunden sind. Die Methode der Hochfrequenztitration ist somit auch zur Lösung reaktionskinetischer Probleme anwendbar[27–31].

Besitzt die Hochfrequenztitration damit bereits als konduktometrische Relativmethode einen beachtlichen Wert, so wird die Bedeutung und die enorme Anwendungsbreite dieser Impedanzmeßmethode erst richtig offenbar, wenn von der Bindung des zu untersuchenden Vorgangs an eine Leitfähigkeitsänderung abgesehen und davon ausgegangen wird, daß z. B. auch das gesamte Gebiet der DK-Metrie mit derartigen Geräten in elektrodenlosen Kapazitätszellen zugänglich ist und daß selbstverständlich auch sämtliche Reaktionen und Zustandsveränderungen aus Impedanzmessungen ableitbar sind, die mit Änderungen zweier oder gar aller drei elektrischen Substanzeigenschaften verknüpft sind, sofern eine Aussage über den Zusammenhang dieser Änderungen mit einer dieser Substanzeigenschaften nicht benötigt wird. Die Hochfrequenztitration ist somit auch dann als Methode verwendbar, wenn überhaupt unbekannt ist, welche dieser elektrischen Grundgrößen sich ändern und wenn lediglich die Änderung der Gesamtimpedanz als Indikator dienen kann.

An erster Stelle sind hierzu reaktionskinetische Messungen zu nennen, bei denen rein konduktometrische Methoden mit Wechselstrom wegen gleichzeitiger DK-Änderung versagen, weil Mischeffekte auftreten, wie dies beispielsweise bei Polymerisations-[32], Autoxydations-[33] oder Zerfallsreaktionen[34] in der Regel der Fall ist, oder bei Diffusions-[1, 35], Entmischungs-[36] und Sedimentations-

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	
1	H																	He	2
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	8
3	Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl	Ar	8
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	18
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	18
6	Cs	Ba	ΣLa	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	32
7	Fr	Ra	ΣAc																32

ΣLa	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ΣAc	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		

Abb. 5. Nach der Methode der Hochfrequenztitration durch Titration analysierte Elemente (auch in Elementgruppen) des periodischen Systems (statt «H» setze «Wasserstoffion»)

vorgängen[37]. Die sehr einfache Meßtechnik sowie die Möglichkeit der Registrierung der Meßwerte läßt sogar eine Untersuchung äußerst schnell ablaufender Reaktionen mit Halbwertszeiten von nur wenigen Sekunden[38] zu. Sehr ähnliche Verhältnisse liegen bei Kristallisationen[39], Phasenumwandlungen, bei Auflösungs- und Schmelzreaktionen, ganz allgemein bei sämtlichen Phasenreaktionen[21, 39, 40], vor, da hier keinerlei explizite Aussage über den Zusammenhang zwischen Impedanzänderung und den diese erzeugenden elektrischen Grundgrößen erforderlich ist. Zur Veranschaulichung dieser Anwendbarkeiten durch neue Ergebnisse ist in Abb. 6 das Ergebnis der Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Perlon, in Abb. 7 der zeitliche Ablauf dieser Kristallisation bei etwa 218 °C, in Abb. 8 die Kristallisationsgeschwindigkeit von Thymol bei 40 °C, in Abb. 9 diejenige von Hydrargillit aus übersättigter Aluminatlösung bei 40 und 60 °C, in Abb. 10 die Entwässerung eines Kieselgels bei 90 °C und in Abb. 11 eine systematische Reihe von Abkühlungskurven verschiedener Schmelzen im System Blei–Zinn wiedergegeben, aus denen das Diagramm in Abb. 12 resultiert.

Die Beobachtung von Impedanzänderungen als Mischeffekt hat sich auch bei chromatographischen Untersuchungen an Adsorptions-[43–45] und an Austauschersäulen[46] sowie auch in der Papierchromatographie[47–49] durchaus bewährt, nachdem geeignete Meß-

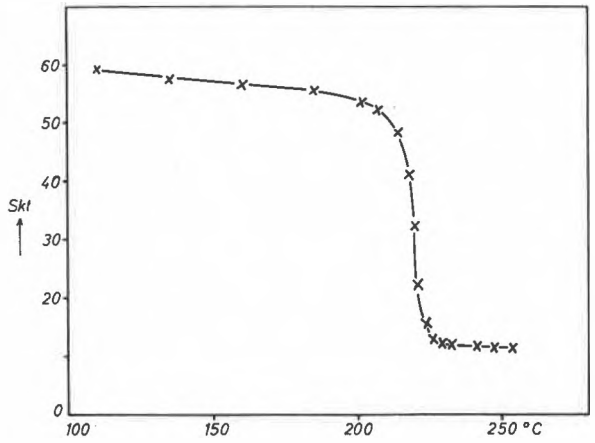


Abb. 6. In kapazitiver Meßzelle mit Hochfrequenz bestimmte Abkühlungskurve von Perlon[41]

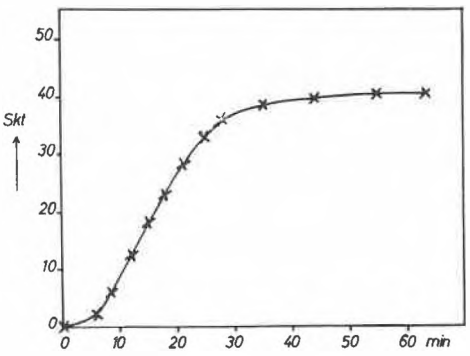


Abb. 7. In kapazitiver Meßzelle mit Hochfrequenz bei etwa 218 °C gemessene Kristallisationsgeschwindigkeit einer Perlonprobe[41]

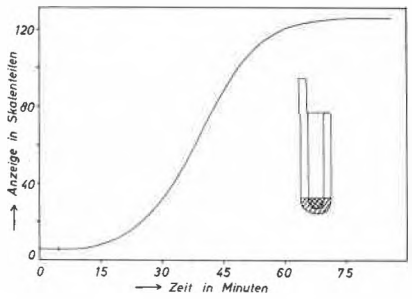


Abb. 8. Registrogramm einer mit Hochfrequenz bei 40 °C in kapazitiver Meßzelle (im Bild) gemessenen Kristallisationsgeschwindigkeit von Thymol[41]

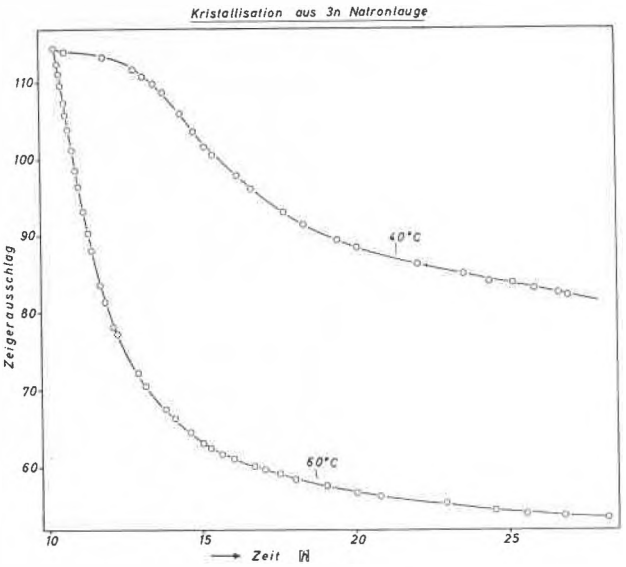


Abb. 9. Verlauf der Kristallisation von Hydrargillit aus übersättigter Aluminatlösung bei 40 und 60 °C, gemessen in einer Kombinationszelle mit Hochfrequenz[42]

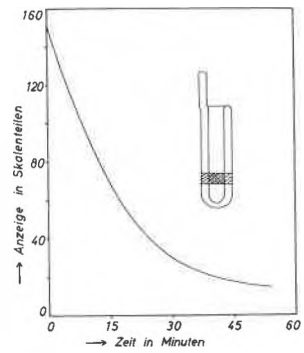


Abb. 10. Registrogramm für eine Entwässerung von Blaugel bei 90 °C im Wasserstrahlpumpenvakuum, gemessen mit Hochfrequenz in kapazitiver Zelle (im Bild)[41]

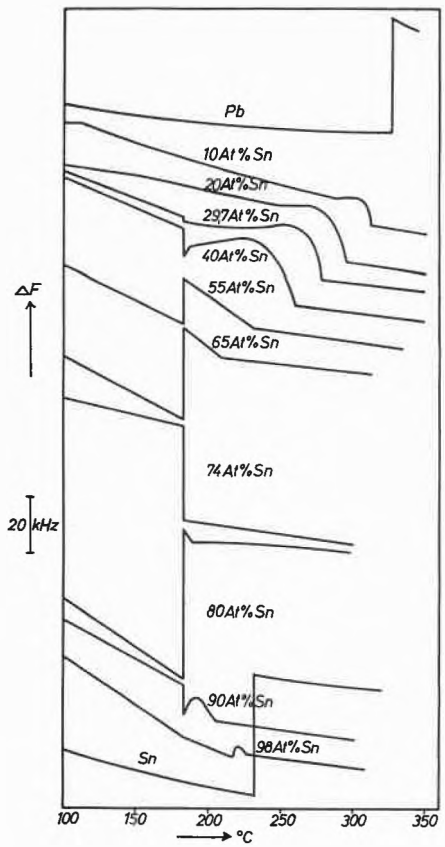


Abb. 11. Nach der Methode der Hochfrequenztitration in einer Spulenzelle aufgenommene Polythermen im System Blei–Zinn (aus Registrogrammen abgeleitet)[40]

zellen als sogenannte Zonendetektoren entwickelt worden sind. Als Beispiel ist in Abb. 13 das Registrogramm einer chromatographischen Trennung wiedergegeben. Interessante Untersuchungen über Reaktionsmechanismen an Austauschersäulen liegen ebenfalls bereits vor[51].

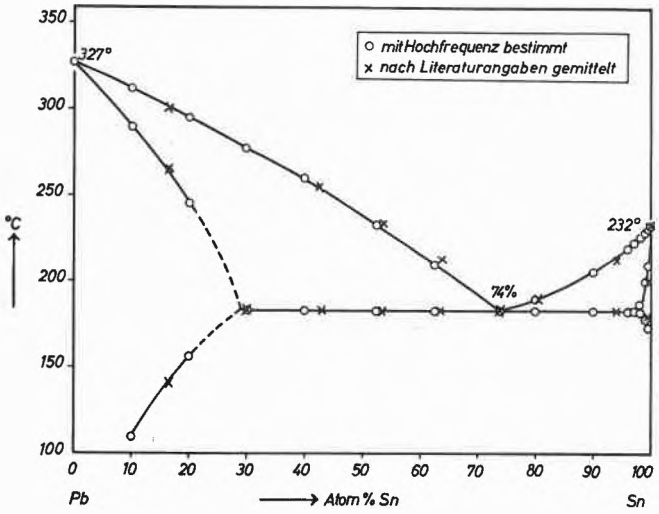


Abb. 12. Blei-Zinn-Schmelzdiagramm aus nach der Methode der Hochfrequenztitration gemessenen Polythermen[40]

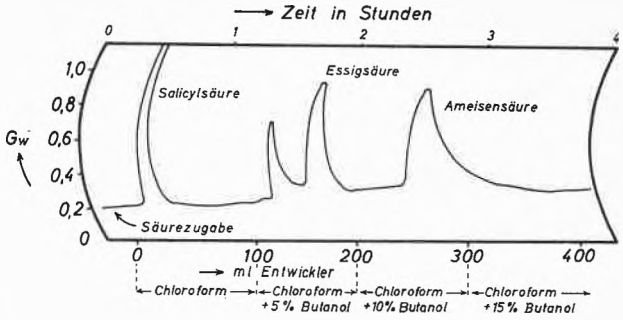


Abb. 13. Nach der Methode der Hochfrequenztitration gewonnenes Registrogramm einer chromatographischen Trennung[50]

Die Anwendungsbreite der Impedanzmeßmethoden als Wechselstrommethoden in Analytik und Forschung ist damit noch keineswegs erschöpft. Da letzten Endes jeder beliebige Eingriff in das Wechselfeld einer Meßzelle eine Impedanzänderung nach sich zieht und da zudem fast unerschöpfliche Möglichkeiten für die Konstruktion solcher Meßzellen bestehen, steht dem geschickten Chemiker ein äußerst weites Anwendungsfeld offen. So sind nicht allein auch mikrochemische Untersuchungen in entsprechend kleinen Zellen ausführbar[52-55], anstelle von Zonendetektoren sind z. B. auch Zellen in Form von Tastspulen entwickelt worden, die sich auf dem Gebiet der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung vorzüglich bewährt haben[56]. Da Störungen des Kraftfeldes in einer Meßzelle auch durch rein mechanische Ereignisse bewirkt werden, lassen sich z. B. auch analytische Waagen, auch Dichte- oder Sedimentationswaagen[1], erstellen, bei denen der Gewichtsausgleich durch eine Impedanzänderung angezeigt wird. Es sind auch Taupunktsmesser, Zählgeräte zur Zählung von Tropfen oder Körnern bei Durchlaufen der Meßstrecke konstruiert worden, ferner Geräte zur Bestimmung von Vibrationen, Kontrollgeräte zur Prüfung auf Exzentrizitäten von Spindeln, Rotoren oder zur Prüfung auf Konstruktionsfehler an Werkstücken.

Die angeführten Beispiele weisen bereits auf den Wert dieser Wechselstrommethode für rein technische Zwecke hin, der hierfür um so größere Bedeutung besitzt, wenn zugleich berücksichtigt wird, daß auch explosionssicher und mit Fernanzeige[57] gemessen und in der Regel auch registriert, ja sogar geregelt werden kann. Hierzu nur einige Beispiele: Wird eine Impedanzmeßstrecke z. B. in einen Produktionsstrom eingebaut, so ist der angezeigte Meßwert stets Indikator für die Gleichmäßigkeit, unter Umständen auch für die Reinheit eines Produkts, wie dies beispielsweise zur laufenden Kontrolle des Wassergehaltes von Alkoholen[58], des Phenolgehalts in Rohphenol[59] oder bei Kontrolle der Produktion plastischer Massen[60] oder des Reifeprozesses von Viscoselösungen[61] bereits ausgeführt worden ist. Als besonders vollkommen entwickelter Sektor auf diesem Gebiet der Produktionskontrolle ist auch die laufende Überwachung des Feuchtigkeitsgehaltes und des Flächengewich-

tes bei der Papierfabrikation mit sogenannten Hygro- und Hydro-Testern zu nennen sowie eine Fülle von besonders in Frankreich entwickelten Niveauanzeigern und Füllhöhenreglern bzw. Kontrollgeräten für Abfüllungen aus unzugänglichen Vorratsbehältern. Schließlich mag auch die Überwachung der Zufuhr von Rohmaterial zu Brechern, Sieben oder Pressen angeführt werden, die häufig mittels Wechselstrommethoden dieser Art geregelt wird. Es kann auch auf das besonders interessante Beispiel der Ausnützung einer Impedanzanzeige zur Kontrolle des Nickelgehaltes in Nickeloxyderzen hingewiesen werden, die technisch auf ± 0,28 % genau gelingt[62] und ein besonders schönes Beispiel für die Abhängigkeit der Impedanz von der magnetischen Suszeptibilität darstellt, die ja die dritte der meßbaren elektrischen Grundeigenschaften verkörpert, zu deren Einzelbestimmung jedoch heute erst sehr wenige Geräte zur Verfügung stehen[63-66].

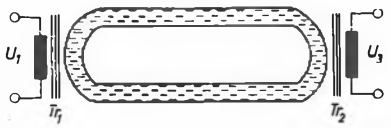


Abb. 14. Prinzipschaltbild für Leitfähigkeitsmessungen in elektrodenlosen Meßzellen bei Audiofrequenz[73]

Die Herausstellung der sogenannten Hochfrequenztitration als eine der vielen bekannten Wechselstrommethoden, die auf einer Beobachtung von Impedanzen und Impedanzänderungen fußen, kann zur Annahme verleiten, daß sich für Wechselstrommethoden stets die Verwendung beträchtlich hoher Frequenzen empfehle. Neue Forschungen haben demgegenüber zur Entwicklung neuer Leitfähigkeitsmeßmethoden geführt, die bei deutlich niedrigeren Frequenzen arbeiten und zusätzlich den Vorzug besitzen, von der Bindung an Optimalbereiche gelöst zu sein. Zwar ist auch für hohe Frequenzen eine von Optimalbereichen freie und mit der Bezeichnung RC- bzw. RL-Titration belegte Methode angegeben worden[67], doch steht ihre praktische Erprobung heute noch aus. Prinzipiell wird hier eine elektrodenlose Meßzelle in einen Zweig einer Wien-Brücke eingeschaltet. Die sich einstellende Resonanzfrequenz ist dann der Leitfähigkeit über weite Bereiche direkt proportional. Wird anderen neuen Angaben entsprechend die Meßzelle demgegenüber grundsätzlich anders gestaltet und beispielsweise in Form einer kurzgeschlossenen Sekundärwindung verwendet, die selbst Mittelstück eines Doppeltransformators ist (Abb. 14), so ist der durch eine primäre Speisespannung induzierte Stromfluß in diesen Kreis der Leitfähigkeit der Füllung proportional und kann über einen Meßtransformator gemessen, bei geeigneter Auslegung der Windungsverhältnisse als eine der Leitfähigkeit proportionale Spannung abgelesen werden. Diese vor wenigen Jahren an verschiedenen Stellen unabhängig und zugleich beschriebene Leitfähigkeitsmeßmethode bei Audiofrequenzen[68-72] ist durch geeignete Schaltelemente zu einer Kompensationsmethode ergänzt und an wäßrigen Lösungen erprobt worden[69, 73]. Diese Methode hat sich auch zur Untersuchung stark leitender Lösung bereits bewährt.

Aus der Zahl der neuesten methodischen Angaben sei noch eine weitere Methode genannt, die sich einer Transformatorbrücke bedient[74]. Wird in eine von zwei gegenläufig gewickelten und sich kompensierenden Sekundärspulen eines Transformators eine gefüllte Meßzelle eingeführt, so wird die Kompensation der induzierten Spannungen gestört. Sie kann durch RC-Glieder im anderen Sekundärkreis nachkompensiert werden, wodurch nicht allein die Bestimmung von Leitfähigkeiten, sondern auch diejenige von Suszeptibilitäten möglich ist.

Ein Bericht über Wechselstrommethoden wäre unvollkommen, wenn nicht auch ein Blick auf deren Leistungsfähigkeit bezüglich der erreichbaren Präzision erfolgte. In der Zusammenfassung aller mit einer Impedanzmessung verknüpften Methoden kann und muß hier ein einziges für die erzielbare Genauigkeit stets entscheidendes Argument herausgestellt werden: die überaus notwendige sorgfältige Anpassung der Meßzelle auf das Meßproblem. Die Bedeutung dieser Anpassung für DK-Messungen ist als eine selbstverständliche Maßnahme überall hinreichend bekannt, sie ist für die erfolgreiche Anwendung der übrigen Verfahren und speziell der Hochfrequenztitration von sogar noch entscheidenderer Bedeutung. Ist optimal angepaßt, dann aber sind unbedingt auch mit diesen Methoden Genauigkeiten erreichbar, die denen bekannter Präzisionsmethoden ebenbürtig zur Seite stehen[75]. Ob uns die weitere Entwicklung der Wechselstrommethoden den Weg zu noch höher empfindlichen Meßzellen zeigen wird, muß die Zukunft lehren.

Literaturverzeichnis

A. Buchbeiträge zur Hochfrequenztitration

1. G. G. Blake, *Conductometric Analysis at Radio-Frequency*, Chapman & Hall Ltd., London 1950.
2. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Kap. 15: High Frequency Methods, Interscience Publ. Inc., New York 1954.
3. J. H. Harley und S. E. Wiberley, *Instrumental Analysis*, Kap. 18: High Frequency Methods, John Wiley & Sons, New York 1954.
4. W. G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Kapitel von W. J. Blaedel und D. L. Petitjean, High Frequency Methods in Chemical Analysis, Academic Press Inc., New York 1956, Band III.
5. P. Delahay, *Instrumental Analysis*, McMillan Co., New York 1957.
6. K. Cruse und R. Huber, *Hochfrequenztitration*, Monographie 69 zu *Angew. Chem.* und *Chem.-Ing.-Techn.*, Verlag Chemie, Weinheim 1957.
7. H. H. Willard, L. L. Merritt jr. und J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, v. Nostrand Co., Inc., New York 1958, 3. Auflage.
8. G. Charlot, *Modern Electroanalytical Methods*, Elsevier Publ. Co., New York 1958.
9. K. Cruse, Hochfrequenztitration, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band II/1, Urban & Schwarzenberg, München, im Druck.
10. K. Cruse und B. Ricke, *Messungen bei hohen Frequenzen*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, im Druck.

B. Neue zusammenfassende Beiträge

11. J. Allen, E. T. Geddes und R. E. Stuckey, High-Frequency Titrations in Pharmaceutical Analysis, *J. Pharm. Pharmacol. 8* (1956) 956.
12. K. Cruse, Anwendung der Hochfrequenztitration in der analytischen Chemie, *Experientia Suppl. V* (1956) 107.
13. K. Cruse, Die Hochfrequenztitration, *Chem. Rdsch. 1958*, Nr. 18.
14. K. Cruse, Theorie und Technik der Hochfrequenztitration, *Dechema-Monographie 31* (1959) 99.
15. F. Oehme, Neue Methoden elektrodenloser Leitfähigkeits-Messungen in der Chemie und Mikrobiologie, *Chem.-Ing.-Techn. 29* (1957) 258.
16. F. Oehme, Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenztechnik in der analytischen Chemie, *Anal. Chim. Acta 18* (1958) 155.
17. Y. Y. Samitow, Eine *Q*-Messung als analytische Methode (russ.), *J. Anal. Chem.* (russ.) *11* (1956) 149.
18. K. Tarnay und E. Juhasz, Theorie der Konzentrationsbestimmung mittels Hochfrequenz (engl.), *Periodica Polytechnica 2* (1958) 275.
19. W. A. Zarinskii und J. R. Mandelsberg, Hochfrequenztitration (russ.), *Betriebs-Lab.* (russ.) *22* (1956) 262.

C. Literaturzitate

20. F. W. Jensen und A. L. Parrack, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18* (1946) 595, und *Agr. Mechan. Coll. Texas, Bull. 92* (1946).
21. K. Cruse, *Z. Elektrochem. 61* (1957) 1123.
22. W. A. Zarinskii und D. J. Koschkin, *J. Anal. Chem.* (russ.) *13* (1958) 289 (Ammoniak in Latex-Suspension).
23. G. Kortüm und H. Wilski, *Z. physik. Chem. 202* (1953) 35 (Jodlösungen).
24. F. Kupka und W. H. Slabaugh, *Anal. Chem. 29* (1957) 845 (Bentonittitration).
25. T. M. Lai, M. M. Mortland und A. Timnick, *Soil Sci. 83* (1957) 359 (Tonmineralien).
26. S. Sakakibara und S. Komori, *J. Jap. Oil Chem. Soc. 6* (1957) 282.
27. F. W. Jensen, G. M. Watson und J. B. Beckham, *Anal. Chem. 23* (1951) 1770.
28. P. J. Elving, *Disc. Faraday 17* (1954) 156.
29. G. dalla Venecia, *Contrib. Teor. Sperim. Polarografia 2* (1956) 383.
30. P. J. Elving und J. Lakritz, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3217.
31. W. J. Blaedel und D. L. Petitjean, *Anal. Chem. 31* (1959) 1958.
32. T. G. Majury und H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc. A 205* (1951) 323, 496.
33. F. Oehme, *Naturwiss. 42* (1955) 14.
34. F. Oehme, *Naturwiss. 44* (1957) 620, und *Chem.-Ztg. 82* (1958) 224.
35. G. G. Blake, *J. Sci. Instr. 24* (1947) 77.
36. J. W. Broadhurst, *J. Sci. Instr. 21* (1944) 108.
37. R. Jottrand, *Chem. Eng. Sci. 1* (1951) 81.
38. D. G. Flom und P. J. Elving, *Anal. Chem. 25* (1953) 541.
39. R. Bertram, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1957.
40. Th. Weber und K. Cruse, *Z. anal. Chem. 166* (1959) 333.
41. Nach unveröffentlichten Versuchen von Th. Weber, Clausthal-Zellerfeld.
42. Nach unveröffentlichten Versuchen von R. Bertram, Clausthal-Zellerfeld.
43. P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter und O. A. Nance, *Anal. Chem. 24* (1952) 193.
44. D. E. Laskowski und R. E. Putscher, *Anal. Chem. 24* (1952) 965.
45. G. Johansson, K. J. Karrman und A. Norman, *Anal. Chem. 30* (1958) 1397.
46. M. Honda und H. Tadano, *Jap. Analyst 2* (1953) 456.
47. G. G. Blake, *Anal. Chim. Acta 13* (1955) 562, *Chem. & Ind. 1955*, 701, und *Anal. Chim. Acta 14* (1956) 329.
48. Y. Hashimoto und I. Mori, *J. Pharm. Soc. Japan 72* (1952) 1532, und *Nature 172* (1953) 542.
49. F. Oehme, *Chem.-Ztg. 80* (1956) 162, und *Z. anal. Chem. 150* (1956) 93.
50. F. Baumann und W. J. Blaedel, *Anal. Chem. 28* (1956) 2.
51. M. Honda, *J. Chem. Soc. Japan 73* (1952) 529.
52. G. G. Blake, *Australian J. Sci. 10* (1947) 80, und *Analyst 75* (1950) 32.
53. F. Klutke, *Dechema-Monographie 17* (1951).
54. M. Masui und Y. Kamura, *J. Pharm. Soc. Japan 71* (1951) 705.
55. G. S. Bien, *Anal. Chem. 26* (1954) 909.
56. F. Förster, *Aluminium 30* (1954) 511.
57. H. Hinkelmann, *Z. angew. Physik 9* (1957) 505 (Messungen in ozeanischen Tiefen).
58. S. Musha und M. Takeda, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 61* (1958) 1143.
59. B. P. Erschow, V. L. Pokrowskaja, W. A. Zarinskii und D. J. Koschkin, *Chem. Ind.* (russ.) *1957*, 106.
60. B. P. Erschow, V. L. Pokrowskaja, W. A. Zarinskii und D. J. Koschkin, *J. Anal. Chem.* (russ.) *11* (1956) 139.
61. E. Abele und H. Boenig, D. Pat. 853836 vom 3. März 1951, ausgegeben am 27. Oktober 1952.
62. F. J. Schmidt, *Anal. Chem. 29* (1957) 1060.
63. P. H. Haas, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 51* (1953) 150.
64. G. P. Knight, *Electr. Manufact. 52* (1953) 150.
65. R. D. Harrington, R. C. Powell und P. H. Haas, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 56* (1956) 129.
66. A. L. Rasmussen, A. W. Enfield und A. Hess, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 56* (1956) 261.
67. R. Huber und K. Cruse, *Angew. Chem. 68* (1956) 178.
68. S. R. Gupta und G. J. Hills, *J. Sci. Instr. 33* (1956) 313.
69. M. Salamon und P. Svitok, *Chem. Prumysl 6* (1956) 10.
70. R. Calvert, J. A. Cornelius, V. S. Griffiths und D. J. Stock, *Res. Correspond. 9* (1956) 16.
71. V. S. Griffiths, *Anal. Chim. Acta 18* (1958) 174.
72. V. S. Griffiths, *Talanta 2* (1959) 230.
73. M. Salamon, *Chem. Techn. 10* (1958) 207.
74. W. R. Myers, *J. Sci. Instr. 35* (1958) 173.
75. A. K. Majumdar und B. K. Mitra, *Anal. Chim. Acta 21* (1959) 29.

Recent Developments in Polarography

By G. W. C. Milner

Analytical Chemistry Branch, A. E. R. E., Harwell

Zusammenfassung

Zu den letzten Fortschritten auf dem Gebiete der Polarographie gehört auch die Entwicklung neuer Instrumente, insbesondere von Kathodenstrahl- und Wechselstrompolarographen. Die «square wave»- und «pulse»-Polarographen gehören zu der letzteren Klasse von Instrumenten. Die Prinzipien dieser Geräte und ihre Vorzüge gegenüber den gebräuchlichen Gleichstrompolarographen werden beschrieben. Diese neuen Apparate haben den Anwendungsbereich der Polarographie in der analytischen Chemie beträchtlich erweitert, insbesondere bei der Bestimmung von Spurenelementen. Mehrere typische Verwendungsarten werden aufgeführt.

Die coulometrische Analyse ist eine weitere in der analytischen Chemie wichtige elektrochemische Methode. Es werden für ihre Ausführung geeignete Apparate und einige typische analytische Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

1. Introduction

The conventional method of polarographic analysis is based upon the application of a slowly increasing applied voltage to the electrodes of an electrolysis cell containing the sample solution and the recording of the resultant current-voltage curve. The cathode consists of small reproducible drops of mercury forming at the end of a fine-bore capillary, whilst the anode is either an unpolarised pool of mercury or a standard reference electrode. The current-voltage curves consist of steps caused by the reduction of electro-reducible ions in solution. Each increase in current is governed entirely by the diffusion of a particular ionic species from the bulk of the solution to the cathode surface and the diffusion current, as measured by the height of the step, is proportional to concentration. The technique is generally applicable to the determination of concentrations of reducible ions in the range from 10^{-2} to 2×10^{-5} M.

The limitations of conventional polarography in analysis can be summarised as follows:

(1) The determination of concentrations smaller than about 10^{-5} M is impossible because of the interference of a current referred to as the condenser current. This latter current may be as much as 0·2 μA and is due to the charging of the double layer of ions that form a capacitor on the growing surface of the drop.

(2) The resolution between two steps is not very satisfactory unless the halfwave potentials are separated by approximately 200 mv.

(3) Serious interference can result from a large step caused by the previous reduction of a major reducible constituent in the sample solution. In some cases it is possible to eliminate this type of difficulty by adding a supporting electrolyte to the sample solution which preferentially forms a stable complex with the major constituent and removes the step to a more negative potential.

Developments in polarography in the past decade have been directed mainly towards the improvement of the sensitivity and resolution of the technique, and the various aspects are considered in this paper.

2. Alternating Current Polarography

2.1. Instrumentation

BREYER and co-workers[1,2] developed an A.C. technique employing a small sinusoidal alternating potential of low frequency superposed on the direct potential applied to the dropping mercury electrode. The resulting alternating component of the cell current was measured and its magnitude found to be dependent on reaction rates, being much greater for substances reversibly reduced than for those irreversibly reduced at the dropping mercury electrode. This method produced derivative polarograms which possessed several advantages over the steps in conventional polarography:

(1) The peaks for two substances were resolved when they were separated by only 40 mv. This represents a considerable improvement in resolution.

(2) The effects of previous reductions were of far less importance. For instance small amounts of less noble ions could be determined in the presence of greater concentrations of nobler substances.

(3) The removal of oxygen from solutions before recording polarograms proved less important, because the reduction of oxygen is irreversible and no interfering peak is produced.

However, a serious disadvantage in this technique arose from the occurrence of an alternating current component associated with the double layer capacity of the mercury-solution interface. This component can be considered analogous to the condenser current in conventional polarography. BREYER and co-workers were unable to eliminate this interference and in consequence the sensitivity of this technique was no better than that obtained be conventional polarography.

The interfering capacity current has been eliminated in the *square wave polarograph* developed at Harwell by Dr. G.C. BARKER and his co-workers.[3,4,5] In this method a small alternating square wave voltage ($\leqslant$ 30 mv) of 225 cycle/second is superposed on the normal slowly changing D.C. voltage, and the amplitude of the resulting A.C. component of the cell current is measured shortly before each change in sign of the alternating voltage. In this way an almost perfect separation of the faradaic current and the capacity current is achieved. Variations of applied voltage and current with time are shown in Figure 1. It will be seen that the diffusion current never decays to zero in the interval between successive voltage changes, but in the same time interval the capacity current decays exponentially with time and decreases to a negligible value sometime before the next change in applied voltage. The A.C. component of the cell current is recorded by the instrument at a time when the capacity current has decayed to zero and it is thereby governed by diffusion at the dropping mercury electrode. This polarograph possesses all the advantages inherent in the A.C. method together with high sensitivity.

With the square wave polarograph it is possible to determine reversibly-reduced metallic ions, such as Pb and Cd in chloride solutions, in the molar concentration range from 10^{-4} to 10^{-7} and even less in favourable cases.

[1] B. BREYER and F. GUTMAN, *Australian J. Sci. Research 3* (1950) 558.

[2] B. BREYER, F. GUTMAN and S. HACOBIAN, *ibid. 3* (1950) 567.

[3] G.C. BARKER and I. JENKINS, *Analyst 77* (1952) 685.

[4] G.C. BARKER and D.R. COCKBAINE, *Atomic Energy Research Establishment, Report C/R 1404* (1954), H.M.S.O.

[5] D.R. COCKBAINE, *Atomic Energy Research Establishment, Report EL/R 1528* (1954), H.M.S.O.

This instrument is at least 200 times more sensitive than conventional polarography. It is, however, less satisfactory for the determination of elements that are irreversibly reduced at the dropping mercury electrode. In inorganic polarography it is frequently possible to overcome this difficulty by a suitable choice of supporting electrolyte and this can best be illustrated by the case of nickel. This element is irreversibly reduced from a chloride base solution and small amounts cannot be determined. In a cyanide base solution, however, the nickel ions are complexed to form nickel cyanide complex ions which are reversibly reduced at the dropping mercury electrode. An alkaline cyanide base solution is consequently extremely satisfactory for the determination of trace amounts of nickel.

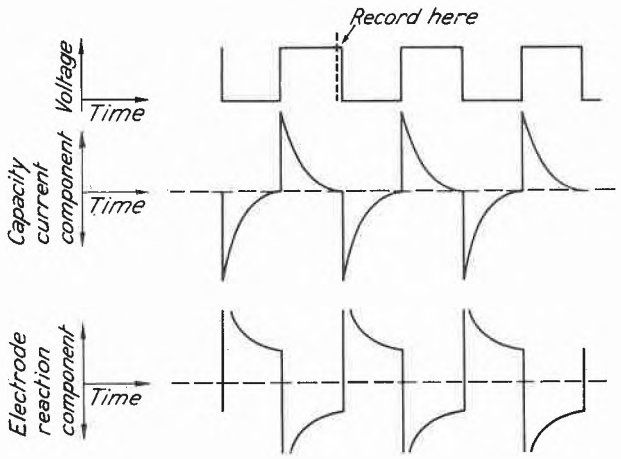


Fig. 1. Square wave voltage and current wave forms

The resolving power of the square wave polarograph compares very favourably with the earlier A.C. method and can best be assessed from results obtained for the determination of Cd and In in a 1·0 M KCl solution. The halfwave potentials for the cadmium and indium steps in this solution are −0·642 v and −0·597 v relative to the saturated calomel electrode respectively. For a mixture of cadmium and indium in equal concentrations (20 μg per ml) the degree of separation is such that both peaks are measurable. When the cadmium to indium ratio is 10 : 1 the indium peak can be detected as a swelling at the base of the cadmium peak and it is possible to make an approximate estimate of the indium concentration. These results illustrate that the square wave polarograph will resolve peaks separated by only 45 mv, which is a great improvement on the 200 mv required for separations in conventional polarography.

The effect of previous reductions is very much less in square wave polarography than in conventional polarography because of the derivative type of polarogram produced. The square wave polarograph is able to produce a peak for a substance which is quite unaffected by the previous reduction of a major constituent when the ratio of concentrations is 1 to 20,000. The current from the reduction of ferric ions does not interfere with peaks for copper, lead and tin in a chloride supporting electrolyte and this instrument has been used to determine these constituents in steels for ratios of copper, lead and tin to ferric ion of 1 to 5000, 1 to 1000 and 1 to 20,000 respectively. The negligible interference from major constituents improves the directness and simplicity with which analyses can now be carried out. Very little pretreatment of the sample solution is generally required; this is in direct contrast with conventional polarography in which the prior chemical separation of interfering constituents is often needed.

In the use of the square wave polarograph the importance of the care of the capillary cannot be overstressed, particularly as the instrument is more critical to variations in drop time, and because the diffusion current is measured at a prescribed time in the drop life. A drop time in the range from 4 to 7 seconds is recommended. In determining the highest sensitivities attainable with this instrument, Dr. G.C. BARKER found that the maximum sensitivity was not limited by the noise level of the electronic circuits, but by the instability of a response occurring from solution entering the tip of the capillary of the dropping mercury electrode. This capillary response varied slightly from drop to drop and caused the noise level of the polarograph to be as much as four times more than that attributable to noise in the electronic circuits. One fairly satisfactory solution of the capillary response problem makes use of the fact that the capillary response current usually decays more rapidly after a sudden change of potential than the faradaic current associated with an electrode reaction. Hence the ratio of desired signal to undesired signal can be improved by extending the time scale. To obtain a significant improvement in performance it is necessary to reduce the frequency from the normal value of 225 c/s to about 10 c/s. However, such a frequency is inconveniently low from a design point of view and it is more convenient to replace the square wave voltage by a series of pulses of relatively long duration, each of which occurs at a predetermined time in the droplife. A new polarograph, known as the *Pulse Polarograph*, is based on this pulse technique.[6] In this instrument one long pulse is applied in the life of each mercury drop. The duration of the pulse is 40 milliseconds and is of much longer duration than the 2·2 millisecond half cycle of the square wave voltage used in the square wave polarograph. In favourable circumstances reversibly-reduced ions can be detected with the pulse polarograph at concentrations down to about 10^{-8} M and irreversibly-reduced ions can be detected at concentrations close to 10^{-7} M.

Differences in the behaviour of the pulse and square wave polarographs can be conveniently grouped under two headings, those arising from the difference in the

[6] G.C. BARKER and A.W. GARDNER, *Atomic Energy Research Establishment, Report C/R 2297* (1958). To be published.

electronic circuits and those arising from the chemical effects of the longer pulse.

Electronic Effects.—The pulse polarograph is four times more sensitive than the square wave polarograph for reversible reductions. This increased sensitivity is obtained entirely by an improved electronic circuit, since the current which is actually measured is smaller due to the longer decay. The improved sensitivity can only be used if the output of the amplifier is smoothed by a condenser to reduce the noise level. This in turn is only possible because the capillary response has been allowed to die away completely, so that the remaining noise is truly random. The smoothing required depends on the sensitivity of the instrument, according to the following values:

For maximum sensitivity, integration over the average of 9 drops is used.

For maximum ÷ 2, integration over the average of 3 drops is employed, and

for maximum ÷ 8 and lower, no integration is needed.

The use of integration makes the response of the instrument rather sluggish and slow sweep speeds must be employed e. g. for a 9 drop integration the slow sweep speed of 1 volt per 50 minutes is used. As a consequence, analyses using the pulse polarograph at maximum sensitivity are slower than those customarily carried out on the square wave polarograph (S.W.P.). At lower sensitivities, comparable with those often used on the S.W.P., faster speeds can be employed and the pulse polarograph is then no slower than the S.W.P. in this respect.

The longer interval between the first application of the pulse and the time of measurement of the current allows the double layer capacity charging current to decay more completely in the pulse polarograph, or conversely allows base solutions of higher resistance to be used in the cell. The use of lower concentrations of supporting electrolytes is an advantage in trace analyses, since the need for the purification of electrolytes is thereby decreased. Also, since the capillary response is allowed to die away more completely in the pulse polarograph than in the S.W.P., the background at negative potentials is better at equal sensitivities.

Chemical Effects.—The chemical effects arise from the fact that the pulse polarograph is much more sensitive to irreversible reductions than the S.W.P. This increased sensitivity is obviously an advantage in some cases, but in using the polarograph for elements which are reversible reduced, it is invariably a disadvantage because interfering reductions become more important. The irreversible reductions of oxygen and organic matter constitute a problem in analysis. In the case of oxygen a large broad reduction peak appears in the range −0·2 to −0·3 v, if the solution is not properly degassed. Efficient degassing of the solution is not difficult to achieve, but it takes time and contributes to the slowness with which solutions can be analysed. If a solution containing oxygen is allowed to stand in contact with mercury for sometime, hydrogen peroxide is formed and gives a reduction peak. For this reason it is advisable to deaerate all solutions immediately they are transferred to the cell. Organic species, which are irreversibly reduced, produce a greater response on the pulse polarograph and they must therefore be completly destroyed prior to the analysis of solutions for inorganic constituents.

Another aspect of the pulse polarograph, as distinct from the S.W.P., is its ability to produce a conventional type of polarographic step, and because of this it is potentially more suited to the continuous analytical control of process solutions. In operation the dropping mercury electrode is held for most of the time at a fixed potential with respect to the anode, but at a certain time in the life of each mercury drop a polarising pulse changes the drop potential for 40 milliseconds to a value that gradually is made more and more negative. The size of this voltage pulse is increased from zero amplitude to a value of about 1 volt. The resultant step is almost the same shape as a normal conventional polarograph step except in the following aspects:

(1) The limiting current does not vary with drop time, as in conventional polarography, because the current is measured at a fixed time in the life of the drop.
(2) There is an appreciable increase in step height relative to residual current, a 7-fold gain in ratio of limiting current to residual current being obtained. This arises because the concentration gradient is much higher in the pulse polarograph than in the conventional polarograph.

The performance of the pulse polarograph has been compared with that of the S.W.P. and the findings are summarised under various headings, as follows:

(1) Sensitivity—the pulse polarograph is 4 times more sensitive for reversible reactions and 20 times more sensitive for irreversible reactions.
(2) Sweep rate—generally more rapid sweep rates can be used with the S.W.P. and slightly less time is therefore used in recording polarograms.
(3) Oxygen interference—this is less troublesome with the S.W.P. and less time is required for degassing each solution.
(4) Organic matter—there is less interference from reducible organic material with the S.W.P., whereas adsorbed material gives less difficulty with the pulse polarograph.
(5) Supporting electrolyte—the pulse polarograph is able to use supporting electrolytes at least 10 times more dilute than those necessary for the S.W.P. Interferences caused by impurities in the supporting electrolyte are thereby reduced.
(6) Resolution—the resolution with the pulse polarograph is only slightly inferior to that obtainable with the S.W.P.

The pulse polarograph is an electronic instrument using a total of 60 valves and is therefore of the same complexity as the present model of the S.W.P. On the whole it is a more satisfactory instrument, but the preliminary chemistry must be planned with more care than is necessary for the S.W.P. and analyses generally take slightly longer to complete.

2.2. *Analytical Applications*

Many useful applications have already been developed for the S.W.P. in the analysis of such materials as metallurgical alloys, waters, trade effluents, foodstuffs, fertilisers, minerals and various miscellaneous materials. In many cases only small sample weights are required and the chemical treatment consists in dissolving the sample and adding the base electrolyte. In all cases, however, a considerable improvement over conventional polarography is obtained. The advantages of square wave polarography are brought out in metallurgical analysis. In the analysis of steels and copper-base alloys, for example, several constituents can be determined directly in the presence of the major constituents and this is a major improvement over the practice in conventional polarography which generally requires separation of the main constituents from solution.[7,8] The constituents that can be determined with advantage by this instrument include lead, cadmium, nickel, zinc, tin and chromium. The determination of lead is often required in metallurgical analysis and a chloride base solution is generally employed. Tin unfortunately gives a step in this base solution which interferes with the lead step, but by using a molar phosphoric acid solution in conjunction with the S.W.P. better conditions have been developed for the direct determination of lead.[9] The reduction of tin is so irreversible in this solution that it is possible to determine lead directly in the presence of a 1000-fold excess of tin. The phosphoric acid supporting electrolyte is recommended for the determination of minor alloying amounts of lead in tin, copper and aluminium base alloys and in steels.

The high sensitivity of A.C. polarographs is extremely valuable in the analysis of effluents for the presence of metallic impurities. In atomic energy work the S.W.P. has proved useful for the examination of effluents for trace amounts of uranium. The most sensitive peak for uranium is obtained from a molar perchloric acid solution, when concentrations down to 0·1 μg per ml of final solution can be determined. The procedure for effluents simply consists in evaporating a suitable aliquot to fumes of perchloric acid in the presence of nitric acid to destroy any organic matter in the solution. Equally, the high sensitivity attainable with the S.W.P. is very valuable for measuring the rate of uptake by aqueous solutions of corrosion products from steel loops.[10] In some experiments with loops at Harwell only 2 ml aliquots of solution were available for analysis, so as to avoid replenishments of water, and by analysing for iron, chromium, nickel and manganese some information could be obtained on corrosion rates. Both iron and chromium could be determined simultaneously down to concentrations of 1 p.p.m. and detected at levels of 0·2 p.p.m. The nickel and manganese could be determined down to 0·4 and 2 p.p.m. respectively, whilst the lowest levels of detection for these two constituents amounted to 0·06 and 0·4 p.p.m. respectively.

3. Cathode Ray Polarography

The cathode ray oscilloscope is extremly useful for recording electrical effects because of its high speed of response and it has now been incorporated in a commercially available instrument for recording current-voltage curves. RANDLES[11,12] first described the principles of linear sweep cathode ray polarography and for analytical work this technique is the most satisfactory of the various oscillographic methods so far developed. A linear voltage sweep, which starts at a predetermined time in the life of the mercury drop, is applied to the electrodes of the polarographic cell and the variation of the cell current during the sweep is displayed on the screen of a cathode ray tube. Since the early work, improved designs have been described and a commercial instrument is produced by Southern Instruments Ltd. to a design first reported by DAVIS and SEABORN.[13] This instrument is intended for use with drop times of the mercury cathode of about 7 seconds and the voltage sweep takes place in the last 2 seconds of the drop life. On this basis a number of polarographic steps can be recorded and measured in a fraction of the time required in conventional polarography. Increased sensitivity is also achieved by virtue of the particular diffusion conditions at the mercury drop resulting from the extremely rapid sweep of potential. Normally reducible ions can be detected at concentrations down to about 5×10^{-7} M when the electrode reaction involves 2 electrons. The instrument has a derivative circuit giving very high resolution and this is useful for the determination of a minor constituent in the presence of a more readily reducible major constituent. Unfortunately, however, there is a considerable loss in sensitivity on the derivative circuit so that the highest degree of sensitivity and resolution are not attained simultaneously. Even so, this useful and inexpensive instrument is now used for routine analysis in many laboratories.

As in conventional polarography, the sensitivity is limited by the inconstancy of the non-faradaic residual

[7] D.J. FERRETT and G.W.C. MILNER, *Analyst 80* (1955) 132.
[8] D.J. FERRETT and G.W.C. MILNER, *ibid. 81* (1956) 193.
[9] G.W.C. MILNER and L.J. SLEE, *ibid. 82* (1957) 139.
[10] D.J. FERRETT and G.W.C. MILNER, *Proceedings of the First International Conference on the «Peaceful Uses of Atomic Energy»*, United Nations, 1956, Vol. IX, p. 436.
[11] J.E.B. RANDLES and L. AIREY, *Analyst 72* (1947) 301.
[12] J.E.B. RANDLES, *Trans. Faraday Soc. 44* (1948) 334.
[13] H.M. DAVIS and J.E. SEABORN, *Electronic Eng. 25* (1953) 314.

current associated with the charging of the surface of the expanding mercury drop and it is adversely affected by the large variations of this non-faradaic current during the voltage sweep. The amplitude of the voltage sweep is about 0·5 volts and there is no possibility of greatly improving the ratio of faradaic to non-faradaic current by changing the duration or amplitude of the voltage sweep. The steps obtained in oscillographic polarography are somewhat inferior in shape to those obtained by most other polarographic methods. The steps produced by reversible and irreversible reductions are very asymmetric, the faradaic current decreasing slowly as the potential becomes more negative than the potential at which the current is largest. In analytical work this asymmetry is unimportant when the solution contains only one reducible ion, and also when several reducible species are present the asymmetry does not matter if the halfwave potentials are well separated, since the starting potential can be changed for the determination of each ion. However, when the halfwave potential values are not greatly different errors clearly can occur when attempting to measure the height of a step which is superimposed on the tail of an earlier step. In such cases the errors would be smaller if the steps had the same shape as the peaks of a first derivative polarogram. Suggestions have recently been made by Dr. G.C. BARKER[14] for overcoming this type of difficulty by converting the asymmetric current peaks into flat-topped steps similar to those observed in conventional polarography. This change of wave shape can be effected very readily by passing a current proportional to the faradaic current through an electrical 'shaping' circuit which is the electrical analogue of linear diffusion in a semi-infinite medium. The voltage appearing across this circuit, after appropriate amplification is displayed on the screen of the cathode ray tube.

For removing the interferences of non-faradaic cur-currents DAVIS and SEABORN[15] have recently developed an improved single sweep oscillographic polarograph which can be used with twin cells containing synchronised dropping mercury electrodes. If one cell contains supporting electrolyte only, a polarogram largely unaffected by the non-faradaic charging current can be obtained with this instrument by displaying on the screen of the cathode ray tube a voltage proportional to the difference between the cell currents when the voltage sweep is applied to both cells. This twin cell method clearly can give a significant gain in sensitivity but it is important that both sweep start potentials are identical. Another important advantage of this technique is that it can be used for 'Comparative Polarography'. This is the special case of high precision differential polarography in which one eell contains an accurately known standard solution of thc ionic species under determination, the concentration in this reference solution being near to the concentration of the particular constituent in the sample solution. The following design requirements have been satisfied in this instrument:

(1) The stability of the measuring circuit must be such that very small differences (e.g. 1 in 10^4 or less) between the cell currents can be measured with precision.
(2) It must be possible to equalise the true sweep start potentials, i. e. taking pool potential variations into account, and maintain equality during the course of a determination.
(3) The dropping mercury cathode surfaces must be renewed simultaneously.
(4) The rates of growth of the drop surfaces must be identical.

For requirement (3) the most satisfactory method of separating the drops simultaneously was to produce a violent lateral acceleration of the capillaries and to arrest them after they had travelled only a few capillary diameters. Requirement (4) was satisfied by using two adjacent sections of equal length from a piece of capillary tubing. These were gravity fed with mercury from reservoirs capable of independent adjustment.

I wish to thank my colleagues, Dr. G.C. BARKER and Mr. H.M. DAVIS, for supplying information for this paper.

[14] G.C. BARKER, *Proceedings of the Second International Conference on Polarography*, Cambridge 1959.
[15] H.M. DAVIS and J.E. SEABORN, *Proceedings of the Second International Conference on Polarography*, Cambridge 1959.

Electrometric *p*H Determination

By R.G. BATES
National Bureau of Standards, Washington (D.C.)

Zusammenfassung

Die geschichtliche Entwicklung einer praktischen *p*H-Skala für wässerige Lösungen wird kurz betrachtet. Im Lichte der modernen Theorie zeigt sich, daß die experimentell bewährten Methoden für die elektrometrische *p*H-Bestimmung nicht Werte ergeben, die einer theoretisch exakt begründeten *p*H-Skala entsprechen. Eine praktische *p*H-Skala muß deshalb unvermeidlich willkürlich oder konventionell sein, und es ist wichtig, die besonderen Bedingungen zu kennen und zu verstehen, unter denen *p*H-Messungen theoretisch interpretiert werden können. Es werden die Bemühungen, eine internationale *p*H-Skala festzulegen, behandelt. Die Möglichkeit der Festsetzung analoger brauchbarer Skalen für nichtwässerige und teilweise wässerige Medien wird ebenfalls erörtert. Die weitverbreitete Verwendung der *p*H-Messung in Forschung und

Industrie kann vor allem der von kommerzieller Seite vorwärts getriebenen Entwicklung von empfindlichen und dauerhaften Glaselektroden, von robusten Instrumenten zur Messung elektromotorischer Kräfte in Stromkreisen mit sehr hohem Widerstand und von raffinierten Anlagen zur automatischen Regulation des *p*H zugeschrieben werden. Es werden neueste Verbesserungen bei den *p*H-Geräten und bei der Meßtechnik sowie einige neuartige Anwendungsmöglichkeiten der *p*H-Kontrolle beschrieben.

The *p*H value of aqueous solutions occupies a place of unique importance in many fields of scientific endeavor today—in chemical analysis, in medical and biochemical research, and in the investigation and control of chemical equilibria. The wide application of *p*H measurements in the laboratory as well as their extensive use in the control of industrial processes is a tribute to the resourcefulness of the chemists and engineers of the companies engaged in the manufacture of *p*H instruments and equipment. These specialists have given us versatile, sturdy, and reliable electrodes useful over wide ranges of temperature, pressure, and *p*H. They have produced sensitive electronic meters of remarkable stability which are capable of accurate voltage measurements in circuits of enormous input resistance. Furthermore, they have devised ingenious automatic controllers able to adjust accurately the acidity of a process stream at a predetermined value, hour after hour and day after day.

While *p*H instrumentation was reaching its present high level of development, the fundamental nature of the *p*H scale was being examined, the *p*H unit was being defined in the most precise way consistent with the existing experimental techniques, and suitable standards to fix this scale were being chosen. It is the purpose of this review to summarize these parallel developments and in this manner to describe the present state of *p*H theory and the modern equipment available for electrometric *p*H determination.

I. Development of the *p*H Concept

A. Evolution of the p*H Scale*

It is noteworthy that the experimental method by which *p*H values are determined today differs in no fundamental respect from that prescribed by SØRENSEN when he first proposed the *p*H unit fifty years ago.[41] The practical *p*H cell may may be written as follows:

Pt; H_2 (g) or Glass	Solution X	Saturated KCl	Calomel electrode (0.1 M or saturated)

j

In 1909 the gaseous hydrogen electrode and the 0.1 M calomel reference electrode were used exclusively, whereas today the glass electrode (an excellent substitute for the hydrogen electrode over much of the *p*H range) and the saturated calomel electrode are usually preferred. The electromotive force (E_x) of this cell is now known to be formulated most conveniently in the following way:

$$E_x = E^{0\prime} + E_j - \frac{2{,}3026\,RT}{F} \log c_H \cdot f_H, \qquad (1)$$

where $E^{0\prime} + E_j$ is the 'standard potential' of the calomel reference electrode including the potential across the liquid-liquid junction (j), and R, T, and F are the gas constant per mole, the temperature in degrees Kelvin, and the faraday, respectively. The symbol c_H represents the hydrogen ion concentration, and f_H is the hydrogen ion activity coefficient.

The imperfection of the theories of a half-century ago led SØRENSEN to write c_H instead of $c_H f_H$ in the last term of Equation (1). He proceeded therefore to derive the substantially constant sum, $E^{0\prime} + E_j$, from a measurement of the E.M.F. (E_s) of this cell when a 'standard' solution (S) of known c_H was used in place of the 'unknown' (X). Furthermore, it was quite logical to create the 'hydrogen ion exponent', which we now write *p*H, to express in a clear and simple manner the values of $-\log c_H$ computed from E_x after $E^{0\prime} + E_j$ had been determined by a suitable standardization.

From modern thermodynamics it is known that the measurement of E_x does not yield values of c_H, but rather values of a quantity formally represented by the product of c_H and an activity coefficient of a single ionic species. This activity coefficient, f_H, like E_j, is not susceptible to independent definition. SØRENSEN and LINDERSTRØM-LANG[42] amended the definition to the form $pH = -\log c_H f_H$, but this new *p*H value also remains fixed only as long as E_j is constant.

The introduction of some sort of mean activity coefficient in place of f_H has sometimes been advocated, in order to make this definition acceptable to thermodynamic purists. GUGGENHEIM has pointed out that the experimental *p*H should be regarded as $-\log c_H f_?$, in recognition of the influence of adventitious changes in E_j.[24] Needless to say, these proposals do not alter the fact that the *p*H value is an inexact physical quantity. It has been said that 'we can't understand what we measure; we can't measure what we understand.'

Fortunately, there is good reason to believe that the liquid-junction potential is indeed substantially constant over much of the *p*H range ($2.5 < pH < 11.5$), provided that the Solutions X and S are both dilute aqueous solutions of simple ions and molecules. Under these conditions, we have by difference

$$pH(X) - pH(S) = \frac{E_x - E_s}{2{,}3026\,RT/F}, \qquad (2)$$

which is the operational definition of *p*H most widely used today.

B. p*H Standardization*

The fruitful use of Equation (2) evidently requires one or more standard solutions of known or assigned *p*H. Whatever the arbitrary assignment of *p*H(S), the definition of *p*H given above furnishes a set of reproducible *p*H numbers and, hence, fulfills the most important

requirement of a standard scale. These *p*H values would satisfy many of the regulatory requirements of commerce in spite of the fact that they would have little or no clear meaning in terms of the fundamental chemical properties of the unknown mixtures. Most of the applications of *p*H measurements would be impossible if fundamental significance in a certain measure could not be imparted to the measured *p*H.

Salt bridges and liquid junctions are designed to minimize the liquid-junction potential. It is fair to assume that this boundary potential is substantially constant when (a) the concentration of neither the hydrogen ion nor hydroxide ion in solutions S and X exceeds about 0.005 M and (b) both S and X are aqueous solutions whose concentration does not exceed 0.1 M. Under these optimum conditions, then,

$$pH(X) - pH(S) \approx \log \frac{(c_H f_H)_s}{(c_H f_H)_x}. \qquad (3)$$

As already indicated, neither the hydrogen ion activity $(c_H f_H)$ or activity coefficient (f_H) can be obtained exactly. Nevertheless, the difference of E.M.F. that appears on the right side of Equation (2) yields, in the ideal situation, a ratio of activities rather than ratio of concentrations. Although the exact value of f_H in the standard solution is not known, a useful *conventional* *p*H scale can be established by defining f_H in the standard solution in a reasonable manner.

At the National Bureau of Standards in the United States the *p*H (S) values of standard reference solutions have been based upon E.M.F. measurements of cells free from the experimental complications of the liquid junction, namely

$$Pt;\ H_2(g) \mid \text{Solution S, } KCl(c_{Cl}) \mid AgCl;\ Ag$$

The standard potential (E^0) of this cell is known over the range 0 to 95 °C.[7] The quantity $-\log (c_H f_H f_{Cl})$ in the mixture of solution S and potassium chloride can therefore be obtained with very good accuracy:

$$-\log (c_H f_H f_{Cl}) = \frac{E - E^0}{2.3026\, RT/F} + \log c_{Cl}. \qquad (4)$$

Furthermore, if the measurements of each buffer solution are repeated with three or more small added concentrations of potassium chloride, the value of $-\log (c_H f_H f_{Cl})$ in the absence of added chloride can be obtained readily by extrapolation.

The arbitrary step, namely the estimation of the activity coefficient of chloride ion, must now be taken in order to derive $(c_H f_H)$:

$$pH(S) \equiv -\log c_H f_H = -\log (c_H f_H f_{Cl}) + \log f_{Cl}. \qquad (5)$$

In order to accomplish this, many reasonable estimates of the single ionic activity coefficient were considered. The corresponding values of *p*H (S) for equimolal phosphate buffer solutions were calculated, and the results are shown in Figure 1.[4]

In very dilute solutions, the Debye-Hückel equation is a guide to the magnitude of the activity coefficient. At ionic strengths as high as 0.1, however, specific effects of the sizes and chemical natures of the ions become evident, and the influence of the solute species on the properties of the solvent medium may have to be considered. In the range of moderate concentrations, the activity coefficient of chloride ion may reasonably be defined in terms of the measurable mean activity coefficient of potassium chloride or other chloride salt, or of hydrochloric acid at the appropriate ionic strength. These mean activity coefficients should preferably be the values in the particular buffer solution concerned, but the desired values are usually not known and sometimes are difficult or impossible to obtain.

In any case, the manner in which the activity coefficient of chloride ion changes with ionic strength between ionic strengths of 0 and 0.1 very likely approximates the behavior defined by the Debye-Hückel equation in its first-approximation form:

$$-\log f_{Cl} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba^*\sqrt{\mu}}, \qquad (6)$$

where μ is the ionic strength, A and B are constants, and a^* is the 'ion-size parameter'. It will be remembered that the mean activity coefficients of most strong uni-univalent electrolytes up to 0.1 M can be satisfactorily represented by this equation. Furthermore, the ion-size parameter for most of these lies between 3 and 6. The several curves of the Figure were based upon conventions thought to be 'reasonable' in the light of these considerations.

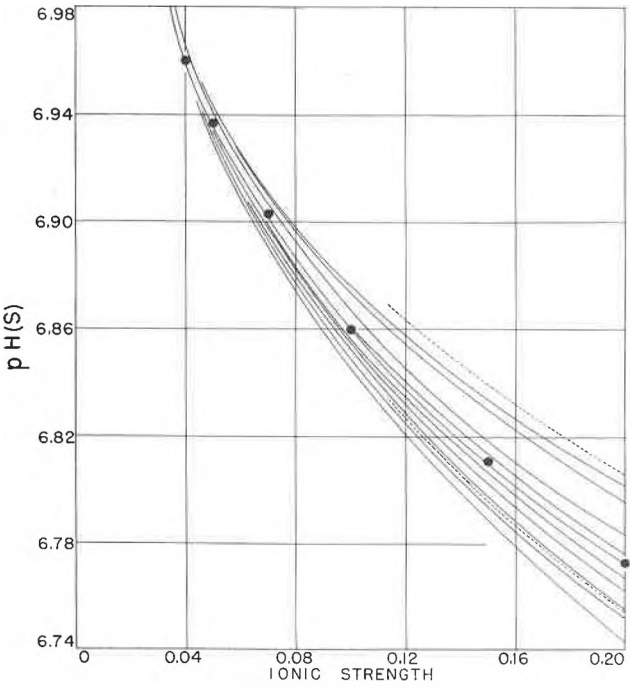


Fig. 1. *p*H (S) values for equimolal mixtures of KH_2PO_4 and Na_2HPO_4, based on different estimates of the activity coefficient of chloride ion

As Figure 1 illustrates, buffer solutions with ionic strengths of 0.1 or less can be assigned an 'average' *p*H(S) value (black dots) that will not be in serious conflict with any of these so-called reasonable conventions. The *p*H standard solutions selected by the National Bureau of Standards (NBS) are therefore rather dilute, and the *p*H is assigned an uncertainty of ± 0.01 unit. The materials can be purified easily, and solutions of the correct *p*H can readily be prepared by weight or by saturation. The solutions have adequate buffer capacity, the *p*H is not sensitive to dilution, and the change of *p*H with temperature lies within acceptable limits. These properties are summarized in Table 1. The *p*H(S) values are given in Table 2[11] and are plotted as a function of temperature in Figures 2 and 3.

Table 1: Properties of NBS standards

Solution	Buffer value, moles per *p*H unit	Dilution value, $\Delta pH_{1/2}$ *p*H units for 1:1 dilution	Temperature coefficient, dpH/dt, *p*H units per deg C.
K tetroxalate, 0.05 M (*p*H 1.68)	0.070	+ 0.19	+ 0.001
KH tartrate, saturated at 25 °C (*p*H 3.56)	0.027	+ 0.05	− 0.0014
KH phthalate, 0.05 M (*p*H 4.01)	0.016	+ 0.05	+ 0.0012
KH_2PO_4, 0.025 M; Na_2HPO_4, 0.025 M (*p*H 6.86)	0.029	+ 0.08	− 0.0028
$Na_2B_4O_7$, 0.01 M (*p*H 9.18)	0.020	+ 0.01	− 0.0082
$Ca(OH)_2$, saturated at 25 °C (*p*H 12.45)	0.09	− 0.28	− 0.033

In establishing a sound useful procedure for the standardization of the *p*H cell, one must consider both the *p*H response of the glass electrode and the constancy of the liquid-junction potential. Most (but not all) glass electrodes display a linear *p*H response that corresponds well with the theoretical Nernst response between *p*H 3 and 10. Furthermore, the liquid-junction potential appears to maintain a fairly constant value in this same range of *p*H when the concentrations of the solutions (unknown X or standards S_1 and S_2) in contact with the bridge solution of saturated potassium chloride do not exceed 0.1 M.[10] Thus

$$\frac{E_1 - E_2}{pH(S_1) - pH(S_2)} = \frac{2.3026\,RT}{F} . \qquad (7)$$

The quantity on the right is known as the 'theoretical slope;' it has the value 59.16 mv/*p*H (reciprocal, 16.90 *p*H units/v) at 25 °C. We may conclude that standardization with a single buffer solution in the intermediate *p*H range would be sufficient, unless a need were felt to confirm the function of the glass electrode. In actuality, the glass membrane is fragile, and corrosion, accelerated by alkalies, is always proceeding when the membrane is in contact with aqueous solutions. Deterioration of the *p*H response precedes complete failure of the electrode and may easily go undetected unless a dual standardization is made routinely. In addition, the electrodes, 'unknown' solutions, and standard solutions should all be at the same temperature. It is desirable that one of the standards selected have a *p*H value close to that of the unknown, where possible.

Some glass electrodes display a linear non-theoretical response, especially when failure is imminent. In cases of this sort, accurate *p*H measurements can still be made

Table 2: *p*H(S) of NBS *p*H standards from 0 to 95 °C

t	Secondary Standard	Primary Standards				Secondary Standard
°C	0.05 M K tetroxalate	KH tartrate (saturated at 25 °C)	0.05 M KH phthalate	0.025 M KH_2PO_4, 0.025 M Na_2HPO_4	0.01 M Borax	$Ca(OH)_2$ (saturated at 25 °C)
0	1.67	–	4.01	6.98	9.46	13.43
5	1.67	–	4.01	6.95	9.39	13.21
10	1.67	–	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	–	4.00	6.90	9.27	12.81
20	1.68	–	4.00	6.88	9.22	12.63
25	1.68	3.56	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.69	3.55	4.01	6.85	9.14	12.30
35	1.69	3.55	4.02	6.84	9.10	12.14
40	1.70	3.54	4.03	6.84	9.07	11.99
45	1.70	3.55	4.04	6.83	9.04	11.84
50	1.71	3.55	4.06	6.83	9.01	11.70
55	1.72	3.56	4.07	6.84	8.99	11.58
60	1.73	3.56	4.09	6.84	8.96	11.45
70	1.75	3.58	4.12	6.85	8.93	–
80	1.77	3.61	4.16	6.86	8.89	–
90	1.80	3.65	4.20	6.88	8.85	–
95	1.81	3.68	4.23	6.89	8.83	–

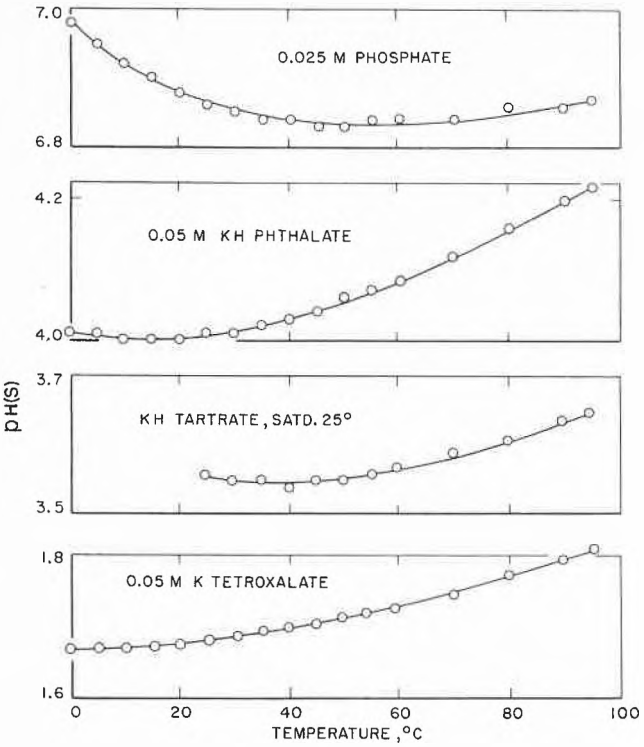


Fig. 2. pH (S) of NBS reference standards as a function of temperature. Acidic range

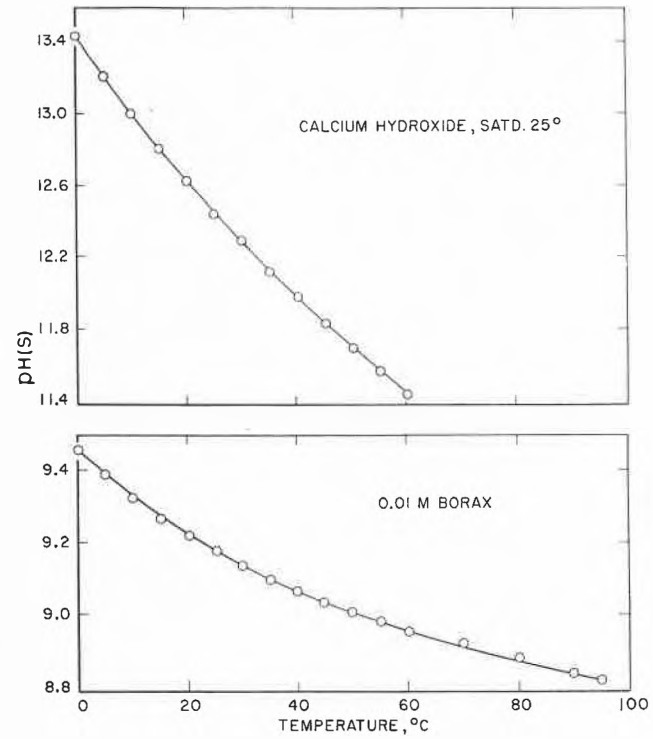


Fig. 3. pH (S) of NBS reference standards as a function of temperature. Alkaline range

by standardizing the pH cell with two solutions, one (S_1) with pH less than that of the 'unknown' (X) and one (S_2) with pH greater. The pH (X) is then obtained by interpolation:[8]

$$\frac{p\mathrm{H}\,(\mathrm{X}) - p\mathrm{H}\,(\mathrm{S}_1)}{p\mathrm{H}\,(\mathrm{S}_2) - p\mathrm{H}\,(\mathrm{S}_1)} = \frac{E_x - E_1}{E_2 - E_1}. \qquad (8)$$

A parallel situation indeed exists in highly acidic and in highly alkaline solutions, as a result not so much of defects in the glass-electrode response as of the changing liquid-junction potential.[10] As shown in Figure 4, the observed increase of E. M. F. when the borax buffer solu-

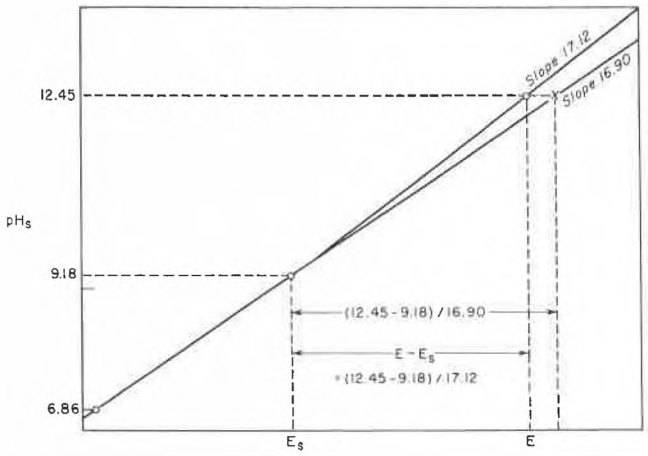


Fig. 4. Standardization in the highly alkaline pH range

tion (pH[S] = 9.18) is replaced by the saturated solution of calcium hydroxide (pH[S] = 12.45) is less than would be expected if the theoretical slope of 16.90 pH units/v were maintained. This experience is in accord with a simple picture of the phase boundary, the potential of which is governed primarily by the presence of appreciable quantities of the highly mobile hydroxide ions. In order to make the response of the pH instrument consistent with these two standards, converting measured volts to pH units in the proper ratio, it is necessary to utilize a slope of 17.12. This adjustment can be made on many pH meters by means of the manual temperature compensator.

Unfortunately, this procedure does not appear to be a practical means of extending the standard scale to very low and very high pH. Although the measured pH appears almost invariably to be too low in the region of high pH when the theoretical slope is accepted, the sign of the liquid-junction error in acid solutions seems no longer to be governed exclusively by the charge of the highly mobile (hydrogen) ions. Hence, pH (X) is sometimes too low and sometimes too high, if the cell without liquid junction is taken as an index of the 'correct' result. At the present time, therefore, it appears impossible to devise a refinement in pH standardization that will increase the usefulness of all practical pH measurements in the regions of low and high pH.

The NBS tetroxalate buffer and calcium hydroxide solution are therefore designated 'secondary standards,' to be used for confirmatory purposes and to fulfill special needs for solutions of known conventional hydrogen ion activity. At the present time, the four primary stand-

ards should be used to standardize the measurement of practical *p*H numbers over the entire range. Other secondary standards may have utility in special measuring situations. A secondary standard for blood *p*H measurements is under study in Great Britain.[32]

C. An International p*H Scale*

The operational definition of the *p*H value as given in Equation (2) has achieved nearly universal acceptance. It is the basis of the recommended *p*H methods that have been promulgated in Great Britain,[12] in the United States,[1, 3] and in Japan.[29] The British and Japanese methods recognize only one primary standard (the 0.05 M solution of potassium hydrogen phthalate), and thus adopt the theoretical slope over the entire *p*H range. In addition, other solutions, designated secondary standards, are recommended for checking glass electrodes. In other respects, only minor differences between the procedures adopted by these three nations exist, and steps toward a complete harmonizing of these views are being taken under the aegis of the International Union of Pure and Applied Chemistry.[8]

It is to be hoped that recommendations based on the experience of these nations will be followed by other groups which may contemplate the drafting of a recommended standard. To the author's knowledge, no other national standards for *p*H methods have been adopted, although a move in this direction is reported to be under consideration in France.[44]

The recommandations that would form the basis for an international *p*H scale are in essence the following:[8]

1. that the symbol *p*H denote the experimental practical *p*H number, and that standard values based on a conventional hydrogen ion activity be denoted *p*H (S) or pa_H;
2. that the operational definition of *p*H (Equation 2) be adopted;
3. that the activity coefficient of chloride ion at ionic strengths not exceeding 0.1 be defined conventionally by Equation (6) with $Ba^* = 1.5$;
4. that the *p*H scale be fixed by one or more of the primary standards given in Table 2.

It should be noted that the British method prescribes the *p*H (S) of its primary standard (potassium hydrogen phthalate) to three decimal places. Furthermore, adoption of the third recommendation above would make it possible to assign *p*H (S) to all standards with a precision of about ± 0.002 unit. It would then be necessary to intercompare all of the standards carefully to detect possible internal inconsistencies in the standard scale. These inconsistencies, examined with third-decimal accuracy, would doubtless be found to be influenced by the structure of the liquid junction. At 25 °C, at least, the discrepancies among the four primary standards do not appear to be large, as the data in Table 3 illustrate. The numbers given in the column headed '*p*H (liquid junction)' were determined by a hydrogen-calomel cell with liquid junction[10] and are based on a value of 6.863 for the the *p*H of the reference phosphate solution.

Alternative conventions, equally reasonable but probably no more convenient, could have been chosen instead of recommendation no. 3. VALENSI,[43] for example, prefers to consider the activity coefficient of chloride ion equal to the mean activity coefficient of potassium chloride in the buffer mixture, as measured with the dropping potassium amalgam electrode. This convention is applicable at high ionic strengths but less easily at low concentrations. Furthermore, it restricts somewhat the compositions of the standard solutions, for sodium ions and other cations reduced by potassium amalgam must be absent.

D. Interpretation of p*H Values*

When the unknown solution matches the standard closely in composition and *p*H—that is, when the unknown is an aqueous solution of ionic strength less than 0.1, contains no large amounts of non-electrolytes, and has a *p*H between 2.5 and 11.5—there is reason to believe that the uncompensated part of the liquid-junction potential is small. Under these relatively ideal conditions, the measured *p*H may be expected to lie on the conventional scale of hydrogen ion activity fixed by the primary standards. Thus

$$pH = -\log c_H f_H \pm 0.02, \qquad (9)$$

where f_H is an activity coefficient related to the f_{Cl} defined by Equation (6) as follows:

$$f_H = \frac{f^2_{HCl}}{f_{Cl}}. \qquad (10)$$

The experimental *p*H values for dilute aqueous solutions, though admittedly not a measure of the 'true' single ion activity, will be consistent with a prescribed definition of ionic activity coefficients and will give correct thermodynamic results when properly used in equilibrium equations. Consequently they are of considerable

Table 3: Comparison of *p*H values from cells with and without a liquid junction

Solution	$-\log(c_H f_H f_{Cl})$	$-\log f_{Cl}$ (Eq. 6)	*p*H (S)	*p*H (liquid junction)
KH tartrate (saturated at 25 °C)	3.635	0.078	3.557	3.564
KH phthalate, 0.05 M	4.093	0.087	4.006	4.007
KH_2PO_4, 0.025 M; Na_2HPO_4, 0.025 M	6.972	0.109	6.863	(6.863)*
$Na_2B_4O_7$, 0.01 M	9.240	0.059	9.181	9.183

* Reference solution

utility. It is obvious that no single functional relationship such as Equation (6) can describe the variation of f_{Cl} with ionic strength with exactitude in differently constituted standard solutions and unknown solutions. A similar restriction to the application of measured pH values to chemical equilibria is inescapable.

Although it is impracticable to recognize specific differences of a secondary character, differences of electric charge are of primary importance and allowance must be made for them. The interpretation is facilitated by utilizing the valence relationships of the Debye-Hückel limiting law to relate the activity coefficients of other anions to that of chloride, namely

$$f^{-} = f_{Cl} \text{ and } f^{-2} = f^{4}_{Cl}.$$

In many important equilibria, notably the dissociation of monobasic weak acids, this collateral convention is all that is required. Thanks to a partial concellation of activity-coefficient corrections, the treatment is often very successful.

In the author's opinion, a universally accepted conventional definition of individual ionic activity coefficients is sorely needed. A formula of this sort would not only bring uniformity to the interpretation of pH measurements but would provide a sytematic basis for the tabulation of other electrochemical data as well.

Above an ionic strength of 0.1, an interpretation of the practical pH should be attempted only with a recognition that the liquid-junction potential probably no longer matches closely that of the standard solution. Even more important, perhaps, is the possibility, not provided for in Equation (6), that f_{Cl} passes through a minimum between $\mu = 0.2$ and $\mu = 0.5$, as the mean activity coefficients of some uni-univalent chlorides are known to do. If interpretations of pH in solutions of $\mu > 0.1$ containing considerable sodium chloride are to be made, for example, it would be advisable, following DAVIES,[18] to add the term $-0.1\,\mu$ to the right side of Equation (6). Nevertheless, it is interesting to note that the right side of this equation is a reasonably satisfactory representation of the mean activity coefficient of potassium chloride even above $\mu = 0.1$.

Under conditions of constant ionic strength, when both the standard (S) and unknown (X) are predominantly composed of the same neutral salt (e.g. potassium chloride), it may be justifiable to consider the value of f_H to be a constant. Hence, the difference of E.M.F., $E_x - E_s$, is an index of the difference of hydrogen ion concentration:

$$pcH(X) - pcH(S) = \frac{E_x - E_s}{2.3026\,RT/F}, \qquad (11)$$

where pcH is defined as $-\log c_H$. To measure $pcH(X)$, a standard solution of known hydrogen ion concentration is needed. This procedure has been used with notable success by SCHWARZENBACH.[37]

E. Nonaqueous and Partially Aqueous Media

One of the most difficult and least understood problems facing the chemist who measures pH values routinely concerns the proper use of measurements made in media that are not entirely aqueous. The pH cell develops a reproducible E.M.F. in many solutions that contain little or no water. Hence, the computation of pH values for these media is fully justified by the breadth of operational definition embodied in Equation (2). The interpretation of these pH numbers in the manner suggested in the previous section, however, cannot lead to useful results when the solvent medium contains more than a few percent of a nonaqueous component. The fact that the hydrogen electrode and often the glass electrode function reproducibly and reversibly in some anhydrous media and in many partly aqueous solutions suggests that a quantity which may be termed the 'proton activity' has a definite value in these media. It is this quantity which BRØNSTED regarded as a manifestation of acidity in a fairly general sense, free from medium restrictions.[13] Although this concept is esthetically satisfying and of considerable academic interest, it cannot serve to establish a universal scale, because all comparisons of the acidity of two differently composed media involve an indeterminate phase-boundary potential.

BATES and SCHWARZENBACH[9] found, for example, that the practical pH of dilute solutions of strong acids and buffers in ethanol-water solvents follows only in a rough qualitative way the apparent changes indicated by other acidity functions which do not involve a liquid-junction potential. Their results for a mixture of hydrochloric acid (0.002 M) and sodium chloride (0.008 M) in solvents of composition varying from 0 to 100 vol. percent ethanol are plotted in Figure 5. As expected, the Hammett function H_- and the quantity $-\log (c_H f_H f_{Cl})$, labeled $pw^{\circledast}$, vary similarly when the alcohol content is changed. The conventional pH value, however, behaves in a manner that seems incompatible with the definition $-\log c_H f_H$ and the form of the relatively reliable curves for $-\log (c_H f_H f_{Cl})$ and for the medium effect, f^m.

Nevertheless, there is good evidence that a determination of the *relative* acidity of dilute solutions in a particular nonaqueous medium may be quite successful, as long as the composition of the solvent does not change.[33] The hydrogen electrode, and often the glass electrode as well, is useful for this purpose. The establishment of reference solutions in each medium would follow the procedures outlined for the assignment of values to the aqueous pH standards, and no partiuclar difficulties should be encountered. The pH in each medium would be consistent with dissociation constants of the weak electrolytes present and with mean activity coefficients, both of these quantities being referred to the standard state corresponding to infinite dilution *in the particular medium.* One would then not have to deal with primary medium effects. This approach has been

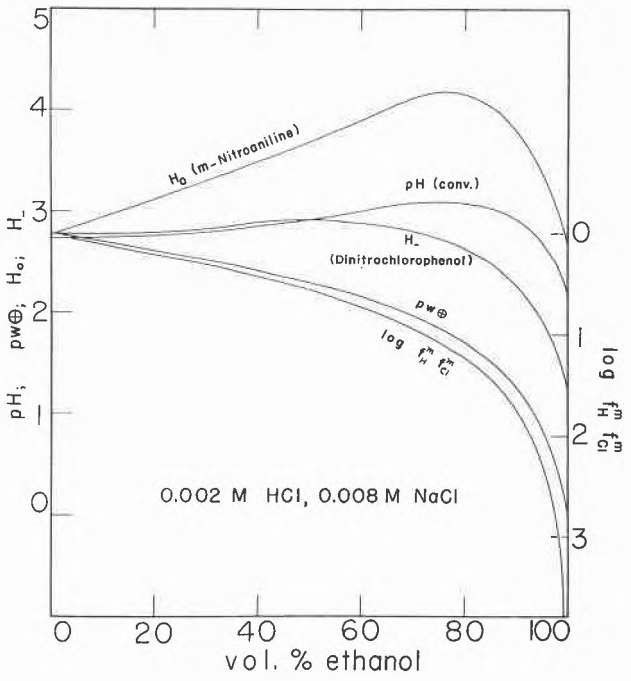


Fig. 5. Acidity functions for solutions of 0.002 M HCl, 0.008 M NaCl in ethanol-water mixtures. H_0 and H_-: Hammett acidity functions; $pw\oplus$: $-\log c_H f_H f_{Cl}$; f^m: the primary medium effect (ratio of the activity coefficient of the species at infinite dilution in the solvent medium to that at infinite dilution in pure water)

used to derive *p*H values for the Sørensen and McIlvaine buffers in methanol-water solvents containing 10, 30, and 50 vol. percent methanol.[34] For diverse solvents, one would like, of course, to measure *p*H values that would have meaning in terms of the *p*H obtained in aqueous media. A series of standard solutions whose *p*H values were all referred to the customary standard state for aqueous solutions would link all measurements to a common basis. Unfortunately, it does not appear possible to obtain these reference values at the present time.

It should perhaps be noted here that a universal *p*H scale for all media, if it could be achieved, might prove less useful than expected. The complexity of acid-base interactions in solvents of varied chemical natures is becoming increasingly evident. It appears unlikely that a single acid would react in the same way and to the same degree at identical *p*H values (or proton activities) in different solvents, for the *extent* of a chemical reaction is determined by factors which do not necessarily influence the electrometric measurement.[6] For the same reason, two acids of different structures and charge types in different solvents would probably not participate to the same extent in a reaction with a given base, even though the *p*H values of their solutions were the same. In view of these limitations, it seems unwise to attempt to relate acid-base phenomena in nonaqueous and partially aqueous media to the aqueous scale or to apply the term *p*H to these media in other than its operational sense.

II. Recent Developments in *p*H Instrumentation

The remainder of this paper will be devoted to a description of some of the outstanding recent developments in electrodes, measuring circuits, and industrial *p*H measurement and control. It is manifestly impossible to mention here all of the excellent *p*H instruments that are currently offered commercially. The examples given are therefore to be considered as representative of the advanced designs of *p*H equipment now available.

Noteworthy improvements have been made in all aspects of *p*H measurement in the past ten years. New electrodes for special or unusual measuring conditions have been devised. Circuits for measuring the E.M.F. of the *p*H cell are not only more sensitive and stable than ever before but are capable of measuring accurately the E.M.F. of cells of enormous resistance. Modern measuring instruments can furnish a record of *p*H changes or, if desired, will actuate controllers which maintain the *p*H of the medium continually at a predetermined level.

Temperature errors in *p*H cells and means for their elimination are now understood more fully than ever before. For some time, manual and automatic compensation for the change of slope, 2.3026 RT/F in Equation (7), has been commonplace, allowing direct conversion of E.M.F. to *p*H units on the dial of the instrument. Some progress has also been made in providing a direct instrumental compensation for changes in the standard potential of the *p*H cell with changes of temperature.[19] If this correction can be made successfully, it will remove the restriction that the temperatures of standardization and measurement must be the same, although changes in the asymmetry potential will still be of concern. The same objective could be accomplished by designing a completely symmetrical *p*H cell, with standard buffer and internal reference solution so chosen that the cell E.M.F. at the point of standardization is zero at all temperatures.[21] This possibility will be discussed further in a later section.

A. Glass Electrodes

The utility of the glass electrode rests on the fact that the magnitude of the potential across the boundary between the glass membrane and the electrolytic solution is determined almost exclusively by the hydrogen ion concentration or activity of the solution. Before the hydrogen ion response can be developed, the glass membrane must be suitably conditioned by immersion in water or aqueous solution, preferably containing dilute acid. During this conditioning process alkali-metal cations, which occupy holes in the silicon-oxygen network of the glass, pass into the water phase and are replaced by hydrogen ions from the aqueous solution. These hydrogen ions find positions of great stability, it appears, within the glass surface. Water also penetrates the glass during the conditioning process, as indicated by a noticeable swelling of the glass surface.

Although the glass electrode is applied almost universally in the practical measurement of *p*H, the mechanism by which the electrode develops its potential has not yet been uniquely explained. It seems clear, however, that water is important in developing this potential and that some sort of exchange or transfer of hydrogen ions takes place between the conditioned surface and the solution in which the electrode is immersed. From the work of HUBBARD and his co-workers it is clear that the hygroscopicity of the glass is an important characteristic, as is also the durability.[26]

It has, indeed, long been believed that the solvent in which the glass electrode is immersed must contain a large percentage of water to give satisfactory results, or alternatively, that the electrode must be conditioned frequently in water before it can be used in a solvent of low water activity. Recent work has indicated, however, that the glass electrode is capable of giving accurate results in methanol-water solvents containing very little water.[2] Glass electrodes were stored in methanolic solvents and were not conditioned in pure water between measurements. In spite of this, the dissociation constants for acetic acid in methanol-water mixtures found from the glass electrode measurements were in good agreement with determinations based on conductivity measurements.[38] There is some evidence, however, that the glass electrode does not behave as satisfactorily in ethanol-water mixtures containing large proportions of ethanol.

Probably the three most serious limitations of the glass electrode are as follows: (1) The high electrical resistance and the large temperature coefficient of resistance; (2) The tendency of the glass surface to adsorb preferentially a variety of ions; and (3) The pronounced error displayed by many glass electrodes in alkaline solutions.

The electrical resistance of the average glass electrode at room temperature lies between 200 and 400 megohms. At 0 °C, however, the same electrode may have a resistance of 3,000 to 7,000 megohms. It is clear that the difficulty of making an accurate measurement of the surface potential of a given glass electrode is much greater at 0 than at 25 °C. Similarly, if this same electrode is used at 100 °C its resistance will be extremely low. In addition, the durability of the glass (which decreases as the resistance decreases) is likely to be correspondingly low, and the useful life of the electrode in solutions of high temperature will be quite short.

The glass surface is easily contaminated with ions, as well as fouled by films of colloids, proteins, and sludge. Since the *p*H response involves a surface reaction, adsorbed material may introduce errors which are particularly important when the solution is poorly buffered. The possibility that adsorption of acid may explain the error of the glass electrode in solutions of low *p*H has been suggested by SCHWABE and GLÖCKNER.[36]

A noteworthy study of the E.M.F. behavior of 15 electrode glasses has recently been made by SIMON and WEGMANN.[40] These authors have turned their attention to four properties of commercial electrodes, namely: the *p*H response in the intermediate range, the alkali error and its dependence upon time, the asymmetry potential, and the electrical resistance. The best of the commercial electrodes were found to have an alkaline error of only about 0.15 *p*H unit in 1 N sodium hydroxide at 25 °C. Indeed, electrodes fabricated from the new GB glass of Electronic Instruments Ltd. are said to have an error of only about one-third this figure.[32] It is thus evident that the problem of the alkaline error which has plagued the practical measurement of *p*H for three decades has largely been solved. This has been accomplished by the discovery of new and better glass compositions, in particular the substitution of lithium, barium, and cesium for the sodium and calcium of the early glass electrodes. The addition of uranium dioxide to the glass appears to lower the resistance considerably,[35] whereas germanium dioxide improves the workability.[39]

In the past decade there has been an increasing demand for accurate *p*H measurements at elevated temperatures. Most of the manufacturers of *p*H electrodes now offer glass electrodes suitable for use at long periods near or above 100 °C. The GB type of electrode supplied by Electronic Instruments Ltd. is recommended for temperatures as high as 160 °C. The greatest difficulty in the design of such electrodes appears to be the proper choice of internal reference solution and internal electrodes that will have the necessary stability over long periods of time.

The calomel electrode which is often used within the glass bulb is known to be unsuitable for continuous measurements at high temperatures.[30] The failure which begins at about 80 °C is believed to be due to a disproportionation reaction. The silver-silver chloride electrode can often be employed successfully, but the high solubility of silver chloride in relatively concentrated solutions of chloride detracts from the general usefulness of this electrode. FRICKE[21] has accordingly described a reference electrode consisting of 40% thallium amalgam in contact with solid thallous chloride and immersed in a solution saturated with potassium chloride. This electrode permits a completely symmetrical cell to be established, for the thallous chloride electrode is suitable as an external reference electrode and also as a reference within the glass bulb. In both uses, the electrode is in contact with a solution saturated with potassium chloride.

FRICKE has pointed out that, ideally, the *p*H cell intended for use at many temperatures should be symmetrical, and that the buffer solution with the glass bulb is filled should, if possible, have a zero temperature coefficient of *p*H. Inasmuch as the change of *p*H with temperature is governed primarily by the temperature coefficient of the dissociation constant of the weak acid or base of which the buffer is composed, it would seem difficult to achieve this objective. The experiments of

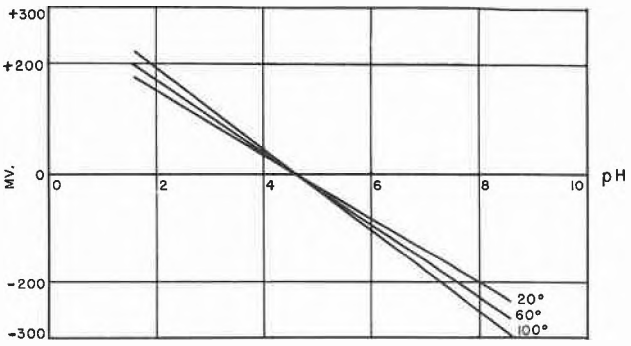


Fig. 6. Isotherms of a symmetrical *p*H cell

FRICKE have shown, however, that the temperature coefficient of *p*H of several buffer solutions is considerably reduced when the solution is saturated with potassium chloride. For example, it was found that an acetate buffer composed of acetic acid and sodium acetate each at a concentration of 1 N in a solution saturated with potassium chloride has a *p*H that varies only by a few hundredths of a unit between 20 and 100 °C.

The favorable electrical characteristics of this assembly are illustrated in Figure 6, where the E.M.F. (in mv) of the symmetrical cell at temperatures of 20, 60, and 100 °C is plotted as a funtion of *p*H. The slope of the line for each temperature is, of course, governed by the Nernst equation. Inasmuch as the cell is completely symmetrical and the *p*H of the internal reference buffer is substantially independent of temperature, all of these curves pass through a single point («Isothermenschnittpunkt») corresponding to the *p*H (4.6) of the buffer within the glass bulb.

An electrode composed of 2-percent cadmium amalgam in a *p*H 4.6 buffer that is N/3 in cadmium sulfate is also said to be a useful internal reference.[22] In conjunction with an external thallium amalgam-thallous chloride reference electrode, the assembly has an «Isothermenschnittpunkt» at *p*H 7.0.

The manufacturers of glass electrodes have developed many ingenious electrodes for special purposes during the past ten years. It is impossible to mention any considerable number of these; however, some of them are illustrated in Figure 7.

The miniature electrodes developed by Leeds & Northrup permit precise *p*H measurements to be made on volumes as small as a single drop. An electrode marketed by Polymetron Ltd. permits *p*H measurements to be made on surfaces of paper, leather, and other materials and on the skin. An electrode with a 2-meter lead developed by Ingold (Zurich) permits the direct measurement of *p*H in the stomach, the circuit being completed through a salt-bridge tube placed in the mouth. The Ingold «Agroprobe» electrode assembly permits measurements of moist soil to be made in the field. Though not a new development, the MacInnes-Belcher *p*H cell is still one of the most satisfactory designs for precise laboratory measurements. To the author's knowledge, however, this electrode is not yet supplied with glass membranes of low sodium error.

B. Reference Electrodes

The function of the reference electrode in *p*H measurements is to maintain a constant potential with respect to which the potential of the *p*H-sensitive glass membrane is measured. The choice of type of reference electrode is dictated to some extent by the temperature at which the cell is to be used. The proper choice of reference electrode is also important in reducing the temperature

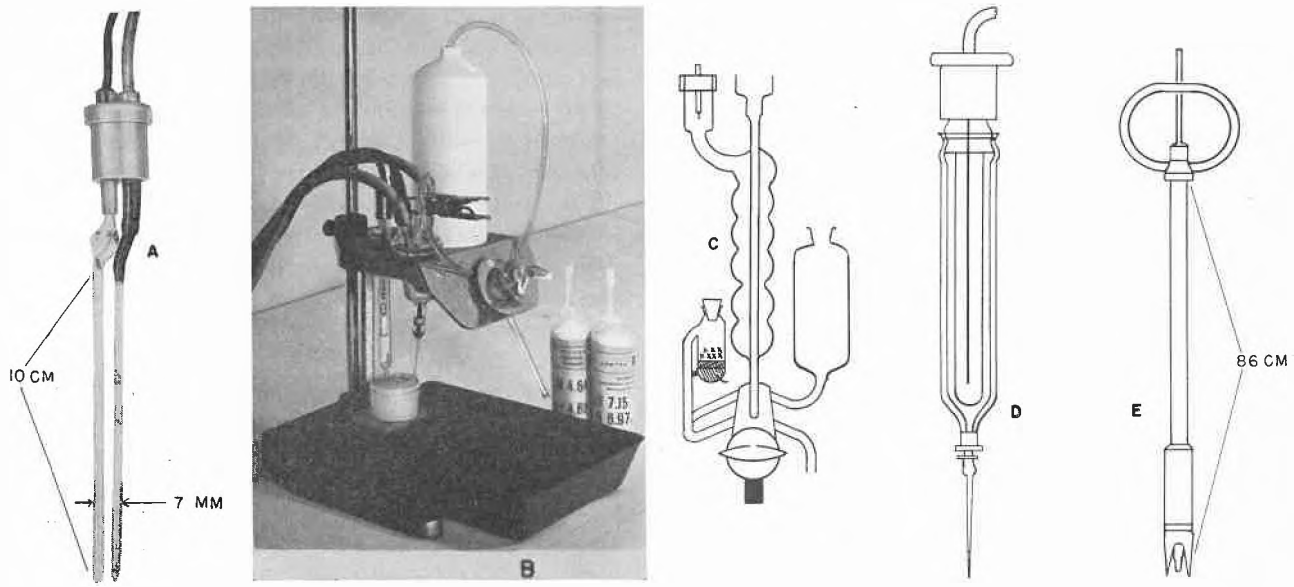


Fig. 7. Special types of glass electrode (courtesy of Leeds & Northrup Inc., Metrohm AG, Electronic Instruments Ltd., Ingold). *A* L & N Miniature; *B* Metrohm blood chain; *C* MacInnes-Belcher; *D* E.I.L. Hypodermic; *E* Ingold «Agroprobe»

coefficient of the cell as a whole, a consideration that is of particular importance when the cell is to be operated at elevated temperatures.

Reference electrodes do not show the diversity of types found for glass electrodes. The calomel type is by far the most popular, although an increasing tendency to favor other newer types is noted. In place of the calomel electrode, the silver-silver chloride electrode in a saturated potassium chloride solution is sometimes preferred. A mercury-mercurous sulfate electrode in a solution of sodium sulfate is useful when chlorides must be excluded. The thallium amalgam-thallous chloride electrode mentioned in the previous section is finding increasing application and should be well suited for measurements over a considerable temperature range.

Jenaer Glaswerk Schott und Gen. recommends calomel electrodes for *p*H measurements in the temperature range −10 to 80 °C and the silver-silver chloride electrode for the range −10 to 100 °C. For a wider range of temperatures extending from 0 to 135 °C, the Jena Company furnishes its thallium amalgam-thallous chloride reference (called the 'Thalamid electrode'). Ingold also provides a reference electrode especially designed for use at high temperatures, but the nature of this electrode is not revealed. Both the calomel and Thalamid electrodes appear to have a very small polarizability. The silver chloride electrode has the disadvantage that the solubility of silver chloride in strong solutions of potassium chloride becomes rather large at temperatures nearing 100 °C. There is some danger, therefore, that silver chloride may be dissolved completely from the electrode if an attempt is made to utilize this reference for extended periods at high temperatures. It has already been noted that the calomel electrode is unsuitable for extended use above 80 °C. Some of the newer glass-reference electrode combinations will, however, withstand numerous sterilization cycles which subject them to 2 atm. of steam pressure for one-half hour.

The design of the liquid junction is a matter of considerable importance if reproducible and stable *p*H measurements are to be obtained. It has long been believed that static junctions of cylindrical symmetry, allowing free diffusion, are the most reproducible. Unfortunately it is difficult to construct a practical, versatile liquid junction of this type. Consequently, most commercial reference electrodes are designed in such a way that the relatively dense saturated solution of potassium chloride flows slowly from the tip of the electrode into the solution. One exception to this design is to be found in the popular MacInnes-Belcher type of cell assembly, shown in Figure 7. In this cell, the liquid junction approaches cylindrical symmetry inasmuch as it is formed in the bore of a stopcock arranged so that the potassium chloride solution is below the solution whose *p*H is to be determined. With this exception, however, most commercial electrodes depend upon various arrangements to permit a retarded flow of potassium chloride solution into the solution in contact with the glass electrode.

Beckman Instruments, Inc., supplies three types of junction. An asbestos fiber sealed into the glass allows a very slow flow of bridge solution to take place. When the solution under investigation is of such a composition that the fiber might become blocked by a precipitate, a ground-glass sleeve is used to form the junction. A third type, recently introduced, consists of palladium annulus sealed into the glass. The very convenient Beckman combination assembly, in which the glass electrode is mounted within the cylindrical calomel-bridge tube, projecting a few mm from the lower end, utilizes a fiber junction.

The Leeds & Northrup Company has devised a liquid junction which has been termed the 'controlled-crack' liquid junction tube. The glass tube containing the saturated bridge solution has two very small apertures or cracks, through which the bridge solution leaks very slowly, at its lower end. As an added feature, the glass tube containing the bridge solution can be unscrewed from the electrode support. It is therefore readily possible to interchange calomel elements and to replace the bridge solution. When measurements are being made at several different temperatures, it may be advantageous to utilize a series of junction tubes each one of which is kept at a different temperature.

There is a recent trend to favor liquid junctions formed at ceramic diaphragms or ceramic plugs, and there is some reason to predict that commercial reference electrodes will gradually utilize this type of junction almost exclusively. The reference electrodes produced by Ingold and by Philips (Eindhoven) are of this type. The Jenaer Glaswerk produces reference electrodes with asbestos junctions and ground-glass junctions but recommends its ceramic diaphragm for normal conditions of use. The resistance of the diaphragm is of the order of 3,000 to 6,000 ohms.

Salt bridges made of porous glass and ion-exchange membranes have also been studied.[14] The former are fabricated from a leached but unfired Vycor produced by Corning Glass Works. The electrical characteristics of both types are favorable, but adsorption of fouling materials on the porous glass may constitute a problem. As expected, the junction potentials across the ion-exchange membranes are relatively large, but the membrane bridges appear to function without the passage of solution and hence may find use in special applications.

It should, perhaps, be noted that differences among liquid junctions of different designs often are not apparent when measurements are made in buffer solutions of intermediate *p*H. Deviations from the behavior of the best static junctions may be revealed only when the solution has a *p*H less than 2 or greater than 12. It is well known that the magnitude of the liquid junction potential is dependent not only on the mobilities of the ions at the liquid junction but upon their concentrations as

well. It is evident, therefore, that the liquid-junction error will be largest when the concentration of the unknown solution is quite different from that of the buffer solution, the *p*H being equal. In practical measurements, the error is not likely to be of great concern. The work of VALENSI,[43] however, suggests that some refinement in *p*H measurements might result from correlating the measured *p*H with the conductivity of the unknown solution.

Colloids and suspensions at the liquid junction may be the source of serious errors in *p*H measurements. Although the cause of this defect is not completely clear, it seems possible that the flowing electrodes of commercial design are less influenced by suspensions than is the case with those few liquid junctions of the static type.

MATTOCK has considered the sources of error in the design of liquid junctions[31] and has pointed out that for high reproducibility strict attention to thermal stability is imperative.[32] It is his belief that the so-called 'hysteresis errors' of saturated calomel electrodes are to be attributed largely to a failure to achieve complete temperature equilibrium.

C. p*H Meters*

The *p*H meter is essentially a voltmeter of very high input resistance, designed in such a way that *p*H units can be read directly. During the past decade great progress has been made in electronic instrumentation. As a result of these developments, many excellent *p*H meters are now being manufactured in several different countries. Measurement techniques have been developed to such a degree that reproducible *p*H numbers can easily be obtained with a precision of a few thousandths of a unit. It is well to remember, however, that the fundamental meaning of the measured *p*H is considerably less certain than the accuracy with which the numbers can be obtained.

Among the criteria which have influenced the design of *p*H meters are the following:

(1) The measurement should be unaffected by the high resistance of the *p*H cell or by large changes in the magnitude of the resistance.
(2) The meter should have a provision for temperature compensation, preferably automatic.
(3) For many purposes, the *p*H meter should be operated by alternating current, and its operation should be independent of normal changes in the voltage of the power supply.
(4) The circuit constants should not be altered when the vacuum tubes are changed. In addition, it is often desirable that a recorder be connected to the measuring system and that the precision of the measurement should not be affected thereby.

There is considerable diversity in the circuitry of *p*H meters, and modern instruments cannot be rigorously classified by the characteristics of the circuit used. Three basic types of circuit, however, have played an important role in the development of the *p*H meter, and these will be explained briefly. These are (a) the null-detector method, (b) the direct-coupled feedback amplifier method, and (c) the frequency-conversion amplifier method. In actual practice, these types are not separate and distinct, but a variety of combinations exists. The characteristics of circuits and amplifiers suitable for accurate *p*H measurement have been discussed by HITCHCOX,[25] CLARK and PERLEY,[16] and WOLF.[45]

The null-detector method is one of the earliest and simplest and still one of the most satisfactory methods available. The *p*H cell is connected to a potentiometer standardized against a standard cell, and the null current is amplified by means of a D.C. amplifier to make it possible to operate a galvanometer or other indicator. Theoretically, the voltage of the *p*H cell may be exactly balanced against that of the potentiometer. Battery operation stabilizes the amplifier response, but special precautions to minimize grid current errors may be required. The selection of electrometer tubes has proved a successful means of avoiding a large grid current drain and its attendant errors.

The popular and reliable Beckman Model G meter and the Radiometer *p*H meter 4 are instruments of the null-detector type. In the Radiometer meter, the plate supply voltage and the filament current for the output tubes are developed by a transistor converter operated by 1.5 v batteries. Reproducibility of measurement to $\pm$ 0.001 unit is said to be achieved.

By the use of direct-coupled feedback amplifiers, *p*H meters can be made to indicate directly changes in the *p*H of the solution in the *p*H cell. This type of circuit also makes possible the operation of recorders. In a typical arrangement, an output voltage from the amplifier is fed back in opposition to the input voltage from the electrodes. This feedback voltage is proportional to the difference between the cell potential and the balancing voltage. When sufficient gain is employed, the current drawn from the electrodes is negligible, and the E.M.F. of the cell is measured by metering the feedback current. Changes in the power supply and in the characteristics of the tubes can be made negligible. They may have a considerable effect, however, on the zero reading, and special attention has to be given to the stability of the voltage supply for the D.C. amplifier in order to reduce the zero error. In addition, precautions may also have to be adopted to reduce grid-current errors.

The input resistance, grid current, and zero stability of a D.C. amplifier are largely governed by the quality of the electrometer tube. Differential amplifiers have accordingly been used successfully to improve the amplification characteristics. The basic principle consists in the arrangement of two identical amplifiers in such a way that their response to external signals is additive while that to internal noise or drift is subtractive.[25] This type of circuit has been used successfully in the Electronic Instruments Model 28 meter.

The Polymetron 42 B meter combines the accuracy of the potentiometer with the convenience of a direct-read-

ing meter. Partial compensation of the input signal is achieved by means of a potentiometric circuit with a standard cell. The residual voltage is read directly. Special stabilization of the fluctuations in the mains voltage is provided. Provision is made for direct connection to a recorder.

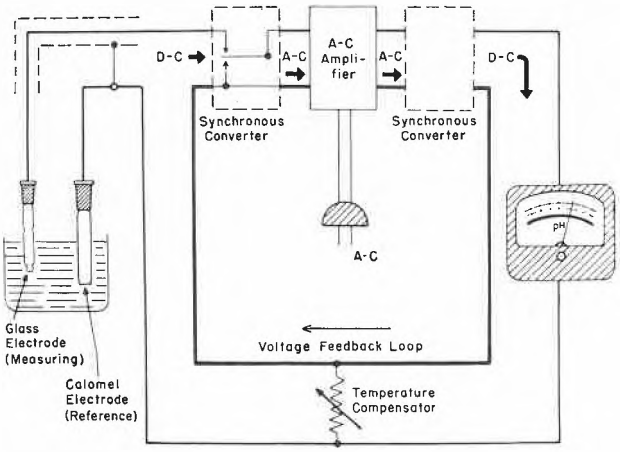


Fig. 8. Frequency-conversion amplifier of the chopper type (Leeds & Northrup stabilized *p*H indicator, courtesy of Leeds & Northrup Inc.)

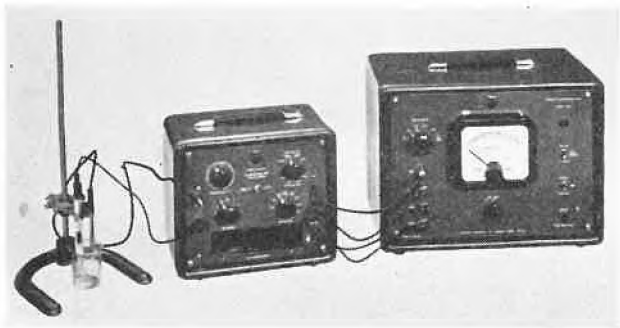


Fig. 9. Vibron *p*H-measuring unit and electrometer (courtesy of Electronic Instruments Ltd.)

The outstanding recent development in *p*H instrumentation is undoubtedly the introduction of frequency-conversion amplifiers making use of the chopper and the vibrating condenser. These amplifiers produce a pulsating signal, the A.C. component of which is extracted by a suitable filter network and fed to an A.C. amplifier of restricted band width. Both types of converter require high gain in the A.C. amplifier. The output may be reconverted to direct current if desired.

The noise generated by a mechanical chopper can readily be kept quite small in terms of the D.C. input voltage. The A.C. amplifier used in both types of instrument may have a very narrow band width; hence, a high degree of substantially noise-free amplication is practicable. After the A.C. signal is reconverted to D.C., the amplitude is great enough to swamp any subsequent low-frequency interference. Negative D.C. feedback is ordinarily used to stabilize the gain of the system as a whole.

Circuits of the frequency-conversion types provide excellent long-term stability as well as excellent discrimination. The input resistance of the dynamic capacitor, for example, is determined only by the quality of the insultation. Values as high as 10^{16} ohms are not unreasonable.

Several modern instruments make effective use of frequency-conversion amplifiers to achieve high stability and, in some instances, a sensitivity that may reach 0.1 mv (0.002 *p*H unit). Mechanical choppers are the heart of the direct-reading Radiometer Universal *p*H meter 22, the Knick laboratory *p*H meters, and the Leeds & Northrup stabilized *p*H indicator. The Metrohm Precision Compensator E 322 utilizes a chopper amplifier as a null indicator in a potentiometer circuit, and the Philips *p*H meter GM 4491 applies a vibrating condenser in a similar fashion. The circuit of the Leeds & Northrup instrument is shown schematically in Figure 8. The Cary electrometer and the Electronic Instruments Vibron electrometer incorporate vibrating condensers. The Vibron electrometer with its associated *p*H-measuring unit is shown in Figure 9.

Fortunately, the low grid-current drain of the newer instruments normally eliminates the 'IR-drop' error illustrated in Table 4.[5] As the Table shows, the resistance of the glass electrode has such a large temperature coefficient that an appreciable error may be incurred if a current greater than about 10^{-12} amp. is drawn from the cell. The IR drop at the temperature of the standard buffer solution can be compensated in the standardization procedure. If the temperature of the 'unknown' is different from that of the standard, however, an error equal to the *change* of the IR drop may be incurred.

Table 4: 'IR drop' in a typical *p*H cell

t °C	*R* megohms	IR drop (*p*H units) at grid current of:		
		1×10^{-12} amp	1×10^{-11} amp	5×10^{-11} amp
10	1,000	0.01 *p*H	0.18 *p*H	0.89 *p*H
25	200	0.00 *p*H	0.03 *p*H	0.17 *p*H
40	60	0.00 *p*H	0.01 *p*H	0.05 *p*H

D. Automatic Titrators

Laboratory titrators, which have been available for many years, are still being improved. Several models, such as the Metrohm Potentiograph E 336, provide for endpoint anticipation which governs the rate of addition of reagent by the slope of the titration curve, preventing overshoot. The Metrohm instrument can record the titration curve and the first-derivative curve as well.

Titrations which permit automatic sampling of industrial process fluids have recently become available. The Electronic Instruments Titromatic, for example, removes a sample from a pipeline, titrates it, records the result, and initiates a corrective action if necessary.

The Radiometer Titrigraph is designed to record titration data furnished by the Radiometer Titrator TTT-1. The two instruments are shown in Figure 10. As an added feature, this titration assembly will function as a 'pH-stat,' recording automatically the amount of

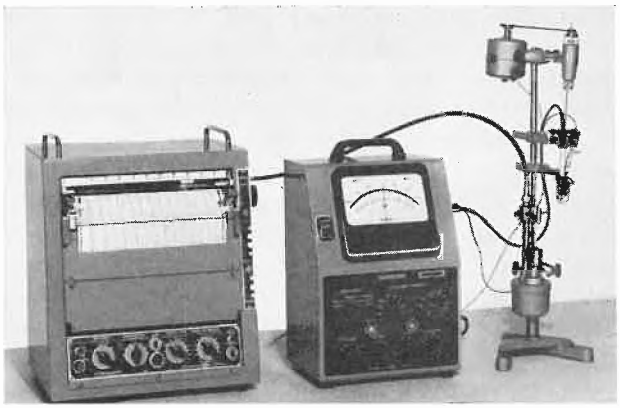


Fig. 10. Radiometer Titrator and Titrigraph (*p*H-stat) (courtesy of Radiometer)

reagent necessary to maintain constant *p*H. Titrations at constant *p*H, in which the volume of titrant is recorded as a function of time, are of considerable value in kinetic studies of enzyme systems and other dynamic biological processes.[28] The Polarad Automatic Recording Titrator manufactured by Polarad Electronics Corp., Long Island City, N.Y., not only functions as a *p*H-stat but is equipped to plot either the first-derivative or second-derivative curve.

E. Industrial p*H Control*

The development of *p*H meters of high stability, of new sturdy, shock-proof glass electrodes, and of glass and reference electrodes capable of satisfactory operation at high temperatures and pressures has led to an expanding use of *p*H measurements in industrial control. Recorders of increased versatility are now available. If desired, the industrial *p*H measurement can be made completely automatic, with the aid of *p*H controllers of either the electric or pneumatic types. The mode of corrective action most suited to the problem at hand can be programmed by these ingenious instruments, and remarkably effective control is possible.

Each industrial control application is an individual problem. There are nonetheless certain fundamental principles that determine effective *p*H control, and these are becoming increasingly understood. These principles and their application in practical control situations have been capably discussed by CHAPLIN,[15] FARRINGTON,[20] and COLVER NUTTING.[17]

The essential elements in a control installation are the cells and electrodes, which together make up the sensing element; the *p*H meter, which measures the voltage developed in the *p*H cell; and the recorder or controller, which records or corrects the *p*H of the process solution.

Industrial *p*H cells are commonly of two types: immersion cells, designed to be immersed in open channels, flumes, and the like, and flow cells, which conduct the process solution in a closed channel past the electrodes. Immersion cells must incorporate some type of guard to protect the electrodes from damage. Flow cells are made from a variety of materials. Beckman Instruments Inc., for example, furnishes flow cells in porcelain, stainless steel, rubber and glass. Leeds & Northrup supplies a plastic flow cell as well as a stainless-steel flow chamber. Metallic chambers are useful in preventing errors caused by streaming potentials, which are sometimes a source of difficulty when the flow is rapid. It is often desirable to locate the measuring instrument at some distance from the process and to use the same measuring instrument for a number of sensing elements. Both of these objectives are possible with switching arrangements now available. It is readily possible to locate the meter at a distance of 150 meters from the cells.

One of the most common difficulties that plague industrial *p*H measurement and control is fouling of the electrodes by the process solution. The mechanical arrangement for cleaning electrodes devised by Ingold has found successful application in avoiding this difficulty, and the self-cleaning electrode assembly recently introduced by Polymetron AG appears to be a most useful and promising development. An immersion cell equipped with self-cleaning electrodes is shown at the left in Figure 11. The ultrasonic principle is used to remove films that accumulate on the electrodes. It has been found that neither the life of the electrodes nor the measured *p*H is influenced by use of this device.

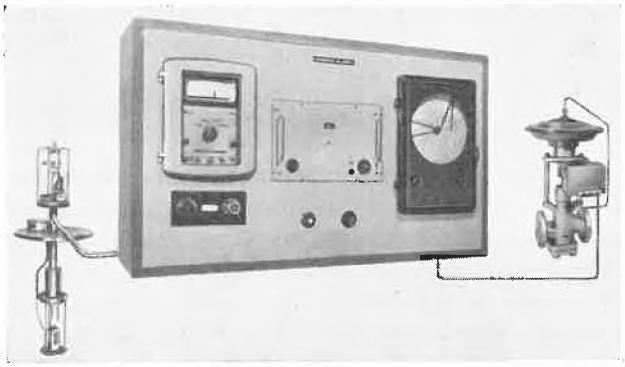


Fig. 11. Industrial installation for automatic measurement and control of *p*H of sewage, including (at left) self-cleaning electrode assembly of the ultrasonic type (courtesy of Polymetron AG)

The extension of industrial *p*H measurements to temperatures above 100 °C in aqueous systems has been possible only because of the development of glasses suitable for high-temperature measurements and of reference electrodes stable above 100 °C, equipped with liquid junctions capable of functioning at pressures above atmospheric. New compositions of glass of high durability and low error have solved the problem of a *p*H-responsive electrode for elevated temperatures. As we

have already seen, reference electrodes can be also devised for extended use under these special conditions.

Considerable attention has been given to the problem of obtaining a free-flowing liquid junction for elevated pressures. The Ingold company manufactures industrial reference electrodes provided with separate stock vessels for the potassium chloride solution which are equipped for pressure equalization up to 2 atm. In its industrial installations, Polymetron provides a differential pressure regulator which maintains the reference electrode and salt bridge at a pressure of 0.1 atm. in excess of that on the solution in contact with the glass electrode.

Likewise, the Leeds & Northrup Company has devised a reference electrode which utilizes a bell-jar principle; air trapped between the salt bridge and a surrounding tube is compressed as the pressure on the external solution increases. The increased air pressure is communicated to the interior of the reference electrode through a breather hole near the top of the salt-bridge tube. If the additional air needed at very high pressures is supplied, freeflowing junctions can be obtained at pressures as high as 7 atm. The manufacturers claim that this arrangement permits larger pressure fluctuations to be compensated than do other pressure-regulating devices.

INGRUBER[27] has developed a pressurized reference electrode. The calomel element is cooled by a jacket of circulating water, and there is a non-convective thermal junction in the salt bridge. A *p*H cell utilizing a glass electrode in conjunction with this reference performed satisfactorily at 200°C and a pressure of 14 atm. INGRUBER has also considered the matter of temperature corrections for measurements of *p*H cells with thermal gradients.

Controllers such as the Leeds & Northrup Model S Speedomax and Brown Elektronik furnish a detailed record of the process variable. They are able also to utilize control procedures of the three most useful types, namely (1) Proportional action, in which the amount of reagent added is proportional to the deviation of the *p*H from the desired control point, (2) Rate action, by which the amount of reagent added is governed by the *rate* of change of the *p*H, thereby overcoming a time lag in the process, and (3) Automatic reset, which keeps the control valve moving when a sustained demand, which would tend to balance the process above or below the control point, develops.

The solutions to some typical problems of industrial *p*H control have been summarized recently by GAUCHAT.[23] In electroplating installations, for example, the problem of stray currents has been solved by fabrication of a flow cell from a block of graphite. The cell is provided with holes for the electrodes and for the flowing solution. The graphite block simulates a Faraday cage. In quite a different situation, namely monitoring the acidity of heavy water, it was found necessary to modify the electrodes by using heavy water in preparing the buffer solution placed within the glass electrode as well as for the saturated potassium chloride solution of the reference electrode and the salt bridge.

An arrangement for the continuous measurement of *p*H and the automatic neutralization of sewage is shown in Figure 11. This assembly may be considered typical of many industrial control installations. At the left is an immersion cell with self-cleaning electrodes and at the right the pneumatically controlled valve which admits reagent to the process stream upon demand. The control panel houses the *p*H meter, ultrasonic generator, recorder, and pneumatic controller. With the use of the versatile components now available commercially, the problem of *p*H control in many complex industrial processes has been effectively solved.

The author takes pleasure in acknowledging the generous cooperation of the following companies and individuals: Electronic Instruments Ltd., Richmond, Surrey (Dr. G. MATTOCK); Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Mainz (Dr. H. K. FRICKE); Leeds & Northrup, Inc., Philadelphia (Dr. E. L. ECKFELDT); Metrohm AG, Herisau (L. KUHN, B. SUHNER); Polymetron AG, Zürich (Ing. CH. L. GAUCHAT, Dr. H. JUCKER); Radiometer, Copenhagen (Ing. S. SCHRØDER); and Dr. W. SIMON, ETH, Zürich.

III. References

(1) *A.S.T.M. Method E70-52T*, American Society for Testing Materials, Philadelphia 1952.
(2) A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD, H. P. MARSHALL and E. L. PURLEE, *J. Org. Chem. 20* (1955) 757; *J. Physic. Chem. 62* (1958) 856.
(3) R. G. BATES, *Chem. Rev. 48* (1948) 1.
(4) R. G. BATES, *Analyst 77* (1952) 653.
(5) R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, Wiley, New York 1954, p. 284.
(6) R. G. BATES, *Anal. Chem. 29* (1957) 15A.
(7) R. G. BATES and V. E. BOWER, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 53* (1954) 283.
(8) R. G. BATES and E. A. GUGGENHEIM, *Proceedings of the XXth Conference IUPAC*, Munich 1959.
(9) R. G. BATES and G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 699.
(10) R. G. BATES, G. D. PINCHING and E. R. SMITH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 45* (1950) 418.
(11) V. E. BOWER and R. G. BATES, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 59* (1957) 261.
(12) *British Standard 1647 (1950)*, British Standards Institution, London.
(13) J. N. BRØNSTED, *Recu. Trav. Chim. 42* (1923) 718.
(14) W. N. CARSON jr., C. E. MICHELSON and K. KOYAMA, *Anal. Chem. 27* (1955) 472.
(15) A. L. CHAPLIN, *Applications of Industrial pH Control*, Instruments Publ. Co., Pittburgh 1950.
(16) W. R. CLARK and G. A. PERLEY, *Symposium on pH measurement*, A. S. T. M. Techn. Publ. 190, Philadelphia 1957, p. 34.
(17) D. COLVER NUTTING, *Instr. Pract. 8* (1954) 50, 123, 221, 327, 416.
(18) C. W. DAVIES, *J. Chem. Soc. 1938*, 2093.
(19) Electronic Instruments Ltd., *Temperature Effects in pH Measurements and the Use of the Isopotential pH*, TDS-pH-2, 29 April 1959.
(20) G. H. FARRINGTON, *Fundamentals of Automatic Control*, Chapter 2, Wiley, New York 1951.
(21) H. K. FRICKE, *Beiträge zur Angewandten Glasforschung* (Editor: E. SCHOTT), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1959, p. 175.
(22) H. K. FRICKE, private communication.
(23) C. L. GAUCHAT, *Dechema-Monographien 35* (1959) 125.
(24) E. A. GUGGENHEIM, *J. Physic. Chem. 34* (1930) 1758.
(25) G. HITCHCOX, *J. Brit. Inst. Radio Eng. 13* (1953) 401.
(26) D. HUBBARD, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 36* (1946) 511; D. HUBBARD and G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 39* (1941) 561.

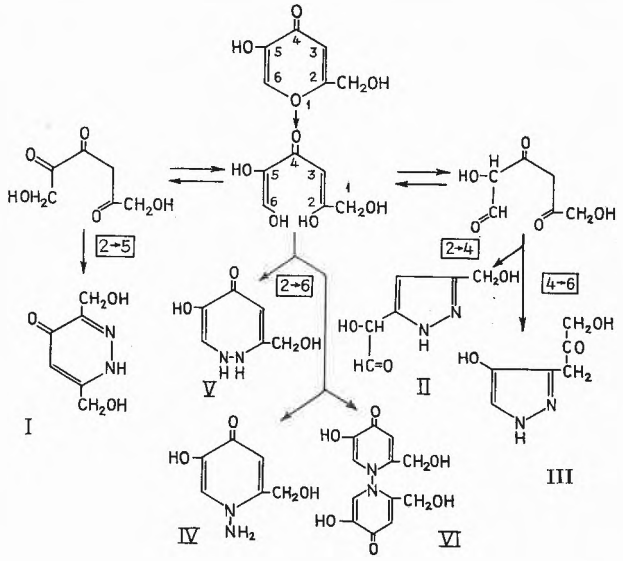
(27) O. V. Ingruber, *Industr. Chemist 1956* (December).
(28) C. F. Jacobsen and J. Leonis, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 27* (1951) 333.
(29) *Japanese Industrial Standard Z 8802 (1958).*
(30) J. E. Leonard, *Symposium on pH Measurement*, A. S. T. M. Techn. Publ. 190, Philadelphia 1957, p. 16.
(31) G. Mattock, *Lab. Practice 3* (August 1957).
(32) G. Mattock, private communication.
(33) D. S. McKinney, P. Fugassi and J. C. Warner, *Symposium on pH Measurement*, A. S. T. M. Techn. Publ. 73, Philadelphia 1947, p. 19.
(34) H. H. Percampus and H. Köhler, *Z. Elektrochem. 61* (1957) 836, 841.
(35) K. Schwabe, *Chem. Techn. 6* (1954) 301.
(36) K. Schwabe and G. Glöckner, *Z. Elektrochem. 59* (1955) 504.
(37) G. Schwarzenbach, A. Willi and R. O. Bach, *Helv. Chim. Acta 30* (1947) 1303; and other articles in the series «Komplexone».
(38) T. Shedlovsky and R. L. Kay, *J. Physic. Chem. 60* (1956) 151.
(39) W. Simon and D. Wegmann, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 2099.
(40) W. Simon and D. Wegmann, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 2308.
(41) S. P. L. Sørensen, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 8* (1909) 1.
(42) S. P. L. Sørensen and K. Linderstrøm-Lang, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 15* (1924) No. 6.
(43) G. Valensi, *J. Chim. Physique 49* (1952) C 84. G. Maronny and G. Valensi, *J. Chim. Physique 49* (1952) C 91. G. Valensi, *Corrosion–Anticorrosion 7* (1959) 185, 253.
(44) G. Valensi, private communication.
(45) H. J. Wolf, *Z. Instrumentenkde. 67* (1959) 147.

KURZE MITTEILUNGEN

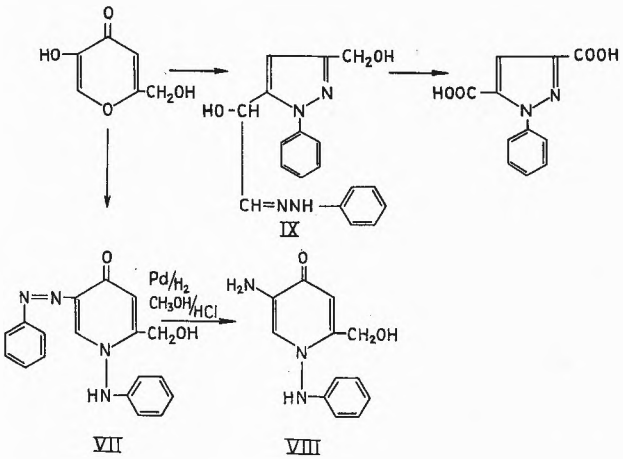
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Reaktionen von Kojisäure und Hydrazin*

Die Umsetzung von Kojisäure mit Hydrazin verläuft nicht einheitlich. Je nachdem, ob von freier oder verätherter Kojisäure, von freiem oder substituiertem Hydrazin ausgegangen wird, werden verschiedene Produkte erhalten. Nehmen wir als Zwischenstufe eine Ringöffnung des Pyranringes an, so können, entsprechend den tautomeren Formen, von denen drei im Schema 1 wiedergegeben sind, verschiedene Arten des Ringschlusses erwartet werden. Ringschluß von 2 nach 5 tritt im Falle der Umsetzung von freier Kojisäure mit Hydrazin ein unter Bildung von 3,6-Bis-hydroxymethyl-pyridazon-(4) (I)[1]. Daneben entsteht durch Einlagerung zwischen die Stellungen 2 und 4 das Hydrazon des 3-Hydroxymethyl-pyrazolyl-(5)-hydroxyacetaldehyds (II), jedoch kein Oxypyrazol der Formel III, entstanden durch Ringschluß zwischen 4 und 6. Blockiert man beide oder nur die saure Hydroxylgruppe der Kojisäure durch Veräthern, so tritt beim Umsatz mit Hydrazin ein Ringschluß von 2 nach 6 ein, und es lassen sich Äther des 2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-N-amino-pyridon-(4) (IV) gewinnen. Daneben entsteht erneut ein Hydrazon des verätherten Pyrazolylacetaldehyds II, d. h. Ringschluß von 2 nach 4, nicht aber zwischen 4 und 6. Ein Diazepinon der Formel V oder ein Bis-pyridon VI konnte nicht aufgefunden werden.



Schema 1



Schema 2

Schließlich liefert die Reaktion von Kojisäure mit Phenylhydrazin (analog setzt sich auch Methylhydrazin um) ein rotes Kristallisat, das nach Analyse und Abbauresultaten (z. B. VIII) ein 2-Hydroxymethyl-5-phenylazo-N-phenylamino-pyridon-(4) (VII, vgl. Sche-

* Vorläufige Mitteilung. Referat gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf am 27. Februar 1960.

[1] A. F. Thomas und A. Marxer, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1898.

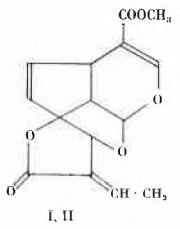
ma 2) sein könnte. Für diese Gruppe steht der genaue Konstitutionsbeweis noch aus, doch ließe sich durchaus denken, daß die Umsetzung analog der Osazon-Bildung in der Zuckerreihe verläuft. Daneben wurde ein 1-Phenyl-pyrazolyl-hydroxyacetaldehyd diesmal als Phenylhydrazon IX gewonnen. Die Verbindungen vom Typus I, II und IV wurden durch Abbauresultate in ihrer Konstitution bewiesen.

A. Marxer und A. F. Thomas
Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel
Pharmazeutische Abteilung

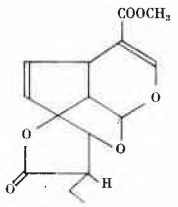
Die Struktur des Plumericins und verwandter Verbindungen*

Aus den Wurzeln von *Plumiera multiflora* haben Little und Johnstone[1] vor mehreren Jahren einen *in vitro* antibakteriell wirksamen Stoff, das Plumericin $C_{15}H_{14}O_6$, isoliert. Plumericin (I) vom Smp. 211,5 bis 212,5° haben wir nun auch aus den Wurzeln von *Plumiera rubra, var. alba,* zusammen mit zwei neuen, mit Plumericin verwandten Stoffen, dem Isoplumericin (II) $C_{15}H_{14}O_6$, Smp. 200,5 bis 201,5°, und dem β-Dihydro-plumericin (III) $C_{15}H_{16}O_6$, Smp. 150 bis 151°, gewonnen. Lösungen der drei Stoffe färben sich auf Zusatz von Alkali dunkelbraun.

Alle drei Verbindungen sind tetrazyklisch, enthalten eine isolierte Doppelbindung, einen γ-Lactonring und die Gruppierung $CH_3OOC-C=C-O-$. Den Pflanzenstoffen sind die folgenden Strukturformeln zuzuweisen:



I, II

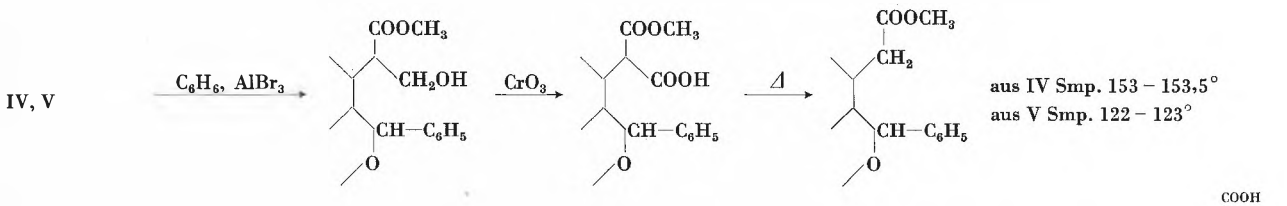


III

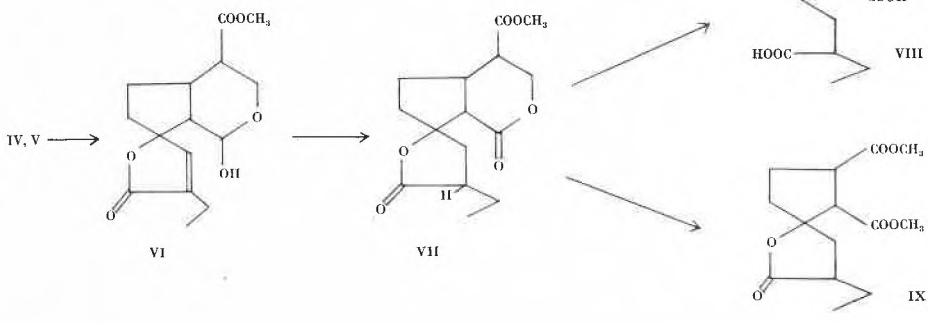
Durch katalytische Hydrierung von Plumericin (I) und Isoplumericin (II) wird zunächst unter Absättigung der zum Lacton-Carbonyl α,β-stehenden Äthyliden-Seitenkette dasselbe α-Dihydro-plumericin gebildet, welches mit β-Dihydro-plumericin stereoisomer ist. Weitere Hydrierung von I bzw. II führt unter Absättigung der isolierten Doppelbindung zum α-Tetrahydro-plumericin und weiter zum vollständig gesättigten α-Hexahydroplumericin (IV). In analoger Weise resultiert aus β-Dihydro-plumericin (III) β-Tetrahydro-plumericin und β-Hexahydroplumericin (V). Durch alkalische Verseifung und Wiederveresterung der gebildeten Monocarbonsäure mit Diazomethan wird α-Hexahydro-plumericin (IV) in β-Hexahydro-plumericin (V) umgewandelt.

Zur Abklärung der relativen Lage der beiden Äthergruppierungen zur Carbomethoxy-gruppe dient der angeführte Abbau von IV und V. Die Reaktion mit Benzol und Aluminiumbromid ist nur verständlich, wenn die beiden Äther-sauerstoffatome in einer Acetal- (oder Ketal-) Gruppierung angeordnet sind.

Unter der Einwirkung von Salzsäure gehen IV und V in dasselbe Produkt VI, $C_{15}H_{20}O_6$, mit α,β-ungesättigtem γ-Lactonring und einer Halbacetal-Gruppierung



aus IV Smp. 153 – 153,5°
aus V Smp. 122 – 123°



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 27. Februar 1960 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf.

[1] J. E. Little und D. B. Johnstone, *Arch. Biochem. 30* (1951) 445.

über. Nach katalytischer Hydrierung der Doppelbindung und Chromsäure-Oxydation resultiert das Dilacton VII, welches mit Natrium-methylat und nach Verseifung in die bereits von der Untersuchung des Glucosids Plumierid her bekannte Tricarbonsäure VIII[2], durch energische Chromsäure-Oxydation und nachfolgende Veresterung in das gleichfalls bekannte Diesterlacton IX[2] übergeht.

[2] O. Halpern und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1109.

Die Lage der Doppelbindungen in I, II und III ergibt sich aus chemischen Abbaureaktionen, UV- und IR-Spektren. Auch die Kernresonanzspektren stehen mit den angeführten Formeln im Einklang.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir herzlich für die gewährte Unterstützung.

G. Albers-Schönberg und H. Schmid
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Dosage de traces de cobalt par polarographie (rayons cathodiques), par spectrophotométrie et par activation aux neutrons*

Ce dosage a été appliqué à l'acier 18/8, renfermant environ 0,045% de cobalt.

Méthode spectrophotométrique[1]

Macro-dosage. On part de 100 à 500 mg, on élimine le fer par extraction à l'éther chlorhydrique et on sépare le cobalt sur résine anionique. Les traces de résine gênent, aussi extrait-on le cobalt à la dithizone, puis on détruit le complexe par les acides. Le cobalt, traité par le nitroso-sel R, est dosé colorimétriquement.

Micro-dosage. Il se fait sur 1 mg d'acier, l'extraction du fer n'est plus nécessaire, toutes les autres opérations sont simplifiées. Les pertes, comme pour le macro-dosage, sont déterminées très exactement par un indicateur radioactif (Co 60).

Méthode polarographique[1]

L'élément gênant n° 1 est le zinc ; on évite l'élimination de la résine qui implique l'emploi d'acides forts contenant des traces de cet élément en ne prenant qu'une faible fraction de l'éluat. L'analyse s'effectue sur 10 mg d'acier. Elle est plus rapide que la méthode spectrophotométrique mais moins sensible.

Méthode par activation aux neutrons[2]

Elle consiste à irradier l'échantillon dans une pile, à éliminer le fer dont les radiations se superposent à celles du cobalt 60 et à effectuer les spectres gammas. Trois processus permettent de déterminer sur ces spectres la teneur en cobalt. L'un est basé sur l'emploi d'un étalon externe, sel de cobalt irradié en même temps que l'acier. L'autre consiste à utiliser un étalon interne, le cobalt 58, né de l'irradiation du nickel renfermé dans l'acier et enfin un troisième qui permet d'éviter la mise en solution et les séparations, en faisant le spectre de l'échantillon solide ainsi que celui d'une quantité égale de fer. On soustrait les spectres ainsi obtenus.

Nous avons réuni dans le tableau 1 les principales caractéristiques de ces trois méthodes.

Tableau 1: Caractéristiques de nos différentes méthodes appliquées au dosage du cobalt dans un acier 18/8

	Méthode spectrophotométrique		Polarographie	Activation avec étalon interne
	Macro	Micro		
Poids des échantillons	100 mg	1 mg	10 mg	1 à 5 mg
Effet des pertes	nul	nul	nul	nul
Effet des contaminations	corrigé par un blanc		corrigé par un blanc	nul
Principales causes d'erreurs	Coloration du réactif, mesure de D		Mesure de la vague en présence d'impuretés	Mesure du pic du cobalt 58
Ordre de grandeur des erreurs	4 %	8 %	6 %	5 %
Indicateur radioactif	nécessaire		nécessaire	inutile
Dosage : limite absolue	0,02 μg	0,005 μg	0,1 μg	0,2 μg
Dosage : limite relative	0,01 μg/ml	0,01 μg/ml	0,5 μg/ml	–

Résultats :

Spectrophotométrie	macro	0,045%
	micro	0,046%
Polarographie		0,045%
Activation (étalon interne)		0,049%

* Communication présentée le 27 février 1960 à la session d'hiver de la Société Suisse de Chimie à Genève.

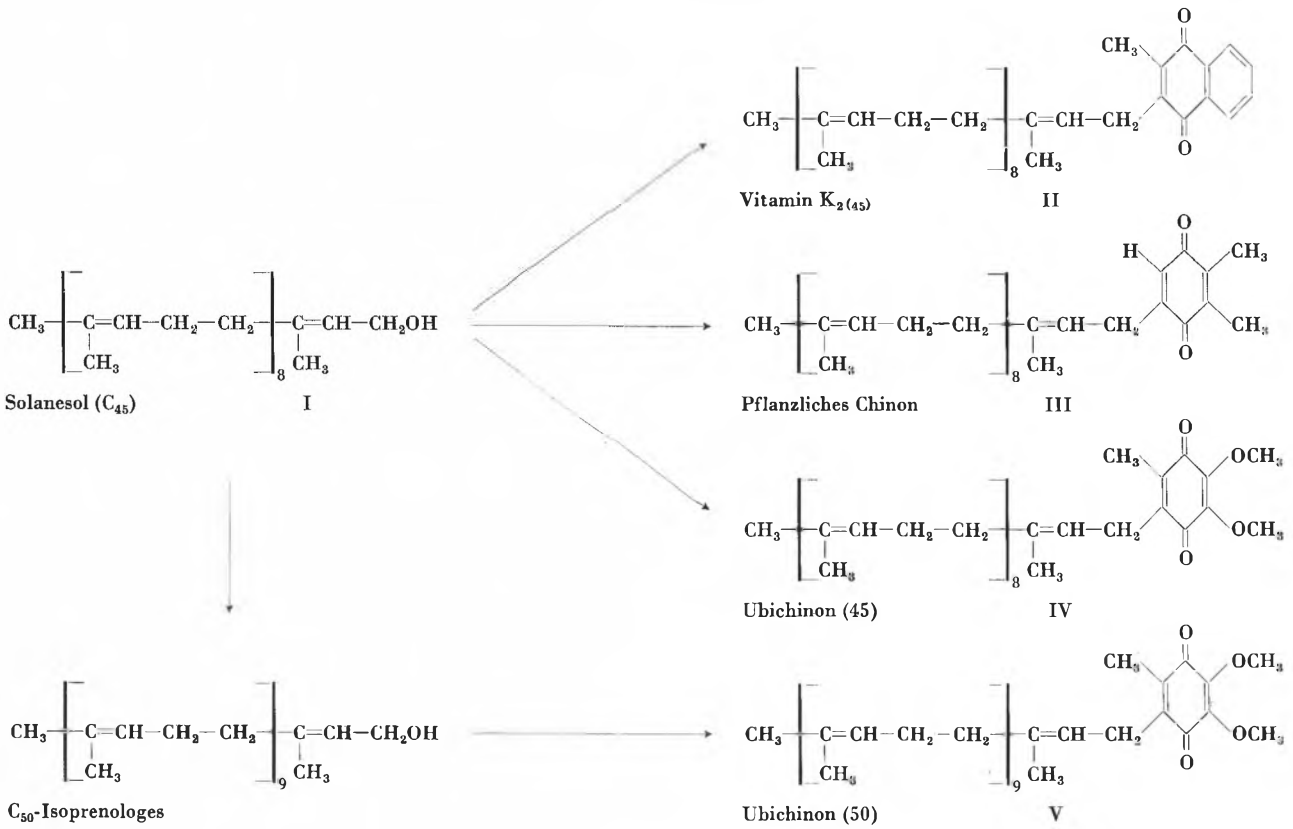
[1] *Helv. Chim. Acta*, à paraître. [2] *Helv. Chim. Acta*, sous presse.

D. Monnier, J. Vogel, H. Haerdi et P. E. Wenger
Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève

Über die Synthesen von Chinonen mit isoprenoider Seitenkette*

1939 wurden von DAM, DOISY und KARRER die Vitamine K_1 und K_2 rein erhalten und als 2-Methylnaphthochinone mit isoprenoider Seitenkette erkannt. Benzochinone mit isoprenoiden Seitenketten fanden KOFLER 1946 in Alfalfa und MORTON 1953 im Unverseifbaren der Leber von Vitamin-A-Mangelratten. In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von Naphtho- und Benzochinonen isoliert, die alle eine ungesättigte Seitenkette von 4 bis 10 miteinander Kopf zu Schwanz verknüpften Isopreneinheiten aufweisen.

Vor einigen Jahren beschrieben wir die Totalsynthese der Verbindungen der Vitamin-K_2-Reihe mit Seitenketten von 5 bis 35 C-Atomen[1] sowie des Ubichinons (30)[2] und identifizierten Doisys Verbindung (Smp. 54°) als Vitamin $K_{2(35)}$ und ein niedrigeres Isoprenologes aus den Mutterlaugen (Smp. 50°) als Vitamin $K_{2(30)}$. Mit dem von ROWLAND[3] aus Tabakstaub isolierten Solanesol (I) wurden von FOLKERS *et al.*[4] und von uns Vitamin $K_{2(45)}$ (II)[5], ein pflanzliches Chinon (III)[6] und Ubichinon (45)[7] (IV) partialsynthetisch hergestellt. Durch Verlängerung des Solanesols um eine Isopreneinheit erhielten wir zusätzlich Vitamin $K_{2(50)}$ sowie Ubichinon (50) (V)[5,7]. Es ist uns nun gelungen, nach der früher beschriebenen Methode[1] Solanesol totalsynthetisch herzustellen und durch Überführung in Vitamin $K_{2(45)}$ sowie Ubichinon (45) zu charakterisieren. Mit den bei der Synthese des Solanesols anfallenden Seitenkettenkomponenten wurden außerdem das Vitamin $K_{2(40)}$ und die Ubichinone mit Seitenketten von 10 bis 25 C-Atomen dargestellt.



* Vorgetragen am 27. Februar 1960 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf.

[1] O. ISLER, R. RÜEGG, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, A. WINTERSTEIN und O. WISS, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 786.

[2] U. GLOOR, O. ISLER, R. A. MORTON, R. RÜEGG und O. WISS, *ibid. 41* (1958) 2357.

[3] R. L. ROWLAND, P. H. LATINER und J. A. GILES, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4680; vgl. R. E. ERICKSON, C. H. SHUNK, N. R. TRENNER, B. H. ARISON und K. FOLKERS, *ibid. 81* (1959) 4999.

[4] C. H. SHUNK, R. E. ERICKSON, E. L. WONG und K. FOLKERS, *ibid. 81* (1959) 5000.

[5] H. NOLL, R. RÜEGG, U. GLOOR, G. RYSER und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 433.

[6] M. KOFLER, A. LANGEMANN, R. RÜEGG, U. GLOOR, U. SCHWIETER, J. WÜRSCH, O. WISS und O. ISLER, *ibid. 42* (1959) 2252.

[7] R. RÜEGG, U. GLOOR, R. N. GOËL, G. RYSER, O. WISS und O. ISLER, *ibid. 42* (1959) 2616.

R. RÜEGG, A. LANGEMANN, G. RYSER und O. ISLER
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium*

Un travail récent a montré l'existence d'un lien entre l'histamine (hi) et les substances cancérigènes organiques[1,2]. Il importait d'élargir le champ d'étude et de voir si l'histamine se liait également aux substances cancérigènes minérales.

Le caractère cancérigène de certains métaux est établi en particulier pour l'argent, le thallium, le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium ou béryllium.

L'étude de ces métaux en présence de hi s'est révélée intéressante. En effet, lorsque des solutions aqueuses de hi sont mélangées aux solutions aqueuses de divers sels de ces métaux, on observe la formation d'une base complexe. Dans certains cas, le complexe apparaît sous la forme d'un précipité et donne soit un cristal, soit un verre, qui fait l'objet d'un examen minéralogique ; dans d'autres cas, le complexe est soluble, la méthode des variations continues de Job s'applique alors à l'absorption lumineuse dans l'U.V.[3] Les écarts à la loi d'additivité sont observés pour les mélanges de deux solutions aqueuses : la solution du sel métallique et la solution de hi. Les solutions équimoléculaires donnent la formule du complexe, les solutions non équimoléculaires la stabilité du complexe ou constante de Job. La méthode de Job est appliquée dans les conditions strictes où un seul écart maximum, c'est-à-dire un seul complexe, apparaît, les constituants simples (les solutions hi, les solutions métalliques) sont transparents dans la région choisie ; ainsi, la grandeur qui caractérise le complexe est isolée, toutes les autres grandeurs étant proches de zéro. Dans le cas des métaux polyvalents, le résultat obtenu est confirmé par l'étude des mélanges à force ionique constante et dans une zône déterminée de *p*H. Ces conditions sont réalisées par la présence d'un sel neutre dans le bain, sel sans action sur les constituants et renfermant les mêmes ions. Aussi, pour les mélanges de chlorure métallique et de hi, on introduit hi 2 (ClH) ; pour mélanges de nitrate métallique et de hi, on introduit hi 2 (NO_3H).

L'étude de l'argent et du thallium déjà brièvement exposée[4] va paraître ultérieurement. L'étude actuelle concerne le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium ou béryllium.

La complexion du nickel par l'histamine déjà entrevue par l'examen électrochimique de solutions[5,6], trouve ici une confirmation et un complément d'étude.

L'étude présente comporte le nitrate, le chlorure et le sulfate de nickel. Les solutions aqueuses de ces sels sont mélangées aux solutions aqueuses de hi et l'on observe la formation de complexes cristallisés.

Le nitrate de nickel donne deux sortes de cristaux :

1° Un cristal violet répondant à la formule

$$(NO_3)_2\,(Ni\,Hi_3)\;n\,H_2O$$

cristal uniaxe, négatif, hexagonal, très biréfringent (fig. 1).



Fig. 1. Cristallisation du complexe $(NO_3)_2\,(Ni\,Hi_3)\;n\,H_2O$

2° Un cristal bleu répondant à la formule

$$(NO_3)_2\,(Ni\,Hi_2)\;n\,H_2O$$

cristal biaxe, probablement monoclinique. Ce cristal a un très bon plan de clivage et un pléochroisme intense (fig. 2).

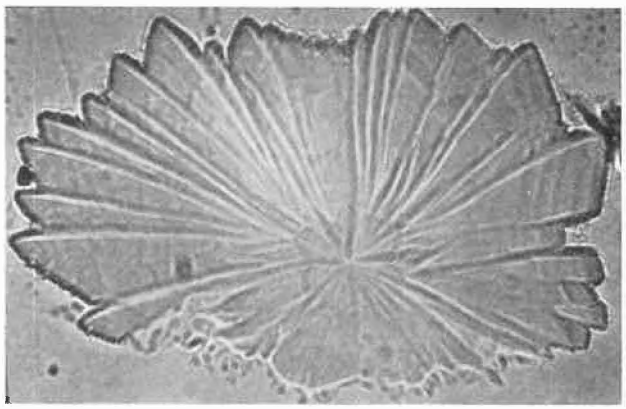


Fig. 2. Cristallisation du complexe $(NO_3)_2\,(Ni\,Hi_2)\;n\,H_2O$

Le chlorure de nickel donne un cristal violet répondant à la formule

$$Cl_2\,(Ni\,Hi_3)\;n\,H_2O$$

cristal uniaxe, positif, hexagonal et peu biréfringent (fig. 3).

* Communication présentée le 27 février 1960 à la session d'hiver de la Société Suisse de Chimie à Genève.

[1] S. Hatem, *Chimia 13* (1959) 158.
[2] C. Champy et S. Hatem, *Chimia 13* (1959) 160.
[3] P. Job, *Ann. Chim. IX* (1928) 113.
[4] S. Hatem, *Chimia 13* (1959) 173.
[5] O. Eichler et G. Meyer, *Naturwiss. 35* (1948) Hefte 3, 5, p. 93.
[6] A. Albert, *Biochem. J. 50* (1951) 690.

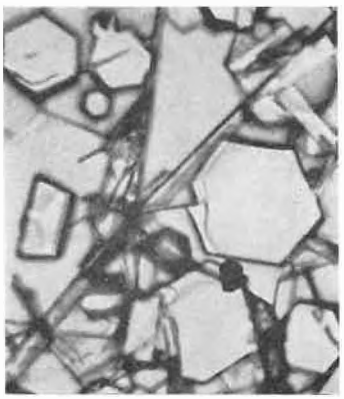


Fig. 3. Cristallisation du complexe $Cl_2(NiHi_3)\ n\,H_2O$

Le sulfate de nickel donne un cristal violet répondant à la formule

$$SO_4(NiHi_3)\ n\,H_2O$$

cristal biaxe, négatif. Le cristal n'a pas de pléochroisme, il a un bon clivage et sa biréfringence est faible (fig. 4).

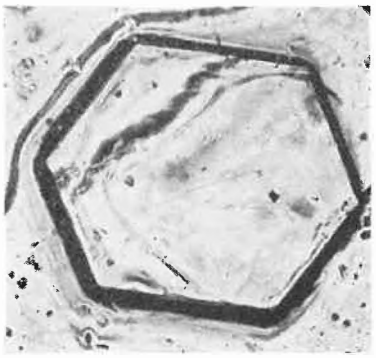


Fig. 4. Cristallisation du complexe $SO_4\,(NiHi_3)\ n\,H_2O$

Les sels cobalteux fixent hi à raison de 1 molécule de sel cobalteux pour 2 molécules de hi. Le résultat a déjà été établi par des mesures électrochimiques[7]. D'autre part, on observe que $Co(OH)_3$ est solubilisé par hi en phase aqueuse. L'évaporation lente des mélanges $Co(OH)_3$-hi ou sels de cobalt-hi donnent un verre. Les diagrammes de poudre effectués sur ces verres ne donnent aucun spectre de diffraction aux rayons X mais un diagramme de corps amorphe*. La méthode de Job s'applique aux solutions aqueuses. Les solutions équimoléculaires sels cobalteux–histamine mélangées en proportions variables mais à volume constant accusent, observées dans l'U. V., un écart net à la loi d'additivité. L'écart maximum correspond à 1 molécule de sel cobalteux pour 2 molécules de hi recoupant ainsi les résultats acquis. La constante de Job trouvée est $1{,}6 \cdot 10^{-6}$. En changeant l'anion, on trouve le même complexe : le chlorure, le nitrate et le sulfate de cobalt on été examinés (fig. 5).

* Toute l'étude minéralogique a été faite au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

[7] J.Z. Hearon, D. Burk et A.L. Schade, *J. Nat. Cancer Inst. 1947–1949*, 337.

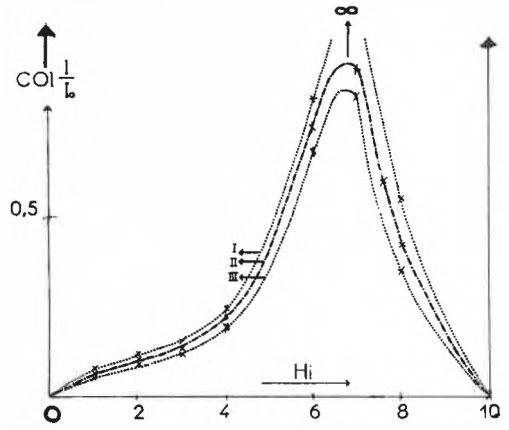


Fig. 5. Densité optique observée sous 0,2 cm d'épaisseur pour les mélanges de solutions équimoléculaires M/100 de Cl_2Co et de Hi après 15 jours de contact à 25°. *Courbes:* I : $\lambda = 3.100$ Å ; II : $\lambda = 3.200$ Å ; III : $\lambda = 3.300$ Å

L'étude du chrome donne les résultats suivants : 1° Si l'on met au contact de solutions de hi M/100, des solutions de Cl_3Cr de même titre, on observe dans les mélanges de Job une précipitation à partir du mélange contenant 4 molécules de Cl_3Cr pour 6 molécules de Hi. Cette précipitation s'accentue avec le *p*H. L'étude spectrale des mélanges restés clairs donne, après 10 jours de contact, une courbe où la complexion de Cr par Hi apparaît déjà (fig. 6). 2° Dans les mélanges faits à force

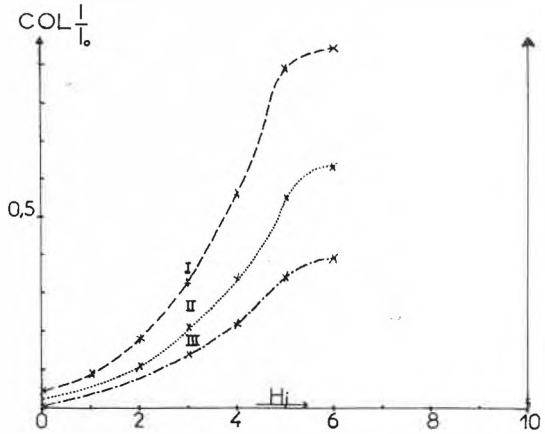


Fig. 6. Densité optique observée sous 1 cm d'épaisseur pour les mélanges de solutions équimoléculaires M/100 de Cl_3Cr et de Hi à 25°. *Courbes:* I : $\lambda = 2.700$ Å ; II : $\lambda = 2.800$ Å ; III : $\lambda = 2.900$ Å

ionique constante $\mu = 1$, le *p*H reste compris entre 2,75 et 4,60, zône où Cr^{+++} existe soluble [8a]. Un complexe apparaît alors pour le mélange renfermant 1 molécule de sel de Cr^{+++} et 2 molécules de Hi. Le maximum apparu pour ce mélange dès l'instant zéro s'accuse avec le temps et la stabilité est obtenue après 3 semaines (fig. 7). La constante de Job est : $K = 5 \cdot 10^{-6}$. 3° Si l'on déplace l'hydroxyde de Cr^{+++} en faisant agir hi sur Cl_3Cr, on obtient un précipité gris de $Cr(OH)_3$. Ce précipité une fois centrifugé, bien lavé et débarrassé de toutes traces de chlore, est solubilisé par hi. La solution est rose et

[8] G. Charlot, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*, Masson & Cie, Paris 1959, a) p. 159, b) p. 167.

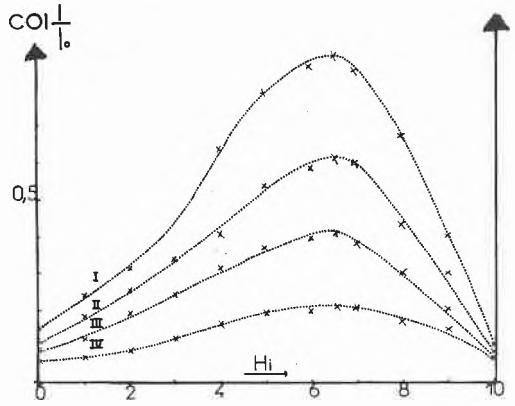


Fig. 7. Densité optique observée sous 0,5 cm d'épaisseur pour les mélanges de solutions équimoléculaires M/100 de Cl_3Cr et de Hi à force ionique constante : $\mu = 1$ à 25°. *Courbes :* I : $\lambda = 2.500$ Å ; II : $\lambda = 2.600$ Å ; III : $\lambda = 2.700$ Å ; IV : $\lambda = 2.900$ Å

son examen spectral fait apparaître toutes les bandes du chrome. Cependant, si ce précipité gris d'hydroxyde est désséché avant d'être mis au contact de hi, le complexe ne se produit pas, même après un contact de plusieurs mois. Il est probable que la dimension des particules et leur état pseudo-colloïdal sont un des facteurs de la complexion. On rejoint ici les travaux de Ch. Grogan (1957)[9] qui a signalé une relation entre le volume des particules de métal et l'apparition des tumeurs causées par le chrome chez les ouvriers de la métallurgie.

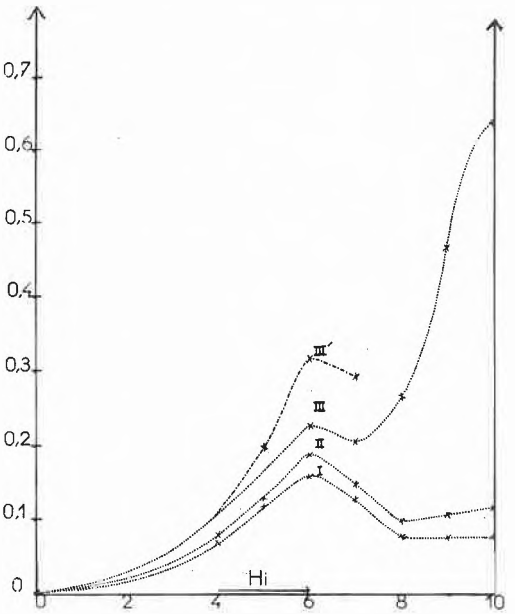


Fig. 8. Densité optique observée sous 2 cm d'épaisseur pour les mélanges de solutions équimoléculaires M/100 de Cl_2Be et de Hi à 25°. *Courbes :* I : $\lambda = 2.600$ Å ; II : $\lambda = 2.500$ Å ; III : $\lambda = 2.400$ Å

Le glucinium (Be) étudié par la même méthode, fait apparaître des particularités analogues à celles du chrome. Si l'on fait, en phase aqueuse, des mélanges équimoléculaires M/100 de chlorure de Be ($BeCl_2$, *p*H 5) et de Hi (Hi, *p*H 9) en proportions variables suivant la méthode de Job, un précipité gélatineux de Be $(OH)_2\, n\, H_2O$ se forme dans les milieux alcalins. Après 24 heures de contact, les mélanges hétérogènes une fois décantés, les variations continues appliquées à l'absorption lumineuse font apparaître un maximum sur des courbes particulièrement éloquentes. Une solubilisation de Be $(OH)_2$ se produit qui révèle l'existence d'une intéraction Be–Hi (fig. 8). Le maximum (*p*H 6,5) se déplace légèrement vers la droite lorsque la concentration des constituants passe de M/100 à M/200 en raison de l'état hétérogène des mélanges. La solution s'enrichit avec le temps. A force ionique constante $\mu = 0{,}4$ et dans la zône des *p*H inférieurs à 5[8b], aucun précipité ne se produit et les écarts à la loi d'additivité atteignent un maximum net correspondant à une molécule de $BeCl_2$ pour 2 molécules de Hi (fig. 9).

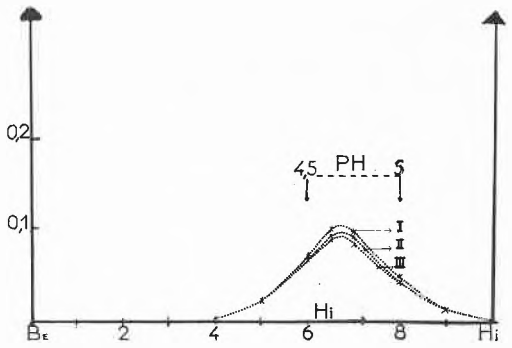
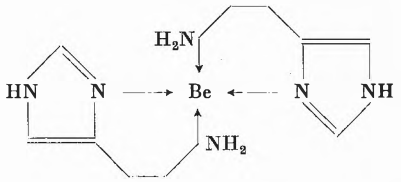


Fig. 9. Densité optique observée sous 3 cm d'épaisseur pour les mélanges de solutions équimoléculaires M/200 de Cl_2Be et de Hi à force ionique constante : $\mu = 0{,}40$ à 25°. *Courbes :* I : $\lambda = 2.800$ Å ; II : $\lambda = 3.000$ Å ; III : $\lambda = 3.200$ Å

Il est vraisemblable qu'un chélate prend naissance, voisin de celui trouvé avec l'éthylène-diamine[10] et



qu'une structure de ce genre s'édifie avec les métaux complexés engageant à la fois la chaîne et le noyau imidazole de l'amine.

Il semble bien que l'azote du noyau imidazole soit particulièrement visé par les substances cancérigènes tant organiques[11] que minérales et ceci d'autant plus que, dans un tout autre aspect de la cancérogenèse, cette même cible reparaît[12].

La vérification sur l'histamine des nerfs a été faite par application de poudre métallique cancérigène suivant la méthode indiquée[2].

[9] Ch. H. Grogan, *Cancer* (Philadelphia) *IV* (1957) 625–6.

[10] P. Silber, *Traité de Chimie minérale*, Masson & Cie, Paris 1958, p. 64.

[11] S. Hatem, *C. R. Acad. Sci. 244* (1957) 3191–4.

[12] S. Hatem, prochaîne communication.

Resumé

La réactivité de l'histamine avec les substances cancérigènes organiques se vérifie avec les substances cancérigènes minérales.

Ni^{++} donne les complexes cristallisés

$[Me\ Hi_2]^{++}$ et $[Me\ Hi_3]^{++}$

Co^{++} Cr^{+++} et Be^{++} donnent les complexes solubles

$[Me\ Hi_2]^{++}$ caractérisés par la méthode de Job.

Simone Hatem
Dr ès sc. phys.
21, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris VI^e
Laboratoire du C.N.R.S.

Chronique Chronik Cronaca

Otto Jaag 60jährig

Prof. Dr. Otto Jaag, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an der ETH Zürich, feiert am 29. April dieses Jahres seinen 60. Geburtstag.

Nach Absolvierung der Kantonsschule Schaffhausen war er von 1921 bis 1924 als Lehrer in seinem Heimatdorf Beringen tätig und entschloß sich dann zum Studium der Naturwissenschaften an der Universität Genf, das er 1929 mit dem Doktorexamen bei dem berühmten Botaniker Prof. Dr. Robert Chodat abschloß. Seine Dissertation behandelte experimentelle Untersuchungen über die Konstitution und Biologie der Flechten.

Die Begeisterung des jungen Wissenschafters für die Forschung war bestimmend für sein weiteres Berufsleben. Nach seinem Studium wurde er Assistent bei Prof. Dr. Jaccard am Pflanzenphysiologischen Institut der ETH, um dann im Jahre 1932 in das Institut für spezielle Botanik (Direktor: Prof. Dr. E. Gäumann), ebenfalls an der ETH, überzutreten, wo er bis zu seiner Ernennung zum Direktor der EAWAG eine überaus fruchtbare wissenschaftliche Tätigkeit entfaltete. 1933 habilitierte er sich auf dem Gebiete der Hydrobiologie und Kryptogamenkunde und wurde 1941 zum Titular- und 1946 zum außerordentlichen Professor der ETH ernannt. Seine Vorlesungen umfaßten Hydrobiologie, Kryptogamenkunde, Pflanzenpathologie und Botanik. Eine große Zahl während dieser Zeit erschienener Publikationen begründeten den wissenschaftlichen Ruf des Jubilars. Für seine grundlegende Arbeit *Die Algenvegetation des verwitternden Gesteins in den Alpen, im schweizerischen Mittelland und im Jura* wurde ihm 1936 der Schläfli-Preis der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft verliehen. Er war auch längere Zeit Präsident der Zürcherischen Botanischen Gesellschaft, der Zürcherischen Naturforschenden Gesellschaft und der Schweizerischen Mikrobiologischen Gesellschaft. Seine Lehr- und Forschungstätigkeit an der ETH unterbrach Otto Jaag im Jahre 1937, um eine einjährige Studienreise nach Niederländisch-Indien durchzuführen, die ihm durch ein Reisestipendium der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft ermöglicht wurde.

Schon während seiner Tätigkeit am Institut für spezielle Botanik konzentrierten sich die Interessen des Jubilars mehr und mehr auf das Gebiet der Gewässerkunde und des Gewässerschutzes. Daß sich heute das Schweizervolk so einhellig zu einem allgemeinen Gewässerschutz bekennt, ist zu einem maßgeblichen Teil seinen zahlreichen Vorträgen und Veröffentlichungen in der Presse zu verdanken. Mit seiner im Jahre 1952 erfolgten Ernennung zum Direktor der EAWAG konnte sich Professor Jaag nun voll und ganz diesem Gebiet widmen. Mit der ganzen Kraft seiner temperamentvollen und unbestechlichen Persönlichkeit setzte er sich für den Weiterausbau der Anstalt ein, der er in wenigen Jahren zu hohem Ansehen im In- und Ausland verhalf. So wird er auch dauernd von europäischen und überseeischen Ländern für Expertisen und Vorträge zugezogen.

Ehrenmitgliedschaften verschiedener Fachverbände und Gesellschaften würdigten das Schaffen des Jubilars in der Schweiz. Aber auch das Ausland erwies ihm zahlreiche Ehrungen. So wurde er zum «Foreign Member of the Linnéan Society of London» ernannt; die französische Regierung verlieh ihm die Goldmedaille «Pour le mérite agricole» und die Technische Hochschule Stuttgart ernannte ihn zum Doktor der technischen Wissenschaften E.h.

Als Präsident der Hydrobiologischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz, der Föderation Europäischer Gewässerschutz, der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung sowie der Internationalen Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung übt heute der Jubilar einen maßgebenden Einfluß auf die Gewässerschutzbestrebungen nicht nur auf schweizerischem, sondern auch auf gesamteuropäischem Boden aus.

Otto-Nägeli-Preis. Der neugeschaffene Otto-Nägeli-Preis zur Förderung der medizinischen Forschung in der Höhe von 100000 Franken wurde erstmals verliehen. Erster Preisträger ist Professor Dr. Franz Leuthard, Dozent für physiologische Chemie an der Universität Zürich. Der Otto-Nägeli-Preis soll es dem Preisträger ermöglichen, ein medizinisches Arbeitsgebiet durch eigene Forschung zu eröffnen oder es zu erweitern, und hat somit vor allem die Ermutigung zur Aufnahme oder Fortsetzung wissenschaftlicher Arbeiten zum Ziele. Dadurch unterscheidet er sich von ähnlichen Preisen, die mehr für bereits Geleistetes verliehen werden. Die Auswahl der Preisträger ist dem Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds anvertraut worden.

Universität Basel. Der Regierungsrat von Basel-Stadt ernannte Privatdozent Dr. Silvio Fallab, Inhaber eines Lehrauftrages für Chemie der komplexen Verbindungen an der Universität Basel, zum außerordentlichen Professor.

Universität Bern. Dr. Johannes Geiss, Privatdozent für Experimentalphysik, insbesondere Physik der Isotope, wurde zum vollamtlichen außerordentlichen Professor befördert. – Prof. Dr. Charles Peyrou, wurde als Oberassistent-Extraordinarius am Physikalischen Institut mit Dank für die geleisteten Dienste entlassen und zum Honorarprofessor ernannt. Es wurde ihm gleichzeitig ein Lehrauftrag für höhere Experimentalphysik erteilt.

Universität Genf. Anläßlich seiner Jahresversammlung bewilligte der Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds einen Betrag von über 100000 Franken für die Anschaffung eines modernen Elektronenmikroskopes für ein an der Universität Genf bestehendes Forschungszentrum.

American-Swiss Foundation for Scientific Exchange. An der Jahresversammlung der American-Swiss Foundation for Scientific Exchange, an der erstmals auch der wissenschaftliche Attaché der schweizerischen Botschaft in Washington, Prof. Dr. Urs Hochstrasser, teilnahm, konnte der Präsident der

Gesellschaft, Dr. HEINZ WUEST, ausführen, daß diese amerikanisch-schweizerische Stiftung im Jahre 1959 sieben amerikanischen Naturwissenschaftern mit abgeschlossenem Studium durch Stipendien zur Weiterführung von Spezialstudien an schweizerischen Hochschulinstituten verholfen hat. Umgekehrt konnten zwölf Schweizer in Amerika ihre Ausbildung erweitern und vertiefen. Dies bringt die Zahl der seit der Gründung der Stiftung im Jahre 1946 zwischen den beiden Ländern ausgetauschten Wissenschafter auf 258 und den Kostenaufwand auf über eine Million Schweizer Franken.

† *Prof. Dr. Edgar Meyer.* In Zürich starb in seinem 81. Altersjahr Prof. Dr. EDGAR MEYER, von 1916 bis 1949 ordentlicher Professor für experimentelle Physik an der Universität Zürich. Professor MEYER hat zahlreiche Arbeiten über physikalische Probleme, insbesondere über solche des Lichtes und der Radioaktivität, veröffentlicht.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. April: Prof. Dr. K. SCHOENEMANN (Technische Hochschule, Darmstadt), Die konsequente Anwendung der chemischen Reaktionskinetik bei der Entwicklung neuer Verfahren mit komplexem Reaktionsmechanismus. – 12. Mai: Dr. J. G. EVANS (The Bradford Dyer's Association Ltd., Bradford, Yorkshire), Textile Fibres as Substrates for Cross-Linking Reactions.

Berner Chemische Gesellschaft. 13. Mai: Prof. Dr. W. NOWACKI (Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern), Neuere Probleme der Kristallographie und Strukturlehre.

Photographisches Kolloquium, Zürich. 28. April: Prof. Dr. W. JAENICKE (Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), Versuche zur Fixierentwicklung. – 12. Mai: Dr. TH. KRUMMENERL (Gelatinefabrik Winterthur), Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der photographischen Gelatine und ihre Bedeutung für die photographische Emulsionstechnik.

Internationale Tagung über Verarbeitungstechnologie der Kunststoffe. Vom 17. bis 19. Oktober 1960 soll in Amsterdam eine internationale Tagung über die Verarbeitungstechnologie der Kunststoffe stattfinden. Vorgesehene Sektionen: Kontinuierliche Verarbeitung – Nichtkontinuierliche Verarbeitung – Verschiedene Verarbeitungsverfahren. Vortragsanmeldungen und nähere Auskünfte: N.V. 't Raedthuys, Tesselschadestraat 5, Amsterdam-W.

III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe. Der Deutsche Ausschuß für grenzflächenaktive Stoffe veranstaltet vom 12. bis 17. September 1960 diesen Kongreß in Köln. Auskunft erteilt das Generalsekretariat des III. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe, Bonn, Koblenzer Straße 232.

Radioisotopenkonferenz. Vom 6. bis 17. September 1960 findet in Kopenhagen eine Konferenz über die Anwendung von Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik statt. Im Gegensatz zur letzten, von der Unesco 1957 in Paris veranstalteten Konferenz über Radioisotope sind Anwendungen in Biologie, Medizin und Landwirtschaft sowie industrielle Anwendungen großer Strahlenquellen nicht einbegriffen.

Abwasserbiologischer Herbstkurs. Vom 3. bis 7. Oktober 1960 findet in München ein abwasserbiologischer Herbstkurs statt, der dem Thema «Schädliche Organismen im Vorfluter und Abwasser und die Methoden ihrer Behandlung mit besonderer Berücksichtigung der Abwasserreinigung aus Schlachthöfen und Krankenhäusern» gewidmet ist. Er steht unter der Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN und umfaßt Vorträge und Besichtigungen. Anmeldungen sind bis zum 25. September zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München 22, Veterinärstraße 13. Die Kursgebühren betragen einschließlich Fahrtkosten für die Exkursion DM 60.–.

Polymer, eine neue Zeitschrift. Im März 1960 begann der Verlag Butterworths Scientific Publications in London mit der Herausgabe einer neuen Zeitschrift, betitelt *Polymer*, zur Veröffentlichung von Originalarbeiten aus den Gebieten der Chemie, Physik und Technologie hochpolymerer Stoffe. Es sollen auch «Kurze Mitteilungen» aufgenommen werden, die den Charakter einer vorläufigen Mitteilung haben und später noch in ausführlicher Form veröffentlicht werden können. Als Redaktionskommission zeichnen C. H. BAMFORD, C. E. H. BAWN, GEOFFREY GEE und ROWLAND HILL. *Polymer* erscheint vierteljährlich, und der Abonnementspreis beträgt $ 15.00.

Filme über Kunststoffe. Die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie teilt mit, daß von dem anläßlich der Kunststofftagung 1959 uraufgeführten zweiteiligen Farbtonfilm über Kunststoffe nun 16-mm-Vorführkopien mit Lichttonspur in hinreichender Anzahl zum kostenlosen Verleih zur Verfügung stehen. Außer den Versandkosten wird eine geringe Schutzgebühr berechnet, die jedoch für Schulen und Hochschulen entfällt. Die RKW-Filmdienst-Zentrale, Frankfurt am Main, Gutleutstraße 163–167, hat den Auslandverleih übernommen. Eine Liste mit den Adressen sämtlicher Verleiherstellen sowie alle weiteren Auskünfte vermittelt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main 1. Dort ist auch eine Liste mit weiteren Dokumentarfilmen aus dem Gebiete der Kunststoffindustrie erhältlich.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Von L. REIMER. VIII + 300 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 58.–. – Das treffliche Buch von LUDWIG REIMER, Dozent für Physik in Münster (Westfalen), schließt eine in den letzten Jahren immer deutlicher gewordene Lücke. Es behandelt in gedrängter Form alles, was der Benützer moderner Elektronenmikroskope über Gerät, Präparation und Auswertung der Aufnahmen wissen muß. Dabei hat der Autor sehr gut verstanden, den umfangreichen Stoff klar und übersichtlich darzustellen. Er gliedert sein Buch in zwei ungefähr gleich große Hauptteile, nämlich A. Untersuchungsmethoden und B. Präparationsmethoden. Während für das Verständnis des ersten Teils Physikkenntnisse im Rahmen einer einführenden Grundvorlesung nötig sind, kann der zweite Teil auch von technischem Hilfspersonal ohne große Mühe gelesen werden. Die beiden Hauptteile zerfallen in zahlreiche Abschnitte, wobei eine reichhaltige Literaturzusammenstellung am Ende jedes Paragraphen das weitere Eindringen in spezielle Gebiete erlaubt. Als Ergänzung zu den vielen im Text eingebauten Abbildungen sind am

Schluß des Buches zwanzig Bildtafeln mit sorgsam ausgewählten Aufnahmen angefügt. Ein Verzeichnis von Bezugsquellen erleichtert dem Anfänger die Beschaffung der benötigten Hilfsmittel. Es ist zu hoffen, daß das auch in bezug auf Druck und Ausstattung vorzügliche Buch sich bald einer großen Verbreitung erfreut und daß es dadurch möglich sein wird, das Werk stets auf den neuesten Stand zu bringen.

M. Brönnimann

Die Bewertung der Wasserqualität. Band 6 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von H. LIEBMANN. 191 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 40.–. – Die Bewertung der Wasserqualität kann entweder auf Grund der Wasserzusammensetzung, wie beispielsweise bei häuslichen und industriellen Abwässern, oder auf Grund des sich in einem Gewässer unter bestimmten Voraussetzungen darbietenden biologischen Zustands vorgenommen werden. Teil I des Buches («Bewertung von städtischen und industriellen Abwässern») enthält Aufsätze, die der ersteren dieser Betrachtungsweisen gewidmet sind. Da die meisten Bewertungssysteme auf einer biochemischen Untersuchungsmethode, nämlich der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs, gegründet sind, stellt H. LIEBMANN einleitend einige grundsätzliche Überlegungen über die Bakterien als Oxydationsmittler an. In Beiträgen von H. WAGNER, K. OFFHAUS und W. BUCKSTEEG werden die bisher verwendeten Systeme zur Bewertung von Abwässern diskutiert und auch neue Vorschläge dargelegt, welche die zu erfassenden Größen zuverlässiger ermitteln lassen. Über einige besondere Fälle aus diesem Arbeitsgebiet berichten R. WILCK und K. OFFHAUS (Abwässer der Viskoseindustrie) sowie K. SCHERB (Molkereiabwässer). Teil II («Bewertung und Kartierung von Vorflutern») gehört zur zweiten Art der erwähnten Betrachtungsmöglichkeiten. Von F. v. AMMON wird die Methodik der Ermittlung des Sauerstoffhaushaltes in Fließgewässern beschrieben sowie die Belastbarkeit von Flüssen mit organischen Verunreinigungen besprochen. H. LIEBMANN berichtet ausführlich über die sogenannte Münchner Methode der biologischen Wassergütekartierung, einer graphischen Darstellungsweise von Ergebnissen der biologischen Analyse von Fließgewässern und Seen. Weitere Artikel befassen sich mit den radioaktiven Substanzen in Abwässern und Vorflutern (M. RUF) sowie mit dem Problem der in Gewässern enthaltenen pathogenen Keimen (H. EYER). In einem abschließenden Kapitel werden von H. LIEBMANN die Folgerungen für die Praxis aus den Ausführungen über die Bewertung der Wasserqualität gezogen.

F. Zehender

Kosmetologie. Eine Anleitung zur Entwicklung kosmetischer Präparate. Von J. S. JELLINEK. XX + 621 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1959. Gebunden DM 40.–. – Die Definition der Kosmetologie als Wissenschaft, die sich mit den bei der Herstellung, Lagerung und Anwendung kosmetischer Präparate auftretenden Gesetzmäßigkeiten befaßt, seien diese nun chemischer, physikalischer, biologischer oder mikrobiologischer Natur, zeigt deutlich, daß die Kosmetik aus der Empirie früherer Zeiten herausgetreten ist und heute eine wohlfundierte Wissenschaft darstellt, welche in bezug auf Haltbarkeit, Lagerung, Inkompatibilitäten und so fort, aber auch die Wirkung der kosmetischen Präparate häufig sehr ähnliche, wenn nicht gleiche Problemstellungen aufweist wie die galenische Pharmazie bzw. die pharmazeutische Technologie. Damit ist aber auch schon eine Schwierigkeit aufgezeigt, nämlich die eindeutige Abgrenzung zwischen kosmetischen Präparaten und eigentlichen Heilmitteln, welche zur Behandlung der Haut verwendet werden. Da diese Grenzen fließend sind, berührt es sehr angenehm, daß der Autor immer wieder auf diese Tatsache hinweist und kategorisch fordert, daß bei der Herstellung kosmetischer Präparate eine Zusammenarbeit zwischen dem seriösen Kosmetikfachmann mit den Medizinern, Biologen und Chemikern unerläßlich ist. So wird z. B. sehr eindrücklich verlangt, daß bei jedem neuen Präparat ein Epicutantest, und zwar nicht nur mit den Einzelbestandteilen, sondern auch mit dem gesamten fertigen Präparate durchgeführt werden muß. – Der erste Teil des Buches befaßt sich mit den grundlegenden Kenntnissen der Anatomie und Physiologie der Haut, Haare und der Zähne, den grenzflächenaktiven Substanzen der Kosmetik, den mikrobiologischen Aspekten und dem Aufbau kosmetischer Präparate und deren Grundstoffe. Im zweiten Teile werden die einzelnen Präparategruppen, wie solche mit reinigender, desodorisierender, schweißhemmender, hautschützender, hautglättender und Tiefenwirkung beschrieben. Daß sich ein Buch über Kosmetik aber auch mit Präparaten zu befassen hat, die nur eine dekorative Wirkung aufweisen, ist eine Selbstverständlichkeit. Der Aufbau des Buches scheint sehr glücklich gewählt zu sein. Inhaltlich zeugt es von einem hohen wissenschaftlichen Standard und bietet dem eigentlichen Kosmetikfachmann, aber auch den Vertretern benachbarter Disziplinen, die sich mit kosmetischen Fragen zu befassen haben; neben den Grundlagen der Kosmetik auch viel wissenswerte Einzelheiten. Es kann allen, die sich mit derartigen Fragen zu befassen haben, seien es nun Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker, Biologen oder eigentliche Kosmetiker, aufs wärmste empfohlen werden.

H. Mühlemann

Reaction Kinetics for Chemical Engineers. Von S. M. WALAS. XIV + 338 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 74 s. – Das vorliegende Werk behandelt die Reaktionskinetik weniger vom Standpunkt des physikalischen Chemikers aus als vielmehr von jenem des Praktikers, der Reaktoren für chemische Anlagen zu entwerfen hat. Es setzt nur die Kenntnis der elementaren Grundlagen voraus, die in einem Anfangskapitel zusammengefaßt sind. Der Stoff ist nach der Art der Reaktionen geordnet, so nach homogenen und heterogenen Reaktionen, die letzteren wieder nach solchen, die nicht katalysiert oder katalysiert sind. Schließlich sind die in der Industrie gebräuchlichen Reaktoren verschiedenster Art einzeln beschrieben. Die wichtigsten mathematischen Hilfsmittel, wie Differentialgleichungen, numerische und graphische Berechnungen, werden am Schluß kurz im Zusammenhang behandelt. Die klare Darstellung des Stoffes läßt das Buch zur Einführung in die Reaktionskinetik und in die Theorie der Reaktortechnik als durchaus geeignet erscheinen.

A. Bieler

Chemical Engineering Plant Design. 4. Auflage. Von F. C. VILBRANDT und C. E. DRYDEN. IX + 534 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 93 s. – Unter den zahlreichen amerikanischen Werken über Projektierung chemischer Anlagen zeichnet sich das vorliegende dadurch aus, daß es seit 1934 bereits in vierter Auflage erscheinen konnte. Die Einteilung des Inhaltes ist die übliche und folgt der chronologischen Entwicklung eines chemischen Verfahrens vom Forschungslaboratorium bis zur betriebsfertigen Anlage unter Berücksichtigung aller technischen und wirtschaftlichen Aspekte. Ein neu beigefügtes Kapitel über die Projektierung von Kernreaktoren steht weniger mit dem übrigen Inhalt des Werkes im Zusammenhang und ist eher als Konzession an die neueste Entwicklung der Verfahrenstechnik zu betrachten. Das Buch enthält ein außerordentlich reichhaltiges, durch graphische Darstellungen ergänztes Zahlenmaterial, so daß es nicht allein als Lehrbuch, sondern für gewisse Zwecke auch als Nachschlagewerk geeignet ist. Als ausführlich durchgerechnetes Hauptbeispiel dient die Herstellung von Hexachlorbenzol, was zum Verständnis des Werkes wesentlich beiträgt.

A. Bieler

L'industrie chimique en Europe 1958–1959. Publié par l'OECE. 241 Seiten. OECE, Paris 1959. Broschiert. – Der sechste Bericht der OECE über die europäische chemische Industrie umfaßt das Jahr 1958 und die erste Hälfte von 1959 und zeigt anhand eines umfangreichen Zahlenmaterials die Entwicklung, sowohl nach Ländern wie nach Produkten geordnet. Es wird besonders hervorgehoben, daß sich die Erzeugung chemischer Produkte dreimal rascher entwickelt hat als jene der gesamten industriellen Prduktion und auch erheblich stärker als in den USA.

A. Bieler

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. XI. Von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. X + 384 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 12.50. – Die neueste Folge der *Advances in Catalysis* enthält sechs größere, thematisch nicht miteinander in Verbindung stehende Arbeiten von durchwegs bekannten Autoren. An der Spitze steht die Publikation von G. NATTA und I. PASQUON über die Kinetik der stereospezifischen Polymerisation von α-Olefinen, welche einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der von den Verfassern bearbeiteten isotaktischen Polymeren bildet. Wie üblich ist auch das Gebiet der Oberflächenaktivität vertreten, und zwar mit Arbeiten über Oberflächenpotentiale und Adsorptionsvorgänge an Metallen und über den Einfluß der Befeuchtung auf die Natur von festen Oberflächen. Zwei weitere Beiträge befassen sich mit Wasserstoffreaktionen, wovon der eine mit katalytischen Austauschreaktionen von Deuterium in Kohlenwasserstoffen, der andere mit der katalytischen Aktivierung von Wasserstoff in homogenen, heterogenen und biologischen Systemen.

A. Bieler

Dechema-Monographien. Herausgegeben von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1959. Band 32, Nr. 451–476. *Betriebstechnik, Grundlagen.* 412 Seiten. Broschiert DM 48.80 (für Dechema-Mitglieder DM 39.–). Band 33, Nr. 477–502. *Betriebstechnik, Verfahren und Operationen.* 317 Seiten. Broschiert DM 37.50. – Jeder der Sammelbände enthält 26 Vorträge, die im Rahmen des Europäischen Treffens dür Chemische Technik anläßlich der Achema-Tagung 1958 und des II. Kongresses der Europäischen Föderation für Chemie-

Ingenieur-Wesen 1958 in Frankfurt am Main gehalten worden sind. Aus dem ersten, die Grundlagen der Betriebstechnik behandelnden Band sei hier nur das Hauptreferat von D. W. VAN KREVELEN (Geleen, Holland) über «Fortschritte in der Kenntnis der technischen Reaktionsführung» hervorgehoben. Der zweite Band enthält Arbeiten aus den verschiedensten Gebieten der Einheitsoperationen und chemischen Verfahren. Ein bemerkenswertes Beispiel hiefür ist das Referat von A. E. ZDANSKY (Vaduz) über sein in Verbindung mit der Lonza AG ausgearbeitetes Verfahren für die Elektrolyse des Wassers unter Druck. *A. Bieler*

Dechema-Monographien, Band 34: *Betriebstechnik – Verfahren und Rationalisierung.* Von H. BRETSCHNEIDER und K. FISCHBECK, im Auftrage der Dechema. 356 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 42.20. – Im Gegensatz zu den letzten Bänden beziehen sich die 25 im Rahmen der Achema-Tagung 1958 gehaltenen Vorträge weniger auf bestimmte Gebiete der chemischen Technik als vielmehr auf allgemeine Probleme der technischen Chemie. An der Spitze steht der aktuelle Vortrag von Professor WALTER HALLSTEIN über den Gemeinsamen Europäischen Markt als eine politische Schöpfung. Weitere bemerkenswerte Beiträge über die moderne Ausbildung für Chemie-Ingenieure und über die Wandlungen der chemischen Technik seit 1945 stammen von K. KAMMERMEYER (Iowa City) und P. BAUMANN (Marl). *A. Bieler*

Analysts Pocket Book. Von J. R. MAYER. X + 100 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 17 s 6 d. – Das kleine Handbuch bringt in gedrängter, doch übersichtlicher Form in erster Linie eine große Zahl «Gravimetrischer Faktoren» und «Maßanalytischer Äquivalente». Die «Faktoren» sind tabellarisch geschickt angeordnet, so daß auch dann eine schnelle Umrechnung möglich ist, wenn es sich um das Auffinden komplizierterer Verbindungen eines Elementes handelt. Die Tabellen der Äquivalente von Maßlösungen zeichnen sich durch Vielseitigkeit aus und enthalten eine Reihe organischer Verbindungen, die damit einer leichten Erfassung zugänglich gemacht werden. – Nach einer ausführlichen Tabelle für Indikatoren u. a. auch für nichtwäßrige Lösungen und die komplexometrische Analyse folgen die üblichen Konstanten und tabellarische Aufzeichnungen über die Herstellung von Pufferlösungen und gebräuchlicher Reagenzien verschiedener Normalität. Löslichkeitswerte und Tabellen für Dichte und Konzentration der wichtigsten Säuren und Basen sowie physikalische Umrechnungstabellen bilden den Abschluß. Diese Tabellen dürften vor allem für das Studium der englischsprachigen Literatur von Wichtigkeit sein. Eine fünfstellige Logarithmentafel ist dem Büchlein als praktische Ergänzung eingefügt. – Obwohl das Fehlen von Tabellen für die volumetrische Bestimmung von Gasen und wichtiger Daten der Elektrochemie als Mangel angesehen werden kann, dürfte das kleine Taschenbuch dem Studierenden und auch dem Analytiker als zusätzliches Hilfsmittel gute Dienste leisten. *E. Hengelhaupt*

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. – Dieser in der Reihe «Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen» des Springer-Verlages herausgegebene Band 6 stellt eine Monographie über die Absorption als Methode der chemischen Verfahrenstechnik dar. – Die bei Absorptionsvorgängen zur Auswirkung kommenden Phasengleichgewichte werden diskutiert. Mit Hilfe von zahlreichen Diagrammen wird die auf den Gebrauch in der Praxis zugeschnittene Behandlung der thermodynamischen Grundlagen anschaulich gestaltet. – Die für die Wirksamkeit von Absorptionsanlagen wichtigen kinetischen Verhältnisse von Zweiphasen-Gegenströmen sind vom Gesichtspunkt des Verfahrenstechnikers aus behandelt. So wird beispielsweise eine quantitative Darstellung zur Bestimmung der Höhe von Füllkörpertürmen, die Festlegung von Übergangseinheiten, der Stoffübergang auf Füllkörpern und die Bodenzahl von Absorptionskolonnen diskutiert. – Eine Beschreibung verschiedener Ausführungsformen von Gegenstromsystemen ergibt einen Überblick über die in der Technik verwendeten Absorptionsanlagen. – Besonderes Gewicht wurde den bei der praktischen Durchführung von Absorptionsprozessen auftretenden Fragen verliehen. In dieser Hinsicht gelangt die Absorption einzelner Komponenten aus Vielstoffgemischen, das Auswaschen mit mehrstufigen Anlagen und das Verhalten von Absorbern mit Fraktionierteil zur Sprache. Ebenfalls ist die Aufnahme der Absorptionswärme, die Regeneration der Waschmittel und die Absorption mit chemisch wirkenden Waschmitteln in speziellen Kapiteln diskutiert. Abschließend wird kurz über die Regelung und die Wirtschaftlichkeit von Absorptionsanlagen gesprochen. – Diese Monographie kann dem Verfahrenstechniker als Handbuch gute Dienste leisten. *M. Thürkauf*

The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant. Von H. TONGUE. 2. Auflage. XII + 250 Seiten. Chapman & Hall, London 1959. Gebunden 84 s. – Nachdem TONGUES Werk schon 1934 in erster Auflage erschienen und lange Zeit das einzige seiner Art war, kommt die neue Auflage nach einem vollen Vierteljahrhundert etwas unerwartet, um so mehr, als die Hochdrucktechnik sich in diesem langen Zeitraum rasch weiter entwickelt und auch neue Anwendungsgebiete gefunden hat. Dies geht schon aus einem für die Geschichte der chemischen Technik recht interessanten Überblick hervor, der mit dem Dampftopf von PAPIN aus dem Jahre 1681 beginnt und mit den Druckwasserbehältern der Kernreaktoren endet. Nach einigen allgemeinen Ausführungen über die Bedienung von Hochdruckapparaten, die dabei zu beachtenden Sicherheitsmaßnahmen und die Druckmessung geht der Verfasser näher auf die Herstellung von Hochdruckgefäßen, besonders von zylindrischen Rohren, ein. Von den heute immer mehr verlangten Rohren für sehr hohe Drucke werden nebst den gewöhnlichen dickwandigen Rohren speziell auch die Mehrschichtenzylinder, die gewickelten und die autofrettierten Zylinder eingehend behandelt. Nicht minder als der Druck ist auch die Betriebstemperatur zu berücksichtigen, und so werden die Eigenschaften der Materialien bei besonders hohen und niedrigen Temperaturen, welch letztere relativ noch wenig erforscht sind, näher beschrieben. Die übrigen Kapitel sind den Gaskompressoren, Flüssigkeitspumpen, Autoklaven und den Armaturen gewidmet. Das ganze Werk enthält eine Menge nützlicher und praktisch verwertbarer Angaben. Das große Format ermöglicht eine gute und reichhaltige Illustration, wenn auch gewisse Bilder aus anderen Publikationen längst bekannt und zum Teil technisch überholt sind. *A. Bieler*

Jahrbuch der Lackchemie. 1. Ausgabe: *Reaktionslacke.* 376 Seiten. Verlag Colomb, Stuttgart 1959. Gebunden DM 29.50. – Die Herausgeber wollen, ähnlich den auf anderen Gebieten der Technik üblichen Jahrbüchern, für den Sektor Anstrichstoffe mit periodisch erscheinenden Zusammenfassungen eine Übersicht über einzelne Fachrichtungen geben. – H. KITTEL beschreibt in einem allgemeinen Überblick die Polyurethane, ungesättigte Polyesterharze sowie amin- bzw. amid-gehärtete Epoxyharze als Lackrohstoffe. A. M. PAQUIN behandelt die Epoxyharze in Kombination mit Polyaminen näher, W. GÖTZE streift speziell die Kombination von Epoxyharzen mit Versamiden (Polyamidharze der General Mills). Zwei weitere Aufsätze von G. VON PRONDCZYNSKY bzw. A. WIDMANN befassen sich mit der Verarbeitung und dem Stand von Polyesterlacken auf Holz. Es folgt eine Arbeit von K. H. WÜLLENWEBER über epoxyharz-mod. Alkyde und eine Zusammenfassung von K. A. VAN OETEREN über den Schutz gegen Korrosion durch Anstrich. – In den abschließenden mehr als 100 Seiten werden Harze, Weichmacher, Lösungsmittel und Zusatzstoffe von über 100 Herstellerfirmen alphabetisch geordnet und mit ihren wichtigsten Eigenschaften und Kennzahlen aufgeführt. – Das vorliegende Jahrbuch wird besonders dem Chemiker und Lacktechniker, der sich neu mit der behandelten Materie zu befassen hat, eine Unterstützung sein, wozu die zahlreichen Literaturzitate erheblich beitragen. Für zukünftige Jahrbücher wird angeregt, das Thema wesentlich weiter zu fassen und dafür eine Beschränkung auf die im Berichtzeitraum erfolgten Neuentwicklungen vorzunehmen.
E. Beyeler

Chemie. Ein Hilfsbuch für höhere Mittelschulen. Von E. HESS. 350 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1958. Gebunden Fr. 11.95 (Schulpreis Fr. 10.35). – Es ist angesichts der Bemühungen um die Studienzeitverkürzung und der dadurch bedingten Tendenz zur Spezialisierung im Gymnasium nicht leicht, ein Chemiebuch zu schaffen, das den Anforderungen aller Maturitätstypen entspricht. Wer später mit der Chemie kaum mehr in Berührung kommen wird, dem ist mit einer anschaulichen Einführung in die modernen Vorstellungen am besten gedient. Wer später an der Hochschule Chemie als Hauptfach oder Nebenfach studiert, dem ist der Unterricht am Gymnasium ein integrierender Bestandteil der ganzen chemischen Ausbildung. Er sollte sich vor der Reifeprüfung solide Kenntnisse im Stofflich-Experimentellen aneignen, wobei die theoretischen Vorstellungen vorerst im Hintergrund bleiben dürfen, da dieses Gebiet mit Vorteil auf Hochschulstufe betrieben wird. Es ist dem Verfasser gelungen, beiden Anforderungen gerecht zu werden und dabei das Buch als Ganzes zu präsentieren. – Der Verlag Sauerländer sorgte für eine ausgezeichnete Aufmachung. *P. Schindler*

Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry. Von E. S. GILREATH. VIII + 421 Seiten. McGraw-Hill Company, New York/Toronto/London 1958. Gebunden 58 s. – Unter diesem Titel sind in acht Kapiteln unsere Kenntnisse über den Bau der Atome, die chemische Bindung sowie einiges aus der Chemie der wässerigen und nichtwässerigen Lösungen auf elementarer Stufe zusammengefaßt. Es ist dem Verfasser gelungen, seine Darstellung interessant, anschaulich und leicht

lesbar zu gestalten, ohne sich in oberflächlichen, verallgemeinernden Ausführungen zu erschöpfen. Die wirklich spannende und anregende Lektüre ist jedem Chemiker, insbesondere dem Studierenden, zu empfehlen. *P. Schindler*

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 S. Hirzel, Stuttgart 1959. Gebunden DM 22.–. – Das in seiner 3. Auflage erscheinende Buch lehnt sich in seiner Konzeption eng an die bekannte RIESENFELDsche Praktikumsanleitung an. Analytische und präparative Übungen dienen gemeinsam, den Studierenden in die Praxis der anorganischen Chemie einzuführen. In der Einleitung werden einige theoretische Grundlagen in knapper Form präsentiert. Der folgende, umfangreichste Teil des Buches beschreibt die Nachweis- und Trennungsreaktionen der Qualitativen Analyse, wobei der Halbmikrotechnik gebührende Beachtung geschenkt wird. Jeder Nachweis ist durch die Erfassungsgrenze charakterisiert. Es ist besonders zu begrüßen, daß nebst den «gebräuchlichen» Elementen auch «seltene», wie Gallium, Indium, Niob, Tantal u.a., eingeführt werden. Im dritten Teil sind etwa 70 einfache Präparate beschrieben. – Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß die vorliegende Neuauflage einen ausgezeichneten Eindruck hinterläßt; es besteht kein Zweifel, daß sie sich bald einer großen Beliebtheit erfreuen wird. *P. Schindler*

Einführung in die höhere Mathematik. Von E. ASMUS. 3. Auflage. XI + 410 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1959. Gebunden DM 24.–. – Der vorliegende Band der Reihe «Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften» ist laut Vorwort als Niederschlag einer Vorlesung entstanden, welche die Einführung von Chemiestudenten der ersten Semester in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen zum Ziele hatte. Der Autor verzichtet auf Grund seiner didaktischen Erfahrungen bewußt auf eine knappe Abfassung des Inhalts und zieht möglichst oft und in breitem Rahmen Probleme der physikalischen Chemie bei, um die mathematische Fragestellung zu erläutern und die abgeleiteten Gesetze am praktischen Beispiel anzuwenden. Das Werk behandelt die Differential- und Integralrechnung der Funktionen einer Veränderlichen sowie die wichtigsten Sätze über Funktionen zweier Veränderlichen; ein Anhang mit Aufgabensammlung und Lösungen ermöglicht die Kontrolle des Gelernten. Es werden keine Kenntnisse der Infinitesimalrechnung vorausgesetzt; die Differentialrechnung beansprucht daher gut die Hälfte des Buches, während die beiden andern Abschnitte eher knapp gehalten sind. Neben den rein analytischen Ausführungen mit den zahlreichen physikalisch-chemischen Beispielen finden sich verschiedentlich Hinweise auf Randgebiete (z.B. Fehler- und Ausgleichsrechnung) sowie Einschaltkapitel (z.T. mit Literaturangabe) über den logarithmischen Rechenschieber, über Näherungsverfahren zur Auflösung von Gleichungen, über graphische, numerische und mechanische Integralauswertung und über Fluchtlinientafeln (Nomogramme). Wiederholt werden auch Methoden und Möglichkeiten zur graphischen Darstellung und Auswertung experimentell bestimmter Daten erläutert. Die *Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen* bietet somit neben den Elementen der Infinitesimalrechnung recht vielseitige Hinweise und Anregungen. *H. U. Aegler*

Ausbildung in der Industrie. Von A. W. PFAEHLER. Nr. 2 der Schriften zur Arbeitspsychologie in Verbindung mit der Schweizerischen Stiftung für Angewandte Psychologie, herausgegeben von H. BIÄSCH. 155 Seiten. Verlag Hans Huber, Bern/Stuttgart 1959. Gebunden Fr. 22.–. – Mechanisierung und Technisierung erfordern nicht nur von der Betriebsleitung, sondern ebenfalls von der Belegschaft neues, erweitertes Wissen und Können. Neben den technischen Fragen ergeben sich auch menschliche Probleme, denen eine vermehrte Beachtung geschenkt werden muß. Ein gutes «Arbeitsklima» und entsprechende menschliche Beziehungen haben einen entscheidenden Einfluß auf die Arbeitsintensität und somit auch auf die Produktivität eines Betriebes. Wenn sich diese Auffassung noch nicht in allen Unternehmungen durchsetzte, gewinnt sie doch zusehends an Bedeutung. – Für den Praktiker ist es allerdings nicht einfach, der stürmischen Entwicklung der Technik zu folgen und sich dabei in vermehrtem Maße für bessere Methoden des Arbeitens, des Denkens und des Zusammenarbeitens einzusetzen. Glücklicherweise hat sich in jüngerer Zeit die Wissenschaft dieser Probleme angenommen. Es wurden berufliche Trainingsmethoden entwickelt, wobei sich heute zwei Richtungen abzeichnen. Bei der einen handelt es sich um die amerikanische TWI-Methode (Training within Industry) und bei der andern um die europäische Methode. – A. W. PFAEHLER hat es nun als erster unternommen, die beiden Methoden einander gegenüberzustellen. Er zieht Vergleiche zwischen den beiden Verfahren der Anlernung, der Aus- und Weiterbildung wie auch der Vorgesetzten- und Spezialistenschulung. Die z. T. komplexen Fragen werden aufgegliedert und teilweise kritisch beleuchtet. – Das neue Werk dient allen, die sich mit Personalführung und -ausbildung zu befassen haben. Es trägt zweifellos dazu bei, das Problem der modernen Betriebsführung zu lösen. Der Arbeit ist eine gute Verbreitung zu wünschen. *W. Heß*

Betriebshandbuch der Lackherstellung. Von H. O. KÖLLN und K. ENGELS. 400 Seiten. Verlag Berliner Union, Stuttgart 1959. Gebunden DM 64.–. – Der rund 350 Seiten umfassende Band, welcher reich mit Photoreproduktionen und Schemaskizzen durchsetzt ist, bietet eigentlich mehr als ein Handbuch im üblichen Sinne. Dem Lackfachmann dient es als wertvolles Nachschlagewerk, während es dem außenstehend Interessierten eine umfassende Einführung in die maschinellen Belange der modernen Lackfabrikation gibt. – Die Gliederung ist gut gewählt und wirkt sehr übersichtlich, wobei mit Genugtuung festgestellt wird, daß auch die letzten Entwicklungen auf dem Gebiete der Lackfabrikationsmaschinen berücksichtigt sind. Neben den eigentlichen Maschinen werden Einrichtungen, Apparate und Geräte behandelt, welche für die industrielle Lackherstellung unentbehrlich oder von Bedeutung sind, ohne sich jedoch in den Gebieten der Applikation oder der labormäßigen Prüfung zu verlieren. – Auf verfahrenstechnische Fragen wird bewußt nicht eingetreten. Die Lackfabrikation wird lediglich von der Maschinenseite her behandelt, ohne eine Qualitätsgruppeneinteilung der Fertigprodukte auch nur anzudeuten. Dadurch bleibt dem interessierten Leser gedanklicher Spielraum betreffend des zweckmäßigen Maschineneinsatzes im einzelnen Fall. – Alle angeführten Objekte werden sowohl in technischer und wirtschaftlicher wie auch in sicherheitsmäßiger Hinsicht behandelt und kritisch gewürdigt. Dabei werden Anregungen gegeben, wiederum jedoch ohne dem Leser die eigene Denkarbeit abzunehmen, welche bei jeder Neubeschaffung von Maschinen notwendig ist. Auf diese Weise sind die Verfasser auch nicht Gefahr gelaufen, Patentlösungen bieten zu wollen, die in der Praxis, weil unbeweglich, wenig Bedeutung haben. Aus diesen Gründen hat man das Gefühl, es sei hier wirklich «aus der Praxis für die Praxis» geschrieben worden. – Die Aufnahme eines, wenn auch nur kurzen Abschnittes über elektrische Antriebsmaschinen und Schalteinrichtungen wäre zu prüfen. Als ein gewisser Mangel im engeren Sinne wird empfunden, daß im Kapitel «Gefahrenverhütung» der Behandlung der wichtigen und oft recht unerfreulichen Probleme der statischen Elektrizität nicht mehr Raum gegeben wird. Dieser kleine Schönheitsfehler ändert jedoch nichts an der Tatsache, daß es sich bei dem vorliegenden Buch im ganzen um etwas Wertvolles handelt. *Th. Maag*

Heterocyclic Chemistry. Von A. ALBERT. VIII + 424 Seiten. The Athlone Press, London 1959. Gebunden 45 s. – Das Buch ADRIEN ALBERTS, *Heterocyclic Chemistry*, ist als Einführung in dieses bedeutende Gebiet der organischen Chemie gedacht. ALBERT verzichtet darin auf detailliertes Eingehen auf Synthesen. Für jeden Heterozyklus ist höchstens eine Darstellung, oft auch nur ein Hinweis auf die Literatur gegeben. Dafür wird versucht, durch Beiziehen möglichst vollständiger Angaben über elektronische und spektroskopische Daten, über p_K-Werte und Substituierbarkeit den Überblick über und das Einfühlen in das Wesen dieser Heterozyklen zu vermitteln. – Wo Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen sind, werden diese in tabellarischer Form deutlich gemacht. In dieser Beziehung scheint auch die Unterteilung der aromatischen Heterozyklen in zwei Gruppen, *π-deficient* und *π-excessive*, recht geschickt. Manchmal kommt freilich die formelmäßige Darstellung bei Synthesen wie auch bei wenig gebrauchten Heterozyklen, z. B. Pyrrolizidin, Chinolizidin, deutlich zu kurz. Das Buch, das so den Aufbau einer ausgezeichneten Vorlesung hat, ist als Ergänzung zu Standardwerken sehr geeignet. *A. Marxer*

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. – Im Vorwort zum besprochenen ersten Band des ersten Teils kündigen die Herausgeber ein dreiteiliges Gesamtwerk an, das der enormen Entwicklung der analytischen Chemie und ihrer Bedeutung in den letzten zwanzig Jahren Rechnung tragen soll (Teil 1: *Theorie und Praxis*, Teil 2: *Analytische Chemie der Elemente*, Teil 3: *Analyse industrieller Produkte*). Mit einem Aufgebot von siebzehn Autoren werden nach einigen Kapiteln über Genauigkeitsprobleme und Probenahme in vierzehn Kapiteln die chemischen Prinzipien besprochen, welche für ein Verständnis der analytischen Chemie wichtig sind. Den Auftakt macht ein kurzes quantenmechanisches Kapitel, den ein weckmäßiger Abriß «Chemisches Gleichgewicht und Thermodynamik der Reaktionen» folgt. Die Kapitel über Elektroden-

potentiale und *p*H sind in einer für solche Zwecke nach Aufbau und Auswahl besonders geeigneten Art abgefaßt, ein Vorzug, der auch auf das Kapitel über «Graphische Darstellung von Gleichgewichtsdaten» zutrifft, auf die in den Kapiteln über Säuren und Basen aber leider kaum Bezug genommen wird. Die quantitativen Aspekte der Komplexometrie werden gebührend dargelegt. Das Kapitel über Mechanismen der Redoxreaktionen hält sich weitgehend an die Beschreibung von Beispielen. Sehr eingehend werden Löslichkeitsprobleme und Fällungstitrationen behandelt, assistiert von einem Abschnitt über Bildung, Eigenschaften und Reinheit von Niederschlägen, der in angenehmer Kürze viele Phänomene erklärt. Die Herausgeber haben versprochen, daß die Darstellung zugleich umfassend und konzis sein soll. Die Akzente liegen im einzelnen mehr auf dem einen oder andern Gesichtspunkt. Die Vielzahl der Autoren hat auch einige Wiederholungen bedingt, die der angestrebten Kompaktheit der Darstellung Abbruch tut. Anderseits wurde gerade durch diese interessante «Parade der Experten» eine angenehme Auflockerung erreicht, die man als Leser nicht missen möchte.

W. Schneider

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. – Die Literatur über die analytische Anwendung der Äthylendiamintetraessigsäure ist in den vergangenen Jahren ganz stattlich angewachsen. Die Autoren des vorliegenden kleinen Buches haben es sich offensichtlich zur Aufgabe gemacht, etwa fünfhundert Literaturzitate zu gliedern, und zwar unter den Gesichtspunkten: Indikatoren für Titrationen, Physikalische Methoden der Endpunktsbestimmung, Maskieren und Demaskieren, Bestimmung der Metalle, Bestimmung von Anionen, Analyse technischer Produkte. Mit Ausnahme des Abschnittes über die Bestimmung der Wasserhärte werden keine expliziten Arbeitsvorschriften gegeben. Als eine Einführung in das Verständnis und die Anwendung der komplexometrischen Titrationen ist dieses Büchlein nicht geeignet, und der kurze Abschnitt über physikochemische Aspekte wäre besser weggelassen worden. Es kann hingegen dem Praktiker helfen, schneller die Literatur und die existierenden Methoden zu überblicken. Der Mangel an vergleichenden Studien, die ihm die Wahl einer Methode erleichtern könnten, wird im Rahmen einer solchen Zusammenfassung unterstrichen. *W. Schneider*

The Powder Method in X-Ray Crystallography. Von L. V. Azároff und M. J. Buerger. XV + 342 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1959. Gebunden 68 s. – Das Werk wurde geschrieben als eine Anleitung, Pulverdiagramme nach Debye-Scherrer aufzunehmen und möglichst weitgehend zu interpretieren. Die Autoren beschränken sich hierbei bewußt auf photographische Aufnahmemethoden und lassen die wesentlich mehr apparativen Aufwand erfordernden Röntgendiffraktometer (Registrierung mittels Geiger- oder Scintillationszähler) beiseite. – Nach einer kurzen theoretischen Einführung werden Kameratypen, Präparations- und Aufnahmetechnik besprochen. Dann folgen Kapitel über die einfacheren graphischen und analytischen Indizierungsmethoden. Nach einer kurzen Einführung in die Theorie des reziproken Gitters folgt ein Kapitel, wo anhand von Beispielen die Indizierung der Diagramme niedrig-symmetrischer Kristallarten besprochen wird. Weitere Abschnitte behandeln die Theorie der reduzierten Zellen und die Delaunay-Reduktion. Dann werden besprochen die analytische Anwendung der Pulvermethode und die Bestimmung von möglichst präzisen Gitterkonstanten, wobei die erreichbaren Genauigkeiten kritisch diskutiert sind. Besonders wertvoll erscheint uns das Schlußkapitel «Erscheinungsformen von Pulverdiagrammen». An ausgewählten Beispielen werden die mannigfaltigen Erscheinungen diskutiert, aus denen der Praktiker eine Reihe von Informationen ziehen kann und die nicht zuletzt die Stärke der Pulvermethode überhaupt ausmachen (z. B. Einfluß der Teilchengröße auf die Linienbreite, Fehlordnungs- und Texturfragen). – Die einzelnen Kapitel sind ergänzt durch wertvolle, nach Sachgebieten geordnete Literaturzusammenstellungen, die allerdings nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erheben können. Ebenso nützlich ist ein Anhang mit verschiedenen Tabellen. Das Buch kann allen Chemikern, Physikern und Metallurgen, welche sich für die Pulvermethode interessieren, bestens empfohlen werden. *H. R. Oswald*

Précis de Chimie Générale et de Chimie Minérale, Vol. I. Von L. Domange. VIII + 305 Seiten. Masson & Cie, Paris 1959. Gebunden fr.fr. 2200.–. – Unter dem Sammelnamen «Collection de précis de Pharmacie» werden eine Reihe von kurzen Lehrbüchern über Anatomie, Biochemie, Mikrobiologie u. a. Gebiete herausgegeben, worunter das vorliegende Werk die allgemeine und anorganische Chemie vertritt. Es richtet sich unmittelbar an den Studenten der untern Semester und umfaßt den Unterrichtsstoff eines Halbjahreskurses. Der Zweck des Buches ist nicht, die Vorlesung zu ersetzen, es soll vielmehr den Kurs ergänzen und das Verständnis des Studenten vertiefen. – Ausgehend vom periodischen System der Elemente und den modernen Vorstellungen über Atombau und chemische Bindung wird in sehr anschaulicher Weise eine Einführung in die anorganische Chemie gegeben. Nach eher allgemeinen Kapiteln (z. B. Elektrolyte, Redox-Reaktionen) werden die einzelnen Gruppen des periodischen Systems in übersichtlicher Weise besprochen. Hierbei werden moderne Elektronenformeln den älteren Schreibweisen gegenübergestellt. Der vorliegende erste Band behandelt vor allem die Nichtmetalle, während der zweite Band, entsprechend dem zweiten Vorlesungssemester, die verbleibenden Elemente umfassen wird. *H. R. Oswald*

Physikalische Kernchemie. Von U. Schindewolf. VIII + 194 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig. Gebunden DM 19.80. – Das vorliegende Werk ist als eine Einführung in die Kernphysik für Chemiker gedacht, die sich der Kernchemie zuwenden wollen und von denen im allgemeinen keine tieferen Kenntnisse der theoretischen Physik und der Mathematik erwartet werden können. Seinem Titel entsprechend, behandelt das Buch überwiegend die einschlägigen physikalischen Themen; weitergehende rein chemische Fragen, die den Kernchemiker auch interessieren, werden dagegen nur am Rande gestreift. – Das Stoffgebiet ist in vierzehn Kapitel gegliedert, von denen neun rein physikalischen Fragen gewidmet sind, d. h. Der Atomkern und sein Zerfall, Kernsystematik und Energetik, Kernmodelle, Ergebnisse der Theorien des Alpha-, Beta- und Gamma-Zerfalls, Kernreaktionen. Das Neutron und seine Reaktionen, Spaltung schwerer Kerne, Entstehung und Häufigkeit der Elemente, Gesetze des radioaktiven Zerfalls. In drei weiteren Kapiteln kommen die Chemie der Spurenelemente, die Isotopentrennung, die Anwendung radiochemischer und kernchemischer Methoden in der chemischen Analyse zur Sprache. Das Buch ist mit einem umfangreichen Literaturverzeichnis und einer Nuclidkarte ergänzt, die dem angehenden Kernchemiker eine klare Übersicht der subatomaren Welt vermittelt. *L. Kreienbühl*

International Review of Neurobiology, Vol. 1. Herausgegeben von C. C. Pfeiffer und J. R. Smythies. XII + 383 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 10.00. – Diese «Review» soll jährlich erscheinen und in Form von Sammelreferaten über neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Neurobiologie, Neurobiochemie, Neurophysiologie, Psychopharmakologie und Psychiatrie berichten. Ihre Aufgabe soll vor allem darin liegen, eine Brücke zwischen der Grundlagenforschung einerseits, der psychiatrisch-klinischen Forschung anderseits zu schlagen. Unsere Einstellung zur Psychiatrie hat sich während der letzten Jahre grundlegend geändert. Es ist noch nicht lange her, als von kompetenter Seite alle jene, die an einen organischen Ursprung der Geisteskrankheiten glaubten, als Phantasten bezeichnet wurden. Die großen Erfolge der Psychopharmakologie haben dazu geführt, daß heute mit allen Mitteln der physiologischen und biochemischen Forschung versucht wird, die psychischen Erkrankungen metabolisch zu erklären und damit auch einer Therapie zugängig zu machen. Damit vollzieht sich vor unseren Augen eine Entwicklung, die nicht nur den Naturwissenschafter angeht, sondern auch von geisteswissenschaftlicher Bedeutung ist und zu einer grundsätzlichen neuen Auffassung des Leib-Seele-Problems führen muß. Im ersten Referat (S. 1) berichtet W. R. Adey über die noch umstrittenen Beziehungen zwischen dem Rhinencephalon und den übrigen Hirnteilen (Recent Studies of the Rhinencephalon in Relation to Temporal Lobe Epilepsy and Behavior Disorders). In diesem wie im folgenden Kapitel von D. P. Purpura (S. 48, Nature of Electrocortical Potentials and Synaptic Organizations in Cerebral and Cerebeallar Cortex) interessieren den Biochemiker vor allem die Zusammenhänge zwischen den ω-Aminosäuren, besonders der γ-Aminobuttersäure, und den elektrischen Potentialen. Besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Darstellung (S. 165) der Biochemie des Nervensystems durch C. O. Hebb (Chemical Agents of the Nervous System). Im Vordergrund stehen dabei die von anderen Organen abweichenden Stoffwechselwege. C. C. Pfeiffer (Parasympathetic Neurohumors; Possible Precursors and Effect on Behavior) diskutiert den Angriffspunkt und die klinischen Wirkungen verschiedener Psychopharmaka, besonders des 2-Dimethylaminoäthanols. Im Kapitel von G. W. Granger (S. 245) wird die Wirkung von Pharmaka und von Stoffwechselsituationen (Anoxie, Azidose usw.) auf den Sehvorgang besprochen. Die in den letzten Jahren viel bearbeiteten Zusammenhänge zwischen dem Coeruloplasmin und der Schizophrenie werden sowohl von R. G. Heath (S. 300, Physiological and Biochemical Studies in Schizophrenia with Particular Emphasis on Mind-Brain Relationships) wie auch von S. Martens, S. Vallbo und M. Melander (S. 333, Studies on the Role

of Coeruloplasmin in Schizophrenia) diskutiert. Im Abschnitt von HEATH finden sich zudem Angaben über eine zurzeit noch reichlich mysteriöse Serumeiweißfraktion bei Schizophrenen, das Taraxein. Diese vom Coeruloplasmin nicht trennbare Fraktion soll beim Gesunden ein schizophrenieähnliches Krankheitsbild hervorrufen. Im letzten Kapitel (S. 343) referieren F. GEORGI, C. G. HONEGGER, D. JORDAN, H. P. RIEDER und M. ROTTENBERG über einige von ihnen untersuchte Stoffwechselanomalien bei verschiedenen Geisteskrankheiten (Investigations in Protein Metabolism in Nervous and Mental Diseases with Special Reference to the Metabolism of Amines). Ein Autoren- und Sachregister beschließen die aktuellen und aufschlußreichen Übersichtsreferate. *R. Richterich*

Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity. Von D. NACHMANSOHN. XII + 236 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 7.50. – D. NACHMANSOHN war und ist selbst wesentlich an der Entwicklung der chemischen Auffassung der Erregungsleitung beteiligt. Es ist daher zu begrüßen, daß er seine während der letzten zwanzig Jahre gemachten Erfahrungen mit diesem Grundproblem der biologischen Forschung in einer zusammenfassenden Monographie dargestellt hat. Seit seinen ersten Arbeiten über die Acetylcholinesterase hat NACHMANSOHN immer wieder an der Auffassung festgehalten, daß dem bei der Erregungsleitung erfolgenden Natrium-Kalium-Austausch (der seinerseits für die elektrischen Phänomene verantwortlich ist) ein biochemischer Prozeß zugrunde liegen müsse. In logischer Fortsetzung der älteren Arbeiten, wonach Acetylcholin als Überträgersubstanz eine Rolle spiele, konnte er an den verschiedensten Objekten immer wieder nachweisen, daß überall, wo eine Erregungsleitung stattfindet, auch Acetylcholinesterase vorkommt und daß diese beiden Phänomene auch unter extremen Versuchsbedingungen nicht dissoziiert werden können. Seine Dokumentation erstreckt sich von Protozoen über das elektrische Organ gewisser Fische bis zu den Gehirnzentren des Menschen. Bedeutungsvoll nicht nur im Hinblick auf das Problem der Erregungsleitung, sondern auch in bezug auf die Enzymstruktur und die Enzym-Substrat-Bindung sind seine ausführlich dargestellten Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Organophosphor-Verbindungen (Insektizide) und deren antagonistische Beeinflussung durch bestimmte Oxime. Besonders spannend sind die Ausführungen über die zum Teil noch nicht veröffentlichten Untersuchungen am isolierten Elektroplax (dem «Element» des elektrischen Organes bestimmter Fische). An diesem Objekt scheint es möglich, parallel die elektrischen, ionalen und enzymatischen Prozesse bei der Erregung zu analysieren. Die Darstellung – auch schwieriger Gebiete – ist klar, persönlich und anregend. Angenehm überrascht auch die Berücksichtigung der älteren deutsch- und französischsprachigen Literatur. Als Kritik wäre vielleicht einzuwenden, daß die Literaturauswahl etwas subjektiv erfolgte; so fehlen die neueren Arbeiten von C. HEBB. Die Monographie ist mit Tabellen und Abbildungen reich ausgestattet. Das Literaturverzeichnis ist ausführlich, das Sachregister vollständig. Der Stil ist einfach und klar, so daß auch dem Fremdsprachigen beim Lesen keine Schwierigkeiten im Wege stehen. *R. Richterich*

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. BLICKE und R. H. COX. IX + 334 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1959. Gebunden $ 12.00. – In der Reihe der «Medicinal Chemistry» sind für Chemiker und Pharmakologen bereits einige zusammenfassende Bände erschienen, denen sich nun ein Band, der speziell die Barbiturate behandelt, anschließt. Neben der Synthese und der Pharmakologie werden vor allem Chemie und Stoffwechsel dieser immer noch wichtigsten und größten Schlafmittelklasse zusammenfassend beschrieben. Der Textteil umfaßt nur 48 Seiten. Tabellen aller bekannten Barbiturate, nach ihrer Struktur klassifiziert, benötigen mehr als 200 Seiten, das Literaturverzeichnis enthält 1200 Nummern. Die Übersicht dieses sehr nützlichen Buches wird anschließend durch einen Formel- und Namenindex erhöht. Die Darstellung ist knapp und präzis, die Anordnung sehr übersichtlich und der Druck klar. Dieser Band wird für alle auf diesem Gebiet tätigen Wissenschafter von unschätzbarem Wert sein. *P. Waser*

Einführung in die chemische Physiologie. 11. Auflage. Von E. LEHNARTZ. XVI + 627 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 48.–. – Wenn wir heute ein älteres Lehrbuch der physiologischen Chemie, etwa dasjenige von BUNGE, durchblättern, so erstaunt uns die unmittelbare und lebendige Beziehung des Stoffes zu den damaligen Problemen der Physiologie und Medizin. Heute, wo die Biochemie mehr denn je zum Bindeglied der einzelnen Spezialfächer (Histologie, Physiologie, Pharmakologie) geworden ist, erhält man aus vielen Lehrbüchern den Eindruck, die physiologische Chemie sei nur noch ein Unterkapitel der Chemie, losgelöst von jeder Biologie. Das Lehrbuch von LEHNARTZ, das jetzt in seiner 11. Auflage vorliegt, bleibt in seinem Charakter nach der Physiologie hin orientiert. Wie in den früheren Auflagen wird die Biochemie nicht als Sonderfach, sondern als Teilgebiet der vorklinischen Lehre von der Biologie des ganzen Organismus dargestellt. Diese synthetische Darstellungsweise macht das Buch besonders für Studenten der Medizin und Biologie geeignet. Aber auch der biologisch interessierte Chemiker wird von einer solchen Darstellungsweise profitieren, lenkt sie ihn doch auf die allgemeinbiologische Bedeutung chemischer Probleme. Um den Rahmen eines Lehrbuches nicht zu sprengen, war es notwendig, einen großen und an sich wichtigen Teil der modernen Chemie wegzulassen; die Auswahl des Wesentlichen scheint uns jedoch sehr gut gelungen. Die übliche Gliederung des Buches in «Bausteine», «Intermediärstoffwechsel» und «Biochemie ausgewählter Organsysteme» wurde beibehalten. Wir fragen uns, ob es nicht an der Zeit wäre, die Besprechung der Bausteine und des Intermediärstoffwechsels der einzelnen Stoffgruppen (Kohlehydrate, Lipide usw.) zusammenzufassen. Die Gliederung würde dadurch übersichtlicher, und Wiederholungen ließen sich vermeiden. Besonders gut abgefaßt ist das Kapitel über die Enzyme, in dem sich der Verfasser der logischen und besonders für Studenten einfachen Nomenklatur von HOFFMANN-OSTENHOF bedient. Vom Standpunkt einer chemischen Physiologie scheinen uns die folgenden Fragenkomplexe etwas knapp dargestellt: die chemische Organisation der Zelle, die Biologie der Eiweißsynthese, die Chemie der Vererbung und der Embryonalentwicklung, die Bedeutung der Spurelemente und die Probleme der Stoffwechselregulation auf zellulärer Ebene. Angaben über die moderne Entwicklung der chemischen Pathologie fehlen fast vollständig. Dies ist bedauernswert, als gerade dadurch die Biochemie dem zukünftigen Arzt nahegebracht werden kann. Das Buch ist klar und leicht lesbar geschrieben. Die Illustrationen sind vorzüglich, das Inhaltsverzeichnis ausführlich und, soweit wir dies beurteilen können, vollständig. Besonders hervorzuheben ist, daß nun auch im LEHNARTZschen Lehrbuch eine kurze Auswahl der wichtigsten Referate und Monographien angeführt wird. *R. Richterich*

Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. Von H. NEFF. 447 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 73.–. – Das Buch behandelt in zwölf Kapiteln die für den Praktiker wichtigsten Gebiete der Röntgen-Feinstruktur-Analyse in ihren einfachsten Grundlagen. Diese sind: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen, Röntgenröhren und Feinstruktur-Apparate, Grundlagen der Kristallographie, Physikalische Grundlagen der Röntgenstrahlbeugung, Photographische Aufnahmeverfahren an Pulvern, Zählrohrmethoden bei Pulveraufnahmen, Indizierung von Pulverdiagrammen, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten, Identifikation und Gemischanalyse, Realbau der Materie, Texturbestimmungen, Grundzüge der Kristallchemie und Beschreibung der wichtigsten Kristallstrukturen. – Die Darstellung ist überall leicht verständlich und klar gehalten. Ausführliche Literaturangaben führen zu den Originalquellen und spezielleren Lehrbüchern, deren Studium für ein tieferes Eindringen in das Gebiet der Röntgen-Feinstruktur-Analyse notwendig ist. Papier, Druck und Ausstattung des Buches sind auf demselben hohen Niveau wie sein Preis! *W. Nowacki*

Studies in Crystal Physics. Von M. A. JASWON. 42 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Broschiert 10 s 6 d. – Die Broschüre ist ein Neudruck von vier Arbeiten, welche in der Zeitschrift *Research* (vol. 11/1958) erschienen sind, um einen Originalartikel bereichert. Sie behandeln kristallgeometrische Fragen in Beziehung zu Packungsproblemen und zur Zwillingsbildung, Fehlstellen in beinahe idealen Kristallen (insbesondere Dislokationen und Leerstellen in Metallen), Röntgenstrahlbeugung durch imperfekte Kristalle (Linienverbreiterung), martensitische Phasenumwandlung in Metallen, und schließlich werden die thermodynamischen Prinzipien des Aufbaues von Festkörpern erläutert. Die Behandlung ist klar und auch für den Nichtspezialisten durchaus zugänglich abgefaßt und kann jedem, der sich in diese Fragen einarbeiten will, empfohlen werden. *W. Nowacki*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XI: *Arsenic – Antimoine – Bismuth.* Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 850 pages. Masson & Cie, Paris 1958. Cartonné fr.fr. 8950. – Réalisé par P. PASCAL, avec la collaboration de MM. P. BOTHOREL, R. DOLIQUE et L. DOMANGE, ce tome XI comprend les éléments du groupe V, sous-groupe de l'azote (suite). Comme les précédents, il est essentiellement axé sur la structure électronique des éléments grâce à laquelle on accède de façon logique aux principales propriétés physiques et chimiques de ceux-ci. Le chapitre de l'arsenic a une ampleur considérable puisqu'il comprend 494 pages. Il est vrai que M. DOLIQUE, qui en est l'auteur, est un spécialiste avisé de cet élément. Ce cobolt, comme l'appelait les anciens, symbole pour eux de

sexe masculin – c'est du moins ce que nous apprend l'aperçu historique qui introduit le chapitre – revêt une importance de premier plan en chimie minérale. Après l'introduction, des précisions sont données sur l'état naturel de cet élément en géochimie ainsi que dans le monde végétal et animal ainsi que sur les diverses possibilités d'introduction de l'arsenic dans les organismes animaux. Le tout est complété par force références bibliographiques, comme c'est le cas du reste pour tous les chapitres de cet ouvrage. Le mode d'obtention de l'arsenic, par voie sèche et par voie humide, sa purification font l'objet du paragraphe suivant. Un vaste chapitre est consacré aux propriétés physiques et chimiques dans lequel les renseignements fourmillent, tant en ce qui concerne la cristallographie que les propriétés mécaniques, densité, données thermiques, propriétés optiques, magnétiques, électriques, états allotropiques, chaleur de vaporisation, polymorphisme, etc. Un résumé fort utile, qui apporte des renseignement souvent fort difficiles à obtenir, donne sous le titre de caractères atomiques et moléculaires, des précisions sur les masses atomiques, la structure électronique, les nombres quantiques, les états d'oxydation et enfin se termine par une courte description des divers isotopes radioactifs. On y trouve même le schéma de désintégration de ^{74}As (17,5 j). L'auteur passe ensuite en revue les composés minéraux de l'arsenic dans l'ordre habituel. L'analyse des composés de l'arsenic, tant qualitative que quantitative, fait l'objet d'un long exposé, d'une remarquable clarté, qui traite aussi bien des macrodosages que des microdosages, des méthodes classiques que des méthodes physicochimiques et donnent des détails à rendre jaloux un livre spécialisé. Il se termine sur la toxicologie de l'arsenic et une liste de 464 références. Vient ensuite un chapitre concernant les arsines et leurs dérivés. Les deux autres éléments, antimoine et bismuth, faisant l'objet de ce tome, sont présentés dans le même esprit et la même compétence par MM. Bothorel et Domange.

D. Monnier

Nouveau traité de chimie minérale, tome XII: *Vanadium – Niobium – Tantale – Protactinium*. Publié sous la direction de P. Pascal. XXXIX + 692 pages. Masson & Cie, Paris 1958. Cartonné fr.fr. 7000. – Le tome XII a pour objet l'étude du vanadium, du niobium, du tantale et du proactinium. Il a déjà question dans le tome X de la structure électronique de ce sous-groupe et de quelques propriétés qui en découlent. Il restait à traiter des états de valences et des états magnétiques; P. Pascal le fait dans une brève introduction. – Le vanadium est présenté par Andre Morette; une première partie est consacrée à des considérations générales sur le caractère atomique et moléculaire de cet élément. Des précisions sont fournies sur les divers isotopes ainsi que sur les phénomènes de désintégration. On y trouve aussi le schéma de décroissance du vanadium 47 ainsi que celui du vanadium 52. Vient ensuite un aperçu historique, les états naturels, l'élaboration et la purification de ce métal de même que les propriétés physiques et chimiques. Un chapitre est réservé à la chimie analytique du vanadium, qui traite aussi des méthodes de désagrégation et de la mise en solution. Signalons en passant un intéressant paragraphe sur les ions de cet élément, ions aux divers degrés de valence, leurs propriétés redox et leurs spectres d'absorption prise à différents *p*H. Dans le chapitre suivant, il est question des composés binaires non ionisables puis des composés du vanadium mono-, bi-, tri-, tétra- et pentavalent. Une importante place est réservée aux vanadates et une vingtaine de pages aux combinaisons organiques. R. Rohmer et M. Fœx sont les auteurs du chapitre consacré au niobium et au tantale. Ces deux métaux sont traités ensemble pour les généralités, les états naturels, l'obtention et les données analytiques et séparément pour ce qui concerne les propriétés, les usages et les combinaisons. Le protactinium fait l'objet d'un chapitre assez court et pour cause. Il est fort bien documenté, il est vrai qu'il est dû à deux spécialistes fort distingués: MM. Haïssinsky et G. Boussière. Dans la partie réservée à l'isotopie et aux propriétés nucléaires, le lecteur trouve une foule de renseignements nouveaux sur les périodes, les emplois, le mode de production et les schémas de décroissance de cet élément. – Un important paragraphe sur la préparation et la purification de ce métal et quelques données analytiques complètent le sujet. – Bien que les auteurs se défendent, dans l'introduction générale, d'avoir établi une liste complète des références, signalons pourtant que pour le seul vanadium, nous en avons compté 2514; c'est dire l'importance de la documentation du *Nouveau traité de chimie minérale*.

D. Monnier

Isotopic Tracers. Von G. E. Francis, W. Mulligan und A. Wormall. 2. Auflage. XX + 524 Seiten. The Athlone Press, University of London, London 1959. Gebunden 52 s 6 d. – Das Buch zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil, mit «Theoretical Consideration» überschrieben, bietet allerdings weit mehr, als man gemeinhin unter diesem Titel versteht. Wohl werden die üblichen physikalischen Gesichtspunkte von radioaktiven Stoffen und ihrer Messung, der Messung von stabilen Isotopen und schließlich der Herstellung von stabilen und radioaktiven Isotopen besprochen. Doch dann wendet sich das Buch sofort an denjenigen, der Isotope bei seiner Arbeit verwendet, hauptsächlich also an den Chemiker und Biologen. Kapitel über die Herstellung von markierten Verbindungen, über die Handhabung von radioaktiven Stoffen und über die verschiedenen Meßtechniken sind auf die praktische Arbeit zugeschnitten und geben sowohl eine gute Übersicht als auch mancherlei Anregungen und Winke. Dabei sind auch die neuesten für die Praxis wichtigen Entwicklungen auf dem Gebiet der Szintillatoren berücksichtigt. – Der zweite Teil «Practical Course» verleugnet nicht seinen Ursprung aus einem biologisch-medizinischen Laboratorium. So sind denn alle Beispiele der Physiologie entnommen. Wenn dadurch die Auswahl an verwendeten Tracern etwas klein wird (P, S, C, Cr, J, Na, Fe), hat auch der organische und anorganische Chemiker großen Vorteil von diesen Kapiteln, bleiben doch die vielen im Detail besprochenen Methoden der Tracer-Untersuchungen auf allen Gebieten grundsätzlich gleich. Alles in allem kann dieses reich illustrierte und mit vielen nützlichen Anhängen versehene Buch jedem empfohlen werden, der mit Tracern zu tun hat.

A. Wyttenbach

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Liquids and Liquid Mixtures. Von J. S. Rowlinson. IX + 360 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 75 s.

Quantitative Inorganic Analysis. 2. Auflage. Von R. Belcher und A. J. Nutten. X + 390 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 35 s.

Classifications of High Polymers. A review. Von R. Houwink und H. Bouman. Herausgegeben von der IUPAC. VI + 54 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Broschiert 10/6 d.

Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy. Von A. D. Cross. VIII + 80 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Broschiert 17/6 d.

Rheology. Theory and Applications, Vol. III. Von F. R. Eirich. XVI + 680 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 21.00.

Molecular Biology. Elementary Processes of Nerve Conduction and Muscle Contraction. Von D. Nachmansohn. 177 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 7.50.

The Foundations of Chemical Kinetics. Von S. W. Benson. XVII + 703 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. £5 4 s 6 d.

The Chemical Analysis of Air Pollutants. Vol. 10 of «Chemical Analysis». Von M. B. Jacobs. XVIII + 430 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 13.50.

Instrumental Methods of Chemical Analysis. 2. Auflage. Von G. W. Ewing. VIII + 454 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 69 s.

Chemical Analysis. Von H. A. Laitinen. XIV + 611 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 97 s.

Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop. Von E. Kordes. XII + 192 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 43.–.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage, Band 11: *Kunststoffe bis Lithium*. Herausgegeben von W. Foerst. XII + 798 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1960. Gebunden DM 128.–.

Wirtschaft

Schweizerische Chemische Industrie

Leider sind wegen der Umstellung der Statistik zufolge der Inkraftsetzung des neuen Zolltarifs noch keine Zahlen verfügbar.

Benelux-Staaten

Im *Moniteur Belge* Nr. 40 vom 16. Februar 1960 und im *Niederländischen Staatsblad* Nr. 30/1960 ist – in der Fassung des Brüsseler Zolltarifschemas – der neue Zolltarif für die Länder

der Benelux-Zollunion veröffentlicht worden. Er ist am 1. März 1960 in Kraft getreten. Es handelt sich um einen Einheitstarif mit einer Zollspalte. Die Vertragszölle sind somit nicht aufgeführt.

Guinea

Am 1. März 1960 wurde die Schaffung einer eigenen Währung bekanntgegeben. Der mit sofortiger Wirkung in Umlauf gesetzte «Guinea-Franc» soll zwei französischen Centimes oder zwei alten französischen Francs entsprechen. Gleichzeitig wurde die Errichtung einer zentralen Notenbank angekündigt.

Kuba

Gemäß einem vom kubanischen Ministerrat am 18. Februar 1960 genehmigten Dekret müssen alle ausländischen Arzneiwaren im Lande selbst verpackt, d. h. abgefüllt und wiederverpackt werden, sofern das Handelsministerium keine Ausnahmen bewilligt. Das Dekret tritt binnen 180 Tagen nach Veröffentlichung in Kraft. Es bezieht sich auf pharmazeutische, biologische und opotherapeutische Produkte, die der Verwendung an Menschen und Tieren dienen.

Venezuela

In der *Gaceta Oficial* vom 1. Februar 1960 wurde ein Dekret des venezolanischen Wirtschaftsministeriums veröffentlicht, nach welchem die Höchstverkaufspreise für Antibiotika herabgesetzt worden sind. Die Reduktionen variieren zwischen 15 und 50%. Die dem Dekret beigegebene Liste enthält die einzelnen Erzeugnisse sowie die Namen der Herstellerfirmen. Dem Vernehmen nach sollen ähnliche Maßnahmen für den Vitaminsektor folgen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Metal & Thermit Corporation, Rahway :

337842 (P 54) et **341824** (P 52). Utilisation de borates de zinc organo-substitués, respectivement d'organo-stannates renfermant du soufre, comme stabilisateurs de matières plastiques chlorées.

Wingfoot Corporation, Akron :

338845 (P 53). Utilisation d'un mélange déterminé de tert. alcoylphénols pour la conservation de caoutchouc vulcanisé ou non.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle :

339194 (55). Préparation de produits de réaction à haut poids moléculaire de polyisocyanates avec des produits d'addition d'oxydes d'alcoylène. On emploie des produits d'addition d'un poids moléculaire d'au moins 1000, d'oxydes d'alcoylène sur des composés ne possédant qu'un seul hydrogène réactif et au moins 8 atomes de carbone. Dispersion d'élastomères, de résines synthétiques, etc.

340052 (55). Préparation d'un produit sec, conservable, donnant par dissolution dans de l'eau et maturation une solution de résine mélaminique cation-active. Une solution d'un produit de condensation de 1 mole de mélamine avec 2 à 6 moles de formaldéhyde, contenant 0,5 à 1,5 mole d'un acide minéral fort monobasique par mole de mélamine, est soumise à un séchage prudent. Textile, papier.

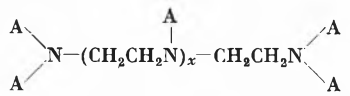
342753 (55). Préparation d'une solution stable, présentant un *p*H de 8,5 à 10 et une teneur en solides de 40 à 65 %, d'un produit de condensation durcissable mélamine-thiourée-formaldéhyde. Une solution obtenue en chauffant de la mélamine et de la thiourée avec de la formaldéhyde, dans des conditions déterminées, est chauffée encore à des températures ne dépassant pas sensiblement 100°, jusqu'à obtention d'un degré de condensation donné. Papier, industrie textile, stratifiés.

Société de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris :

340051 (P 55). Produit à base de fibres minérales, utilisable notamment en électrotechnique. Constitué par un mélange comprimé de fibres minérales courtes et d'une faible quantité d'une résine artificielle.

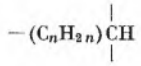
Union Carbide Corporation, New York :

340342 (P 53). Produit à base de résine époxyde, contenant un durcisseur de formule :



où x est 0, 1, 2, ou 3 et A représente de l'hydrogène ou un groupe cyano-éthyle, l'un au moins des A étant un tel groupe.

341002 (P 54). Préparation de polyéthers glycidyliques de polyphénols. Par réaction d'une chlorhydrine aliphatique avec un polyphénol possédant $(2x+1)$ groupes phénylols et x résidus de la forme :



reliant entre eux les groupes phénylols (x vaut 1,2 ou 3 et n est compris entre 2 et 6). On opère en présence d'un alcali et avec des proportions de réactifs telles que le polyéther obtenu possède une équivalence époxy-1,2 supérieure à 1. Polymérisables en résines dures et tenaces.

343639 (P 55). Mélange résineux durcissable. Il contient un composé polyépoxy ayant en moyenne plus d'un groupe époxy par molécule et, comme agent de durcissement, une hydroxy-alcoyl-alcoylène-polyamine répondant à une formule donnée. Durcissement à basse température ; pas d'effets nocifs.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main :

340341 (P 53). Préparation de mélanges contenant des polyesters d'acide téréphtalique. On mélange le polyester, à température élevée, avec un solvant ou plastifiant constitué par un composé carbocyclique portant un ou plusieurs groupements substitués par un hydroxyle (alcool benzylique, éventuellement substitué, phényl-éthanols, phényl-propanols, éventuellement substitués...). Films, feuilles.

340630 (P 54). Préparation de polymérisats. On fait réagir un aldéhyde non saturé avec un alcool polyvinylique ou un autre polymérisat contenant des groupes vinyl-alcool, en présence d'acide sulfureux. Adhésifs, auxiliaires dans l'industrie textile, agents de tannage, échangeurs d'ions.

342370 (P 55). Fabrication d'objets conformés à l'aide d'un polyéthylène de basse pression. Le polyéthylène utilisé contient 0,05 à 1 % d'un sel d'un acide organique (8 à 24 atomes de carbone) et d'un métal des groupes 2 ou 4 du système périodique. On évite une coloration prononcée et une odeur désagréable.

342371 (P 55). Même objet que le précédent. Le polyéthylène utilisé contient 0,01 à 3,0 % d'un sel ou oxyde inorganiques.

343637 (P 55). Elimination des substances de contact d'une polyoléfine de basse pression. On traite le polymère avec un agent alcalin.

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye :

340496 (55). Préparation d'esters à groupes époxy. On époxyde, au moyen de peracides organiques, des esters d'acides polycarboxyliques et d'alcools éthyléniquement non saturés. Plastification de polymères vinyliques.

341311 (P 51). Fabrication d'objets dont la conformation a lieu au moins pendant la phase finale du processus chimique. On emploie (a) des composés époxy polyvalents, (b) de l'hydrogène sulfuré ou des mercaptans polyvalents, (c) un agent de durcissement. Celui-ci agit pendant ou après la réaction entre le composé époxy et le composé sulfuré.

341647 (P 54). Préparation de polymères à groupes époxy. On fait agir, sur un polymère présentant une pluralité de liaisons non saturées carbone-carbone aliphatiques et des chaînes polymères comprenant des hétéroatomes, un agent époxydant en quantité telle qu'au

moins deux desdites liaisons soient époxydées par molécule du polymère. Réactivité élevée.

342372 (P 54). Produits de réaction solubles de résines éthoxylines. On éthérifie une telle résine avec un composé renferment au moins 3 atomes d'hydrogène capables de réagir avec des groupes époxy, ces hydrogènes étant sous forme de restes alcool, phénol et/ou mercapto. Revêtements.

343125 (P 53). Durcissement de polyéthers glycidyliques au moyen de *m*-phénylènediamine. Formation d'objets sous pression.

343131 (P 54). Préparation d'éthers à groupes époxy. On éthérifie un alcool polyvalent éthyléniquement non saturé avec un époxyalcane halogéné ou avec un alcanol dihalogéné, puis on procède à une deshydrohalogénation. Objets moulés ou pressés, revêtements, imprégnation, stabilisation de polymères vinyliques chlorés, etc.

343645 (P 55). Polymérisation en émulsion de chlorure de vinyle seul ou en mélange. On introduit du peroxyde d'hydrogène dans l'émulsion aqueuse à polymériser, laquelle a un *p*H de 8,5 à 11 et contient comme émulsifiant un sel d'acide carboxylique ayant 8 à 22 atomes de carbone. Propriétés électriques améliorées.

E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington :

340572 (P 54). Composition de revêtement liquide donnant des revêtements durs adhérents et résistant au fendillement. Elle contient un polyméthacrylate de méthyle, un solvant et 1 à 50 % d'une argile organophile modifiée par des cations onium alcoylés ou alcénylés.

341001 (55). Préparation d'une matière plastique cellulaire à partir d'une masse fluide de polyuréthane contenant des radicaux isocyanate n'ayant pas réagi. La masse est amenée à l'état de mousse en présence d'un catalyseur composé (amine et sel d'amine), utilisé dans des proportions déterminées. Tendance réduite au rétrécissement avec le temps.

341601 (P 52). Fabrication d'objets en polymères insolubles dans l'eau. A l'aide d'une dispersion du polymère insoluble dans une solution d'un matériel de support, on forme un objet cohérent, dans lequel le matériel de support forme la phase continue, puis on soude les particules de polymère contenues dans l'objet. Fibres, filaments, etc.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh :

340621 (P 54). Article à base de caoutchouc vulcanisé contenant une charge renforçante formée de noir de carbone et de silice. La silice est en particules de 0,01 à 0,05 micron, a une étendue de surface de 50 à 225 m^2/g, forme 15 à 60 % de la charge et au moins 10 % du caoutchouc. Haute résistance à l'abrasion.

Leybold-Hochvakuum-Anlagen, Cologne :

340623 (P 54). Elimination des constituants à faible poids moléculaire du produit d'une polymérisation, polycondensation ou polyaddition. Le produit est soumis à un vide inférieur à un torr, dans des conditions de température ne causant aucun dommage au matériel.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem :

340624 (P 54). Insolubilisation d'objets (films, feuilles, fibres...) en polymères linéaires thermoplastiques renfermant des groupes polypeptide. On traite ces objets avec une solution d'un composé de chrome, une solution de tanin et une solution de tartre émétique.

Imperial Chemical Industries, Londres :

340625 (P 52). Préparation de produits caoutchouteux. On chauffe en présence d'un catalyseur basique la résine obtenue selon la revendication du brevet suisse no 318202.

341310 (P 52). Préparation de produits caoutchouteux. Une résine obtenue selon la revendication du brevet suisse no 318202 est traitée par de l'eau ou de la vapeur, puis la réaction est poursuivie jusqu'à sa fin à une température plus élevée.

341645 (P 52). Même objet que le précédent. La résine obtenue selon le brevet suisse no 318202 est mise en réaction avec un composé renfermant au moins 3 groupes hydroxyle et le produit obtenu est chauffé à température élevée.

342750 (P 52). Même objet que le précédent. La résine obtenue selon le brevet suisse no 318202 est mise en réaction avec un glycol et la réaction est poursuivie à température élevée.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle :

340626 (55). Masse plastique contenant un polymère ou copolymère vinylique et une charge constituée au moins partiellement d'amidon.

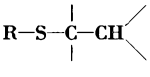
Farbenfabrik Bayer, Leverkusen :

340627 (P 54). Préparation de mélanges durcissables à base de dérivés éthyléniques polymérisables et de polyesters présentant une certaine teneur en acides dicarboxyliques α,β-non saturés. Le polyester comprend en outre, dans sa fraction alcoolique, un bis-(oxycyclohexyl)-alcane ou un bis-(oxycyclohexyl)-cycloalcane. Objets, revêtements capables d'acquérir un beau poli.

341995 (P 54). Préparation de polyesters à partir de polyacides et de polyalcools. On utilise comme accélérateurs de la réaction des composés du titane ou du zirconium solubles dans le milieu réactionnel à l'état de cristalloïdes ou de colloïdes.

342752 (P 54). Polymérisation continue du caprolactame en polyamide. Le lactame, additionné d'eau, passe dans un tube ascendant, où il est partiellement polymérisé, arrive dans une chambre commune, passe ensuite dans des tubes descendant, parallèles au tube ascendant et disposés dans la même chemise chauffante, où se termine la polymérisation.

343129 (P 54). Polymérisation de composés renfermant le groupement —C=C—. On utilise comme accélérateur de polymérisation un thioéther comprenant le groupement:



(R étant un reste organique)

ou le sulfoxyde ou la sulfone correspondants. Action puissante.

343635 (P 54). Fabrication de matières-mousse à partir de polyoxycomposés, de polyisocyanates et d'eau. On utilise comme activateurs des sels d'amines secondaires ou tertiaires et d'acides mono- ou polycarboxyliques, ou d'acides sulfoniques, ou d'esters sulfuriques acides.

343640 (P 55). Préparation de produits de polycondensation N-oxalcoylés, par réaction d'un produit de polycondensation azoté avec un oxyde d'alcoylène. Ce produit de polycondensation est dispersé pour la réaction dans un liquide organique indifférent.

Walker Extract & Chemical Company, Bolton :

340628 (P 54, 55). Article en une résine résistant à la chaleur ou revêtu ou imprégné d'une telle résine. On forme un ester partiel en chauffant un composé aromatique polyhydroxylique avec de l'acide borique, un acide phosphorique, un dérivé chloré de ce dernier ou du trichlorure de phosphore, de façon qu'une partie des groupes hydroxy phénoliques reste sans réagir, et on durcit par chauffage en présence d'un aldéhyde. Haute résistance au feu et à la chaleur.

Montecatini, Milan :

340629 (P 54). Préparation de produits caoutchouteux, vulcanisables, en polypropylène. On soumet à une sulfochloration un polypropylène linéaire de poids moléculaire moyen supérieur à 5000.

341000 (P 54). Formation de couches superficielles. On utilise comme matériel de revêtement un produit de polymérisation durcissable additionné de fibres de verre moulues. Couches élastiques à haute résistance mécanique.

343644 (P 55). Préparation de hauts polymères solides, à structure linéaire, à partir d'une oléfine de formule CH_2=CHR (R = H ou alcoyle). On opère en présence d'un catalyseur à base d'un composé alcoylé du plomb et d'un composé d'un métal polyvalent des groupes 4 à 8 du système périodique.

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

340631 (P 54). Purification de polyoléfines obtenues en présence de catalyseurs comprenant des métaux. On traite ces polyoléfines avec des alcools exempts d'acide et contenant au plus peu d'eau.

Rohm & Haas Company, Philadelphie :

340813 (P 54). Préparation d'époxydes des adipates d'oléyle, de linoléyle et de linolényle. On effectue l'époxydation de façon que, dans le produit final, il y ait pour 100 restes alcool estérifiés au moins 70 groupes époxy. Stabilisation et plastification de matières plastiques halogénées.

The B. F. Goodrich Company, New York :

341313 (P 54). Préparation de polymères. On copolymérise 1) un anhydride d'acide polybasique non saturé en α,β ; 2) au moins un autre monomère et 3) en faible quantité un agent de réticulation comprenant plusieurs groupes CH_2=C$\diagup\diagdown$; on fait réagir ensuite, dans un milieu organique inerte, ce polymère à l'état d'anhydride avec de

l'ammoniaque ou une amine. Formation et stabilisation d'émulsions et suspensions.

Liselotte Sauer, Hersfeld :

341644 (P 54). Préparation d'un matériel isolant spongieux à partir de déchets textiles. On traite des déchets contenant des fibres polyamidiques avec un acide concentré pour dissoudre ces fibres et on traite la solution, en couche mince, avec une solution d'un carbonate alcalin.

Solvay & Cie, Bruxelles :

341646 (P 55). Préparation de précopolymères binaires contenant au plus 50 % de chlorure de vinylidène. On polymérise du phtalate diallylique et du chlorure de vinylidène en ajoutant progressivement le chlorure de vinylidène. Utilisation plus complète du phtalate.

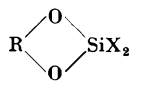
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen :

341648 (56). Préparation de poly-époxyéthers à partir de polyhalogènehydrine-éthers, en milieu organique. On utilise comme milieu des monoalcools aliphatiques saturés, au plus très peu solubles dans l'eau, capables de dissoudre les composés époxy et les éthers d'halogènehydrine formés. Possibilité d'employer des éthers d'alcools polyvalents.

343127 (P 54). Mélange durcissable, contenant un éther polyglycidylique et une diamine dont les groupes amino se trouvent sur deux restes carbocycliques distincts. Revêtements.

Siemens-Schuckert-Werke, Berlin :

341649 (P 53, 54). Préparation d'esters polymères résineux de l'acide silicique. On fait réagir des composés polyhydroxyliques avec un dihalogénosilane de formule :



où X est un halogène et R est un reste *o,o'*-diphénylène, qui peut être hydrogéné et/ou substitué. Isolant électrique.

J. R. Geigy, Bâle :

341994 (55). Fabrication d'objets fluorescents tels que plaques, feuilles, films, etc. Au cours de la fabrication des objets, on leur incorpore 0,1 à 1,0 % d'un éclaircissant optique et 0,001 à 0,5 % d'un colorant insoluble dans l'eau, non fluorescent.

The Chemstrand Corporation, Decatur :

342373 (P 53). Préparation de polyesters linéaires aptes à être filés en fibres étirables. On chauffe un mélange contenant un acide dicarboxylique, du glycol, du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène, du carbonate de butylène ou du sulfite d'éthylène.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Hanau :

342374 (P 53). Stabilisation de mélanges de percomposés et d'arylsulfonalcoylamines, notamment de mélanges contenant une substance polymérisable et ces composés comme catalyseur. On ajoute du formaldéhyde ou une substance engendrant du formaldéhyde.

343642 (P 54). Polymérisation de composés oléfiniquement non saturés, en présence d'un catalyseur rédox dont le composant réducteur est un composé organique soufré. On utilise en outre, comme accélérateur de polymérisation, une combinaison organique onium.

343643 (P 55). Copolymérisats. On copolymérise de l'acétate de vinyle ou un homologue avec un composé présentant **1** à **3** groupes acide carbamique secondaires ou tertiaires, groupes qui sont estérifiés par un monoalcool aliphatique ayant une double liaison terminale. Résistance à l'eau et dureté élevées.

American Viscose Corporation, Philadelphie :

342693 (P 54). Fabrication d'articles en cellulose régénérée (filaments, pellicules, tubes, etc.) constitués uniquement de «peau». Le bain de filage (acide sulfurique, sulfates) contient une petite quantité d'un éther polyoxyalcoylèneglycolique de phénol.

342694 (P 54). Même objet que le précédent. On file en présence (viscose et/ou bain) d'un produit d'addition d'oxyde d'alcoylène et d'urée ou de biuret.

Micafil AG, Zurich :

342751 (55). Matière en couche comprenant au moins un support qui, sur une face au moins, est imprégné d'une résine durcie constituée par le produit de réaction d'une résine époxy avec un précondensat formaldéhydique. Eléments de construction, de décoration pour l'industrie électrique.

Food Machinery and Chemical Corporation, San José :

342754 (P 54). Préparation de composés époxy. Un copolymérisat de composés mono- et dioléfiniquement non saturés, oléfiniquement pluri-non saturé, est époxydé au moyen de peracides organiques, de façon à obtenir un produit de poids moléculaire moyen compris entre 250 et 250000 et avec un contenu d'oxirane de 1 à 7,4 %.

Phillips Petroleum Company, Bartlesville :

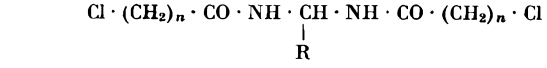
343124 (P 55). Extraction d'un polymère normalement solide de sa solution. On vaporise une partie notable du solvant et on refroidit simultanément la partie non vaporisée. Application à l'extraction de polyoléfines.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh :

343126 (P 54). Durcissement des polyéthers glycidyliques à l'aide d'un borate de trialcoylamine. Formation de revêtements.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal :

343128 (P 52). Préparation de polyamides contenant du soufre. On fait réagir une amide de formule :



où R est de l'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure et *n* un nombre entier, en milieu anhydre, avec du thiosulfate de sodium puis avec un sulfure ou polysulfure alcalin.

Cassella Farbwerke, Frankfurt am Main :

343130 (P 55). Préparation de dispersion stables de copolymères, par copolymérisation en émulsion de chlorure de vinylidène, d'acétate de vinyle et éventuellement encore d'autres monomères vinyliques. On commence la polymérisation avec une partie de l'ensemble des monomères et ajoute le reste peu à peu.

Small & Parkes, Manchester :

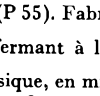
343634 (55). Element de friction. Il comprend des fibres et un liant à base d'une résine phénolique présentant des liaisons phosphore et/ou bore. Résistance aux températures élevées.

343638 (55). Fabrication d'éléments de friction. On mélange de l'amiante ou autres fibres minérales avec un liant formé par un polyphosphochloronitrure ou le produit de réaction d'un tel polymère avec une substance hydroxylée, moule à chaud sous pression et stabilise à la chaleur. Résistance aux hautes températures.

Johann Bauer, Essen :

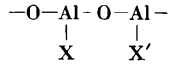
343636 (P 54). Fabrication de matières-mousse douces et absorbantes. Une écume obtenue par polyaddition, à l'aide de diisocyanates, est soumise à un traitement humide par un agent alcalin ou acide.

American Cyanamid Company, New York :

343646 (P 55). Fabrication de polymères et copolymères de monomères renfermant à la fois un groupement  et un atome d'azote basique, en milieu aqueux contenant des ions chlorate et des ions sulfoxy. On opère en présence, en outre, d'ions nitrate.

Koninklijke Industrieele Maatschappij, Deventer :

343647 (P 55). Fabrication de nouveaux sels basiques polymères d'aluminium et d'acides organiques, renfermant l'unité structurale :



On condense un sel basique d'aluminium de formule $(HO)_2Al–X$ avec un sel d'aluminium de formule $(RO)_2Al–X'·X$ et X′ sont des restes d'acides organiques et R est un groupe alcoyle ou aryle. Laques, vernis, lubrifiants.

Chimie minérale

Spencer Chemical Company, Kansas City :

339912 (55). Préparation d'hydroxylamine ou de ses sels. De l'acide nitrique aqueux est réduit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur.

VEB Leuna-Werke, Leuna :

339913 (56). Préparation continue de solutions de sulfate d'hydroxylamine, par hydrolyse d'hydroxylamine-disulfonates. La chaleur libérée au cours de l'hydrolyse est utilisée pour exécuter la réaction de façon continue sans apport d'énergie.

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg:

340220 (55). Fabrication de cyanamide calcique blanche. Dans une chambre de réaction, on introduit par le haut de la chaux ou de l'oxyde de calcium et, par le bas, un mélange gazeux contenant de l'ammoniac et de l'oxyde de carbone, ou de l'acide cyanhydrique, la combinaison calcique étant maintenue en suspension par le courant gazeux, introduit en permanence.

342940 (55). Fabrication d'acide cyanhydrique par réaction entre du monoxyde de carbone et de l'ammoniac, en présence d'un matériel de contact à l'état de grains ou de poudre et maintenu en turbulence par l'un des courants gazeux. La chambre de réaction présente en haut un conduit de sortie, en bas un conduit d'entrée pour le gaz et la couche turbulente du matériel de contact n'atteint pas l'orifice du conduit de sortie.

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

340492 (56). Préparation de deutérium. On électrolyse un liquide aqueux sous une pression d'au moins 5 atm, liquéfie l'hydrogène se trouvant sous la pression d'électrolyse et le conduit ensuite à un appareil de distillation.

General Electric Company, Schenectady:

340493 (P 55). Fabrication de bioxyde de silicium amorphe. On chauffe un mélange de silicium pulvérulent, de silicium en poussière et d'oxygène pur dans une zone allongée portée à une température de 1000 à 1350°, avec une vitesse de déplacement telle que le silicium reste pendant 1,6 à 3,7 dans la zone chauffée.

N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Hengelo:

340494 (P 53). Abaissement de la tendance du chlorure de sodium solide à s'agglomérer. Adjonction de moins de 0,05% d'un sel de cadmium soluble.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

340811 (P 55). Préparation de gaz contenant du dioxyde de soufre par grillage étagé de minerais sulfurés contenant de l'arsenic et/ou de l'antimoine, à l'état de couches turbulentes. L'oxygène nécessaire au grillage est introduit dans les étages de couches turbulentes de façon séparée et indépendante à l'état de gaz frais, et le gaz de grillage formé dans le premier étage est recueilli séparément.

341802 (P 55). Préparation d'hydrogel siliciques élastiques à partir de solutions siliciques instables. On force la solution à travers une pluralité de tubes chauffés de petit diamètre et la laisse prendre en gel pendant son passage à travers ces tubes.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

341479 (P 54). Fabrication d'hydrures métalliques par réaction de métaux avec de l'hydrogène sous une pression d'hydrogène et une température élevées. Les métaux sont utilisés sous forme d'alliages purs finement divisés avec des métaux ne formant pas d'hydrures dans les conditions opératoires.

Texaco Development Corporation, New York:

341480 (55). Préparation d'hydrogène, par réaction d'un combustible hydrocarboné avec de l'oxygène à 1093° ou plus haut et conversion, à l'aide de vapeur d'eau, du monoxyde de carbone contenu dans le mélange résultant. Ce mélange est amené directement en contact avec de l'eau liquide, celle-ci étant en quantité telle que la température du mélange gazeux soit abaissée, en moins de 0,2 s, à au moins 316° par vaporisation d'eau.

Prof. Dr. Erwin Willy Albert Becker, Karlsruhe:

341481 (P 54). Préparation d'eau ou d'hydrogène enrichis en deutérium, par échange de deutérium entre de l'hydrogène et de l'eau. L'hydrogène et l'eau liquide sont conduits, sous pression élevée et à contre-courant, à travers au moins une paire de colonnes à des températures différentes.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt:

341482 (P 55). Préparation de borohydrures de sodium ou de potassium. On fait réagir, en solution, du trifluorure de bore ou un éthérate de celui-ci avec un hydrure alcalin, en présence d'une quantité déterminé d'un borate d'alcoyle.

Heinrich Koppers Gesellschaft, Essen:

341801 (P 55). Préparation de carbure de silicium par chauffage électrique d'un mélange de sable et d'un matériau carboné. On utilise encore dans le mélange de petites quantités d'un composé oxygéné formant des carbures plus difficilement volatils que le carbure de silicium.

Enrico Asséo, Chailly:

341803 (59). Préparation de borates de métaux alcalins, alcalino-terreux ou lourds. Un minéral contenant du bore, insoluble dans l'eau, est traité en suspension aqueuse avec de l'ammoniaque et/ou du carbonate d'ammonium, à 75–100°. La solution de borate d'ammonium est précipitée avec un chlorure du métal voulu.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann, Thann:

342939 (P 54). Préparation de courants contenant, à l'état de vapeurs, du tétrachlorure de titane et du trichlorure d'aluminium en proportion constante et prédéterminée, à partir de tétrachlorure de titane liquide et de trichlorure d'aluminium solide contenant des impuretés qui réagissent avec le tétrachlorure de titane en formant un précipité non volatil. On dissout 0,1 à 5% de trichlorure dans le tétrachlorure liquide et laisse vieillir la solution.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Univadin W*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein völlig neuartiges und außergewöhnlich wirksames, farbstoffaffines Egalisiermittel. Es ermöglicht, saure Walkfarbstoffe vom Typ der Alizarinecht-, Benzyl-, Benzylecht-, Tuchecht- und ®Neolan-Farbstoffe auch im sauren Färbebad ebenso egal und gleichmäßig zu färben, wie dies bei den sauren Egalisierfarbstoffen vom Typ der ®Kiton- und Kitonecht-Farbstoffe der Fall ist, und zwar sogar auf Stückwaren. Univadin W dient ferner als wirksames Egalisiermittel beim Schönen von Chrom- und Neolanfärbungen im kochenden Bad sowie zum Ausegalisieren und Abziehen der verschiedensten Wollfarbstoffe.

® *Uvitex ERN konz.*, ein Originalprodukt der CIBA, gibt auf Polyesterfaserstoffen rotstichige Weißnuancen von bisher unerreichten Echtheiten, insbesondere unübertroffener Lichtechtheit. Uvitex ERN konz. dient überdies zum Aufhellen von Acetat- und Triacetatkunstseide, Polyamid- und Polyvinylchloridfaserstoffen sowie Mischungen von Polyesterfaserstoffen mit Baumwolle, Wolle oder den oben angeführten Fasermaterialien und ergibt darauf kräftige, reine Weißnuancen mit guten Naßechtheiten. Uvitex ERN konz. ist im Gegensatz zum bisherigen Uvitex ER konz. nichtionogen und deshalb mit den verschiedensten Textilapplikationsprodukten verträglich. Die Anwendung erfolgt entweder nach dem Ausziehverfahren oder nach dem zum Patent angemeldeten «Foulardtherm-Verfahren».

® *Cibacrontürkisblau GF*, Originalprodukt der CIBA, ist ein Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe und gibt in der Färbung und im Druck sehr reine Türkisblautöne. Diese sind sehr gut licht- und kochwaschecht, wasser-, schweiß- und trockenreinigungsecht, zudem für Trubenizing* und PVC-Beschichtung geeignet und – sofern ausgewaschen wird – gegen Kunstharzausrüstungen beständig. Die Färbungen sind in hellen bis mittleren Tönen weiß ätzbar. *Die leichte Auswaschbarkeit des unfixierbaren Farbstoffs ist ein besonderer Vorzug dieser Marke.* Ein Anschmutzen von Weißfonds im Druck ist nicht zu befürchten. Die Anwendung erfolgt in der Färberei nach den Foulardverfahren oder nach dem Ausziehverfahren. In der Druckerei eignet sich der Farbstoff für den Direkt- und Ätzdruck, als Buntreserve unter Anilinschwarz, Naphtholblau mit Blausalz CIBA V und unter ®Cibantin-Klotzfärbungen.

® *Albatex HW* ist ein Hilfsmittel für die Halbwollfärberei zur Erzielung von einwandfreien Ton-in-Ton-Färbungen oder von klaren Zweifarbeneffekten im Einbadverfahren. Das Färben erfolgt aus schwach saurem Bad, wobei gegenüber der Färbebeweise aus neutralem Bad Schonung der Wollfaser erzielt wird, auch ist der Ausfall der Färbung weniger abhängig von Temperatur und Salzkonzentration. Albatex HW übt auf die Lichtechtheit der Färbung keinen Einfluß aus.

* Schutzmarke der Trubenizing Corporation, New York, USA.

® Registrierte Marke.

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 5 1960 Pag. 145–188

Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie

II. OPTISCHE METHODEN

Applications of High-Resolution Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy to Organic Chemistry

By N. Sheppard
University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge (England)

Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurde es klar, daß die magnetische Kernresonanzspektroskopie organischer Verbindungen in Lösung oder in flüssigem Zustand eine neue, sehr leistungsfähige physikalische Methode für die qualitative Bestimmung von molekularen Strukturen, insbesondere für die Ermittlung von Art und Anordnung funktioneller Gruppen in einem Molekül ist. Die Gruppen, die so nachgewiesen werden können, enthalten magnetische Kerne, wie Wasserstoff, Fluor, Phosphor, Bor usw. Die reichlich vorhandenen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope beeinflussen das Spektrum nicht, und die Stickstoffspektren sind gewöhnlich so schwach, daß für die Anwendung in der organischen Chemie das Hauptgewicht auf den Wasserstoffresonanzen liegt. Diese geben aber zahlreiche wertvolle Informationen, da die Positionen der Resonanzen von der Art der Elektronenverteilung um den Kern abhängig sind. So können auf dem Gebiete der Kohlenwasserstoffe CH-Bindungen in gesättigter, in Äthylen- und Acetylen-, in aromatischer und Allyl-Stellung gewöhnlich gesondert unterschieden werden. Ihr relatives Zahlenverhältnis kann in günstigen Fällen ebenfalls annähernd bestimmt werden. CH-Bindungen, die mit elektronegativen Atomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und Chlor, verbunden sind, können gewöhnlich gut nachgewiesen werden. Methylgruppen sind dank der Stärke der auftretenden Banden besonders leicht zu bestimmen. Die Feinstruktur der Resonanz eines bestimmten Wasserstoffatoms kann auch dazu dienen, die Zahl der umliegenden Wasserstoffkerne zu bestimmen. Zum Beispiel zeigt das Feinstrukturmuster der CH_2- und CH_3-Resonanzen einer $-OCH_2CH_3$-Gruppe, daß die Methylengruppe an der Methylgruppe hängt, und umgekehrt. Die Wasserstoffresonanzen von NH- und OH-Gruppen sind ebenfalls imstande, wertvolle Informationen zu liefern, obschon strukturelle Aussagen hier erschwert werden durch die Tatsache, daß die Positionen der Bänder sehr empfindlich auf Wasserstoffbindungen sind. Eine Zahl ausgewählter Spektren wird diskutiert, um einige Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode in der organischen Chemie aufzuzeigen.

Nuclear magnetic resonance as a physical phenomenon was discovered in 1946 by Bloch[1] and Purcell[2] in the U.S.A. Despite the fact that only 13 years have passed since the first resonances were observed, and despite the very high precision of the experimental techniques required, this branch of spectroscopy is developing rapidly into a physical method for the determination of molecular structures that has wide application to chemical problems.

Two main types of nuclear magnetic resonance (NMR) experiments are carried out. The so-called 'broad-line' experiments are concerned mainly with the spectra obtained from samples in the solid state. High-resolution or 'narrow-line' experiments are carried out with chemical samples in fluid media, i.e. in the liquid, solution or gas phases. Although some very interesting chemical work has been done with the 'broad-line' technique[3] the present and future chemical applications of high-resolution work appear to be much more extensive and I shall confine myself to this aspect of the subject. In this short account I shall discuss some of the applications of the method to organic chemistry.

As its description implies, high-resolution nuclear-magnetic-resonance spectroscopy requires very precise physical measurements to be made in a semi-routine fashion; for this reason the price of suitable equipment is high (about $ 25,000 to $ 50,000). Nevertheless most of the work done is carried out with commercially manufactured apparatus and the applications are so extensive that, despite the high cost, we may expect in a few years time to find such equipment installed in most of the larger chemical laboratories of the world. How the word 'larger' is to be interpreted in this context will depend almost entirely on the price at which such equipment can be offered in the future, for it can be said with confidence that every preparative organic chemist (and many of his inorganic colleagues) will wish in the future

[1] F. Bloch, W. W. Hansen and M. E. Packard, *Physic. Rev. 69* (1946) 127.
[2] E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, *Physic. Rev. 69* (1946) 37.
[3] J. A. V. Smith, *Quart. Rev. 7* (1953) 279.

to have access to such equipment in much the same way that today he has access to an infra-red spectrometer.

Let us first of all look at the physical principles involved in nuclear resonance. Many nuclei, like the electron, have an effective spin angular-momentum which we may express as $I\,h/2\pi$ where h is Planck's constant. For the electron $I = ½$, but for different nuclei I may have any one of the half-integral values 0, ½, 1, ³/₂ etc. As a nucleus is associated with a distribution in space of positive charge—even though this is of small volume—then rotation of this charge distribution will give rise to an effective flow of current about the axis of spin. This in turn gives rise to a magnetic moment, μ, directed along the axis of spin as shown by the heavy arrow in Figure 1.

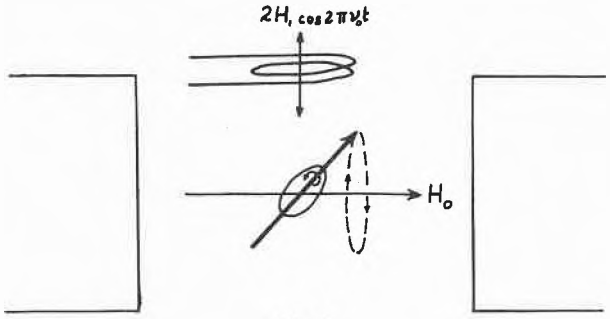


Fig. 1

Next let us suppose that we place this magnetic nucleus in an applied magnetic field, H_0. In terms of classical physics we should expect the nucleus to experience a couple (or torque) which will tend to line it up with the field. However, because the nucleus is spinning, its gyroscopic motion tends to oppose any change in orientation and the net effect is—as when a torque is applied to a gyroscopic top—that the axis of spin takes up a precessional motion about the direction of H_0. The frequency, ν_0, of this precessional motion is the frequency that we measure in the nuclear-magnetic-resonance experiment and it can be shown to have the value

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\,\gamma\,H_0 = \frac{\mu}{h\,I}\,H_0\,,$$

where γ is the magnetogyric ratio of the nucleus.

This precessional motion can be detected by applying an oscillatory magnetic field, H_1, at right angles to H_0, in the form of electromagnetic radiation generated by a radiofrequency oscillator with a tuned coil wound around the sample. If this oscillatory field has the correct frequency and phase the nucleus will be tilted more and more from alignment with H_0 on each precessional cycle and, in the simplest case, the consequent absorption of energy is measured as a change in impedance of the coil. The spectrum may be scanned either by keeping H_0 fixed and varying the radio-frequency or, more usually and conveniently, by keeping the radio-frequency fixed and varying H_0. As the amount of energy absorbed corresponds to only a small fraction of the voltage applied to the radio-frequency coil, it is necessary to enhance sensitivity of a single coil apparatus by balancing off most of the applied voltage in frequency and phase with a bridge circuit. An alternative method is to have separate transmitter and receiver coils at rightangles to each other so that the receiver coil detects magnetic field changes resulting from the tilting of the nuclei from alignment. This is the method used in the induction type of spectrometer shown diagrammatically in Figure 2.

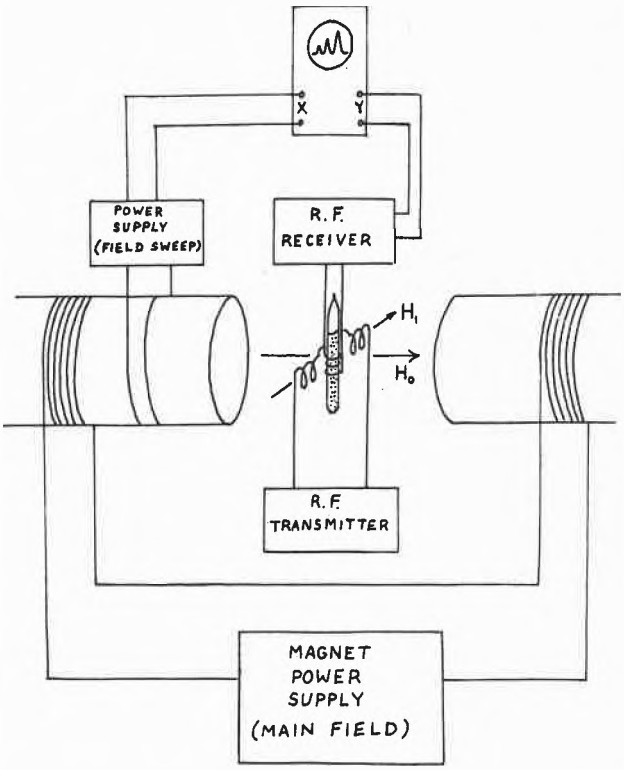


Fig. 2. Nuclear magnetic resonance (induction) spectrometer

The above description of nuclear magnetic resonance is, in outline, the description of the phenomenon according to classical mechanics. According to the concepts of quantum mechanics it is not possible for the nucleus to take up a continuous range of orientations with respect to the magnetic field but instead—for nuclei of spin ½—two preferred angular orientations which are conventionally termed the parallel and antiparallel orientations. Transitions between the corresponding two energy levels lead to a frequency which is the same as quoted above for the classical case.

The next point of interest concerns which nuclei are capable of giving strong nuclear-magnetic-resonance spectra. There is a family of nuclei for which $I = 0$; as their charge distributions are not in rotation they have

zero magnetic moments. Included in this category are the naturally abundant nuclei ^{12}C, ^{16}O, ^{28}Si, and ^{32}S, where the number represents the mass of the particular isotope. Magnetic-resonance spectra cannot be obtained from these nuclei, nor from any other nucleus that has both an even mass number and an even charge (or atomic) number.

Those nuclei with $I = \frac{1}{2}$ give spectra which can be most easily interpreted and these include ^{1}H, ^{19}F and ^{31}P. Nuclei with spin $I = 1$ include ^{2}H and ^{14}N. The relative signal strengths to be obtained from these, and a number of other useful nuclei, are shown in Figure 3.

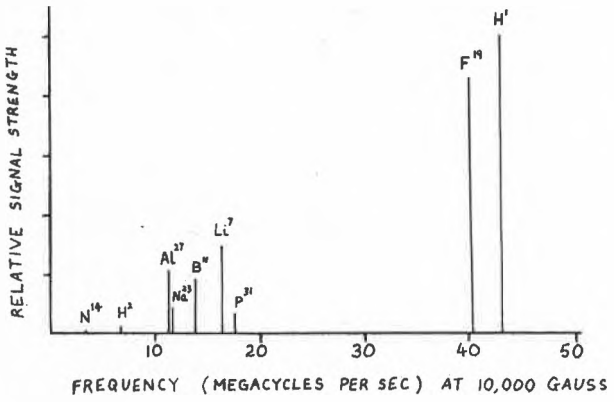


Fig. 3

Some nuclei with $\mu = 0$, $I = 0$ ^{12}C, ^{16}O, ^{24}Mg, ^{28}Si, ^{32}S
Some nuclei with $\mu \neq 0$, $I = \frac{1}{2}$ ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P

It is seen that much the strongest signals, nucleus for nucleus, are obtained from hydrogen and fluorine and it may be immediately concluded that NMR spectroscopy is of great importance to chemists working with these two types of nuclei. As hydrogen nuclei are located in different positions in nearly all organic molecules, it is here that the major application to organic chemistry lies, and probably more than 90% of the total volume of work done has been concerned with hydrogen (i.e. proton) resonances. Useful organic chemical work is also done with the ^{31}P nucleus but, at the present stage, signals from ^{14}N nuclei are so weak that the practical applications are relatively few. It might appear that it is very unfortunate for the organic chemist that both the ^{12}C and ^{16}O nuclei do not give spectra. In fact if these were magnetic nuclei their spectra, and those of hydrogen nuclei attached to them, would probably be too complex to interpret in any but the simplest cases.

The resonance experiment so far described is purely an experiment in physics—no chemical factors affecting the resonance have yet been mentioned. The original experiments were done by physicists and their aim was to determine, from the observed resonance frequencies, the magnetogyric ratios for the various nuclei. On increasing the precision of their measurements to 5 or 6 significant figures they found that the resonance position for a given type of nucleus depended slightly on the chemical surroundings—for example the resonant magnetic field of protons at a given frequency differed when these occurred in a sample of water as compared to a sample of paraffin hydrocarbon. The differences in resonance position are referred to as *chemical shifts*, a term which was originally an expression of annoyance from the physicist who had then reached the limit of precision with which magnetogyric ratios could be measured from readily available samples.

The cause of these chemical shifts is that the electrons surrounding the nucleus whose resonance is being studied shield it to some extent from the applied field, H_0, as a result of currents set up in the electron distribution by the magnetic field. Because hydrogen nuclei in chemically different locations in a molecule have different electron surroundings, so the shielding effect is different for each type of chemical location. If ν is the resonance frequency actually observed for a nucleus within a molecule we may now write

$$\nu = \frac{\mu}{hI} H_0 (1 - \sigma')$$

where the resonance is seen to differ from that of a bare nucleus, ν_0, by an amount dependent upon the shielding constant, σ'. Ideally σ' should be defined relative to a bare nucleus, but as such measurements are difficult to make it is usually referred to a standard chemical location such as, for hydrogen nuclei, that of protons within a water molecule.

It might be anticipated that the shielding constants, σ', would be small in value and this is so. For hydrogen nuclei they are so small that it is customary to use shielding constants σ such that $\sigma = \sigma' \times 10^6 = \frac{H - H_{ref}}{H_{ref}} \times 10^6$ where H is the field at which a given nucleus gives resonance, and H_{ref} is the field at which the nucleus in the reference surroundings gives resonance at the same frequency.

These shielding constants, and the differences between them which are the chemical shifts with the symbol δ, e.g. $\delta_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$, are only detectable because the resonance lines are extremely sharp and can hence be resolved from each other. Even so, it is only by exceedingly careful design of the magnet and of the electronic circuits that field uniformity and frequency stability can be ensured that will make these measurable with the amazing present day accuracy of about 1 part in 10^8. All of this precision is of use in studying the chemical implications of the NMR spectra of hydrogen atoms, although useful information can still be achieved at a resolution of 1 part in 10^7; for many other nuclei less (sometimes considerably less) precision is acceptable.

Not only do different types of location for hydrogen atoms within a given molecule give rise to different resonance positions but also, within limits, the same type of chemical location of a hydrogen nucleus in *different* molecules gives the same resonance position with res-

pect to a suitably chosen common reference. For this reason in favourable cases it is possible to infer those types of hydrogen-containing chemical groupings which are present in a molecule from the positions of the observed resonances, in an analogous fashion to the way that different functional groups can be detected by their characteristic frequencies in infra-red spectra. The precision with which this can be done varies from case to case, for certain frequency ranges may be common to more than one type of hydrogen-containing functional group. Nevertheless it is a very useful property of NMR spectra, and this method can be exceedingly powerful when chemical and other physical techniques have reduced the possible structures for the molecule to only a few alternatives.

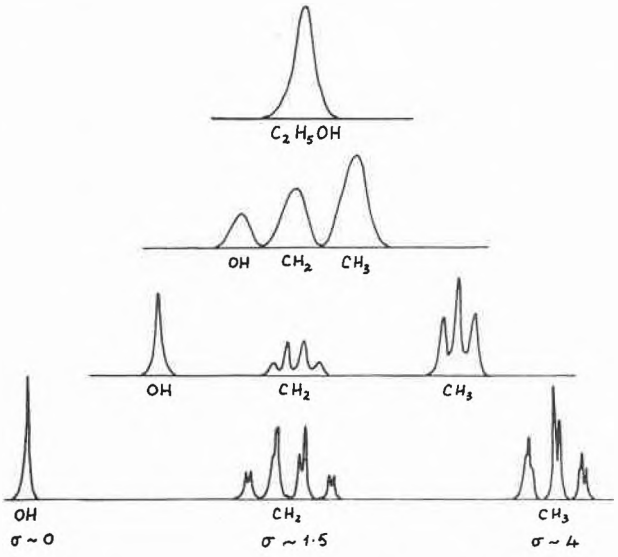


Fig. 4 $\sigma = \frac{H - H_r}{H_r} \times 10^6$ $(r = H_2O)$

Figure 4 shows the NMR spectrum of ethyl alcohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, as observed under different degrees of resolving power. In the first spectrum all the hydrogen resonances occur as a single unresolved peak. In the second spectrum the resonances of the CH_3, CH_2 and OH groups have been resolved from each other, and it is seen that the relative intensities of the three resonances vary as 3 to 2 to 1, *i.e.* as the number of hydrogen nuclei involved in each case. This is a second important property of NMR spectra, namely that the intensities of the various resonances due to the same type of nucleus in different chemical surroundings are dependent only on the number of nuclei involved. Various practical difficulties make the measurements of relative band intensities difficult in some cases, e. g. when a sharp single band has to be compared with a broad band of complicated structure, but much progress has recently been made with automatic integration methods that overcome some of these difficulties. A consequence of this intensity situation is that the resonances of CH_3 groups are usually strong and readily picked out from the spectra. These are in many ways the most readily located groups in NMR spectra.

The third and fourth spectra of ethyl alcohol on Figure 4 show the CH_2 and CH_3 resonances split into several fine-structure components. These fine-structure patterns are caused by interaction (the so-called spin-spin interaction) between the magnetic hydrogen nuclei of the CH_2 and CH_3 groups via the intervening electron distribution. The simplest case of such a splitting would occur with a molecule containing two adjacent CH bonds of the type $X_2CH\text{–}CH'Y_2$ which, because of differences in the substituents X and Y, gives rise to separate resonances for the H and H′ nuclei. In this case the two hydrogen nuclei are sufficiently close in the molecule that spin-spin interaction can occur, and each resonance will be split into a doublet of the same spacing. In qualitative terms we may say that the resonance frequency of nucleus H depends slightly on whether H′ is oriented parallel or antiparallel with respect to the magnetic field. When this type of reasoning is applied to more complicated cases it is found that if a given hydrogen or other magnetic nucleus of spin ½ (or chemically equivalent set of hydrogen nuclei) has n equivalent neighbours of spin ½, then its resonance will be split into $(n+1)$ fine-structure lines whose relative intensities are given by the numerical coefficients of the various terms of a binomial expansion of the type $(x+y)^n$, e.g. 1, 2, 1 for $n = 2$.

A simple and symmetrical splitting pattern of this type will be observed only so long as the coupling constant, J—which is given by the magnitude of the spacing between the fine structure lines—is much less than the chemical shift, δ, between the two resonances. If J and δ are comparable much more complex patterns are obtained which have to be analysed by appropriate calculations of the energy levels and spectroscopic transitions. However recognisably simple patterns are observed in many cases and these lead to important information about the number of hydrogen atoms on the adjacent carbon or nitrogen atoms. Neighbouring hydrogen atoms attached to an oxygen atom, and sometimes to a nitrogen atom, often do not cause fine-structure splittings because of exchange processes which involve relatively rapid breaking of OH bonds. Under these conditions a given pair of nuclei are connected together for too short a period for the spin-spin interaction to be operative.

With saturated hydrocarbon groupings the spin-spin coupling constants are sufficiently great to be resolved in the observed spectrum if the adjacent interacting hydrogen atoms are attached to the same or immediately neighbouring carbon atoms, i.e. if the nuclei are separated by two or three bonds only. Longer-range interactions usually only give rise to resolvable splittings when double or triple bonds form part of the intervening electron distribution. Even then these splittings are usually sufficiently small that they can be recog-

nised as such. Finally it should be noted that chemically equivalent hydrogen nuclei (for which $\delta = 0$) do not cause mutual splitting of each other's resonance; this is because of the operation of a selection rule that reduces the intensities of all fine-structure lines but the central one to zero. For this reason isolated CH_2 and CH_3 groups give sharp and strong resonances in the spectra.

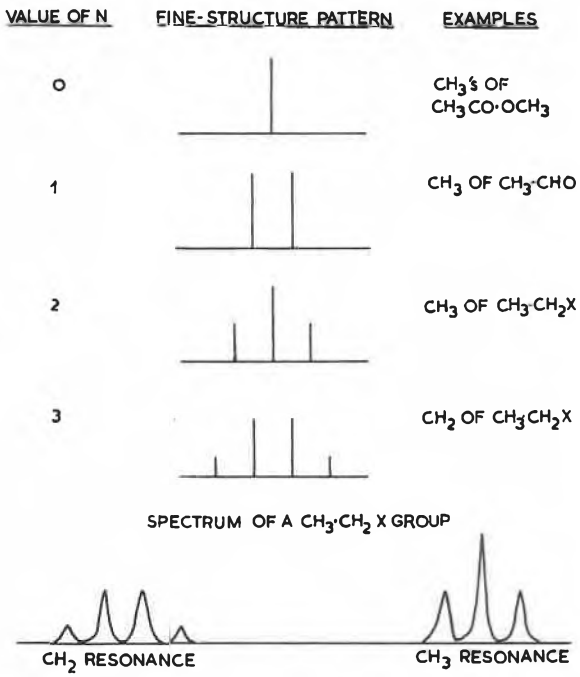


Fig. 5. Simple fine-structure patterns caused by interaction of the resonating nucleus with N equivalent adjacent nuclei of spin ½

Figure 5 shows some of these simple splitting patterns and illustrates, as an example, the characteristic patterns of lines of the OCH_2CH_3 group which we have already seen in the spectrum of ethyl alcohol, and which occurs in the spectra of all molecules containing this group.

The operation of the various factors that have been discussed so far—the chemical shifts and spin-spin splittings—are illustrated by the series of spectra of typical organic molecules shown in the next few Figures. These spectra were obtained some years ago under uniform conditions which were not those of the highest resolving power. They are however adequate for the present purpose. The 'zero' of the chemical shift scale is that of water; the resonances were actually measured against cyclohexane ($\sigma = +3{\cdot}9$) used as an internal reference.

Figure 6 shows the spectra of a representative series of hydrocarbons and illustrates how CH bonds in saturated hydrocarbon groups give differently located resonances from those of olefinic CH groups (C=C–H), and that these in turn are generally distinguishable from aromatic CH groups. This latter distinction is one which is not often so readily made by other spectroscopic methods. Another very useful NMR rule is that CH

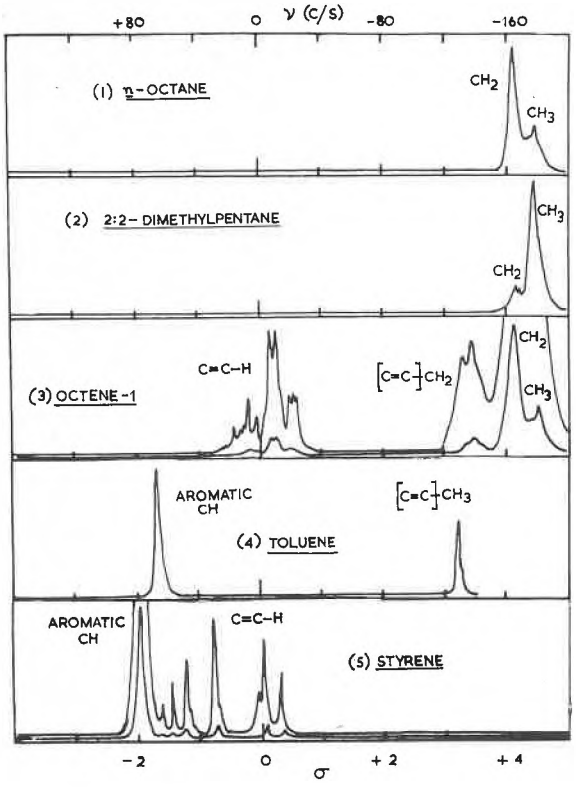


Fig. 6

groups attached to saturated carbon atoms can be distinguished from those attached to C=C groups (i.e. in allylic positions) or to benzene rings.

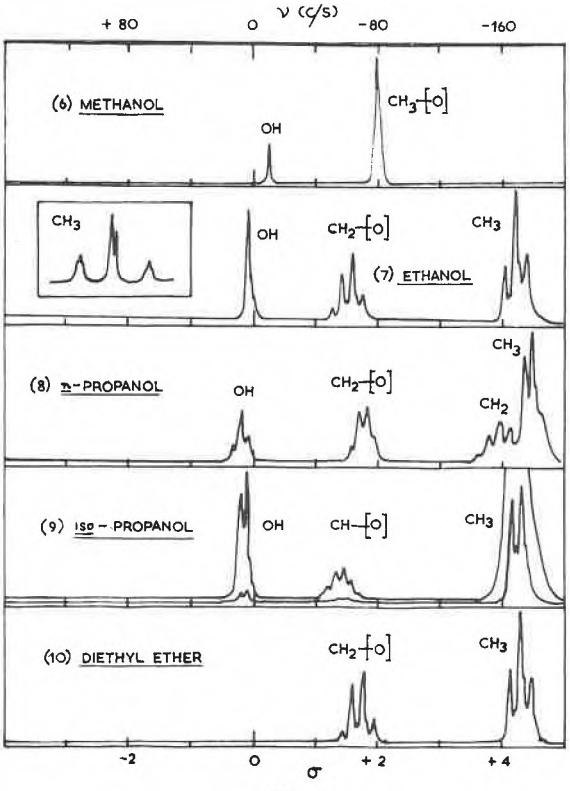


Fig. 7

Figure 7 shows three main series of bands caused by (a) CH groups attached to saturated carbon atoms (b) CH groups attached to oxygen atoms and (c) OH groups. In general OH resonances vary much more widely in position than is apparent here owing to changes in the strength of hydrogen-bonding.

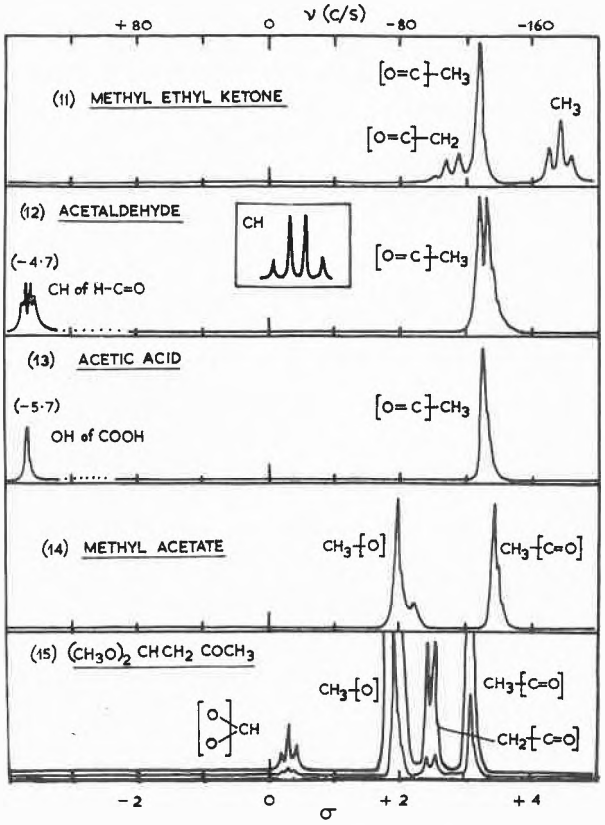


Fig. 8

In Figure 8 it is seen that CH_3 or CH_2 groups next to a carbonyl group, e.g. CH_3—[C=O] have a characteristic region of absorption, and that aldehyde CHO groups and CO·OH groups give very low hydrogen chemical shifts. The carboxylic OH resonance is lower than that of alcohol OH groups illustrated in Figure 7 because of the stronger hydrogen-bonding occurring in the acid dimers.

Figure 9 shows the positions of various CH–[N] and NH resonances.

Some of these characteristic group frequency ranges for CH groups are summarized diagrammatically in Figure 10. This shows how readily distinctions can be made between the different types of CH groups in hydrocarbon groupings, and also how pronounced are the effects of neighbouring electronegative atoms such as oxygen and nitrogen on CH_3 resonances. The resonances of CH_2 and CH groups attached to the same type of nuclei usually occur at slightly lower σ values than those of CH_3 groups. The pronounced effect of electronegative atoms means that, although the resonances of these atoms themselves cannot be studied directly,

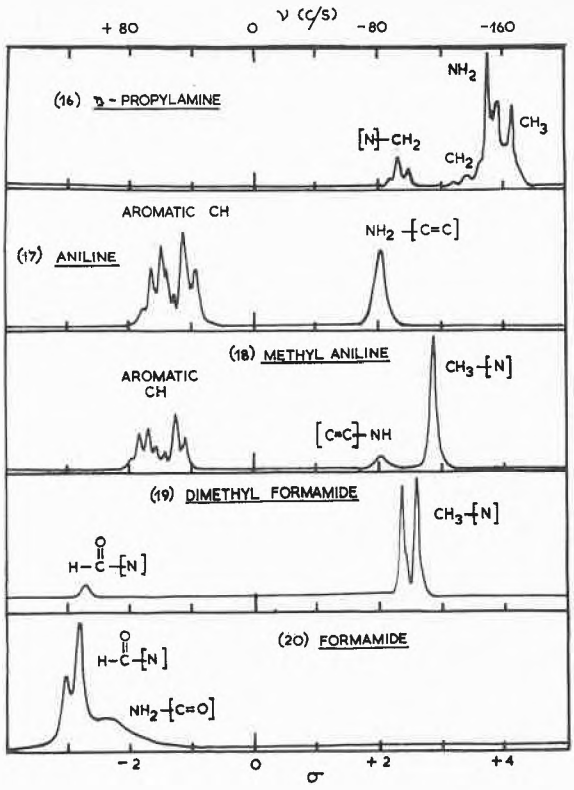


Fig. 9

nevertheless a great deal can be inferred about the presence of such groups from the hydrogen spectra. In our experience OCH_3 and NCH_3 (as well as ) groups can be very readily located by NMR methods. NMR spectra are particularly useful in analysing the structure of ether-type groups involving C–O bonds, which are not susceptible to ready analysis by infra-red spectroscopy.

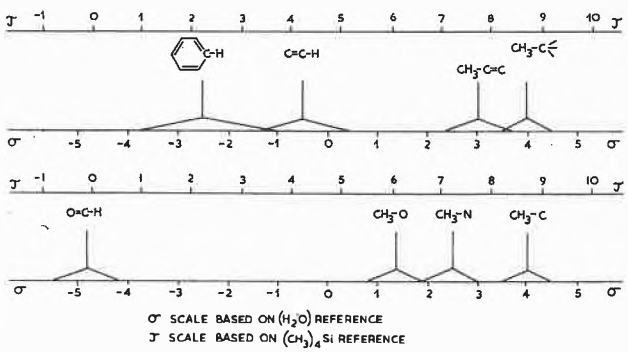
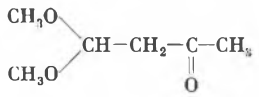


Fig. 10. Characteristic chemical shift values for the hydrogen resonances of various types of CH groups

Useful work can also be done with hydrogen resonances from OH and NH groups, but in some cases the variability of the positions of these with different strengths of hydrogen-bonding makes them less useful

for the determination of molecular structures. In amide groups and in unsaturated heterocyclic nitrogen-containing rings the NH resonance is often so broad as to be difficult to detect (compare the spectrum of formamide in Figure 9). This broadening is caused by the quadrupole moment of the nitrogen nucleus.

As a more detailed example of the type of structural analysis that can be made let us consider the NMR spectrum that was obtained in order to confirm the structure of a newly prepared compound, thought to be



In terms of chemical shifts we can expect to find hydrogen resonances for the molecule at roughly the positions listed below given in σ units (relative to the resonance of H_2O as a reference zero) with the indicated relative intensities. Square brackets indicate neighbouring groups whose properties effect the σ values.

	σ value	Intensity
CH_3–[C=O]	~ 3	3
CH_3–[C=O]	~ 2·5	2
2 × CH_3–[O]	~ 1·5	6
CH<[O],[O]	~ 0·5	1

The resonances of CH_3–[O] and CH<[O],[O] groups are lower in value than the other CH_3 and CH_2 resonances because of the electronegative oxygen atoms that are adjacent to the CH bonds. Considering next the fine-structure patterns to be expected because of spin-spin splittings, we see that the three methyl groups should all give strong and sharp resonances because there are no hydrogen atoms on the adjacent carbons to cause splittings. The CH_2 and CH groups are, however, adjacent to each other and should give, by mutual interaction, a triplet for the CH resonance and a doublet of the same separation for the CH_2 resonance.

The actual NMR spectrum of this substance is the last one illustrated in Figure 8 and shows all the expected features. The spectrum is therefore seen to provide a stringent test of the details of the structure of this molecule. Although this is a somewhat favourable case in that the chemical shifts of the different groups are well separated from each other, in nearly all cases that we have studied it has been possible to check directly on at least some of the structural groups present in even large organic molecules. For smaller and medium sized molecules it is quite commonly possible, as in the example just given, to assign every resonance to a separate structural group.

All of the spectra that have been illustrated so far are of substances which occur as liquids at room temperature. However most larger organic molecules are solids, and solvents have to be found for them in order to obtain NMR spectra of the type that we have been considering. It is important to consider the extent to which the solubility requirement sets a limitation to the application of the NMR method. Ideal solvents for work with hydrogen resonances are, of course, those such as CCl_4, CS_2 and C_2Cl_4 which do not themselves contain hydrogen nuclei. However others which have only one chemical type of hydrogen atom will mask only a small part of the overall spectral region; these include many excellent solvents such as chloroform, dioxan, acetone, water, and hydrocarbons such as benzene and cyclohexane. Finally deuterated solvents such as $CDCl_3$ and D_2O are available at moderate prices and these are becoming widely used. It may be concluded that the solvent situation is a fairly satisfactory one (it is certainly a much more favourable position than in infra-red spectroscopy; perhaps not quite so favourable as for ultra-violet spectroscopy). Even those compounds which are not soluble in a suitable solvent can often be made so by slight modification of the chemical structure, e.g. replacement of OH groups by OCH_3 or $O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$ usually enhances solubility in chloroform. Nevertheless there remain a few cases where a suitable solvent cannot be found, and more where solubility is sufficiently limited that the spectrum is weak. Although many very successful spectra have been obtained for organic molecules as large as steroids, it remains true, because the solubility of large molecules is less in terms of gram-molecules per litre than for smaller ones, that their spectra are relatively considerably weaker. This is a limitation of the method which must be taken into account.

As a final example we shall consider briefly the NMR spectrum of a large and biologically important molecule, the plant hormone gibberellic acid, which has the property of causing plants to grow to considerably greater heights than usual.

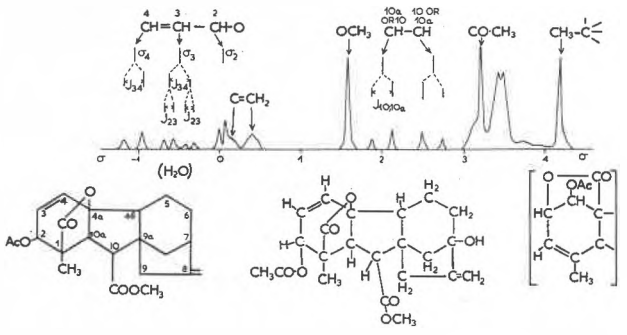
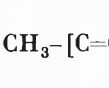


Fig. 11. The hydrogen (proton) nuclear-magnetic-resonance spectrum of methyl monoacetylgibberellate

The spectrum illustrated in Figure 11 is that of the acetyl derivative of the methyl ester of gibberellic acid. This derivative, rather than the acid itself, has been

studied because of its enhanced solubility in chloroform. The detailed formula for this molecule is shown in the centre of the bottom part of the Figure. An abbreviated formula on the left shows only the carbon and oxygen skeleton and the numbering of the carbon atoms. The main features of the structure of this molecule were worked out through much chemical and infra-red work by Mr. J. F. GROVE and Dr. B. E. CROSS of Imperial Chemical Industries Ltd., Welwyn (England), but NMR spectroscopy assisted considerably in settling a number of the important final details[4].

Reading from left to right in the spectrum of Figure 11, the three strongest and sharpest bands correspond to the three methyl groups of types CH_3–[O], CH_3–[CO·O–], and CH_3–  . The sharpness of these resonances is caused by the lack of hydrogen nuclei on the next carbon atom which might otherwise cause fine-structure splitting. In brackets on the right hand side of the formulae is shown an alternative structure for the first ring, ring A, which could not at first be ruled out on chemical grounds. However in this formula the third methyl group is of type CH_3–[C=C] rather than CH_3–  and the resonance would then have occurred at $\sigma \sim 3$, rather than at 4·2 as observed.

The considerable amount of fine structure found in the region from $\sigma = 0{\cdot}5$ to $\sigma = -1{\cdot}5$ must be associated with olefinic CH resonances of the CH=CH group of ring A, the $C{=}CH_2$ group of ring C and the resonance of the [C=C]–CH–[O] group, also in ring A. From the spectra of other derivatives of gibberellic acid it is found that the $C{=}CH_2$ group causes two broad resonances, one at $+0{\cdot}4$, and the other overlapping the sharp doublet at $\sigma \sim +0{\cdot}1$. The remainder of the 8-line spectrum in this region can be subdivided into a doublet (centred at $\sigma = +0{\cdot}05$), a quartet (centre at $\sigma = -0{\cdot}5$) and another doublet ($-1{\cdot}1$). In fact this is just the type of pattern expected from the 3-hydrogen system CH=CH–CH–[O] in ring A. The two doublets are caused by the outer hydrogen atom whose resonances are split to different degrees by the central hydrogen, and the quartet is the doubly split resonance of the latter. Because the chemical shifts are comparable with the fine-structure splittings the intensities of all the fine-structure lines are not equal, but the general pattern is clear and provides strong confirmatory evidence for the postulated structure of ring A.

The aim of the above discussion has been to show with examples how effective a tool NMR spectroscopy of hydrogen nuclei can be for checking and determining organic structures. There are, however, a number of limitations to the present-day technique on which work still requires to be done.

[4] N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc. 1960* (in press).

The best resolution of present-day spectrometers is probably adequate for most work on organic molecules. Although further advances in resolution would be welcome the present situation is satisfactory. However, as has already been mentioned, a major limitation at present is the weakness of spectra, particularly from substances of limited solubility; these are often the higher molecular-weight organic substances. Solubility itself can often be enhanced by working with samples above room temperature and equipment for this type of work is becoming available. Another possibility for future advance is the use of higher magnetic fields, for the strength of spectra are approximately proportional to the square of H_0; it seems probable that advances in this direction will come from the further development of spectrometers using electromagnets. Furthermore, although the information obtainable from NMR spectra makes it imperative that the technique should be developed as a really routine tool, it is at present only in the semi-routine stage. The main limitations here are temperature-dependent drifts that occur in the magnitude and the homogeneity of the magnetic field. Because of these the accurate measurement of line positions has to be done by techniques which are time-consuming, and further time is lost recovering good field conditions. Recent work has shown that there are possibilities for overcoming both of these difficulties; it is possible that spectrometers with permanent magnets may have advantages in providing stable routine operation conditions. It is clear from the above remarks that the techniques of NMR spectroscopy are still developing. It seems appropriate to end by paying tribute to chemists such as GUTOWSKY[5] and SHOOLERY who have pioneered this method as a tool for determining molecular structure, and to the electrical engineers and physicists, many of them working with Varian Associates, who have made the exceedingly precise equipment readily available. Without their efforts nuclear-magnetic-resonance spectrometers would still be curiosities used by a limited number of physicists and physical chemists, rather than tools widely used for the analysis of molecular structure.

Bibliography

Nuclear Magnetic Resonance by J. D. ROBERTS, McGraw-Hill, New York 1959; this is a brief but stimulating introduction to the subject for the organic chemist.

High Resolution Nuclear Magnetic Resonance by J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER and H. J. BERNSTEIN, McGraw-Hill, New York 1959; this is a comprehensive book which deals with the experimental and theoretical aspects of the subject, and also with all the main applications.

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry by L. M. JACKMAN; this is an excellent systematic account of the applications to organic chemistry.

[5] L. H. MEYER, A. SAIKA, and H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4567.

Chemische Anwendungen der Elektronenresonanz

Von K. H. Hausser

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Zusammenfassung

Die Elektron-Spin-Resonanz (ESR) ist eine sehr empfindliche und spezifische Methode zum Nachweis paramagnetischer Substanzen, z.B. freier Radikale und paramagnetischer Metallkomplexe. Im Prinzip ist mit Hilfe der ESR die Beantwortung folgender drei Fragen möglich:

1. Sind in einer Probe paramagnetische Substanzen vorhanden?
2. Wie groß ist die Konzentration der paramagnetischen Substanzen?
3. Welche Art paramagnetischer Substanzen sind in der Probe enthalten?

Es wird eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der ESR gegeben. An eine Übersicht über das Meßprinzip schließt sich eine Betrachtung quantitativer Messungen und der erreichbaren Empfindlichkeit an. Die Unterscheidung zwischen verschiedenen paramagnetischen Substanzen ist auf Grund ihrer verschiedenen g-Werte und der Hyperfeinstruktur (HFS) möglich. Letztere beruht auf der Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der im Molekül enthaltenen Kerne. Sie ist wegen der engen Beziehung zwischen Molekülstruktur und HFS-Spektrum von besonderer Wichtigkeit für die Chemie. Dies wird an einer Reihe von Beispielen erläutert. Dabei wird die Bedeutung einer möglichst guten Auflösung der HFS hervorgehoben und gezeigt, wie eine solche praktisch erreicht werden kann. Ein weiteres Beispiel behandelt die Untersuchung eines Elektron-Donator-Akzeptor-Gleichgewichts mittels ESR.

I. Einleitung

Physikalische Methoden, wie z.B. die in den vorangegangenen Vorträgen behandelte Infrarotspektroskopie und in neuerer Zeit die kernmagnetische Resonanz, gewinnen in zunehmendem Maße Bedeutung für die Chemie. Eine weitere solche Methode ist die Elektron-Spin-Resonanz (ESR), manchmal auch Elektron-Paramagnetische Resonanz (EPR) genannt. Die ESR ist zum Unterschied von den oben erwähnten Methoden auf paramagnetische Substanzen beschränkt. Neben zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der Festkörperphysik sind die wichtigsten Anwendungsgebiete der ESR in der Chemie die Untersuchungen von Radikalen, seien es freie Radikale oder durch Strahlenwirkung erzeugte Radikale, sowie der Komplexverbindungen der Übergangselemente, soweit diese paramagnetisch sind.

Der Nachweis paramagnetischer Substanzen mit Hilfe von magnetischen Meßmethoden wird in der Chemie seit über dreißig Jahren durchgeführt. 1924 erkannte G.N. Lewis, daß Substanzen mit ungepaarten Elektronen paramagnetisch sein müssen, und die experimentelle Bestätigung gelang Taylor 1926 mit Hilfe der magnetischen Waage. Diese Methode hat jedoch zwei wesentliche Nachteile: sie ist 1. nicht genügend empfindlich und 2. nicht genügend spezifisch. Da nur die gesamte magnetische Suszeptibilität einer untersuchten Probe gemessen werden kann, muß ein erheblicher Teil derselben paramagnetisch sein; ferner muß die Zusammensetzung der Meßprobe bekannt sein, um eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der übrigen in der Probe vorhandenen Substanzen zu ermöglichen. Aus der gemessenen integralen Suszeptibilität läßt sich auch in der Regel nur auf die Anwesenheit von irgendwelchen paramagnetischen Substanzen schließen, ohne die Möglichkeit auf Grund der magnetischen Messung allein bestimmte Verbindungen zu identifizieren.

Glücklicherweise liegen die Verhältnisse bei der ESR, die 1945 von Zavoyski entdeckt wurde, wesentlich günstiger. Wie wir im folgenden noch im einzelnen sehen werden, ist die ESR sowohl viel empfindlicher als auch spezifischer und daher der magnetischen Waage in vieler Beziehung überlegen. Eine Konzentration von 1 Mikromol/l in einer Meßprobe von 1/10 cm^3 kann nachgewiesen werden, unter günstigen Bedingungen noch wesentlich weniger.

Gegenüber der im vorigen Vortrag behandelten kernmagnetischen Resonanz hat die ESR den Nachteil, daß ihre Anwendung auf paramagnetische Substanzen beschränkt ist. Damit ist aber zugleich der Vorteil verbunden, daß eine ESR-Messung nur durch das (oder die) ungepaarte(n) Elektron(en) und dessen unmittelbare Umgebung beeinflußt wird (das ist im allgemeinen das Molekül, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet) und nicht durch alles übrige diamagnetische Material. Ferner ist es mit Hilfe der verschiedenen g-Faktoren und der Hyperfeinstruktur (HFS), auf die wir noch näher zu sprechen kommen, in der Regel möglich, ein bestimmtes Radikal oder eine bestimmte Komplexverbindung, die in einer gegebenen Meßprobe enthalten ist, zu identifizieren. Im allgemeinen kann man folgende drei Fragen mit Hilfe der ESR beantworten:

1. Enthält eine Meßprobe paramagnetische Substanzen?
2. Wie groß ist die Konzentration der paramagnetischen Substanz?
3. Welche paramagnetischen Substanzen sind in der Meßprobe enthalten?

In den folgenden Ausführungen soll versucht werden, eine elementare Einführung in die Theorie der ESR zu geben und die Meßmethodik ganz kurz darzustellen. Anschließend soll die für die Chemie besonders wichtige Hyperfeinstruktur etwas genauer behandelt und die möglichen Anwendungen durch eine Anzahl von ausgewählten Beispielen näher erläutert werden.

II. Elementare Theorie

Um das physikalische Grundprinzip möglichst einfach zu verstehen, wollen wir uns auf solche paramagnetische Verbindungen beschränken, die nur ein ungepaartes Elektron besitzen. Diese Einschränkung entspricht auch den tatsächlichen Verhältnissen bei der Mehrzahl der für die Chemie wichtigen Anwendungen, nämlich bei allen Radikalen und bei einem nicht unwesentlichen Teil der Komplexverbindungen.

Das magnetische Verhalten eines solchen Moleküls wird im wesentlichen durch den Spinmagnetismus des ungepaarten Elektrons bestimmt. Ein Elektron ist gekennzeichnet durch einen Spin $s = ½$ und durch ein magnetisches Moment $\mu_s = g_e\sqrt{s(s+1)}\,\mu_B$, wobei g_e der g-Faktor des Elektrons genannt wird und $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ das Bohrsche Magneton ist, die Einheit des magnetischen Moments im atomaren Bereich. Bringt man ein solches Teilchen in ein homogenes magnetisches Gleichfeld H_0, so wird durch das Feld eine Kraft auf das Teilchen ausgeübt, die bestrebt ist, sein magnetisches Moment und damit seinen Spinvektor in die Feldrichtung zu drehen. Eine Fortsetzung dieser klassischen Betrachtungsweise ergibt, daß das Teilchen dieser Kraft seitlich ausweicht und, genau wie ein mechanischer Kreisel unter dem Einfluß der Schwerkraft, eine Präzessionsbewegung um die Achse des äußeren Feldes ausführt, die gewöhnlich Larmor-Präzession genannt wird. Fügt man noch ein zweites hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zum Gleichfeld H_0 hinzu, so tritt Resonanz auf, wenn die Frequenz des H_1-Feldes ν gleich der Frequenz der Larmor-Präzession ν_L wird.

Wir wollen denselben Vorgang vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachten. Die Energie E eines magnetischen Dipols in einem äußeren Magnetfeld beträgt:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}_0 = -|\vec{\mu}_s||\vec{H}_0| \cdot \cos(\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}_0). \quad (1)$$

Wir wissen aus der Quantentheorie, daß ein Teilchen mit dem Spin $s = 1/2$ sich nicht in beliebigen Winkeln zu einem äußeren Feld einstellen kann, sondern nur die beiden Orientierungsmöglichkeiten «parallel» und «antiparallel» besitzt. Diesen beiden Orientierungsmöglichkeiten entsprechen zwei verschiedene Energien, die Energie parallel zum äußeren Feld beträgt $E_p = \frac{-g_e}{2}\mu_B H_0$, diejenige antiparallel $E_a = \frac{+g_e}{2}\mu_B H_0$, die Energie-Differenz $\Delta E = g_e\mu_B H_0$ wie in Abb. 1 dargestellt. Wenn nun zusätzlich zu dem magnetischen Gleichfeld H_0 noch ein hochfrequentes Magnetfeld H_1 senkrecht zu H_0 zugefügt wird, so können Übergänge zwischen diesen beiden Energietermen induziert werden, wenn die Frequenz ν des H_1-Feldes folgende Resonanzbedingung erfüllt:

$$h \cdot \nu = \Delta E = g_e\mu_B H_0\,. \quad (2)$$

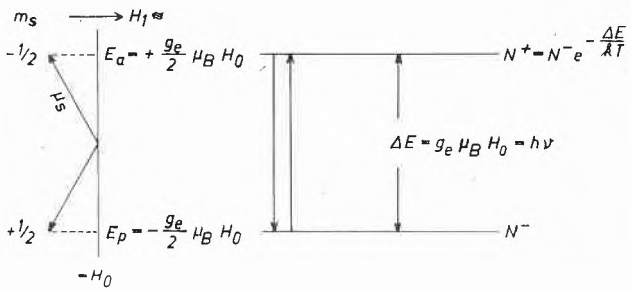


Abb. 1. Magnetische Resonanz, schematisch

Es wäre jedoch unmöglich, diese Übergänge zu beobachten, da Übergänge von unten nach oben (Absorption) mit derselben A-priori-Wahrscheinlichkeit induziert werden wie Übergänge von oben nach unten (erzwungene Emission)* und beide sich gegenseitig aufheben. Eine meßbare resultierende Absorption tritt nur infolge eines Unterschiedes in der Besetzung der beiden Energieniveaux auf. Die Anzahl der Spins im höheren Energieniveau N^+ ist nämlich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung gleich derjenigen im unteren Energieniveau N^-, multipliziert mit dem Boltzmann-Faktor:

$$N^+ = N^- e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaux ist, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante.

Wenn das Hochfrequenzfeld H_1 der Resonanzfrequenz ν_L auf ein isoliertes Spinsystem angewandt wird, so wird das Gleichgewicht gestört. Da die Anzahl der induzierten Übergänge proportional zu der Besetzung des betreffenden Energieniveaus ist, werden mehr Übergänge von unten nach oben induziert, bis die Besetzung beider Energieniveaux gleich wird. Diese Erscheinung wird als Sättigung bezeichnet. Eine andauernde Absorption von Hochfrequenzenergie ist nur möglich, wenn die Energie des Spinsystems so mit der Wärmeenergie der Umgebung gekoppelt ist, daß ein Energiegleichgewicht zwischen beiden aufrechterhalten wird. Diese Kopplung geschieht durch den sogenannten Relaxationsmechanismus. Es ist leider nicht möglich, im Rahmen dieses Vortrages die Theorie der paramagnetischen Relaxation zu behandeln, aber wir werden einige Punkte der Relaxationserscheinungen später betrachten, da sie in engem Zusammenhang mit der Linienbreite und infolgedessen mit der Auflösbarkeit der Hyperfeinstruktur stehen.

III. Experimentelle Methoden

Aus der Resonanzgleichung (2) kann man entnehmen, daß die Energiedifferenz ΔE und damit auch die Resonanzfrequenz ν_L der äußeren Feldstärke proportional ist.

* Die spontane Emission, die in der optischen Spektroskopie die entscheidende Rolle spielt, kann hier wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolstrahlungen und wegen des kleinen Energieunterschiedes zwischen den beteiligten Termen völlig vernachlässigt werden.

Um ein starkes Signal zu erhalten, muß man H_0 möglichst groß machen, weil mit steigendem H_0 bzw. ΔE der Besetzungsunterschied zwischen den beiden Energieniveaux ansteigt. Durch Einsetzen der Konstanten in die Resonanzgleichung (2) erhalten wir

$$\nu_{MHz} = 2{,}8 \ldots H_0 \text{ Gauß} . \qquad (2a)$$

Hieraus läßt sich leicht berechnen, daß bei gut herstellbaren Magnetfeldern in der Größenordnung von 10^4 G die Resonanzfrequenz bei etwa 30000 MHz liegt, was etwa 1 cm Wellenlänge entspricht. Die Mehrzahl der Messungen ist bisher im X-Band durchgeführt worden, d. h. bei etwa 3 cm Wellenlänge und einem Magnetfeld von etwa 3500 Gauß. Für spezielle Zwecke sind jedoch Spektrometer für viel höhere Frequenzen und Magnetfelder gebaut worden bis hinauf zu 20000 Gauß bzw. 60000 MHz. Wegen des günstigeren Füllfaktors erhöht die Verwendung höherer Frequenzen die Nachweisempfindlichkeit beträchtlich, wenn es sich um eine kleine Meßprobe, z. B. einen kleinen Einkristall, handelt. Es ist jedoch weniger nützlich, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, wo die Empfindlichkeitsgrenze durch die Konzentration und nicht durch die Größe der Meßprobe bestimmt wird.

Die Hauptteile eines ESR-Spektrometers sind ein Elektromagnet zur Erzeugung des magnetischen Gleichfeldes H_0 mit einer Inhomogenität von höchstens 1 Teil in 10^5, die Mikrowellenschaltelemente, die für die Erzeugung des hochfrequenten Magnetfeldes H_1 gebraucht werden, sowie die zum Empfang, Verstärkung und Darstellung notwendige Elektronik. Ein Block-Schalt-Bild eines einfachen Spektrometers ist in Abb. 2 dargestellt.

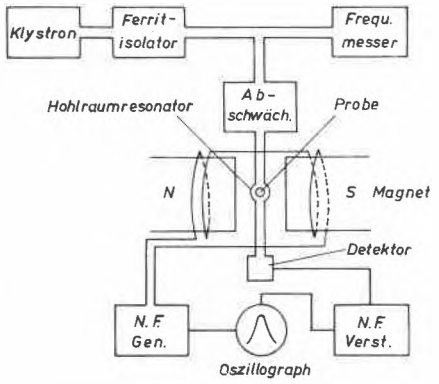


Abb. 2. Blockdiagramm eines ESR-Spektrometers

Ein Hohlraumresonator mit der zu untersuchenden Meßprobe befindet sich zwischen den Polschuhen des Magneten. Die Hochfrequenz wird durch ein Klystron erzeugt und mit Hilfe eines Wellenleiters zu dem Hohlraumresonator und weiterhin zu einem Kristalldetektor geleitet. Zwischen dem Klystron und dem Hohlraumresonator befindet sich ein Dämpfungsglied, mit dem der Energiefluß reguliert werden kann. Ein niederfrequentes magnetisches Wechselfeld wird dem magnetischen Gleichfeld H_0 mit Hilfe eines Niederfrequenzgenerators und zwei Helmholtz-Spulen überlagert. Die Absorptionslinie kann direkt auf dem Oszillographen dargestellt werden, wenn der Ausgang des Niederfrequenzgenerators über einen geeigneten Phasenschieber mit den waagrechten Ablenkplatten des Oszillographen verbunden wird und das Signal nach Verstärkung an die senkrechten Ablenkplatten gelegt wird. Im Prinzip würde es möglich sein, das Magnetfeld konstantzuhalten und statt dessen die Frequenz des Klystrons zu modulieren, aber die hier beschriebene umgekehrte Methode ist aus technischen Gründen wesentlich bequemer.

Das bisher beschriebene Spektrometer zeigt das Prinzip des experimentellen Nachweises der ESR. Es ist jedoch sehr primitiv und hat ein wenig günstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Ohne allzusehr auf technische Einzelheiten komplizierterer Spektrometer einzugehen, wie z. B. Brückenschaltungen, HF-Modulation und Überlagerungsempfänger, möchte ich kurz erwähnen, daß es möglich ist, das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich zu verbessern, wenn man einen phasenempfindlichen Detektor und einen Schreiber benutzt. In diesem Fall beobachtet man anstelle der Absorptionskurve deren erste Ableitung.

Häufig wird nach der äußersten Grenze der Nachweisempfindlichkeit der ESR gefragt. Die Antwort auf diese Frage ist nicht sehr einfach. Erstens nimmt die Empfindlichkeit linear ab mit zunehmender Linienbreite der Absorptionslinie. Zweitens verschlechtert das Rauschen der besten zurzeit vorhandenen Detektoren das Signal-Rausch-Verhältnis um etwa einen Faktor 10. Ferner nimmt die Empfindlichkeit zu mit der Quadratwurzel aus der Zeitkonstante des phasenempfindlichen Detektors, d. h. die Empfindlichkeit könnte theoretisch unendlich erhöht werden durch Herabsetzung der Bandbreite, in dem man die Zeitkonstante immer größer macht und die Absorptionskurve immer langsamer durchläuft. Die höchste Empfindlichkeit wird jedoch meistens benötigt bei der Untersuchung schnell veränderlicher Konzentrationen instabiler Radikale. In einem relativ günstigen Fall bei einer Linienbreite von 1 Gauß und einer Zeitkonstante des Empfangsystems von 1 s können etwa 10^{12} ungepaarte Elektronen gerade eben noch nachgewiesen werden.

Hier sollte man vielleicht erwähnen, daß es kein Zufall ist, daß man höhere Empfindlichkeit erhalten kann, indem man mehr Zeit für eine einzelne Messung aufwendet. Ein allgemeines Theorem der Informationstheorie besagt, daß die maximale Information, die man über ein System erhalten kann, der dazu aufgewendeten Zeit proportional ist.

Während wir im vorigen Abschnitt die Empfindlichkeitsgrenze für die positive Beantwortung der ersten Frage (Enthält die Meßprobe paramagnetische Substanzen?) betrachtet haben, wollen wir uns jetzt der zweiten Frage nach der Konzentration der paramagnetischen Substanz zuwenden. Eine absolute Messung der

Intensität der ESR-Absorption und damit der Konzentration der paramagnetischen Substanzen ist im Prinzip möglich, aber ziemlich kompliziert und mühsam. In der Praxis werden quantitative Messungen im allgemeinen durch Vergleich mit einer Standardprobe durchgeführt, bei der die Anzahl der ungepaarten Elektronen bekannt ist. Die Fläche unter der Absorptionslinie ist ein Maß für die Anzahl der ungepaarten Elektronen. Danach scheint es relativ leicht, durch eine Vergleichsmessung die Konzentration an paramagnetischen Verbindungen zu bestimmen. Die Messungen müssen jedoch unter identischen Bedingungen gemacht werden, und das erfordert erhebliche Vorsichtsmaßnahmen. Der Vergleichsstandard sollte nicht nur eine ähnliche Linienbreite und Intensität der ESR besitzen, sondern auch möglichst die gleichen dielektrischen Verluste, da dieselben den Q-Wert und damit die Empfindlichkeit wesentlich beeinflussen. Weiterhin müssen beide Proben im gleichen Hochfrequenzfeld H_1 sein, und man muß sicher sein, daß in beiden Fällen keine Sättigung auftritt. Aus diesen und anderen Gründen ist eine experimentelle Fehlergrenze von $\pm 10\,\%$ bei der Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronenspins in einer unbekannten Meßprobe mit Hilfe der ESR guter Durchschnitt. Relative Messungen jedoch, z. B. an derselben Meßprobe vor und nach Bestrahlung, können mit größerer Genauigkeit gemacht werden.

IV. Hyperfeinstruktur

Das ESR-Spektrum wird durch die folgenden vier Parameter bestimmt:

1. Der g-Faktor.
2. Die Linienbreite.
3. Feinstruktur.
4. Hyperfeinstruktur.

1. Die wichtigste Größe in jeder Spektroskopie ist die Frequenz. Da dieselbe bei der ESR keinen absoluten Wert hat, sondern proportional zum äußeren Magnetfeld ist, tritt an die Stelle der Frequenzmessung die Messung des Proportionalitätsfaktors, des g-Faktors. Im Prinzip könnte eine Substanz durch ihren g-Faktor identifiziert werden, doch ist das z. B. bei Radikalen in der Praxis sehr schwierig, da der g-Faktor aller bekannter Radikale g_{RAD} nur sehr wenig über demjenigen des freien Elektrons $g_e = 2{,}0023$ liegt: $2{,}0023 < g_{RAD} < 2{,}01$. Im allgemeinen kann der g-Faktor jedoch Werte von 1 bis 6 haben. Vielfach beobachtet man auch einen anisotropen g-Faktor, d. h. der gemessene g-Faktor hängt bei Kristallen von der Orientierung des Kristalls relativ zum äußeren Feld H_0 ab. Ein Beispiel dafür werden wir später betrachten.

2. Es leuchtet ein, daß eine möglichst geringe Linienbreite erwünscht ist sowohl aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit als auch wegen der Auflösung der Hyperfeinstruktur. Eine Theorie der Linienbreite, die in engem Zusammenhang mit der Theorie der paramagnetischen Relaxation steht, kann im Rahmen dieser Betrachtung nicht gegeben werden. Es soll jedoch an einigen Beispielen gezeigt werden, wodurch die Linienbreite beeinflußt werden kann.

3. Eine Feinstruktur der ESR tritt nur bei Molekülen mit mehr als einem ungepaarten Elektron auf. Sie wird durch die elektrischen Kristallfelder hervorgerufen; ihre Analyse läßt wichtige Rückschlüsse auf die Symmetrie dieser Kristallfelder zu. Da wir uns hier auf Moleküle mit einem ungepaarten Elektron beschränken wollen, weil diese für die Chemie am wichtigsten sind, soll auf die Feinstruktur nicht näher eingegangen werden.

4. Die Hyperfeinstruktur ist von besonderer Bedeutung für die chemischen Anwendungen der ESR, weil mit ihrer Hilfe die Beantwortung der dritten Frage (Welche paramagnetischen Substanzen sind in der Meßprobe enthalten?) möglich ist. Die HFS beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der Kerne desselben Moleküls. Ein gut aufgelöstes HFS-Spektrum steht in sehr enger Beziehung zu der Struktur des betreffenden Moleküls und ist daher gut geeignet, um es zu identifizieren.

Bei der HFS-Wechselwirkung können wir einen isotropen und einen anisotropen Anteil unterscheiden.

Der isotrope Anteil ist für die meisten chemischen Anwendungen am wichtigsten. Der Abstand zwischen den einzelnen HFS-Linien ist bei der isotropen HFS dem magnetischen Moment μ des betreffenden Kernes dividiert durch sein Spin und außerdem der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an diesem Kern proportional. (Genauer gesagt ist sie dem Quadrat der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons ψ^2 gemittelt über $1/R^3$ proportional, wo R der Radius des Kerns ist.) Die Kopplung eines Elektrons mit einem Kern von Spin I verursacht $2\,I + 1$ HFS-Komponenten. Wenn der Spin I und das magnetische Moment μ_I des Kerns bekannt sind, wie es in der Regel der Fall ist, liefert die Untersuchung der HFS Information über die Ausdehnung der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons im Molekül oder, in der Sprache der Methode der Valenzbindungen, Information über das statistische Gewicht der einzelnen mesomeren Resonanzstrukturen.

Der anisotrope Anteil der HFS beruht auf der direkten magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der benachbarten Kerne. Der Einfluß eines magnetischen Dipols μ auf einen anderen besteht in einem zusätzlichen Magnetfeld, das dem magnetischen Gleichfeld $\vec{H}_0$ überlagert ist. Die z-Komponente H_{lok} dieses Zusatzfeldes parallel zu $\vec{H}_0$ beträgt klassisch:

$$H_{lok} = \pm \frac{\mu\,(3\cos^2\Theta - 1)}{\vec{r}^3}, \qquad (4)$$

wobei $\vec{r}$ den Abstand zwischen beiden Teilchen und Θ den Winkel zwischen $\vec{r}$ und $\vec{H}_0$ bezeichnet. Wenn beide

Teilchen identisch sind, ergibt eine quantenmechanische Rechnung einen zusätzlichen Faktor $^3/_2$.

Dieses lokale Zusatzfeld verursacht in Einkristallen den anisotropen Anteil der HFS, der sich dem isotropen überlagert, anisotrop deshalb, weil seine Größe vom Winkel Θ, also von der Orientierung der Molekülachse relativ zum äußeren Feld, abhängt.

Im allgemeinen, in flüssigen und festen Lösungen und in polykristallinem Material sind die Moleküle auf alle möglichen Orientierungen statistisch verteilt, und die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht nur eine Verbreiterung der Absorptionslinie. Zu dieser Verbreiterung der Absorptionslinie trägt jedoch im allgemeinen Fall die magnetische Dipolkopplung zwischen den Elektronenspins und den in der Nähe befindlichen Kernspins und diejenige zwischen den benachbarten Elektronenspins der ungepaarten Elektronen untereinander bei. Da das magnetische Moment des Elektrons etwa einen Faktor 10^3 größer ist als die Kernmomente, führt diese Wechselwirkung zwischen den Elektronen benachbarter paramagnetischer Moleküle in einer magnetisch konzentrierten Probe zu einem Ausschmieren der HFS infolge zu großer Linienbreite. Aus diesem Grunde müssen für HFS-Untersuchungen magnetisch verdünnte Meßproben verwendet werden. Bei genügender Verdünnung wird der mittlere Abstand zwischen den Elektronenspins so weit vergrößert, daß (wegen des Faktors $\vec{r}^3$ in Gl. 4) die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigt werden kann; dann wird die Linienbreite nur durch die Kopplung mit den benachbarten Atomkernen bestimmt.

In Flüssigkeiten und Gasen sind die Winkel Θ und die Abstände $\vec{r}$ nicht nur statistisch verteilt, sondern sie ändern für jedes Molekül infolge der Wärmebewegung auch dauernd sehr schnell ihren Wert. Infolgedessen wirkt auf das einzelne Elektron nur ein Durchschnittswert des Lokalfeldes; die Verbreiterung durch die unterschiedlichen Lokalfelder wird herausgemittelt und so die Linienbreite verringert.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß zur Untersuchung der isotropen HFS flüssige Lösungen von einer Konzentration $c < 10^{-3}$ mol/l geeignet sind.

Wir haben bisher gesehen, daß die direkte magnetische Dipol-Dipol-Kopplung in magnetisch konzentrierten Substanzen wegen der Größe des magnetischen Moments der Elektronen zu sehr großen Linienbreiten von einigen hundert Gauß führt, wodurch jede eventuell vorhandene HFS verwischt würde. Trotzdem beobachtet man besonders bei freien Radikalen in hochkonzentrierten Lösungen und in polykristallinem Zustand Linienbreiten von nur einem oder einigen wenigen Gauß. Die Ursache dafür ist die Austauschwechselwirkung. Wenn sich die Eigenfunktionen der ungepaarten Elektronen benachbarter Moleküle überlappen, werden die Elektronen ausgetauscht, und zwar findet dieser Austausch bei genügender Überlappung sehr schnell statt, in einer Zeit, die klein gegen die reziproke Larmor-Frequenz ist. Dieser schnelle Austausch führt unter bestimmten Bedingungen nach einer Theorie von Van Vleck zu einer Austauschverschärfung. Trotz der dabei auftretenden scharfen Resonanzlinien kann man jedoch beim Vorliegen von Austauschwechselwirkung keine HFS beobachten. Das liegt daran, daß sich die ungepaarten Elektronen nur so kurze Zeit in einem bestimmten Molekül aufhalten, daß sie keine Zeit haben, die Kopplung mit den Kernen in dem betreffenden Molekül zu «fühlen». Durch den schnellen Platzwechsel wird diese Kopplung herausgemittelt, die Elektronen «sehen» nur ein mittleres Feld, und dementsprechend erscheint nur eine Resonanzlinie.

Das Auftreten von Austauschwechselwirkung ist die zweite wichtige Ursache neben der Verbreiterung der Resonanzlinien infolge direkter magnetischer Dipol-Dipol-Kopplung, daß HFS-Untersuchungen nur in magnetischer Verdünnung durchgeführt werden können.

Am häufigsten wird die beobachtete HFS durch die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und Wasserstoffatom ($I = ½$) hervorgerufen. Andere Kerne können jedoch auch ein HFS verursachen, z. B. ^{14}N ($I = 1$), ^{19}F ($I = ½$) und andere. Einige der für die organische Chemie wichtigsten Atomkerne, z. B. ^{12}C und ^{16}O, besitzen jedoch keinen Spin ($I = 0$ und $\mu_I = 0$) und verursachen infolgedessen auch kein HFS.

V. Anwendungsbeispiele

A. Anisotropie des *g*-Faktors. Metallkomplexe von großen, ebenen Molekülen wie Porphyrin und Phthalocyanin zeigen eine besonders starke Anisotropie des *g*-Faktors. Steht das äußere Magnetfeld senkrecht auf der Molekülebene, so beträgt der *g*-Faktor etwa 2. Dagegen erhält man einen *g*-Faktor von etwa 6, wenn das H_0-Feld parallel zur Molekülebene liegt, wobei die Orientierung innerhalb der Ebene meist keine Rolle spielt.

Untersuchungen jeder Art von Anisotropie müssen natürlich an Einkristallen durchgeführt werden. Als Beispiel zeigt Abb. 3 die Abhängigkeit des *g*-Faktors vom

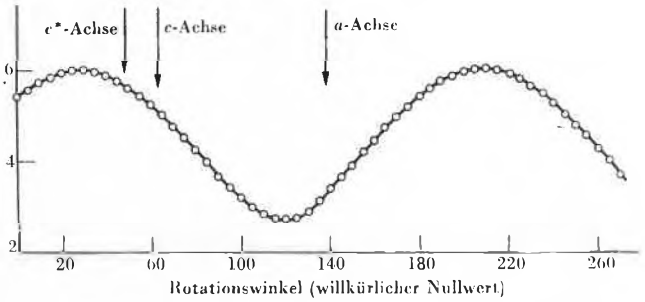


Abb. 3. *g*-Faktor eines Myoglobin-Einkristalls als Funktion des Drehwinkels bei Drehung in der *ac*-Ebene

Drehwinkel in der *ac*-Ebene für einen Myoglobin-Einkristall nach Ingram[1] und Mitarbeitern. Myoglobin be-

[1] J. E. Bennett, J. F. Gibson und D. J. E. Ingram, *Proc. Roy. Soc. A 240* (1957) 67.

sitzt ein Eisenatom und eine Häm-Gruppe pro Molekül; in der Einheitszelle befinden sich zwei Moleküle. Die Messung wird so durchgeführt, daß der Winkel zwischen Kristall und äußerem Magnetfeld von 5 zu 5° gedreht wird und bei festgehaltener Resonanzfrequenz jedesmal die Feldstärke von H_0 bestimmt wird, bei der Resonanz auftritt. In diesem speziellen Fall erhält man nur eine Kurve, weil der Winkel zwischen den beiden Molekülen in der Einheitszelle und der ac-Ebene gleich ist. Wird dagegen in der ab-Ebene gedreht, so ergeben sich zwei Kurven, je eine für jedes der beiden Moleküle, Abb. 4.

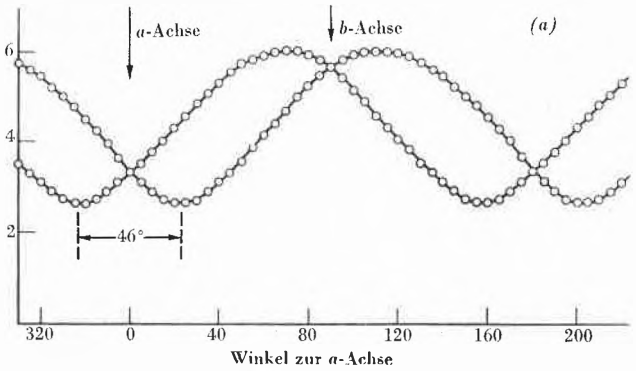


Abb. 4. g-Faktor eines Myoglobin-Einkristalls als Funktion des Drehwinkels bei Drehung in der ab-Ebene

Aus dieser Anisotropie des g-Faktors ließ sich die Orientierung der Ebene der Häm-Komponente relativ zu den Kristallachsen bestimmen. Entsprechende Messungen wurden auch am Hämoglobin durchgeführt; dabei ergab sich, daß die vier Häm-Gruppen nicht parallel zueinander angeordnet sind, wie früher angenommen wurde.

B. Stickstoffradikale. Zum erstenmal wurde eine HFS am Peroxylaminodisulfonat-Radikal-Ion $(SO_3)_2NO^{--}$ beobachtet[2]. Hier sind die Verhältnisse besonders einfach, da dieses Radikal nur einen Kern (^{14}N, $I=1$) mit einem magnetischen Moment enthält. Die beiden Energieniveaux in Abb. 1, die den elektronischen Quantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ entsprechen, werden weiter aufgespalten in je $2I+1 = 3$ HFS-Niveaux, entsprechend den kernmagnetischen Quantenzahlen $m_I = +1, 0$ und -1, Abb. 5. Die erlaubten Übergänge erhält man mit Hilfe der Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$. Das ESR-Spektrum zeigt drei äquidistante HFS-Linien gleicher Intensität mit einem Abstand von etwa 10 Gauß.

Als nächstes wollen wir 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl betrachten, das von verschiedenen Autoren sehr gründlich untersucht wurde. Sein g-Faktor wurde zu 2,0036 bestimmt und wird häufig als Vergleichsstandard zur Messung von g-Faktoren benutzt. Das Elektronen-Resonanz-Spektrum in verdünnter Lösung besteht aus fünf äquidistanten Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:2:1. Die Entstehung dieser fünf Linien ist in Abb. 6 dargestellt. Aus dem beobachteten Spektrum kann man schließen, daß die beiden Stickstoff-

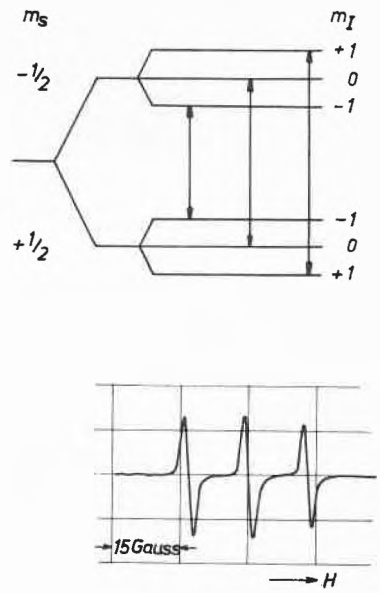


Abb. 5. Termschema und HFS-Linien bei Kopplung mit einem Kern mit dem Spin $I = 1$ (^{14}N in $[SO_3]_2NO^{--}$)

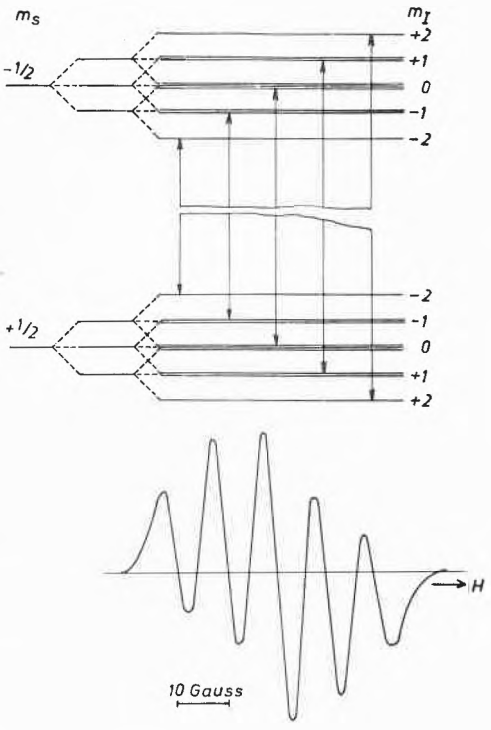


Abb. 6. Termschema und HFS-Linien bei Kopplung mit zwei äquivalenten Kernen mit dem Spin $I = 1$ (1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)

atome äquivalent sind, d.h. daß die Wechselwirkungskonstante zwischen ihnen und dem ungepaarten Elektron gleich ist. Im allgemeinen würde man von der Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und zwei

[2] G.E. Pake, J. Townsend und S.I. Weissman, *Physic. Rev. 85* (1952) 682.

Stickstoffatomen neun HFS-Linien erwarten, und diese sind in der Tat beobachtet worden bei einem ähnlichen Radikal, in dem eine der *ortho*-Nitro-Gruppen durch eine SO_3-Gruppe ersetzt wurde[3]. Die erlaubten Übergänge ergeben sich wieder mit Hilfe derselben Auswahlregeln wie im vorigen Beispiel. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich aus Abb. 6, wenn man bedenkt, daß die Intensität der Übergänge proportional ist zum statistischen Gewicht der Energieterme, zwischen denen sie stattfinden. Der mittlere Term hat z. B. das dreifache statistische Gewicht wie die beiden äußeren Terme.

C. Abb. 7a zeigt das ESR-Spektrum von Parasemichinon[4]. In diesem Molekül sind die 4 Protonen aus Symmetriegründen äquivalent, der resultierende maximale Spin $I_{max} = 4 \times ½ = 2$. Dementsprechend erhält man eine Aufspaltung der beiden Elektronenterme in je fünf HFS-Terme und mit Hilfe der Auswahlregeln fünf mögliche Übergänge. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich wieder aus dem statistischen Gewicht der einzelnen Terme zu 1:4:6:4:1. Es ist im Falle von äquivalenten Atomkernen mit dem Spin $I = ½$ besonders einfach zu berechnen, da es hier den Binomialkoeffizienten folgt.

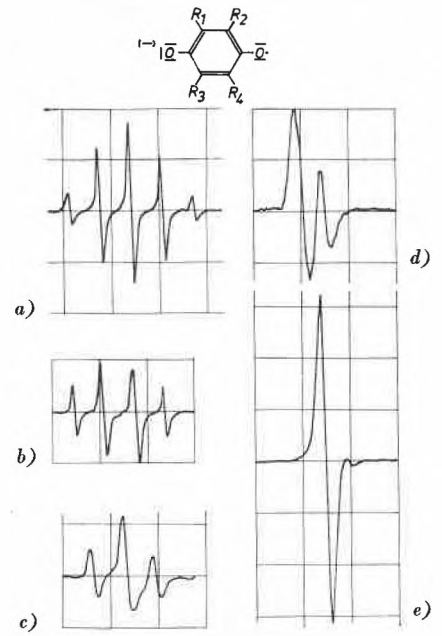


Abb. 7. ESR-Spektrum von *p*-Semichinon (a) sowie von Monochlor- (b), 2,3-Dichlor- (c), Trichlor- (d) und Tetrachlor-*p*-semichinon (e)

In Abb. 7 sind die Elektronenresonanzspektren desselben Parasemichinons dargestellt, bei dem die Wasserstoffatome schrittweise durch Chlor ersetzt worden sind. Das Chlor besitzt zwar auch ein magnetisches Kernmoment, dessen wirksamer Wert μ_I/I ist jedoch um eine Zehnerpotenz kleiner als derjenige des Protons und führt deshalb nicht zu einer Aufspaltung. Infolgedessen nimmt die Anzahl der HFS-Komponenten mit der Zunahme der Chloratome ab, bis beim Trichlorparasemichinon nur noch zwei Linien auf Grund der Kopplung mit dem Spin ½ des einzigen Protons und beim Tetrachlorparasemichinon schließlich nur noch eine einfache Resonanzlinie übrigbleibt.

D. Auflösbarkeit der HFS. Wie in jeder Spektroskopie, so strebt man auch in der ESR nach möglichst guter Auflösung der HFS, weil ein Spektrum um so mehr Informationen liefert, je besser die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Es kommt jedoch häufig vor, daß die HFS in einem ESR-Spektrum nur ungenügend oder überhaupt nicht aufgelöst wird. Als Beispiel dafür wollen wir das 1,3-Bisdiphenylen-2-phenylallyl (BPA) betrachten. Dies ist das einzige bekannte freie Radikal, das nur aus Kohlen- und Wasserstoff besteht und unempfindlich gegen Sauerstoff ist. Eine Veröffentlichung von KOELSCH über dieses Radikal wurde vor über 25 Jahren vom *J. Amer. Chem. Soc.* zurückgewiesen, da der Referent der Ansicht war, ein reines Kohlenstoffradikal könne nicht sauerstoffunempfindlich sein. So wurde die Substanz 23 Jahre lang aufbewahrt, bis die Methode der ESR entdeckt wurde und WERTZ zeigen konnte, daß es sich wirklich um ein freies Radikal handelte.

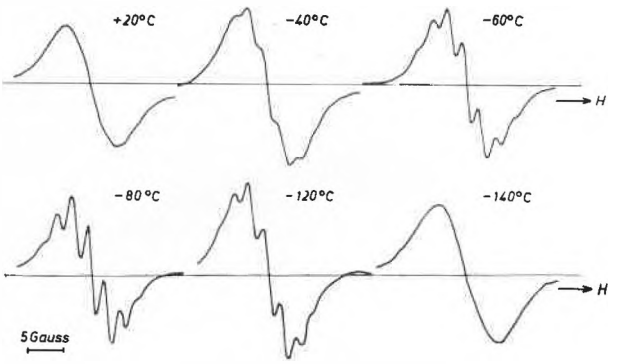


Abb. 8. ESR-Spektrum von 1,3-Bisdiphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) in Äthanol bei sechs verschiedenen Temperaturen, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l

In Abb. 8 ist das ESR-Spektrum von BPA in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen dargestellt[5]. Bei $-40\,°C$ beginnt sich eine HFS bemerkbar zu machen, die bei $-80°$ ihre maximale Auflösung erreicht, bei $-120°$ wiederum abnimmt und bei $-140°$ völlig verschwunden ist.

Abb. 9 zeigt das ESR-Spektrum desselben Radikals in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l. Während bei einer im Kontakt mit Luft hergestellten Lösung nur eine breite Absorptionsbande beobachtet wird (Abb. 9a), zeigt sich bei Ausschluß des Luftsauerstoffs eine Auflösung in neun HFS-Komponenten (Abb. 9b). Das Lösungsmittel selbst ist dabei unwichtig; denselben Effekt kann man auch in Benzol, Hexan, Cyclohexan, Alkohol, Schwefelkohlenstoff usw. beobachten.

[3] H.S. JARRETT, *J. Chem. Physics 21* (1953) 761.
[4] J.E. WERTZ und J.L. VIVO, *J. Chem. Physics 23* (1955) 2441.
[5] K.H. HAUSSER, *Z. Naturforsch. 14a* (1959) 425.

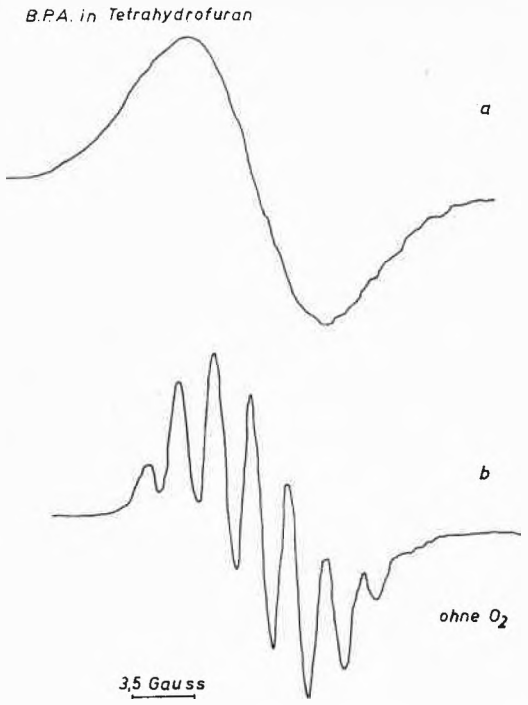


Abb. 9. ESR-Spektrum von 1,3-Bisdiphenylen-2-phenyl-allyl (BPA) in Tetrahydrofuran, Konzentration etwa 10^{-3} mol/l. Lösung in Kontakt mit Luftsauerstoff (a), unter Sauerstoffausschluß (b)

Die HFS von BPA besteht aus neun äquidistanten Linien im Abstand von etwa 2 Gauß, deren Intensitätsverhältnis mit dem für die Wechselwirkung mit acht äquivalenten Protonen erwarteten übereinstimmt (1:8:28:56:70:56:28:8:1). Das bedeutet, daß die Wechselwirkung mit den fünf Protonen des Phenylringes nicht zur HFS beiträgt. Eine sehr kleine Wechselwirkung der π-Elektronen des Phenylringes mit dem übrigen π-Elektronen-System ist auch theoretisch zu erwarten, da dieser Ring aus sterischen Gründen senkrecht zum Rest des Moleküls orientiert sein muß. Acht von den sechzehn übrigen Protonen haben nach dem experimentellen Befund einen sehr viel größeren Kopplungsparameter mit dem ungepaarten Elektron als die anderen acht; die durch letztere hervorgerufene HFS-Aufspaltung ist so klein, daß sie nicht aufgelöst werden konnte*. Eine experimentelle Entscheidung darüber, welche die acht Protonen mit dem größeren Kopplungsparameter sind, wäre nur durch Messung an BPA-Radikalen möglich, bei denen verschiedene Protonen durch Deuterium ersetzt sind.

Die in Abb. 9 dargestellte Verbreiterung der Absorptionslinien durch den gelösten Luftsauerstoff läßt sich im Prinzip relativ leicht erklären. Molekularer Sauerstoff ist paramagnetisch; die Konzentration des gelösten Sauerstoffs liegt bei den genannten organischen Lösungsmitteln in der Größenordnung von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Zu dieser Konzentration addiert sich noch diejenige der gelösten Radikale; auch wenn man die letztere beliebig klein macht, so bleibt doch die Gesamtkonzentration der paramagnetischen Substanzen stets so groß, daß die magnetische Dipolkopplung zwischen den Elektronenspins zu einer starken Verbreiterung der einzelnen HFS-Linien führt und die Struktur nicht mehr aufgelöst werden kann.

Der gelöste Sauerstoff trägt auch zur Spin-Gitter Relaxation bei, durch die die Energie des Spinsystems auf die Umgebung übertragen wird. Der Wirkungsgrad dieses Übertragungsmechanismus wird durch Entfernung des Sauerstoffs stark herabgesetzt, so daß man zur Vermeidung von Sättigungserscheinungen mit geringerer Intensität des H_1-Feldes arbeiten muß.

Die in Abb. 8 gezeigte Abhängigkeit der Auflösung der HFS von der Temperatur hat weniger einfache Ursachen. Die Verbreiterung der Absorptionslinie bei ganz tiefen Temperaturen beruht darauf, daß die Viskosität der Lösung stark zunimmt und die Wärmebewegung nicht mehr ausreicht, um die direkte magnetische Dipol-Dipol-Kopplung herauszumitteln. Bei mittleren Temperaturen bis hinauf zur Zimmertemperatur überlagert sich den Beiträgen des gelösten Sauerstoffs und der Radikale selbst zu den Relaxationsmechanismen noch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Sauerstoffs. Die Verhältnisse sind dabei komplizierter und noch nicht völlig geklärt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll, vgl.[6].

Ein anderes Beispiel für ein gut aufgelöstes Viellinien-HFS-Spektrum ist das positive Radikal-Ion Wursters Blau Perchlorat. In wäßriger Lösung beobachtet man dreizehn Tripletts[7] (Abb. 10a). Die Aufspaltung in dreizehn Liniengruppen wird durch die zwölf äquivalenten Methylprotonen hervorgerufen, aber es blieb offen, ob die weitere Aufspaltung jeder Gruppe durch die vier äquivalenten Ringprotonen oder durch die beiden eben-

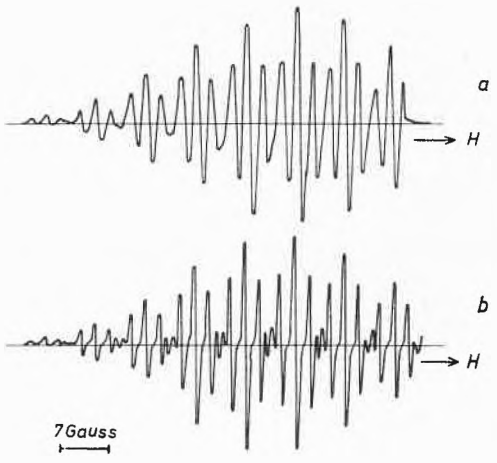


Abb. 10. ESR-Spektrum von Wursters Blau Perchlorat in Wasser bei + 20 °C und in Methanol bei −50 °C, Konzentration etwa $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l

* Inzwischen ist eine wesentlich bessere Auflösung des Spektrums in eine große Anzahl von Komponenten gelungen.

[6] K. H. Hausser, *Z. Naturforsch. 15a* (1960) in Vorbereitung.
[7] S. I. Weissman, *J. Chem. Physics 22* (1954) 1135.

falls äquivalenten Stickstoffatome verursacht wird. In beiden Fällen würde man theoretisch ein Quintett erwarten mit einem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1, wenn es auf den Protonen beruht, und 1:2:3:2:1, wenn es durch die Kopplung mit den beiden Stickstoffatomen entsteht. Durch die Verwendung von Methanol bei −50°, Abbildung 10b, war es möglich, die erwarteten Quintetts aufzulösen[5]. Das gemessene Intensitätsverhältnis entschied zugunsten der Protonen. Dieses Resultat konnte jetzt auch von TUTTLE[8] mit Hilfe der Substitution der Protonen durch Deuterium bestätigt werden.

Die geschilderten Methoden zur Erzielung optimaler Auflösungen der HFS sind nicht auf Radikale beschränkt. Abb. 11 zeigt das ESR-Spektrum von Dibenzolchromiumjodid in Alkohol bei Zimmertemperatur (11a) und bei −80° (11b). Die Auflösung der HFS dieses Metall-

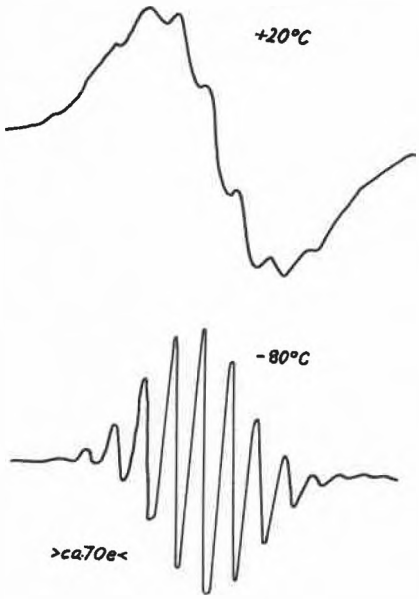


Abb. 11. ESR-Spektrum von Dibenzol-chromium-jodid in Äthanol bei + 20 °C und bei −80 °C

komplexes läßt sich in derselben Weise verbessern wie bei den freien Radikalen. Die beobachteten dreizehn äquidistanten Linien rühren offenbar von der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den zwölf Protonen der beiden Benzolringe her. Damit steht auch ihr Intensitätsverhältnis in Übereinstimmung.

E. Temperaturabhängiger Elektronenübergang zwischen Stickstoffradikalen. In Abb. 12 ist das Elektronen-

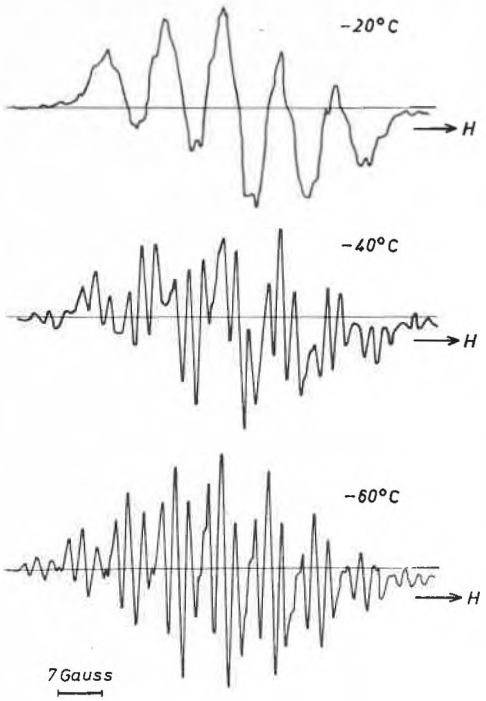


Abb. 12. ESR-Spektrum von N,N′-Tetra-methyl-*p*-phenylen-diamin (0,005 mol/l) und N-Diphenyl-N′-picryl-hydrazyl (0,001 mol/l) in Toluol bei verschiedenen Temperaturen

Resonanz-Spektrum einer Mischung von N-Diphenyl-N′-picryl-hydrazyl (DPPH) und Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin in Toluol bei verschiedenen Temperaturen dargestellt[9]. Bei −20 °C beobachtet man im wesentlichen das bekannte Fünf-Linien-Spektrum des DPPH (Abb. 6) während bei −60° das Spektrum von Wursters Blau, des Kations von Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin, erscheint (Abb. 10). Bei dazwischenliegenden Temperaturen findet man eine Überlagerung der beiden Spektren. Der Vorgang ist reversibel.

Das experimentelle Ergebnis beruht auf einem echten temperaturabhängigen Gleichgewicht, einem reversiblen Elektronenübergang zwischen einem diamagnetischen Donator D und einem paramagnetischen Akzeptorradikal A·:

$$A^{\cdot} + D \rightleftarrows A^{-} + D^{\cdot +} + 20\ \text{kcal/mol}$$

Infolge ihres nur halb gefüllten äußersten Orbitals besitzen Radikale im allgemeinen ein verhältnismäßig niedriges Ionisationspotential und eine große Elektronenaffinität und sind daher als Elektronakzeptoren und -donatoren geeignet.

[8] T.R. TUTTLE, *J. Chem. Physics 30* (1959) 351.

[9] K.H. HAUSSER, *Naturwiss. 46* (1959) 597.

Neues über die Diamantsynthese der General Electric Co.*

Von Hans J. Rodewald
Forschungsinstitut der AIAG, Neuhausen

Zusammenfassung

Nach der Bekanntgabe näherer Einzelheiten über die Diamantsynthese der General Electric Co. ist festzustellen, daß es sich dabei um eine Hochdruckvariante des Moissan-Verfahrens handelt, die mit stationärem Temperaturgefälle anstatt isothermer Abkühlung arbeitet, also schon wesentliche Merkmale eines Züchtungsverfahrens aufweist. So ist es nicht verwunderlich, daß die Maximalgröße der GE-Diamanten die der Moissan-Diamanten übertrifft.

Die Rolle des flüssigen Katalysatormetalls ist leicht durchschaubar und steht in Parallele zu der des Quecksilbers bei der Niederdruckherstellung von schwarzem Phosphor nach Krebs und der des noch geheimgehaltenen flüssigen Metalls bei der ebenfalls von der GE entwickelten Borazonsynthese. Auf die thermodynamischen Ansichten der Theoretiker wird nicht eingegangen, da es, wie an anderer Stelle näher ausgeführt wurde, sehr zweifelhaft ist, ob die klassischen Polymorphiebegriffe bei derart extrem artfremde Gitter bildenden Modifikationen überhaupt noch anwendbar sind.

1. Einleitung

Überraschenderweise hat sich die General Electric Co. vor kurzem entschlossen, nähere Einzelheiten über die von ihr im Jahre 1955 entwickelte Diamantsynthese[1] bekanntzugeben, wobei sie gleichzeitig weitere Veröffentlichungen ankündigte[2]. Vermutlich ist kurz vorher eine Patentanmeldung des bisher unpatentierten Verfahrens erfolgt. Der Marktanteil der synthetischen GE-Diamanten, von denen Mitte 1957 schon 12 kg der Öffentlichkeit präsentiert werden konnten, ist inzwischen in den USA schon auf 10% gestiegen, obwohl sie nur eine Länge von maximal 1,5 mm und ein Höchstgewicht von 20 mg erreichen. In vielen europäischen Ländern – so auch in der Schweiz – sind schon spezielle Verkaufsorganisationen gegründet worden, was auf eine größere Produktionsausweitung schließen läßt.

Für diesen schnellen Aufstieg gibt es vor allem zwei Gründe: Einmal ist es dem USA-Konzern gelungen, die Synthese aus dem Laborstadium heraus – beinahe unter Überspringung des zeitraubenden halbtechnischen Stadiums – produktionsreif zu gestalten und den Preis der synthetischen Produkte schon nach drei Jahren bis dicht an den Preis für Naturdiamanten gleicher Größe zu drücken. Zweitens hat sich bei vergleichenden Schleifversuchen ergeben, daß die GE-Diamanten – in Kunstharz- oder Keramikbinder eingebettet – wegen ihrer größeren Sprödigkeit und Oberflächenrauhigkeit natürlichen Bortkristallen deutlich überlegen sind[3], eine Tatsache, die für die interessierten Kunden von ungleich größerer Bedeutung ist als der hohe Aschengehalt, die geringe Größe und die unregelmäßige Form der Kristalle. Die früher überall feststellbare, anfängliche Voreingenommenheit gegenüber Kunstprodukten ist auf diesem Sektor kaum in Erscheinung getreten. Die augenblickliche Beschränkung in der Größe stellt kein prinzipielles Hindernis dar, da ein großer Teil aller Industriediamanten ohnehin in feingekörnter Form als Schleif- oder Läppmittel zum Einsatz kommt.

2. Das GE-Verfahren

Typisch für diese atemberaubende Entwicklung ist der Umstand, daß sie nicht von den zahlreichen theoretischen Untersuchungen über das «Gleichgewicht» Graphit–Diamant, sondern ausschließlich von hochdrucktechnischen Fortschritten ausgelöst wurde und daß sich der erzielte Erfolg auch heute noch nicht exakt-wissenschaftlich begründen läßt. Die auf geringfügige Variationen der Versuchsbedingungen sehr empfindliche Bildung der GE-Diamanten ist nach dem Eingeständnis der an der Entwicklung beteiligten GE-Forscher «von hartnäckig festgehaltenen Geheimnissen umwittert».

Die zur Diamantsynthese benutzte hydraulische 1000-t-Vertikalpresse der GE bietet gegenüber bekannten Konstruktionen[4] nicht viel Neues. Die technische Leistung besteht vor allem in der Konstruktion einer Druckkammer *mit Hochtemperatur-Dauerbelastbarkeit.* Dem Hochdruckpionier P. W. Bridgman ist es zwar vorher schon gelungen, ebenso hohe und noch höhere Drucke zu erzeugen wie die GE, hohe Temperaturen konnten seine Kammern aber nur bei Stoßbelastung, d. h. Bruchteile einer Sekunde bis einige Sekunden lang aushalten. Diese kurzen Zeiten reichen für ein Diamantwachstum bei weitem nicht aus.

Abb. 1 zeigt schematisch die genial-einfache, rotationssymmetrische Versuchsanordnung der GE. Der erste Fortschritt besteht in der Entwicklung eines neuen Hartstoffs mit wesentlich erhöhter Druckfestigkeit. Es handelt sich dabei vermutlich um ein «Super-Widia» auf Basis TaC und/oder ZrC mit einem hochschmelzenden Metall als Binder.

Der zweite Fortschritt besteht in der Formgebung der aus diesem Hartstoff bestehenden Druckkammer (in Abb. 1 schraffiert), die ebenso elegant wie zweckmäßig ist, denn sie dürfte gegenüber den bekannten Amboß-

* Bei der Schriftleitung eingegangen am 18. März 1960.

[1] «Man-Made Diamonds», General Electric Research Laboratories, The Knolls, Schenectady (New York), März 1955. – F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong und R. H. Wentorf, *Nature 176* (1955) 51.

[2] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong und R. H. Wentorf, *Nature 184* (1959) 1094. – Anonym, *Chem. Eng. News 37* (1959) No. 47, S. 24.

[3] N. A. Matthews und N. Leventhal, *Machinery 64* (1958) No. 8, S. 122. – G. Pahlitzsch, *Umschau 59* (1959) 602.

[4] Siehe z. B.: C. M. Schwartz und W. B. Wilson, *Battelle Techn. Rev. 8* (1959) No. 6, S. 3.

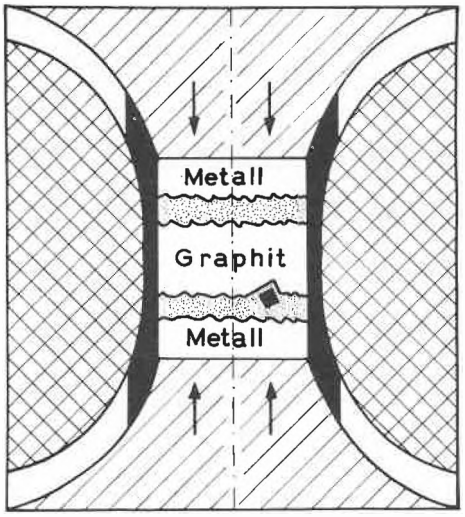


Abb. 1. Prinzip der Diamantsynthese der General Electric Co. Stempel und Kragenstück *(belt)* sind schraffiert, das eigentliche Druckgefäß aus Pyrophyllit schwarz und die beiden Übergangszonen punktiert gezeichnet. Der Stromfluß erfolgt in Richtung der Achse; die Pfeile geben die Druckrichtung an. Schwarzes Quadrat in der unteren Übergangszone: *Neugebildeter Diamant*

und Kapseltypen eine wesentlich günstigere Hauptspannungsverteilung bei gleichzeitig verlängerter Lebensdauer aufweisen. Im zusammengedrückten Zustand (Druck in Richtung der Pfeile) bilden alle drei, Rotationshyperboloiden ähnelnden Teile einen praktisch fugenlosen, das Auftreten von Spannungsspitzen vermeidenden Zylinder, der aber im Gegensatz zu den konischen Höchstdruckkammern BRIDGMANS nach der Druckentlastung wieder in seine Bestandteile zerfällt und somit mehrere Male verwendbar bleibt.

Einen weiteren Fortschritt bedeutet die Verwendung von Pyrophyllit als Werkstoff für das eigentliche Druckgefäß (Abb. 1). Pyrophyllit ist ein specksteinähnliches Aluminiumhydrosilikat der chemischen Zusammensetzung $Al_4(OH)_4[Si_8O_{20}]$, das nicht nur elektrisch und thermisch gut isoliert, sondern auch unter den hohen Betriebsdrucken und -temperaturen die gewünschten plastischen Eigenschaften aufweist, ohne zu schmelzen.

Der in der Mitte von Abb. 1 erkennbare Reaktionsraum enthält einen – vermutlich stabförmigen – Einsatz aus Graphit, der oben und unten durch eine Scheibe aus Katalysatormetall begrenzt wird. Als katalytisch wirksam erwiesen sich beim GE-Verfahren sämtliche Elemente der Nebengruppen, Chrom, Mangan und Tantal, wobei letzteres eine besonders keimbildungsfördernde Wirkung entfaltete. Nach von dritter Seite gewonnenen Analysenergebnissen[5] scheint das Nickel, das nächst dem Eisen das billigste Katalysatormetall darstellt, die technische Hauptrolle zu spielen. Seine Bevorzugung gegenüber dem Eisen beruht offenbar darauf, daß es wegen der weniger ausgeprägten Passivierungserscheinungen leichter zu entfernen und elektrolytisch besser regenerierbar ist.

Der Reaktionsraum wird während des Prozesses ähnlich wie ein Silitstab erhitzt, indem durch die Graphitcharge ein starker elektrischer Strom niedriger Spannung geschickt wird, wobei der Druck allmählich bis zum Endwert gesteigert wird. Die beiden Hartstoffstempel bzw. die beiden Metallscheiben dienen gleichzeitig als Elektroden. Bei Verwendung von Gleichstrom kann der eine Stempel geerdet bleiben, was eine große apparative Vereinfachung bedeutet. Die größten Schwierigkeiten dürften die Temperatur- und Druckmessungen bieten. Da an das mehrteilige, konisch auslaufende Druckgefäß hohe Anforderungen gestellt werden und da es nur einmal verwendbar ist, dürften seine Herstellungskosten einen beträchtlichen Teil der Betriebskosten ausmachen.

Im Laufe der Aufheizung schmelzen die inneren Partien der beiden Metallscheiben auf und bilden zwei aus carbid- und kohlenstoffgesättigtem, flüssigem Metall bestehende Übergangszonen (in Abb. 1 punktiert), die die Matrix der GE-Diamanten darstellen. Der angewandte Druck beträgt 50000 ... 130000 Atm., die Temperatur muß mindestens den Schmelzpunkt des jeweils verwendeten Eutektikums Metall–Metallcarbid erreichen und liegt gewöhnlich innerhalb der Grenzen 1700 ... 2600 °C.

Über den Mechanismus der Diamantbildung ist zurzeit nur soviel bekannt, daß sie durch eine etwa 0,1 mm dicke, den Diamantkeim umgebende, flüssige Metallhaut hindurch erfolgt, die einen integrierenden Bestandteil des Verfahrens, gewissermaßen die Placenta der GE-Diamanten, darstellt. Wird sie an einer Stelle beschädigt, hört das Diamantwachstum schlagartig auf. Die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht den erstaunlich hohen Wert von 0,1 mm/min. Eine besondere Rolle wird dem Auftreten von Temperaturgradienten im Reaktionsraum zugeschrieben und mit der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit im Metall in Verbindung gebracht. Ebenfalls von der Bildungstemperatur abhängig ist die Färbung der Diamantkristalle, die auf mehr oder weniger ausgeprägtes Fehlwachstum zurückgeführt wird, und ihre Kristallform. Bei den höchsten Bildungstemperaturen ist das bevorzugte Auftreten von fünfzackigen Sternen bemerkenswert, die in der Natur äußerst selten anzutreffen sind.

3. Bildungsweise der GE-Diamanten

Trotz der eingangs erwähnten Unsicherheit übertragen die GE-Forscher ihre Erkenntnisse schon auf andere Verfahren der Diamantsynthese. R. H. WENTORF[6] zweifelt z. B. die Existenz von Quarzeinschlüssen in brasilianischen Diamanten an, da unter den Bedingungen der GE-Synthese nur Coesit existenzfähig ist. Aus den negativen Ergebnissen ihrer nicht originalgetreuen Nacharbeitung des Hannay-Verfahrens schließen sie – wie 40 Jahre vorher schon C. A. PARSONS – auf dessen Nichtreproduzierbarkeit. Auch das Moissan-Verfahren wird

[5] H. J. GRENVILLE-WELLS und K. LONSDALE, *Nature 181* (1958) 758.

[6] R. H. WENTORF, *J. Physic. Chem. 63* (1959) 1934.

wegen der gegenüber dem GE-Verfahren um mindestens eine Größenordnung niedrigeren Drucke als aussichtslos abgelehnt.

Nun haben aber die zahlreichen Vorversuche der GE-Forscher schon zur Genüge erkennen lassen, daß es mehr als einen Weg zur Diamantsynthese gibt, und weder Naturdiamanten noch Hannay-Diamanten weisen die beim GE-Verfahren die Hauptrolle spielende, metallische Deckschicht auf. A. NEUHAUS[7] hat ferner plausibel gemacht, daß die theoretisch vorhergesagten und beim GE-Verfahren tatsächlich auch zur Anwendung gelangten Drucke selbst größenordnungsmäßig nicht aus Naturbeobachtungen auf primären Lagerstätten ableitbar sind.

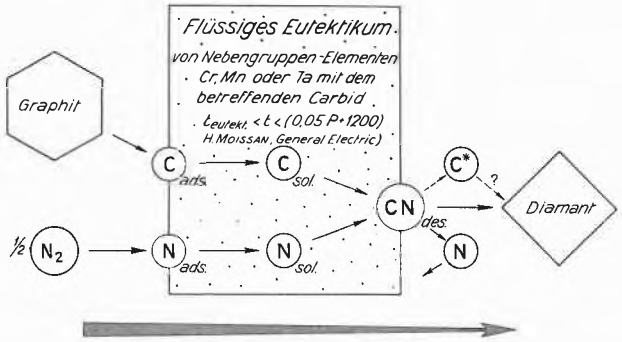


Abb. 2. Die Rolle des Katalysatormetalls beim Übergang Graphit–Diamant

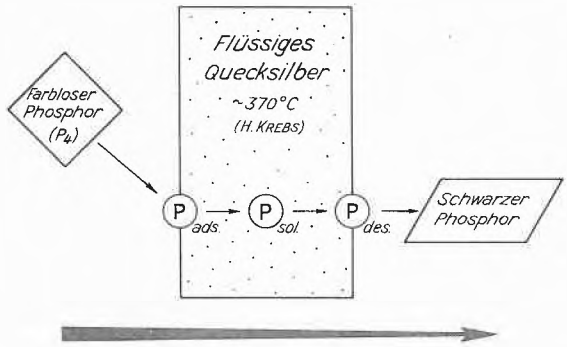


Abb. 3. Die Rolle des Katalysatormetalls (Hg) beim Übergang farbloser–schwarzer Phosphor

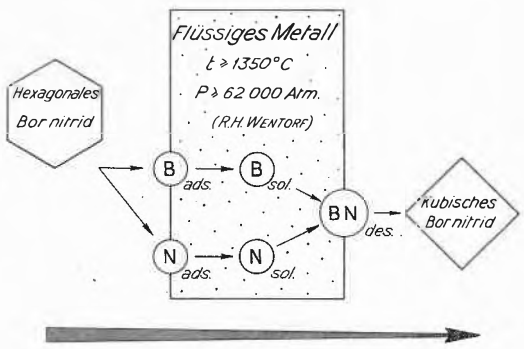


Abb. 4. Die Rolle des Katalysatormetalls beim Übergang hexagonales–kubisches Bornitrid

[7] A. NEUHAUS, *Angew. Chem. 66* (1954) 525.

Bei früheren Untersuchungen[8] über die Diamantbildung in der Natur und im Labor sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß nur der beim Zerfall stark endothermer Kohlenstoffverbindungen entstehende, atomardisperse Kohlenstoff energetisch in der Lage ist, Hauptvalenzen des außerordentlich reaktions- und wachstumsträgen Diamantgitters aufzubrechen, um sich *in statu nascendi* nach folgendem Schema anzulagern:

$$CX + n\,C_D = (n+1)C_D + X$$
(X = N, NH, H bzw. CH_2, CO bzw. C_2O_2)

Der Grundvorgang des Diamantwachstums läßt sich anschaulich als Bombardement der Wachstumsfläche mit zerfallsbereiten, gewissermaßen Sprengwirkung besitzenden Molekülen bzw. Radikalen darstellen. Voraussetzung ist dabei, daß sich der Prozeß bei p-T-Bedingungen abspielt, unter denen der Diamant nicht in Graphit rückverwandelt wird (ein Vorgang, der mehr einer Zersetzung als einer klassischen polymorphen Umwandlung ähnelt) und daß die Dimerisierung zur phasenkinetisch gewöhnlich stark bevorzugten Nährphase des Graphitgitters unterbunden wird.

Abb. 3 zeigt den ähnlich verlaufenden, aber einfacheren und experimentell besser zugänglichen Wachstumsprozeß des schwarzen Phosphors aus farblosem Phosphor bei etwa 370 °C und gewöhnlichem oder nur mäßig erhöhtem Druck (H. KREBS). Als flüssiges Katalysatormetall fungiert hier das Quecksilber, das die P_4-Moleküle des Ausgangsmaterials nach aktivierter Adsorption atomar löst, so daß sie bei der Desorption die hohe, dem schwarzen Phosphor vorgelagerte Energieschwelle überwinden können, ohne vorher zur Nährphase des phasenkinetisch sonst stark bevorzugten roten Phosphors zu dimerisieren.

Analog verläuft der Übergang des aus zwei Atomarten bestehenden hexagonalen Bornitrids in das dichtere kubische Bornitrid. Der hohe, dabei angewandte Druck spielt keine primäre Rolle: Das kubische Bornitrid, das man ebenso wie den schwarzen Phosphor und den Diamanten für eine Hochdruckmodifikation gehalten hat, die bei gewöhnlichem Druck nur metastabil existenzfähig ist, wurde kürzlich auch ohne Druckanwendung dargestellt[9]. Die Anwendung der Stufenregel ist, wie schon W. HÜCKEL und P. L. GÜNTHER dargetan haben, in solchen Fällen nicht erlaubt.

Während der Stickstoff in dem eben besprochenen Beispiel einen stöchiometrischen Bestandteil beider Kristallgitter darstellt, spielt er beim Moissan-Verfahren und seiner Hochdruckvariante, dem GE-Verfahren, nur die Rolle eines Grenzflächenkatalysators. Seine Anwesenheit ist nur an der Grenzfläche Eutektikum–Diamant erforderlich, um den atomar desorbierten Kohlenstoff auf eine noch höhere Energiestufe zu heben und einer Dimerisierung vorzubeugen. Der grundlegende Unter-

[8] H. J. RODEWALD, *Chimia 14* (1960) 83; *Zur Genesis des Diamanten*, Verlag Meier, Schaffhausen, März 1960.

[9] R. C. VICKERY, *Nature 184* (1959) 268.

schied gegenüber dem Moissan-Verfahren, das physikalisch große Ähnlichkeit mit dem Bildungsprozeß der Naturdiamanten aufweist, besteht darin, daß sich beim GE-Verfahren wenigstens einige Minuten lang stationäre Temperaturgradienten ausbilden können, die das Kennzeichen aller Kristallzüchtungsverfahren darstellen (verjüngter Pfeil in Abb. 2). Diese Temperaturgradienten garantieren die stetige Zufuhr von atomar gelöstem Kohlenstoff durch die flüssige Metallschicht zu dem wachsenden Diamantkristall.

Die begrenzte Größe der GE-Diamanten hat anscheinend nicht nur in dem Abbau des Temperaturgefälles infolge Aufheizung der Druckkammerteile seine Ursache. Mit zunehmendem Diamantwachstum verschlechtert sich auch der Kontakt des graphitischen Einsatzmaterials mit der flüssigen Metallschicht, so daß nicht mehr genügend Kohlenstoff adsorbiert und gelöst werden kann. Das Diamantwachstum ist nämlich von einer beträchtlichen Volumenabnahme begleitet, deren Einfluß in den relativ kleinen Wachstumsbezirken nicht unterschätzt werden darf. Hierin liegt sehr wahrscheinlich auch ein Grund, der beim GE-Verfahren zur Anwendung derart hoher Drucke zwingt.

Ein weiterer Grund ist, daß der Bereich der thermischen Stabilität des Diamanten (nicht zu verwechseln mit dem häufig benutzten Begriff der thermodynamischen Stabilität des Diamanten) durch Druckanwendung bis in den Schmelzbereich des betreffenden Katalysator-Eutektikums hin erweitert werden muß.

Hauptgrund für die Druckanwendung ist aber offenbar die Erhöhung des zu Beginn nur geringen Stickstoffpartialdrucks im Reaktionsraum und damit der Stickstoffaufnahme des flüssigen Metalls, die durch den hohen Kohlenstoffgehalt stark beeinträchtigt ist. Dem letztgenannten Nachteil wird beim Niederdruckverfahren Moissans durch sehr hohe Schmelzüberhitzung und durch Zusatz von Legierungspartnern (C. A. Parsons) abgeholfen, die die Stickstoffaufnahme des kohlenstoffgesättigten Eisens erhöhen. Trotzdem ist das Moissan-Verfahren wegen der schwierig zu realisierenden allseitig gleichmäßigen Abkühlung, die notwendigerweise schnell erfolgen muß, und der kurzen für das Diamantwachstum zur Verfügung stehenden Zeit gegenüber dem GE-Verfahren hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Anzahl und Größe sowie Isolierbarkeit der Kristalle stark benachteiligt und kann daher nur als Darstellungsverfahren gewertet werden.

Das GE-Verfahren ist übrigens kürzlich von der Carnegie Institution, Washington, reproduziert worden[10]. Wie weit seine oft behauptete Parallele zum schwedischen Asea-Verfahren geht – es bestehen deutliche Unterschiede in den p-T-Bedingungen –, wird sich in Kürze nach dem Erscheinen der ausführlichen Veröffentlichung der Asea[11] herausstellen. Da auch von mehreren anderen Seiten Anstrengungen zur Herstellung von Industriediamanten gemacht werden und da das u. E. dafür aussichtsreichste Hannay-Verfahren[8] in diesem Zusammenhang noch nicht genannt worden ist, darf man mit Recht auf die Entwicklung dieses so plötzlich aktuell gewordenen Gebiets gespannt sein.

Herrn Dr. K. Rast, Lübeck, danken wir für viele förderliche Diskussionen und der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Zürich, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

[10] Anonym, *Chem. Eng. News 38* (1960) No. 6, S. 46.
[11] *Arkiv Kemi 1960* (freundliche Privatmitteilung von Direktor H. Liander, Asea).

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über Farbreaktionen von Uronsäuren mit Thiobarbitursäure*

Die Farbreaktion der Thiobarbitursäure (TBS) mit Abbauprodukten von Fetten ist heute ein viel verwendeter Test zur Bestimmung der Fettranzigkeit[1]. Nach den Untersuchungen von Sinnhuber, Yu und Yu[2] sowie Schmidt[1,3] handelt es sich bei der Bildung des roten Farbstoffes (λ max. = 532 mμ) um eine Reaktion des bei der Fettoxydation gebildeten Malondialdehydes (bzw. seiner Enolform, dem β-Hydroxyacrolein) mit TBS. Außer Malondialdehyd bilden mit TBS noch eine Reihe weiterer Substanzen, wie Glyoxal, p-Hydroxybenzaldehyd, β-Ketoaldehyde und Glutakondialdehyd, Farbstoffe mit charakteristischen Absorptionsmaxima[3]. Die Farbreaktion scheint vor allem mit Dicarbonylverbindungen einzutreten, die durch Reaktion mit zwei Molekeln TBS ein System konjugierter Doppelbindungen ausbilden können.

Zucker und Polysaccharide reagieren im allgemeinen nicht mit TBS[4]. Hingegen kann eine TBS-Reaktion eintreten, wenn die Zucker zu reaktionsfähigen Carbonylverbindungen noch unbekannter Konstitution abgebaut werden, z. B. durch Erhitzen mit Aminosäuren[4] oder Behandlung mit Kathodenstrahlen[5]. Die TBS-Reaktion ist auch zur Bestimmung von 2-Desoxyzuckern vorgeschlagen worden, die bei der Oxydation mit Perjodat Malondialdehyd bilden[6]. Eine Anwendung dieser Methode auf 2-Keto-3-desoxyheptonsäure zeigte, daß daraus durch Perjodat, anstelle von Malondialdehyd, Formylbrenztraubensäure gebildet wird, welche mit TBS einen rosaroten Farbstoff (λ max. = 545 bis 550 mμ) bildet[7]. Es sei erwähnt, daß auch Glyoxal einen TBS-Farbstoff mit gleichem Absorptionsmaxima gibt[3].

* Eingang: 7. April 1960.

[1] Vgl. z. B. H. Schmidt, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 61* (1959) 127.
[2] R. O. Sinnhuber, T. C. Yu und T. C. Yu, *Food Res. 23* (1958) 626.
[3] H. Schmidt, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 61* (1959) 881.
[4] A. Steigmann, *Sci. Ind. Phot. 21* (1950) 10.
[5] H. Streuli, *Mitt. Lebensm. Hyg. 47* (1956) 221.
[6] V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1945.
[7] A. Weissbach und H. Hurwitz, *ibid. 234* (1959) 705.

Anlaß für die vorliegende Untersuchung gab eine kürzliche, interessante Beobachtung von STEIGMANN[8], wonach Gelatine nach Behandlung mit Alkali einen rosaroten TBS-Farbstoff bildet. Von den untersuchten Kohlehydraten, welche für diese Reaktion in Frage kommen, gab einzig Glucuronsäure nach Alkalibehandlung mit TBS den gleichen Farbstoff, während Galakturonsäure unter gleichen Bedingungen nicht reagierte. Es schien daher von Interesse, die Reaktion von Uronsäuren mit TBS etwas näher zu studieren.

Zuerst wurde untersucht, wie sich die drei häufigsten Uronsäuren, Galakturonsäure, Glucuron (Lacton der Glucuronsäure) und Mannuron (Lacton der Mannuronsäure) beim Erhitzen mit TBS in schwach saurer Lösung verhalten, unter Bedingungen, wie sie zur Bestimmung der Fettranzigkeit verwendet werden[1]. Dazu wurde je 1 ml der Uronsäurelösungen (2 bis 8 mg Uronsäure) mit 5 ml 0,5 N HCl und 10 ml 0,01 M TBS-Lösung ½ bis 8 Stunden im Wasserbad erhitzt (Reagenzgläser mit Schliff). Es bildete sich dabei eine dunkelrote Färbung, deren Intensität mit der Erhitzungszeit stark zunahm; für die Bildung von gut meßbaren Färbungen mußte etwa 4 Stunden lang erhitzt werden. Das Absorptionsmaxima der Farbstoffe lag bei 510 mμ. Die Extinktionswerte bei 510 mμ aus Galakturonsäure, Mannuron und Glucuron verhielten sich wie 100:75:50. Der dunkelrote Farbstoff konnte durch halbstündiges Erhitzen von 2,6 g Galakturonsäure mit 3,8 g TBS und 400 ml HCl (12%) als unlösliches Pulver erhalten werden. Der in Wasser schwer lösliche Farbstoff erwies sich papierchromatographisch (Laufmittel: Tetrahydrofuran-H_2O, 1 : 1) als uneinheitlich und wurde nicht weiter untersucht.

Es ist wahrscheinlich, daß für die Bildung dieses Farbstoffes ein Zwischenprodukt des sauren Uronsäureabbaues[9] verantwortlich ist (vielleicht α-Ketoglutardialdehyd). Die gleiche Verbindung dürfte auch bei der bekannten Naphthoresorcinreaktion der Uronsäuren nach TOLLENS[10] für die Bildung des blauvioletten Farbstoffes in Frage kommen. Daß eine gewisse Analogie zwischen der Reaktionsfähigkeit von Naphthoresorcin und TBS besteht, geht daraus hervor, daß Naphthoresorcin auch mit Malondialdehyd unter Bildung eines intensiv grünen Farbstoffes reagiert (λ max. = 640 mμ). – Reduktinsäure gab mit TBS keinen Farbstoff, während Furfurol eine dunkelgelbe Färbung bildete.

Werden die Uronsäuren, vor Ausführung der TBS-Reaktion, kurze Zeit mit Lauge bei Zimmertemperatur behandelt, so wird die Bildung eines anderen, rosaroten

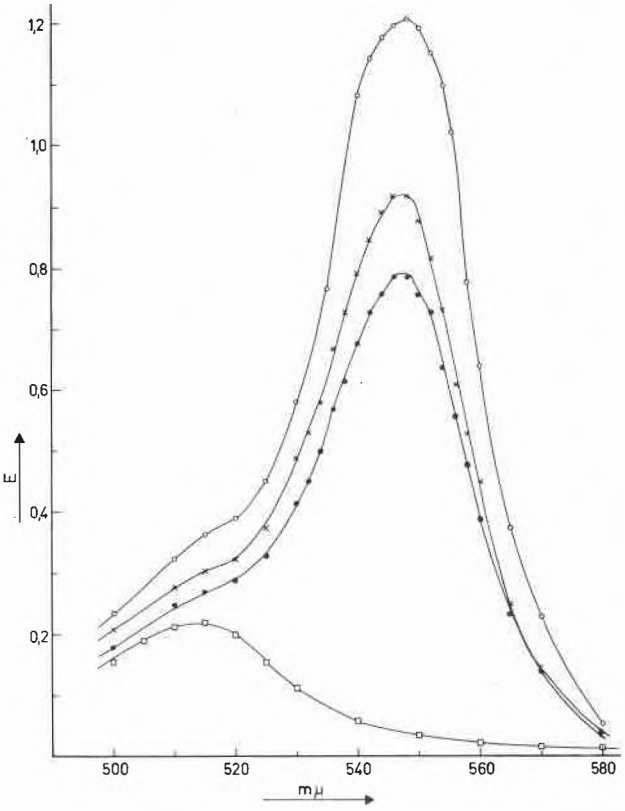


Abb. 1. Absorptionsspektren der TBS-Farbstoffe von Uronsäuren nach Alkalibehandlung
—o—o— Methylglucuronosid (0,55 mg)
—x—x— Mannuron (6,6 mg)
—•—•— Glucuron (13,2 mg)
—□—□— Galakturonsäure (21,2 mg)

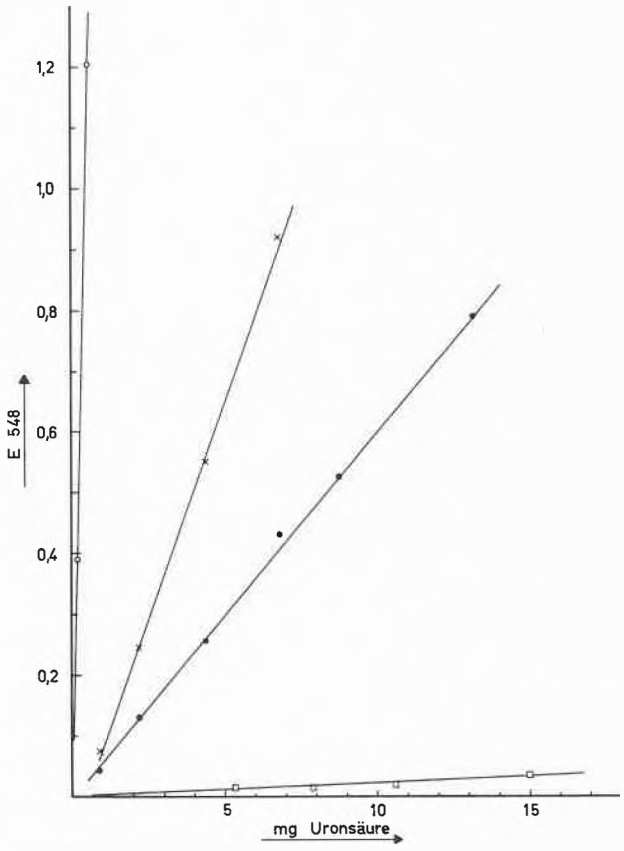


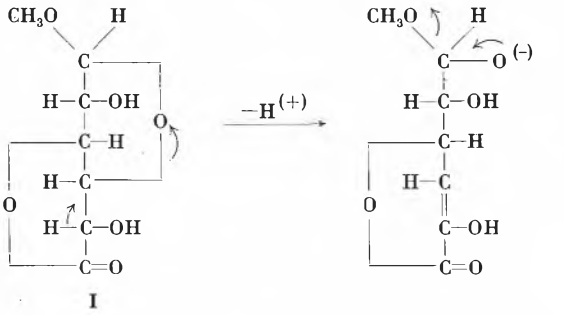
Abb. 2. Eichkurven alkalibehandelter Uronsäuren
—o—o— Methylglucuronosid
—x—x— Mannuron
—•—•— Glucuron
—□—□— Galakturonsäure

[8] A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot. 29* (1958) 260.

[9] E. STUTZ und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1722.

[10] B. TOLLENS und F. RORIVE, *Ber. dtsch. chem. Ges. 41* (1908) 917.

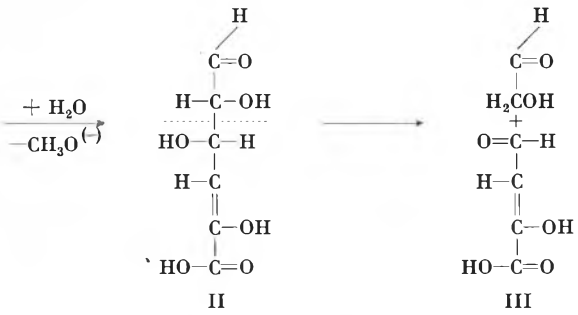
Farbstoffes mit einem Absorptionsmaxima von 548 mμ beobachtet (Abb. 1). Zur Ausführung der Reaktion gibt man zu 2 ml der Uronsäurelösung 0,2 ml 1 N NaOH und läßt ½ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Darauf gibt man 2,5 ml 1 N HCl und 10 ml 0,01 M TBS-Lösung zu und bringt das Volumen mit 1,3 ml Wasser



I

auf 16 ml. Man erhitzt ½ Stunde im siedenden Wasserbad. – Werden die Uronsäuren mit NaOH erhitzt, so bildet sich kein rosaroter TBS-Farbstoff.

Aus Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß Glucuron, Mannuron und Methylglucuronosid [γ-Lacton des Methyl-β-Glucofururonosids (I)] den rosaroten Farbstoff geben. Bei der Galakturonsäure bewirkt die Alkalibehandlung keine Veränderung, es bildet sich lediglich der oben beschriebene rote Farbstoff, dessen Maximum bei 510 bis 515 mμ liegt; infolge der kurzen Erhitzungsdauer ist dieses nur schwach ausgebildet. Interessanterweise ist die Farbbildung beim Methylglucuronosid etwa 50mal stärker als beim Glucuron (Abb. 2). Auch das Mannuron ergibt eine deutlich stärkere Farbreaktion als Glucuron. Im weiteren wurde beobachtet, daß das Na-Glucuronat (hergestellt nach HACH und BENJAMIN[11]) sich wie Galakturonsäure verhält, d.h. kein Maximum bei 548 mμ bildet. Daraus geht hervor, daß das Vorliegen eines γ-Laktonringes in Furanoseform Voraussetzung für die Bildung des rosaroten Farbstoffes nach Alkalibehandlung zu sein scheint. Von dieser Gruppierung ist seit langem bekannt, daß sie durch Alkalieinwirkung sehr leicht zu ungesättigten, reduzierenden Verbindungen abgebaut wird[12]. Die Bildung des rosaroten Farbstoffes (λ max. = 548 mμ) macht es sehr wahrscheinlich, daß bei diesem Abbau Formylbrenztraubensäure gebildet wird, da diese mit TBS einen Farbstoff mit genau gleichem Absorptionsmaxima bildet[7]. Die Bildung des gleichen TBS-Farbstoffes mit Glyoxal kann durch Kondensation von Glyoxal zu Formylbrenztraubensäure erklärt werden[3]. Die Entstehung der Formylbrenztraubensäure beim alkalischen Abbau von furanoiden γ-Lactonen der Uronsäuren wie z.B. I verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:



II III

Die Abspaltung eines Protons am C_5 und Öffnung des Furanoseringes führt zunächst zu einem ungesättigten Glykosylanion, das sofort $CH_3O^{(-)}$ abspaltet und durch Öffnung des Lactonringes die Verbindung II bildet, die mit der Ketoform im Gleichgewicht ist. Aus II entsteht durch Aldolspaltung Glykolaldehyd und Formylbrenztraubensäure (III, Enolform).

Der Grund für die stark erhöhte Farbstoffbildung beim Methyl-β-glucuronosid dürfte in der beträchtlich größeren Stabilität des Lactonringes beruhen, wodurch die Alkaliempfindlichkeit erhöht wird[13]. Das verwendete Mannuron (Smp. 188°) dürfte ebenfalls als γ-Lacton in der Furanoseform reagieren, obschon das kristalline Lacton mit diesem Schmelzpunkt in der Pyranoseform vorliegt[14].

Glucose und Arabinose gaben nach Alkalibehandlung mit TBS keine Färbung.

Die Bildung des rosaroten TBS-Farbstoffes nach Alkalibehandlung dürfte sich für die Unterscheidung von Uronsäuren und die Bestimmung der furanoiden γ-Lactone der Uronsäuren sowie ihrer Glykoside verwenden lassen.

Herrn Prof. Dr. H. DEUEL danke ich für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit. Herrn PD Dr. A. ESCHENMOSER danke ich für seine Anregungen betreffend Reaktionsmechanismen.

[11] W. HACH und D. G. BENJAMIN, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 917.
[12] L. N. OWENS, S. PEAT und W. J. G. JONES, *J. Chem. Soc. 1941*, 339; F. SMITH, *Advances Carbohydrate Chem. 2* (1946) 79.
[13] E. M. OSMAN, K. C. HOBBS und W. E. WALSTON, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2726.
[14] F. G. FISCHER und H. DÖRFEL, *Z. physiol. Chem. 302* (1955) 187.

H. NEUKOM
Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich

Chemie-Dissertationen 1959

Universität Basel

Anstalt für anorganische Chemie

CLASS EBERHARD: *Über α-Aminosäure-(2-hydroxy-cyclohexyl)-amide: Ein neuer Typus dreizähniger Komplexbildner*

JENNI JACQUES ADOLPHE: *Über chelatbildende α-Aminocarbonsäurethioamide*

RINDERSPACHER THOMAS: *Über Dipyridyl-ähnliche Thiazolyl-oxazole*

STEFFAN IRMGARD: *Über Verbindungen mit biologisch wirksamen Chelatgruppen*

Organisch-Chemische Anstalt

BEGLINGER URS: *Aminoacyleinlagerung bei Derivaten von Threonin und Allothreonin*

BRENNEISEN KURT: *Die Synthese der L-(−)-β-Methoxy-adipinsäure aus L-(−)-Äpfelsäure und die Herzaktiven Glykoside aus den Samen von Strophanthus Vanderijstii Staner*

GMÜNDER JOHN: *Bildung und Fragmentierung von bi- und trizyklischen Azaverbindungen*

GUBLER ALICE: *Umwandlung von herzwirksamen Aglykonen und Glykosiden sowie einiger Androstan- und Pregnanderivate durch Fusarium lini Bolley*

JÄGER HORST: *Die Glykoside der Samen von Strophanthus gratus (Wall. et Hook) Franch.*

KELLER LUCIANO: *Die Glykoside der Samen von Strophanthus hispidus P. DC. und Synthese des 7-Äthyl-1,2-Benzofluoren und des 7-Äthyl-8-Methyl-1,2-Benzofluoren und Identifizierung des Letzteren mit dem Jacobs'schen Kohlenwasserstoff*

KURITZKES A.M.: *Die Glykoside von Xysmalobium undulatum R. Br.*

MITTAL O.P.: *Die Glykoside von Pergularia Extensa (Jacq.) N.E. Br.*

MROZIK H.: *Die Glykoside der Zwiebeln von Ornithogalum umbellatum L. sowie Prüfung der Zwiebeln von Ornithogalum prasinum (Lindl.). – Solvolyseversuche an 19-Tosyloxy- und 19-Mesyloxysteroiden. – Schonende Bedingungen zur Reduktion von 3-O-Acetyl-strophanthidin mit Natrium-bor-hydrid zu 3-O-Acetyl-strophanthidol*

NASCIMENTO JOSE M. DO: *Glykoside aus den Wurzeln von Asclepias glaucophylla Schlechter*

REES RICHARD: 1. *Teilsynthese von Hellebrigenin-β-D-glucosid-⟨1,5⟩ und Hellebrigenol-β-D-glucosid-⟨1,5⟩.* 2. *Inhaltsstoffe aus Helleborus niger L.* 3. *Die Bufogenine des Paratoidensekretes von Bufo arenarum Hensel*

ROTZLER GERHARD: *Hydrolyse und Decarboxylierung von Hydroxytetronimiden*

SCHNEIDER WALTER: *Zum Mechanismus der Amino-Acyl-Einlagerung: Konstitution und Acylwanderung bei Acyl-Salicylsäure-Amiden*

SCHÜTT W.: *Synthese von 5α-Pregnen-(2)-dion-(1,20)*

WEISSBACH OSKAR: *Synthese des 5-Keto-2a,3,4,5-tetrahydrobenz-c,d-oxindols*

Physikalisch-Chemisches Institut

JEANNERET REMY: *Untersuchungen über Diffusion in Thiolein im Zusammenhang mit dem Problem der Erforschung der inneren Beweglichkeit von Flüssigkeiten*

NARTEN ALFRED: *Kontinuierliche Gas-Chromatographie (Verfahren zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches mit mehreren Komponenten in einem Zweiphasen-Gegenstrom mit Temperaturgefälle)*

Institut für Farbenchemie

BOHNY MAX: *Über das 3-Oxo-2-(4-amino-phenyl)-indolenin*

BRIELMAIER HERMANN JOSEF: *Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Formazane*

ERTAMAN N. MAHIR: *Über Absorptionsfarben zweiter Ordnung*

GOETTGENS KARL: *Beiträge zur Kenntnis der Formazane*

HENKEL KARL HEINZ: *Zur Kenntnis der autoxydativen Kondensation bei Pyryliumsalzen*

SCHÖLLY PETER: *Versuche zur Synthese von Vinylenhomologen des p-Dimethylaminobenzaldehyds und über p-Dimethylaminostyrylfarbstoffe*

Pharmazeutische Anstalt

JAUSLIN HEINZ: *Beitrag zur Untersuchung der Autoxydation emulgierter Öle*

Physiologisch-Chemisches Institut

VON BÜLOW KÖSTER JOHN: *Zur Charakterisierung der Fettsäuredehydrogenasen aus Leber*

Universität Bern

Institut für anorganische Chemie

OCHSENBEIN PETER: *Über das Verhalten niederer Niobchloride und ihrer Mischungen mit Kaliumchlorid bei höheren Temperaturen*

RÜFENACHT FRITZ: *Untersuchung von Kaltbearbeitung und Rekristallisation an gewalztem Kupfer mit dem Elektronenmikroskop*

Institut für organische Chemie

GERBER RICO PAUL: *Die Synthese des 1,3,5-Triphenylhexans*

SCHNEIDER CONRAD: *Versuche zur Isolierung von humanem Plasminogen aus einer Plasmaglobulinfraktion*

RICKLI EGON: *Über die Fraktionierung von humanen Plasmaproteinen mit Polyphosphat*

BEUTL KURT: *Chemische und biologische Eigenschaften eines nach vereinfachtem Verfahren dargestellten ^{131}I-Albumins*

BRÜGGER HANS-ULRICH: *Beiträge zur Kenntnis der Chemie des Caseins und des Labcaseins*

Medizinisch-Chemisches Institut

BLUMBERG ALFRED: *Das Verteilungsmuster von C^{14}-Ergocalciferol (Vitamin D_2) bei normalen und rachitischen Ratten und beim Rhesusaffen*

GRESSLY ROLF: *Beitrag zur Kinetik der Katalase*

LAUBER KONRAD: *Das Verhalten des Strahlenschutzstoffes Cysteamin im Stoffwechsel*

MICHEL ANDRÉ: *Fettlöslichkeit und Gewebsatmung*

NYFFENEGGER ERNST: *Der Taurinstoffwechsel bei Vitamin B_6 Mangel und dessen Beeinflussung durch Ganzkörperbestrahlung*

ROGGEN GÜNTHER: *Enzymatische Demethylierung von Dimethyl-^{14}C-Aminoantipyrin*

WILI BERNHARD: *Beeinflussung des Properdinumsatzes durch Ganzkörperbestrahlung und Lipopolysacharide beim Kaninchen*

Pharmazeutisches Institut

BRANTSCHEN ADOLF: *Beiträge zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Fraxinus-Arten*

JACOBER HANS-HEINRICH: *Über das Vorkommen von Alkaloiden und Lignanen in verschiedenen Oleaceengattungen*

STEIGER KARL-EMIL: *Chemisch-taxonomische Charakteristik der Oleaceen. Untersuchungen über die Alkaloide in Syringa*

WERNLI HANS: I. *Versuche auf dem Gebiet der parenteralen Emulsion.* II. *Über die Konstitutionsaufklärung von Glucofrangulin*

WYSS WOLFGANG: *Charakterisierung der für Trichomonaden wichtigen lipoiden und nicht lipoiden Wuchsfaktoren des Serums*

Université de Fribourg

Laboratoire de chimie minérale et analytique

CHARDONNENS HENRI: *Contribution à l'étude de synthèses dans la série des indéno-fluorènes*

MARITZ FRITZ: *Untersuchungen im Gebiete des cis-Fluorenacens*

Laboratoire de chimie organique

WEGMÜLLER HANS: *Zur Kenntnis des 4,7-Dihydro-indans und des speziellen Charakters seiner binuklearen Doppelbindung*

Laboratoire de chimie physique

FELDER BRUNO: *Beitrag zur Kenntnis der Mesomerie*

Université de Genève

Laboratoire de chimie minérale

FOKIANOS M.D.: *Etude de l'adsorption des ions zincates par les hydroxydes de magnésium et de calcium, et son application au dosage du magnésium*

Institut de chimie physiologique

BALDIN MICHEL: *La digestibilité et le sort du coprostanol-4-^{14}C chez le rat*

BUCHS ARMAND: *Recherches sur le métabolisme du glycérol lipidique*

HANDWERCK VICTOR LOUIS CHARLES: *Quelques recherches sur la Biosynthèse des Lipides in vivo*

PROD'HOM LOUIS SAMUEL: *Recherches sur la synthèse des graisses à partir d'acétate ou de glucose. V. Effet in vivo d'une sulfonylurée (BZ 55) chez la souris blanche et la souris obèse et hyperglycémique*

Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques

BARAKAT DLAWAR: *Contribution à l'étude du comportement et de l'électrolyse des solutions cryolithiques de silice*

Université de Lausanne

Laboratoire de chimie minérale et analytique

FLATT JEAN-PIERRE: *Contribution à l'étude des acides de Cleve 1,6 et 1,7. Le système quaternaire* Na^+–Mg^{++}–*1-aminonaphtalène-6-sulfonate–1-aminonaphtalène-7-sulfonate à 0°, 25° et 50°*

LAVANCHY EMILE: *Contribution à l'étude du système quinaire* Ca^{++}–NH_4^+–H^+–NO_3^-–PO_4^{---}–H_2O. *Le système quaternaire* NH_4^+–H^+–NO_3^-–PO_4^{---}–H_2O *à 0°*

RANDIN MICHEL: *Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. Etude de la séparation des terres yttriques par cristallisation fractionnée des sels* NH_4 *[R-édta] et par chromatographie sur échangeurs d'ions*

VILLARD ALEXANDRE: *Contribution à l'étude des sels des acides naphtalène-1-sulfonique et naphtalène-2-sulfonique. Le système quaternaire* Na^+–K^+–$C_{10}H_7SO_3(1)^-$–$C_{10}H_7SO_3(2)^-H_2O$ *aux températures de 0°, 25° et 50°*

Laboratoire de chimie pharmaceutique

BÜHLMANN DORIS: *Contribution à l'étude du dosage du phosphate bicalcique*

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

MONNIN JACQUES: *Recherches sur quelques énolacétates et énoléthers d'acides α-cétoniques*

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

STREIFF HANS JAKOB: *Über fokussierenden Ionenaustausch*

Organisch-Chemisches Institut

EISENHUTH WOLFGANG: *Die Synthese der Eleutherinchinone mit einem Überblick über synthetische Methoden zur Darstellung natürlicher 1,4-Naphtochinone*

ENTSCHEL ROLAND: *Zur Kenntnis der Carotinoide*

SCHROEDER HANS-DETLEF: *Neuere Arbeiten über natürliche Cumarine – Beiträge zur Konstitution und Synthese des Samidins*

WEILENMANN HANS-RUDOLF: *Hydrierte Pterine*

ZATSKÓ KARL EMMERICH: *Neue, selektiv abspaltbare, farbige Schutzgruppen für die Peptidsynthese*

Physikalisch-Chemisches Institut

FISCHER ARTHUR: *Messung wahrer Thermodiffusionsfaktoren mit der Trennschaukel. Das Lichtbogentrennrohr*

FLUBACHER PETER: *Die Thermodiffusion in Gemischen von Argon mit Gasen vom Molekulargewicht 28 bis 39. Der Einfluß der Massenverteilung innerhalb des Moleküls auf die Thermodiffusion*

PIESBERGEN ULRICH: *Spezifische Wärmen der* $A^{III}B^{V}$*-Halbleiter* AlSb, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb *und der Elemente* Ge, Nb, Ru, Re *und* U *zwischen 10°K und Raumtemperatur*

SCHLEICH KUNO: *Vergleich der Dampfdrucke von* $^{14}N_2$, $^{14}N^{15}N$ *und* $^{15}N_2$ *sowie von* $^{14}N^{16}O$, $^{15}N^{16}O$ *und* $^{14}N^{18}O$ *zwischen ihren Schmelz- und Siedepunkten. Die* NO*-Rektifikation als Quelle von* ^{15}N, ^{17}O *und* ^{18}O

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

WALDVOGEL PETER: *Metallindikatoren vom Typus des Brenzcatechinvioletts und daraus entstehende, neuartige, tiefgefärbte Chinone*

Laboratorium für organische Chemie

BAUMANN PETER: *Stereospezifische mikrobiologische Reduktionen von stereoisomeren Dekalindionen-(1,4) und -(1,5) und von* Δ^9*-Octalindion-(1,5)*

BILLETER ERNST: *Schwingungsspektren von Cyclanen*

BRITT JEAN-JACQUES: *Über die Biogenese von Rosenonolacton*

BUCHSCHACHER PAUL: *Substitutionsreaktionen an der Methylgruppe C-18 der Steroide*

CAINELLI GIANFRANCO: *Über die Konstitution des Äscigenins und der Sojasapogenole A, B, C und D*

CHARIATTE NORBERT: *Synthesen in der Muscarinreihe*

FELIX DOROTHEA: I. *Über die relative Geschwindigkeit der säurekatalysierten Cyclisation von Aldehyden des Citronellal-Typus.* II. *Solvolyse-Reaktionen an Derivaten des 5-Brom-β-Jonons*

FERRINI PIER GIORGIO: *Zur Kenntnis des Limonins*

GALANTAY EUGEN: *Untersuchungen in der Phenyl-cyclodecan-Reihe*

GEMPELER HANS: *Über welkaktive Inhaltsstoffe von Endopathia parasitica (Murr.) And. und Fusarium Martii*

GOSTELI JACQUES: *Untersuchungen über die Umwandlung von Vitamin E im Tierkörper*

GREUTER FRITZ: *Synthese von 18,21-cyclo-20-Keto-5α-pregnan*

GUT MICHAEL: *Zur Kenntnis der Stereochemie säurekatalysierter Polyencyclisationen*

HUGELSHOFER PAUL: *Über lichtkatalysierte Cyclisationen aromatischer Verbindungen*

HUWYLER RENÉ: *Synthesen der 2,5-Desoxy-D-ribose und verwandter Verbindungen*

KNEUBÜHL FRITZ: *Die Berechnung und Auswertung von Mikrowellen-Rotationsspektren durch ein Programm der elektronischen Rechenmaschine ERMETH*

KUGLER FRITZ: *Über welkaktive Inhaltsstoffe von Endothia parasitica (Murr.) And. und Fusarium solani (Mart.) v. Martii*

LEIMGRUBER WILLY: *Versuche zur Totalsynthese des Colchicins*

LÖFFEL HANS-ROLF: I. *Synthese von (±)-trans-4,4,7,9-Tetramethyl-3β-hydroxy-decalol-(8).* II. *Zur Kenntnis der Chrysergonsäure*

MANUKIAN BADRIG: *Granaticin, ein neuer Actinomyceten-Farbstoff*

MÄRKI FRITZ: *Vitamin-K-Reduktase. Reindarstellung und Eigenschaften*

MEUCHE DORIS: *Über den Einfluß von Alkylgruppen auf physikalisch-chemische Eigenschaften des Benztropylium-Kations*

MÖRIKOFER ANDREAS: *Untersuchungen über Säure-Basen-Gleichgewichte in nichtwässerigen Medien*

NAVILLE GUSTAV: *Basizität und Absorptionsspektrum benzologer Tropylium-Kationen*

RE LUCIANO: *Synthetische Verbindungen mit dem Skelett des Artemisiaketons*

ROMANN ERNST: *Aufbau von Verbindungen der Triterpenreihe durch Dimerisation von α-Methylencyclanonen*
SCHELLENBAUM MAX: *Isolierung und Konstitutionsaufklärung des Orchinols*
SCHERRER HANS-PETER: *Untersuchungen über asymmetrische Synthesen*
STUDER WERNER: I. *Photochemische Versuche in der α-Amyrin-Reihe.* II. *Umlagerungsreaktionen in den Ringen C/D von Hecogenin*
UTZINGER EDWIN C.: *Photochemische Umwandlungen von 1-Dehydro-testosteronacetat*
WEHRLI ALFRED: *Bau und Anwendung eines X-Band Mikrowellenspektrographen*
WETTSTEIN EMMERICH: *Über die relative Geschwindigkeit der Oxydation sekundärer alicyclischer Alkohole mit Chromsäure*
WICKI WALTER: I. *Überführung von Elemol in Eudesman.* II. *Abbauversuche im Ring E des Conessins*
ZÄCH DAVID: *Mikrobiologische Reduktion von cis- und trans-9-Methyl-dekalindion-(1,6)*
ZÜST ARMIN: *Die absolute Konfiguration des Catechins, Epicatechins und des Dromorans*

Laboratorium für Biochemie

MÄRKI FRITZ: *Vitamin-K-Reduktase. Reindarstellung und Eigenschaften*

Technisch-Chemisches Laboratorium

AGOURI ELIAS R.: *Über Additionsreaktionen des β-Propiolactons*
CONRAD THOMAS F.: *Beitrag zur Kenntnis der N-Vinyllactame*
EGLI ROLF: *Über Polyalkylkieselsäureester*
GIRELL DI GIOVANOEL GAUDENZ: *Beitrag zur Verbesserung der Knitter- und Quellungseigenschaften der Viskosefaser*
HÄUPTLI HANS: *Über die Reaktion von Styroloxyd mit hydroxylhaltigen Verbindungen*
HEER ALFRED: *Über das 1,3,5-Triphenylbenzol und seine Derivate*
KELLER HEINZ W.: *Über aromatische Di- und Triepoxyde*
OCHSNER HEINZ: *Über Diazoverbindungen als Polymerisationskatalysatoren*
SCHWALLER HANSRUEDI: *Über die Niederdruck-Polymerisation von Äthylen*
THALMANN PIERRE: *Beitrag zur Kenntnis des 2-Phenylnaphthalins und seiner Derivate*

Pharmazeutisches Institut

FISCHER ERIKA: *Über die Identitäts-, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung einiger stickstoffhaltiger Arzneimittel*
HUBER RICHARD: *Die Bestimmung des Morphins und der wichtigsten Nebenalkaloide im Opium*
KO KO GYI: *The Syntheses of a few Curare-like Bis-ammonium Derivatives with Ester, Ketone and Alcohol Functions*
SCHIB RITA: *Chemische und anatomische Untersuchungen des Laubblattes von Veratrum album*

Photographisches Institut

PESTALOZZI HENRY: *Über das sensitometrische Verhalten einiger photographischer Schichten des Handels bei verschiedenen Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen (Sensitometrische Studien in weiten Belichtungsbereichen XI)*

Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

AMBÜHL HEINZ: *Die Bedeutung der Strömung als ökologischer Faktor. Physikalische, biologische und physiologische Untersuchungen über Wesen und Wirkung der Strömung im Fließgewässer*
STAUB ROBERT: *Physiologische Untersuchungen mit der «Burgunderblutalge» Oscillatoria rubescens D.C.*

Institut für Haustierernährung

MERK WILHELM: *Über die Wirkung einer Tocopherol-Anreicherung im Kraftfutter von Milchkühen auf Menge und Beschaffenheit der erzeugten Milch*

Chronique Chronik Cronaca

Henri de Diesbach 80jährig. Am 15. Mai 1960 feiert Prof. Dr. HENRI DE DIESBACH seinen 80. Geburtstag. Während 35 Jahren war Professor DE DIESBACH als Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Fribourg tätig und über zwanzig Jahre lang Direktor des dortigen chemischen Institutes. Als Forscher befaßte er sich vor allem mit den Farbstoffen (Anthrachinonderivaten, Indigio, Indigoide, Phthalocynin).

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Privatdozent Dr. sc. nat. ALBERT ESCHENMOSER zum außerordentlichen Professor für spezielle organische Chemie an der ETH gewählt und Dr. GEORG W. EPPRECHT, dipl. Elektroingenieur, bisher Privatdozent an der ETH und Adjunkt der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT, zum außerordentlichen Professor für technische Elektrizitätslehre und Hochfrequenztechnik. – An der Abteilung für Naturwissenschaften hat sich Dr. MAX WEIBEL für das Gebiet der Geochemie, mit besonderer Berücksichtigung der analytischen Methoden, als Privatdozent habilitiert.

Universität Zürich. Der Regierungsrat des Kantons Zürich ernannte Dr. phil. ROBERT SCHWYZER, Privatdozent für spezielle Gebiete der organischen Chemie an der Universität Zürich, zum Titularprofessor.

Universität Basel. Der Regierungsrat von Basel-Land beantragte dem Landrat, einen Kredit von einer Million Franken für eine Jubiläumsgabe des Kantons Basel-Land an die Universität Basel zu bewilligen, anläßlich der Feier ihres 500-jährigen Bestehens.

Großzügige Förderung Studierender. Der Staatsrat von Genf beschloß, auch nichtgenferischen, schweizerischen Studenten, deren Familien mindestens vier Jahre in Genf ansässig sind, eine Unterstützung zur Absolvierung ihrer Studien an der ETH in Zürich oder an der Polytechnischen Schule der Universität Lausanne zu gewähren. Die Unterstützung kann es dem Stipendiaten ermöglichen, seinen vollen Lebensunterhalt zu bestreiten.

Sandoz AG. Am 2. April feierte Dr. ERNST SCHLAGER, Vizedirektor der chemischen Fabrik Sandoz AG und Leiter des Literaturdienstes in der pharmazeutischen Propagandaabteilung, seinen 60. Geburtstag.

Ciba AG. An der 76. Generalversammlung der CIBA-Aktiengesellschaft in Basel unter dem Vorsitz von Verwaltungsratspräsident Dr. R. KÄPPELI wurden die Herren Dr. S. SCHWEIZER, Dr. R. SPEICH, H. R. SUTER und Dr. A. WILHELM für eine weitere Amtsperiode im Verwaltungsrat bestätigt. Prof. Dr. CH. GRÄNACHER wurde neu in den Verwaltungsrat gewählt.

SVMT-Preis. Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) verlieh an Dr. H. FEICHTINGER, Schaffhausen, für seine Arbeiten auf dem Gebiete der für die Fabrikation wichtigen gasmetallurgischen Forschung einen für solche Leistungen vom Verband ausgesetzten Preis.

«Atom für den Frieden»-Preis. Dieser Preis wurde an vier amerikanische Wissenschafter verliehen, die alle bei der Konstruktion von Atomraketen eine wichtige Rolle gespielt haben. Es handelt sich um Dr. LEO SZILARD, Professor für Biophysik, EUGENE WIGNER, Professor für mathematische Physik, WALTER ZINN, Ingenieur, und ALVIN WEINBERG, Leiter des nationalen Laboratoriums von Oak Ridge. Der Preis «Atom für den Frieden» wurde von EDSEL FORD zur Erinnerung an seinen Vater HENRY FORD gestiftet.

Europa-Universität. Wie die europäische Atomenergiekommission mitteilte, soll im Herbst 1961 die Europa-Universität eröffnet werden. Wahrscheinlich wird Florenz der Sitz dieser Universität sein. Es werden dort nur Personen zum Studium zugelassen, die bereits an einer anderen Universität einen akademischen Grad erlangt haben.

† *Max von Laue.* Im Alter von achtzig Jahren starb in West-Berlin am 24. April der deutsche Nobelpreisträger Prof. Dr. MAX VON LAUE, der zusammen mit RÖNTGEN, PLANCK, EINSTEIN und BOHR zu den Wegbereitern der modernen Physik gehörte. Für seinen Nachweis der Wellennatur der Röntgenstrahlen erhielt er 1914 den Nobelpreis für Physik. MAX VON LAUE hatte sich 1906 an der Berliner Universität habilitiert. Einige Jahre später kam er nach München und kehrte nach Professuren in Zürich und Frankfurt 1919 nach Berlin zurück, wo er neben ALBERT EINSTEIN stellvertretender Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physik wurde. Nach dem Zweiten Weltkrieg wirkte MAX VON LAUE zuerst in Göttingen und ging dann nach Berlin zurück, um die Leitung des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft für physikalische Chemie zu übernehmen. Am 1. März 1959 trat er in den Ruhestand.

† *Cornelis Bakker.* Der niederländische Atomwissenschafter CORNELIS BAKKER, Generaldirektor der Europäischen Organisation für die Kernforschung, der in Genf wohnhaft war, ist bei einem Flugunfall in den USA ums Leben gekommen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Mai: Dr. S. W. PELLETIER (The Rockefeller Institute, New York), The Chemistry of the Atisine Group Alkaloids. – 2. und 9. Juni: Noch ungewiß.

Berner Chemische Gesellschaft. 20. Mai: Dr. S. W. PELLETIER (Rockefeller Institute, New York), Certain Aspects of the Chemistry of the Aconitum Alcaloids. – 10. Juni: Prof. Dr. O. GLEMSER (Anorganisch-Chemisches Institut, Göttingen), Über das System Oxyd/Wasser.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 18. Mai: Dr. S. W. PELLETIER (Rockefeller Institute, New York), Certain Aspects of the Chemistry of the Aconitum Alcaloids. – 8. Juni: Prof. Dr. GLEMSER (Universität Göttingen), Ergebnisse und Probleme bei Verbindungen der Systeme Oxyd/Wasser. – 15. Juni: Festvortrag Professor Karrer (C. SCHÖPF).

Photographisches Kolloquium, Zürich. 2. Juni: Dr. E. KLEIN (Agfa AG, Leverkusen-Bayerwerk), Betrachtungen über die theoretische Höchstgrenze der photographischen Empfindlichkeit.

32. Internationaler Kongreß für industrielle Chemie. In Barcelona findet vom 23. bis 30. Oktober 1960 der 32. Internationale Kongreß für industrielle Chemie statt. Für nähere Auskunft und Anmeldung wende man sich an: XXXII^{e} Congrès International de Chimie Industrielle, Camara Oficial de la Industria, Ancha 11, Barcelona 2.

Interplas 61. Die 6. Internationale Kunststoffausstellung und -konferenz, Interplas 61, wird vom 21. Juni bis 1. Juli 1961 in der Londoner Ausstellungshalle Olympia abgehalten. Bereits liegen so viele Anmeldungen von neuen Ausstellern vor, daß die Vorführfläche auf mehr als 26700 m² erhöht werden mußte. Die Ausstellung wird von der vom Iliffe-Verlag herausgegebenen Zeitschrift *British Plastics* veranstaltet und umfaßt alle Gebiete der Kunststoffindustrie, Rohstoffe und Halbfertigmaterial, Fertigwaren, Verarbeitungsmaschinen sowie Zubehör. Nähere Auskunft erteilt der Organisationsleiter: JOHN L. WOOD, Dorset House, Stamford Street, London S. E. 1.

2. Internationale Kunststoffmesse. Die 2. Internationale Kunststoffmesse «macroPlastic» wird vom 19. bis 26. Oktober 1960 in den Hallen auf dem Creeselaan-Gelände in Utrecht (Holland) stattfinden. Nach dem großen Erfolg der ersten «macroPlastic», die 1957 in Amsterdam stattfand und etwa 15000 m² belegte, war es jetzt notwendig, Raum zu finden für 27000 m². Fast jeder Weltkonzern wird vertreten sein. Fabriken aus mehr als zwanzig Ländern gehören zu den Teilnehmern. Interessenten wenden sich an den Organisator N. V.'t Raedthuys, Tesselschadestraat 5, Amsterdam.

Blattfolge über Wärmeaustauscher. Der Dechema-Erfahrungsaustausch teilt mit, daß die Blattfolge *Wärmeaustauscher*, die erstmals 1950 erschienen und seit längerer Zeit vergriffen war, jetzt in einer stark erweiterten Neubearbeitung von Dr.-Ing. H. KÜHNE, Hannover, vorliegt. Der Kostenbeitrag ist für Dechema-Mitglieder DM 34.90 und für Nichtmitglieder DM 43.60. Sie ist zu beziehen durch die Dechema, Rheingau-Allee 25, Frankfurt am Main.

Radiochemische Monographien. Die Abteilung für Radiochemie der Kommission für Kernwissenschaft der United States National Academy of Science (National Research Council) hat mit der Herausgabe einer Serie von Monographien über die Radiochemie der Elemente begonnen. Als erste drei Bändchen sind erschienen: *The Radiochemistry of Cadmium* ($ 0.75), *The Radiochemistry of Arsenic* ($ 0.50) und *The Radiochemistry of Francium* ($ 0.50). Bestellungen sind zu richten an: The Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington 25 (D. C.).

Russische Zeitschrift für physikalische Chemie. Die Chemische Gesellschaft London hat sich in Zusammenarbeit mit dem British Department of Scientific and Industrial Research zur Aufgabe gestellt, komplette englische Übersetzungen wichtiger russischer Chemie-Zeitschriften herauszugeben. Als neuste liegt nun die Übersetzung der russischen *Zeitschrift für physikalische Chemie* vor, beginnend mit der Julinummer 1959 der russischen Ausgabe. Das Jahresabonnement kostet £ 30. Hochschulen und Universitäten erhalten eine Ermäßigung von 25%. Bestellungen richte man an Cleaver-Hume Press Ltd., 31 Wright's Lane, London W 8, wo auch weitere Auskünfte und Ansichtsexemplare erhältlich sind.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

† *Dr. Charles Schweizer*

Kurz vor seinem 70. Geburtstag starb Dr. CHARLES SCHWEIZER, ehemaliger Präsident und Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Nach dem Chemiestudium in Genf und zwei Jahren Assistenzzeit wirkte Dr. SCHWEIZER zuerst in Ungarn als Betriebschemiker einer dortigen Firma. Nach seiner Rückkehr in die Schweiz war er während fünfzehn Jahren am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern als Bakteriologe und Serologe tätig, mußte dann aber aus Gesundheitsrücksichten vorzeitig von seinem Posten zurücktreten. Für enzymologische und mikrobiologische Arbeiten wurde er von der «Association des Chi-

mistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies» mit einer Medaille ausgezeichnet.

Dr. CH. SCHWEIZER hat Ende 1919 mit einer Einsendung an die *Schweizerische Chemiker-Zeitung*, in welcher er sich der damals unbefriedigenden Stellung der Chemiker im Bundesdienst annahm, den eigentlichen Anstoß zur Gründung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gegeben, welche am 4. Juni 1920 in Bern stattfand und an welcher er aktiv mitgewirkt hat.

Während seiner Präsidialzeit in den Jahren 1940 bis 1946 hat es Dr. Ch. SCHWEIZER verstanden, die Entwicklung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes durch Erweiterung seines Tätigkeitsprogramms – vor allem durch Einführung und Organisation wissenschaftlicher Tagungen – tatkräftig zu fördern. Bei seinem Rücktritt vom Präsidium wurde Dr. CH. SCHWEIZER in Anerkennung seiner Verdienste vom Schweizerischen Chemiker-Verband zu dessen Ehrenmitglied ernannt.

Der Schweizerische Chemiker-Verband wird dem Verstorbenen stets ein ehrendes und dankbares Andenken bewahren.

Neue Mitglieder

Glauser Charles, dipl. Chem., Brühlbergstraße 97, Winterthur
Hatem Simone Frl. Dr., 14, rue Cassette, Paris VI^e (France)
Häuptli Gérard Dr., Zürichstraße 144, Küsnacht ZH
Lauffenburger Roger Dr., Lerchenstraße 44, Basel
Nitschmann Hans Prof. Dr., Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Freiestraße 3, Bern
Rihs Toni, dipl. Chem., Rainweg 178, Safnern BE
Zünd Ernst Dr., Alpenstraße 12a, Burgdorf

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 27. Februar 1960 in Genf

I. Geschäftlicher Teil

Das Protokoll des geschäftlichen Teiles ist in einem Supplementum zu Fasciculus septimus des Volumens XLIII der *Helvetica Chimica Acta* abgedruckt worden.

Als neuer Präsident der Gesellschaft wurde gewählt: Prof. Dr. W. FEITKNECHT (Bern); als Vizepräsident: Prof. Dr. E. GIOVANNINI (Fribourg).

Der Werner-Preis wurde PD Dr. M. O. SCHINDLER, Basel verliehen für seine Arbeiten über Ubichinon und Aldosteron.

Den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erhielt Dr. M. D. ARIGONI Zürich, für seine Arbeiten über Polyterpenoide.

II. Wissenschaftlicher Teil

Paracelsus-Vortrag: Prof. Dr. H. MEERWEIN (Marburg), *Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen Kationochemie.*

A. MARXER und A. F. THOMAS (Basel), *Reaktionen von Kojisäure und Hydrazin* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 126 veröffentlicht).

M. KAMEL und R. WIZINGER (Basel), vorgetragen von R. WIZINGER: *Über neuartige Xanthenfarbstoffe**

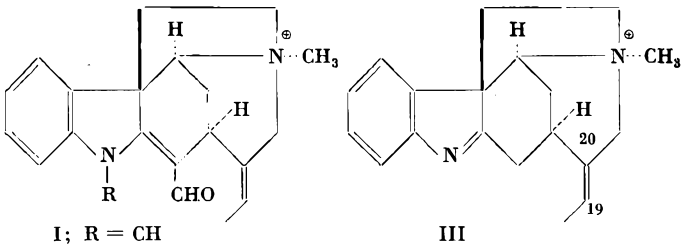
Das bei der Einwirkung von Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure auf J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) entstehende indigoblaue Produkt ist ein 3,4,5,6-Dibenzoxanthyliumfarbstoff, in welchem sich die Aminogruppen in amphi-Stellung zum Chromophor befinden. Analoge Farbstoffe werden mit Derivaten der J-Säure erhalten. Die Reaktion ist spezifisch für Formaldehyd. 2-Amino-5-naphthol und seine Derivate mit unbesetzter 7-Stellung geben auch mit aromatischen Aldehyden Dibenzocanthyliumfarbstoffe mit amphiständigen Auxochromen.

* Veröffentlichung *in extenso* im Märzheft der *Helv. Chim. Acta.*

Autoreferat

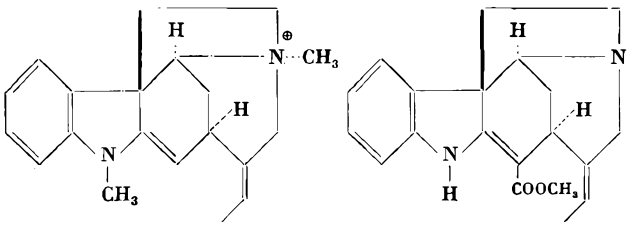
K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID und P. KARRER (Zürich), *Über Akuammicin und C-Fluorocurarin**

Modellversuche an 1,3,3-Trimethyl-2-formylmethylen-indolin und an 1-Formyl-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydrocarbazol zeigen, daß diese vinylogen Formamide durch wäßrige Mineralsäure unter Freisetzung von Ameisensäure zu den entsprechenden Desformylverbindungen hydrolysiert werden. – Das Calebassen-alkaloid Fluorocurarin (I) und seine $N_{(a)}$-Methylderivat (II) werden in analoger Weise in die Desformylverbindungen III und IV umgewandelt. III entsteht auch durch Säurebehandlung von $N_{(b)}$-Metho-akuammicin. Dadurch wird die von K. AGHORAMURTHY und R. ROBINSON[1] postulierte Akuammicin-Formel V bewiesen. – Das 19,20-Dihydroderivat von III entsteht bei der Permanganatoxydation von Dihydrodesoxy-isostrychnin.



I; R = CH
II; R = CH_3

III



IV V

[1] K. AGORAMURTHY und R. ROBINSON, *Tetrahedron 1* (1957) 172.

* Erscheint *in extenso* in *Helv. Chim. Acta.*

Autoreferat

R. LUKEŠ und M. JANDA (Prag), *Über die Zyklisierung von einigen Aminodicarbonsäuren*

Es wurden einige Ketodicarbonsäuren nach LEUCKART reduziert. Aus 2-Methylpentanon-(3)-dicarbonsäure (1,5) wurde nach dem Behandeln mit Ameisensäure und Formamid ein monozyklisches Lactam isoliert, das in 1-Methyl-3,5-dioxopyrrolizidin übergeführt und mit $LiAlH_4$ reduziert wurde. Hierbei wurde ausschließlich ein Diastereomer des 1-Methylpyrrolizidins erhalten. Der stereospezifische Verlauf ist mit der

CRAMschen Regel über die sterische Kontrolle der asymmetrischen Induktion in Übereinstimmung.

Aus γ-Ketokorksäure entstand als einziges Produkt der Leuckart-Reaktion das 2-(β-Carboxyäthyl)piperidon-(6), dessen Strukturnachweis mittels Reduktion zu 2-(γ-Hydroxypropyl)piperidin und mittels IR-Spektren durchgeführt wurde. Aus 2-(β-Carboxyäthyl)piperidon-(6) gelang es, 3,5-Dioxo-δ-conicein darzustellen, dessen Reduktion δ-Conicein ergab.

Die Hauptprodukte der Leuckart-Reaktion der ε-Keto-α,ω-n-alkandicarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen waren die Lactame, wobei zu betonen ist, daß bei der Möglichkeit der Zyklisierung zu Fünf- oder Sechsringen neben Siebenring einzig die monozyklischen Pyrrolidon- bzw. Piperidonderivate entstehen. Nur im Falle der γ-Ketoazelainsäure gelang es, diese in 2,9-Dioxo-1-azabicyclo-(0,3,5)dekan überzuführen, dessen Reduktion mittels $LiAlH_4$ zu 1-Azabicyclo(0,3,5)dekan führte.

Autoreferat

R. LUKEŠ und J. ŠROGL (Prag), *Über anomale Reaktionen der aliphatischen Ketosäuren*

Es wurde festgestellt, daß bei der elektrolytischen Reduktion der 8-Methylnonan-4,7-dion-1-säure (I), 8,8-Dimethylnonan-4,7-dion-1-säure (II) und der Dilävulinsäure (III) die Spaltung von Kohlenstoffkette eintritt. Als eines von Reduktionsprodukten wurde Valeriansäure in allen Fällen isoliert. Neben dieser Verbindung entsteht durch elektrolytische Reduktion von I Isopentan und 8-Methylnonan-1-säure, von II 2,2-Dimethylbutan und 8,8-Dimethylnonan-1-säure, von III Sebacinsäure. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß bei der elektrolytischen Reduktion die Spaltung von Kohlenstoffkette zwischen dem fünften und sechsten Kohlenstoffatom eintritt und dies wahrscheinlich eine allgemeine Reaktion für alle Diketosäuren mit den Ketogruppen in γ-Stellung zueinander ist.

In den Säuren I und II reduziert sich unter den Bedingungen von Clemmensen-Reduktion die vom Carboxyl entfernte Ketogruppe zu einer Methylengruppe, während aus der näheren Ketogruppe und von Carboxyl in γ-Stellung ein fünfgliedriger Lactonring entsteht. Die Dilävulinsäure gelang es nicht unter diesen Bedingungen zu reduzieren.

Bei der Chlorwasserstoffspaltung des Furanringes von 2,4-Dimethyl-1(2-furyl)penten-1-on-3 (IV), 2,4,4-Trimethyl-1(2-furyl)-1-hydroxypentanon-3 (V) und β-Furfuryliden-lävulinsäure (VI) gelang es nicht, analoge Diketosäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette zwischen den Ketogruppen darzustellen. Von IV wurde 3-Methyl-2-isopropyl-5(β-carboxyäthyl)-furan, von V 3-Methyl-2-tert.butyl-5(β-carboxyäthyl)furan und von VI 2-Methyl-3-carboxymethyl-5(β-carboxyäthyl)furan dargestellt. Unter diesen Bedingungen spaltet sich der Furanring von α,β-Dimethyl-β(α-furyl)-β-hydroxypropionsäureester zu dem Lactone und Dilactone von α,β-Dimethylhydrochelidonsäure, während die freie α,β-Dimethylhydrochelidonsäure in der Salzsäurelösung unstabil ist.

Autoreferat

A. FISCHER und G. SCHWARZENBACH (Zürich), *Über die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung der wässerigen Alkalipolysulfidlösungen*

Analytisch reine, kristalline Natrium- und Kaliumpolysulfidpräparate der Zusammensetzung M_2S_x ($x = 2$–5) wurden aus flüssigem Ammoniak und aus absolutem Alkohol gewonnen. Die wässerigen Lösungen dieser Polysulfide sind in einer Strömungsapparatur mit Salzsäure protoniert worden. Die pH-Messung wurde mit einer Glaselektrode eine hunderstel Sekunde nach der Mischung der Reaktionskomponenten (Salzsäure und Alkalipolysulfidlösung) vorgenommen. Die Acidifierung von Pentasulfidlösungen führte zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten des Pentasulfans H_2S_5: $pK_1 = 3{,}46$; $pK_2 = 5{,}66$. Die Messungen an Tetrasulfidlösungen ergaben die Dissoziationskonstanten des Tetrasulfans: $pK_1 = 3{,}80$; $pK_2 = 6{,}30$; zeigten dann aber zugleich, daß das Anion S_4^{2-} zu etwa 10% in die Ionen HS- und S_5^{2-} disproportioniert und hydrolysiert. Die Analyse der Protonierungskurven an Lösungen von reinem Na_2S_2 und K_2S_3 ergaben, daß die Anionen S_2^{2-} und S_3^{2-} in wässeriger Lösung nicht existieren können, sondern daß lediglich Hydroxyl-, Hydrogensulfid, Tetrasulfid- und Pentasulfidionen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, vorkommen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$4\,S_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^- + 3\,S_5^{2-}$$

hat den Wert $K = 5 \cdot 10^{-5}$.

Diese Befunde wurden in einem Diagramm veranschaulicht, das die Konzentration der einzelnen Gleichgewichtskomponenten in Funktion des Sulfurierungsgrades angibt. Zu denselben Gleichgewichtsgemischen gelangt man auch durch Sulfurierung von Natriumhydrogensulfid in wässeriger Lösung.

Autoreferat

A. V. WILLI (Bern), *Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit den Trimethylammonio-Substituenten* *

Die thermodynamischen Ionisationskonstanten der *meta*- und *para*- $N(CH_3)_3^+$-substituierten Benzoesäuren, Phenole, Anilinium- und N,N-Dimethyl-anilinium-Ionen wurden auf UV-spektrophotometrischem Wege bestimmt. Zur Festlegung der H^+-Konzentration bei den Messungen dienten verdünnte HCl- oder $HClO_4$-Lösungen bzw. Tris-Pufferlösungen. Aus den gemessenen Neutralisationsgraden berechnete man zunächst die Konzentrations-Aciditätskonstanten K_c. Für die Benzbetaine durften die bei kleinen Ionenstärken ($\mu < 0{,}002$ N) bestimmten K_c-Werte den thermodynamischen Konstanten gleichgesetzt werden. Bei den substituierten Anilinium- und N,N-Dimethyl-anilinium-Ionen wurden durch Subtraktion von $2A\sqrt{\mu}$ von den pK_c-Werten pK'-Werte gebildet und linear in μ auf $\mu = 0$ extrapoliert:

$$pK' = pK_c - 2A\sqrt{\mu} = pK_0 + b\mu\,.$$

Die Messungen an den substituierten Phenolen in den Tris-Puffern lieferten zunächst die Konstanten:

$$K = [B^{\pm}]\,[TH^+] \;/\; [BH^+]\,[T]\,,$$

deren Logarithmen ebenfalls linear in μ auf $\mu = 0$ extrapoliert werden konnten. Multiplikation von K_0 mit der bekannten Ionisationskonstante von Tris ergab dann die Ionisationskonstante des betreffenden substituierten Phenols.

Das starke Ansteigen der Wirkung des positiv geladenen Substituenten beim Übergang von den Phenolen zu den Anilinium- und Dimethylanilinium-Ionen – besonders von der *para*-Stellung aus – weist darauf hin, daß nicht nur direkte elektrostatische Feldeffekte allein im Spiele sind. In den korrespondierenden Basen befinden sich infolge der Mesomerie an den *ortho*- und *para*-Stellungen (relativ zur basischen Gruppe) negative Partialladungen, deren Wechselwirkung mit der Substituentenladung zu einer weiteren Stabilisierung der basischen Form (Aciditätserhöhung der Säure) führt. Dieser sekundäre mesomere Effekt wirkt im Gegensatz zum Feldeffekt von der *para*-Stellung aus stärker als von der *meta*-Stellung aus.

* Eine ausführlichere Veröffentlichung dieser Arbeit an anderer Stelle ist geplant.

Autoreferat

B. GORUP und R. SCHWYZER (Zürich), *Versuche zur Synthese zyklischer Peptide mit Glycin- und Prolin-Resten.*

G. ALBERS und H. SCHMID (Zürich), *Die Struktur des Plumericins und verwandter Verbindungen* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 127 veröffentlicht).

D. MONNIER, J. VOGEL, H. HAERDI und P. E. WENGER (Genève), *Dosage de traces de cobalt par polarographie (rayon cathodiques) par spectrophotométrie et par activation aux neutrons* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 128 veröffentlicht).

E. S. LEWIS und H. SUHR (Houston und Basel), *Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Rhodanid**

Halogensubstituierte Diazoniumrhodanide lagern sich unter gewissen experimentellen Bedingungen um in rhodanosubstituierte Diazoniumhalogenide:



Die Kinetik dieser von HANTZSCH und HIRSCH entdeckten Reaktion wurde von uns mit Hilfe von radioaktivem Rhodanid untersucht. Die Reaktion folgt einem Zeitgesetz zweiter Ordnung und wird durch geringe Zusätze von Chlorid oder von Säure nicht beeinflußt. In Wasser verläuft die Reaktion nur bei den Di- und Trihalogenverbindungen mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Monohalogenverbindungen reagieren erst in weniger polaren Lösungsmitteln. Vergleichende Untersuchungen wurden in 95prozentigem *t*-Butanol ausgeführt. Unter diesen Bedingungen reagieren die *meta*-Verbindungen nicht mit meßbarer Geschwindigkeit. Für die *para*-Verbinungen findet man für die RG-Konstanten die Reihenfolge F < Cl < Br < J. Die *ortho*-Verbindungen lassen sich nur ungenau messen, weil Folgereaktionen eintreten. Es wurde für die RG-Konstanten der *ortho*-Verbindungen F < Cl < Br > J gefunden.

* Ausführliche Veröffentlichung erscheint demnächst im *J. Amer. Chem. Soc.*

Autoreferat

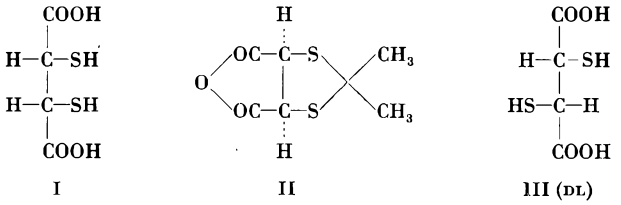
C. G. BAUMANN, W. DIETSCHE und C. H. EUGSTER (Zürich), *Nachweis der makrozyklischen Natur des Dihydropalustrins* (5. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide; als vorläufige Mitteilung auf Seite 85 veröffentlicht).

R. RÜEGG, A. LANGEMANN, G. RYSER und O. ISLER (Basel), *Über die Synthesen von Chinonen mit isoprenoider Seitenkette* (als kurze Mitteilung auf Seite 129 veröffentlicht).

M. GERECKE, E. A. FRIEDHEIM und A. BROSSI (Basel), *Konfiguration der 2,3-Dimercapto-bernsteinsäuren**

Die erstmals von OWEN beschriebene[1] 2,3-Dimercapto-bernsteinsäure (I) vom Smp. 190–192° (Zers.) (Dimethylester Smp. 91–92°) wird zur Herstellung des Antimonpräparates «TWSb» benötigt, das als Heilmittel bei Schistosomiasis Verwendung findet[2]. Bei Untersuchungen, die wir mit dieser Dicarbonsäure ausgeführt haben, zeigte sich, daß sie durch Umsetzung mit Aceton und nachträgliche Sublimation leicht in ein stabiles, bizyklisches Anhydrid der Formel II übergeführt werden kann. Eine Spaltung von I in optische Antipoden konnte nicht bewerkstelligt werden. Damit war es naheliegend, für I die *meso*-Konfiguration anzunehmen. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen.

Die Addition von Thioessigsäure an Acetylendicarbonsäure gibt neben einem *meso*-Addukt (Smp. 184–185°), dessen Hydrolyse zu I führt, auch ein DL-Addukt (Smp. 151–152°), aus dem die bisher nicht beschriebene DL-2,3-Dimercapto-bernsteinsäure (III) durch alkalische Verseifung gewonnen werden konnte (Smp. 126–127°).



I II III (DL)

III kann mit Aceton ebenfalls kondensiert werden. Es gelang jedoch nicht, das aus III erhaltene Dithioketal zu anhydratisieren. III konnte in optische Antipoden gespalten werden. Damit ist für I die *meso*- und für III die DL-Konfiguration bewiesen.

Autoreferat

J. KISS (Basel), *Über die Isolierung von Culmomarasmin, einem peptidartigen Welkstoff aus den Stoffwechselprodukten von Fusarium culmorum ETH 4229*

Im Speziellen Botanischen Institut der ETH fanden Professor GÄUMANN und Mitarbeiter, daß sich im Kulturfiltrat des *Fusarium culmorum* ETH 4229 ein stark wirkendes Welketoxin bildet. Auf Grund der orientierenden Welketestprüfungen erwies sich dieses Toxin am aktivsten unter den Welkstoffen. Nach den chemischen Isolierungsvorversuchen, die von den Mitarbeitern von Professor PLATTNER und Professor HARDEGGER gemacht wurden, konnte festgestellt werden, daß die Substanz äußerst empfindlich ist sowohl gegen Temperatur und *p*H als auch gegen einige Lösungsmittel.

Der Aktivstoff wird aus dem Kulturfiltrat an Asmit-Ionenaustauschersäule adsorbiert und mit Methanol fraktioniert eluiert. Die Methanoleluate werden schonend trockengedampft, der feste Rückstand mit Äther und danach mit Aceton extrahiert. Im unlöslichen Anteil befindet sich der Welkstoff, welcher im Dimethylformamid gelöst, an präparierter Norit-Supra-Säule adsorbiert und fraktioniert abgelöst wird. Aus der Dimethylformamidlösung kann das kristalline Welketoxin durch fraktionierte Fällung mit abs. Äther erhalten werden. Das Toxin ist unter 0° stabil; Ninhydrinprobe ist negativ. Smp. 215–218° (Zers.); pK_a = 5,7 und 8,4 ± 0,1. IR-Absorptionsmaxima: 3280, 1725, 1655, 1530, 1250, 1020 cm^{-1} (in Nujol). Sedimentationskonstante: $S_{20} = 0{,}62 \cdot 10^{-13}$; Analyse: C 45,31, H 7,08, O 27,56, N 10,56, S 4,76, Cl 4,19, C–CH_3 3,17, OCH_3 1,08, C=C Ø. Anorganischer Rückstand 1,39%. Aus dem anorganischen Rückstand kann Fe^{+++} nachgewiesen werden. Die Aminosäurekomponente des Culmomarasmins: Cys., Leu., Ser., Asp., Glu., Ala., Val., Allo-Ile., Pro., Gly., Thr. und NH_3.

Das Culmomarasmin ist demnach ein etwa 200mal aktiverer Welkstoff als Lycomarasmin oder Fusarinsäure (Bestimmungen von Frau Dr. NAEF-ROTH).

Autoreferat

TH. LYSSY (Zürich), *Zur Kenntnis der isomeren Dihydro- und Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2 und 1,4)**

Im Verlaufe von früheren Arbeiten über «lebende Polymerisate»[1] wurde als Katalysator eine *Natriumnaphthalin*-Lösung verwendet. Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine solche Lösung führt zu einem komplexen Gemisch von Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2 und 1,4), das bisher nur unvollständig untersucht wurde[2,3]. Dagegen wurde der Mechanismus der Carbonisierung, der auf einer Disproportionierung beruht, von D. E. PAUL, D. LIPKIN und S. I. WEISSMANN[4] eingehend beschrieben.

* Über diese Untersuchungen wird ausführlich an anderer Stelle berichtet.

[1] L. N. OWEN und M. U. S. SULTANBAWA, *J. Chem. Soc. 1949*, 3109. Vgl. auch A. AGREN und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1920. In dieser Arbeit wird die Komplexbildung von I mit Zink untersucht, wobei willkürlich angenommen wurde, daß I die Racemform darstellt.

[2] E. A. H. FRIEDHEIM, J. R. DA SILVA und A. V. MARTINS, *Amer. J. Trop. Med. Hyg. 3* (1954) 714.

* Vorläufige Mitteilung. Eine ausführliche Publikation über das referierte Thema wird im *J. Amer. Chem. Soc.* erscheinen.

[1] TH. LYSSY, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2245.

[2] J. F. WALKER und N. D. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 951.

[3] STANLEY HSI-KWEI JIANG, *Chem. Abstr. 52* (1958) 15481 d.

[4] *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 116.

Wir haben die Reaktionsprodukte der Carbonisierung von Natriumnaphthalin in Äthylenglykoldimethyläther weiter untersucht, wobei es gelang, *sämtliche Stellungs-* und *Stereoisomeren* der *Dihydro- und Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2 und 1,4)* aus den sauren Anteilen zu isolieren oder durch Umwandlung aus den isolierten Produkten herzustellen.

Die Strukturaufklärung der fraglichen Verbindungen wurde unterstützt durch die Ultraviolettspektroskopie, die sich vor allem bei der Bestimmung der Lage der Doppelbindung im partiell hydrierten Ring als nützlich erwies, sowie durch die potentiometrische Titration der Dicarbonsäuren in einem Gemisch von Methylcellosolve-Wasser 80:20 nach W. SIMON und E. HEILBRONNER[5], mit welcher die sogenannten scheinbaren Dissoziationskonstanten, ausgedrückt durch die ΔpK^{*}_{MCS}-Werte, bestimmt wurden. So gelang es mit dieser Methode, speziell die Struktur entsprechender *cis-* und *trans*-Verbindungen zu erhärten.

Die Dihydro- und Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1,2) wurden mit Verbindungen verglichen, die von K. ALDER und K. TRIEBENECK[6] durch Kondensation von α-Bromstyrol und Maleinsäureanhydrid hergestellt wurden.

[5] W. SIMON, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1835 und frühere Arbeiten.
[6] *Ber. dtsch. Chem. Ges. 87* (1954) 237.

Autoreferat

S. HATEM (Paris), *Complexion de l'histamine par le nickel, le cobalt, le chrome et le glucinium* (als kurze Mitteilung auf Seite 130 veröffentlicht).

Studientagung für Kernenergie

24. bis 26. März 1960 an der ETH, in Zürich

gemeinsam veranstaltet vom SIA, Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein, und von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie

Die Tagung hatte zum Ziel, Ingenieuren und technisch orientierten Kreisen einen allgemeinen Überblick über die mit der Kernenergiegewinnung zusammenhängenden Probleme zu verschaffen. In einer Reihe von interessanten Referaten, die vom SIA im Druck herausgegeben werden sollen, wurden Fragen der physikalischen Grundlagen, der Projektierung, der Chemie und Metallurgie der Brennstoffe, Werkstoffprobleme, Aspekte der Sicherheit und wirtschaftliche Folgerungen behandelt. Im folgenden sollen einige Vorträge zusammengefaßt werden, die besonders den Chemiker interessieren mögen.

Uranvorkommen und Urangewinnung, von Prof. Dr. TH. HÜGI, Universität Bern

Uran ist von einem wertlosen Nebenprodukt der Radiumgewinnung zu einem wichtigen Rohstoff der Energiewirtschaft geworden. Die ergiebigsten Erze mit Gehalten bis zu 80% U_3O_8 sind Uranit, Pechblende, Brannerit (Kanada) und Coffinit (Colorado). Der größte Teil der heute bekannten Uranvorkommen liegt in Konglomeraten. In der westlichen Welt schätzt man folgende Vorräte an U_3O_8: Kanada 410000 Tonnen, Südafrika 320000 Tonnen, USA 220000 Tonnen. In Europa werden aus Gründen der Selbstversorgung oft schwach uranhaltige Gesteine aufgearbeitet (Schweden). Frankreich besitzt im Massif Central und in den Westalpen einige Vorkommen. Die letzten lassen sich bis in die Schweiz verfolgen (Wallis), wo man 1957 mit der Prospektion eingesetzt hat. – Die Gewinnung von Uran erfolgt im bergmännischen Abbau (teils im Tagbau) unter Verwendung der im Erzbergbau üblichen Maschinen.

Betriebserfahrungen in Frankreich (Plutoniumfabrik in Marcoule), von R. M. GALLEY, Directeur industriel, C. E. A., Paris

Im Reaktor, der mit natürlichem Uran betrieben wird, «verbrennt» das zu 0,7% vorhandene ^{235}U, andererseits entsteht durch Neutroneneinfang in ^{238}U und anschließendem radioaktiven Zerfall das ebenfalls spaltbare Plutoniumisotop ^{239}Pu. Dieses wird aus den ausgebrannten Uranstäben auf chemischem Wege abgetrennt. Die Schwierigkeit des Prozesses liegt darin, daß in einem Arbeitsgang radioaktive Spaltstoffe mit Intensitäten bis zu einer Million Curie mit verarbeitet werden müssen und die Reinigung und Trennprozesse hinter dicken Abschirmungen in unbetretbaren Räumen ferngesteuert vor sich gehen. Die Einrichtungen müssen sich durch äußerste Einfachheit und Betriebssicherheit auszeichnen. Ferngesteuert, teils durch Fernsehkameras überwacht, werden die Uranstäbe von ihren metallischen Umhüllungen befreit und in konzentrierter Salpetersäure gelöst; im anschließenden Purex-Verfahren werden in einer Reihe von Mischer- und Decantierkolonnen mit Tributylphosphat die Spaltprodukte entfernt, das Pu und anschließend das Uran extrahiert und die Lösungen nochmals von Spaltprodukten gereinigt. Nach der Fluorierung erfolgt die Reduktion mit Ca zu metallischem Plutonium.

Bei der Planung einer solchen Anlage denkt man nie an alle möglichen Vorkommnisse. Durch den Einsatz und den Einfallsreichtum des Personals konnten bisher gelegentlich auftretende Störungen einwandfrei und schnell behoben werden.

Reaktorprojekte in der Schweiz, von Dr. W. WINKLER, Würenlingen

In der Schweiz bestehen drei Arbeitsgruppen, die sich mit der Projektierung von Leistungsreaktoren befassen. *Suisatom* setzt sich aus einer Gruppe von Elektrizitätswerken zusammen, die sich besonders für die Sammlung von Bau- und Betriebserfahrungen interessiert. Sie hat zeitweise erwogen, einen amerikanischen Reaktor zu bauen, scheint nun aber geneigt zu sein, eine schweizerische Entwicklung zu fördern. *Enusa* ist eine Gruppe westschweizerischer Firmen, die den Bau eines Siedewasserreaktors bei Lucens plant. Dieser Reaktortyp hat sich in den USA gut bewährt. Das *Konsortium* schlägt den Bau eines Leistungsreaktors mit natürlichem Uran und schwerem Wasser als Moderator vor, der wie der *Enusa*-Reaktor in eine Kaverne eingebaut werden soll. Als Standort wurde Villigen bei Würenlingen vorgesehen.

Spaltstoffmaterialien und Aufbereitung; Metallurgie des Urans, von Dr. R. ROMETSCH, Direktor, Eurochemic, Mol (Belgien)

Bei der Spaltung von ^{235}U entstehen neben den Spaltprodukten im Mittel 2,5 Neutronen. Zur Aufrechterhaltung der Kettenreaktion ist nur ein Neutron notwendig. Mit einem Teil der restlichen 1,5 Neutronen kann bei günstigem Aufbau des Reaktors neues spaltbares Material erhalten werden. Durch Neutroneneinfang in ^{238}U entsteht ^{239}Pu und aus ^{232}Th das spaltbare Isotop ^{233}U. Der Konversionsfaktor (Verhältnis von neu gebildetem Spaltstoff zu verbrauchtem Spaltstoff) bei Reaktoren mit natürlichem Uran liegt zwischen 0,6 bis 0,8. Der tatsächlich erreichbare Abbrand und die Erzeugung von neuem Spaltstoff ist beschränkt durch Strukturänderungen im metallischen Uran, durch den Aufbau von Spaltprodukten und die allmähliche Verarmung an Spaltstoff. Das Uran besitzt drei Modifikationen, von denen zwei ausgesprochen anisotropen Charakter besitzen. Dies führt zu Deformationen der Brennstoffelemente bei Temperaturwechsel. Man sucht eine Verbesserung durch spezielle Herstellungsmethoden zu erreichen, wodurch eine uniforme Verteilung der Kleinkristalle und scheinbare Isotropie der Eigenschaften erzielt werden kann.

Die möglichen Kombinationen von fertilen Materialien (^{232}Th und ^{238}U) mit primärem Spaltstoff im Reaktorbau führen zu einer Reihe von Spaltstoffzyklen, je nachdem wie die neu gewonnenen Spaltstoffe ^{233}U und ^{239}Pu mit dem restlichen primären Spaltstoff nach einer allfälligen Aufbereitung weiterverwendet werden. Bisher sind kaum rein energetische Zyklen ausgenützt worden, da das Pu meist für militärische Zwecke eingesetzt wird. Auf dem Gebiet der Spaltstoffzyklen eröffnet sich ein interessantes Arbeitsfeld.

Brennstoffelemente, von Dr. P. SULZER, Vizedirektor, Gebrüder Sulzer AG, Winterthur

Dem Brennstoffelement kommt im Reaktorbau zentrale Bedeutung zu. Es werden ihm bevorzugt einfache Formen gegeben (Zylinder, Rohre, Platten). Die Spaltstoffe werden als Metalle (U) oder als keramische Stoffe (UO_2, U-Carbid) verarbeitet. Metallisches Uran hat schlechtes Verhalten in bezug auf Korrosion, Temperaturwechsel und Bestrahlung, während UO_2 schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt. Verbesserungen können beim metallischen Uran durch Beimengung von Zirkonium, Niob oder Molybdän erzielt werden. Diese Methode ist dadurch beschränkt, daß parasitäre Neutronenabsorption in gewissen Grenzen gehalten werden muß. Eine weitere Möglichkeit der Elementherstellung ist die Verwendung von Dispersionen. – Die Umhüllung der Elemente hat die Aufgabe, die Spaltprodukte im Element zurückzuhalten, die Korrosion des Urans durch das Kühlmittel zu verhindern und dem Element eine mechanische Verstärkung zu geben. Das Hüllenmaterial soll niedere Neutronenabsorption, hohe Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsfestigkeit und gute mechanische Eigenschaften besitzen. Verwendet werden je nach Reaktortyp Aluminium, Zirkonium, Magnesium (gasgekühlte Reaktoren), rostfreier Stahl (angereichertes Uran). Neuestens werden auch dichter Graphit (Hochtemperaturreaktoren) und Beryllium versucht. – Die zukünftige Entwicklung in der Brennstoffherstellung geht auf billige Verfahren und billigen Brennstoff sowie auf Standardisierung. Die Entscheidung im Konkurrenzkampf mit den herkömmlichen Energiequellen könnte hier fallen.

Werkstoffprobleme, von Prof. Dr. W. EPPRECHT, ETH, Zürich

Die Materialprobleme führen bei der Realisation eines Reaktors zu bedeutenden Einschränkungen. Zu den klassischen Problemen gehören die Bedingungen für Streckgrenze, Elastizitätsmodul und Kriechfestigkeit. In bezug auf Korrosion ist zu berücksichtigen, daß sich das Wasser bei der Reinheit, mit der es in einem Reaktor verwendet wird, bedeutend korrosiver verhält. Aus Gründen des Wärmeüberganges und der Festigkeit ist es wünschenswert, eine metallische Bindung zwischen Uran und Hüllenmaterial (z. B. Zr) herzustellen. Dies erreicht man in einem Koextrusionsprozeß und Erwärmen bis 600 °C, wobei sich eine Schicht von UZr_2 in der Dicke von einem μ bildet. Als wesentliche Bedingungen kommen zu den klassischen Problemen die Forderungen der Kernphysik, insbesondere das Erfordernis schwacher Absorption für Neutronen, hinzu. Fast allein zulässig im Kern eines Reaktors sind folgende Elemente: O, C, Be, Mg, Zr, Al. Beryllium ist möglicherweise das Zukunftsmaterial und wird gegenwärtig intensiv untersucht. – Durch Bestrahlung mit Neutronen entstehen in Metallen Gitterfehlstellen mit schwerwiegenden Veränderungen der Struktur. In UO_2 sind diese Schäden viel geringer. Die bei der Spaltung von Uran entstehenden Bruchstücke beanspruchen jedes allein mehr Platz als das ursprüngliche Uranatom. Die Volumenzunahme des Brennstoffes erreicht bei Ausbrand 2 bis 3% und kann bei Temperaturen über 300 °C noch bedeutender werden.

Für die übrigen Referate über physikalische, maschinentechnische und wirtschaftliche Gesichtspunkte, die ebenfalls von bestens ausgewiesenen Rednern gehalten wurden, sei auf die vom SIA in Aussicht gestellte Broschüre verwiesen.

J. Brunner

Tagung über Abwasserreinigung

Am 25. März 1960 hielt der *Verband Schweizerischer Abwasserfachleute* (VSA) in Zürich seine 16. Hauptmitgliederversammlung ab. Nach Erledigung der administrativen Traktanden war der zweite Teil der Versammlung dem Thema «Die Ausrüstungen in Kläranlagen» gewidmet. Die Erstellung leistungsfähiger, zweckmäßig eingerichteter Kläranlagen bei möglichst tief gehaltenen Bau- und Betriebskosten ist eines der Hauptanliegen des VSA. Es war deshalb erfreulich, zu vernehmen, daß in neuerer Zeit weitere Fortschritte in der Entwicklung von besonderen Einrichtungen für Abwasserreinigungsanlagen erzielt wurden und daß Spezialfirmen fortwährend an der Verbesserung solcher Anlageteile arbeiten.

Im einleitenden Vortrag schilderte Ing. P. WILDI die Entwicklung, die sich in den letzten Jahren in der Ausrüstung von Kläranlagen mit Spezialeinrichtungen vollzog. Während noch vor nicht allzu langer Zeit ganze Kläranlagen mit allen Bestandteilen gewissermaßen als «Einzelanfertigung» erstellt wurden, besteht heute die Möglichkeit, eine Reihe von Anlageteilen wie Sandfänge, Rechen, Rechengutzerkleinerer und anderes bei spezialisierten Lieferfirmen zu beziehen. Es trat somit eine Arbeitsteilung zwischen dem projektierenden Ingenieur und den Herstellern von Einzelteilen für Kläranlagen ein. Der Projektverfasser entwirft und erstellt die gesamte Anlage. Er wählt die bei den gegebenen Verhältnissen günstigsten Anlageteile und stimmt sie gegeneinander so ab, daß die ganze Anlage ihren Zweck möglichst gut erfüllt. Anderseits bietet die Lieferfirma von Spezialeinrichtungen Gewähr für gut erprobte Konstruktionen. Nach Ansicht des Referenten darf vom projektierenden Ingenieur erwartet werden, daß er seine Wahl frei und unvoreingenommen auf Grund sachlicher Argumente trifft, während von den Lieferfirmen vorausgesetzt wird, daß sie ständig an der Verbesserung ihrer Konstruktionen arbeiten. Der Vortragende trat an Hand eines reichhaltigen Bildermaterials und seiner Erfahrungen auf die einzelnen Ausrüstungsteile ein. Er beleuchtete kritisch die Fragen der richtigen Anwendung von Hochwasserentlastungsbauten, Rechenanlagen, Sandfängen, Zerkleinerungsmaschinen, Öl- und Fettabscheidern und Klärbecken. Bei den letzteren erwähnte er auch die Bedeutung der Einlaufbauwerke, der Schlammräumer, der Schlammpumpen sowie weiterer Einzelheiten. Bei allen Konstruktionen soll stets folgendes Ziel im Auge behalten werden: «Schutz der Gewässer zu möglichst niedrigem Preise.»

Ing. H. KRIEGHOFF sprach als Vertreter der Passavant-Werke (Deutschland) über das Thema «Der Rotorzerkleinerer und sein Einsatz». Der seit dem Jahre 1954 eingeführte Rechengutzerkleinerer der Passavant-Werke ist eine Kombination eines Horizontalrechens und eines vertikal angeordneten Zerkleinerers. Steine und Metallteile gelangen nicht in den Zerkleinerungsraum, in welchem weder Zähne noch Messer angebracht sind. Vorteilhaft sind vor allem die robuste Bauweise und die einfache Wartung. Störungen lassen sich leicht beheben, weil die Maschine jederzeit aus dem Abwasserstrom ausgeschwenkt werden kann.

Ing. H. BENDEL, Vertreter der Pista S.A., Genf, referierte über den «mechanischen Pista-Sandfang», bei welchem innerhalb eines weiten Bereichs der Abwasserzuflußmenge die Wasserbewegung konstant auf etwa 30 cm/s gehalten wird. Ein Rührwerk sorgt für die gleichmäßige Wasserbewegung. Die kürzeste Aufenthaltszeit, die bei hohen Zuflußmengen erreicht wird, beträgt 20 s. Das abgeschiedene Material (Sand, Metalle, Glas usw.) wird mit Hilfe einer Mammutpumpe aus dem Sammelraum entfernt.

Ing. O. E. BOLLINGER, Vertreter der Firma Wartmann & Cie. AG, Stahlbau, Abteilung für Kläranlagen, Brugg und Zürich, orientierte die Zuhörer über das «INKA-Belüftungsverfahren für Belebtschlammanlagen». Die Belüftung in Belebtschlammanlagen erfolgt in der Regel entweder mittels rotierender Bürstenwalzen, die an der Wasseroberfläche angebracht sind, oder durch Einpressen von komprimierter Luft am Grunde des Belüftungsbeckens. Beim INKA-Verfahren wird nun die Luft nahe an der Wasseroberfläche eingeführt. Da die Belüftungsrohre nur in etwa 80 cm Tiefe angebracht sind, können an Stelle der sonst üblichen Kompressoren bei diesem Verfahren Ventilatoren verwendet werden. Die Beckenform sowie Lage und Größe der Belüftungsrohre sind so gestaltet, daß das im Becken befindliche Abwasser-Schlamm-Gemisch eine gute Umwälzung erfährt. Das Verfahren ist nach der Angabe des Referenten sehr

leistungsfähig und vermag unter kleinem Aufwand eine relativ große Sauerstoffmenge ins Wasser einzuführen.

Ing. W. RITZ berichtete über «Großfaulräume der Pintsch-Bamag AG». Für eine Kläranlage in Indien wurden zwei Faulräume zu 5700 m³ Rauminhalt erstellt. In dieser Anlage wird das bei der Schlammfaulung entstehende Gas (Methan) mittels Gasgeneratoren zur Erzeugung elektrischen Stromes verwertet, wobei die Abwärme aus den Motoren der Faulraumheizung zu dienen hat. Die in dieser Anlage erzielten günstigen Betriebsergebnisse sind wohl in erster Linie auf die sorgfältige Planung, außerdem aber auch auf die klimatischen Bedingungen und auf den Umstand zurückzuführen, daß es sich um eine große Anlage handelt.

Ing. AUS DER AU, Vertreter der Maschinenfabrik Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, behandelte das Thema «Stromerzeugung aus Klärgas mittels Gasmotorenaggregaten». Im allgemeinen wird das bei der Ausfaulung von Klärschlamm entstehende Gas zur Heizung der Faulräume verwendet oder das gereinigte und komprimierte Methan dient als Treibstoff für Automobile. Der Referent wies nun auf eine weitere Verwertungsart hin, nämlich auf die Erzeugung elektrischer Energie mittels Faulgas. Die Gewinnung des elektrischen Stromes soll vor allem in Zeiten des Spitzenstromverbrauchs vorgenommen werden. Als Generatoren dienen Dieselmotoren, die mit einem Gemisch von 80% Klärgas und 20% Dieselöl betrieben werden. In den Aggregaten kann aber auch Dieselöl allein als Treibstoff eingesetzt werden. Die Nutzung des Überschußklärgases zur Stromerzeugung lohnt sich jedoch nur in größeren Kläranlagen.

F. Zehender

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Steroids. Von L. F. FIESER und MARY FIESER. XVII + 945 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1959. Gebunden $ 10.00. – Nach einem Unterbruch von zehn Jahren ist die mit Spannung erwartete neue Auflage der *Natural Products Related to Phenantrene* erschienen. Angesichts der Fülle des Stoffes und neuer fundamentaler Erkenntnisse haben sich die Autoren jetzt auf die Steroide beschränkt, was sehr zu begrüßen ist. Die bereits in der vorausgegangenen Auflage als Anhängsel empfundenen Kapitel über Chinone, Opiumalkaloide und Resinsäuren sind gewichen. Deshalb der neue Titel *Steroids*. Die hochgespannten Erwartungen, die man in das neue Buch gesetzt hatte, haben sich mehr als erfüllt. Es liegt eine glänzend und souverän geschriebene Monographie vor, die aus einem Guß ist, da keine weiteren Autoren zur Abfassung von einzelnen Kapiteln beigezogen werden mußten. Einmal mehr hat das Ehepaar FIESER einen Beweis für seine hervorragende literarische Begabung geliefert. – Durch die vorliegende Neubearbeitung ist die 3. Auflage von 1949 nicht ganz überflüssig geworden. Die beiden Bände ergänzen sich, indem der ältere naturgemäß die «klassische» Periode der Steroidchemie wesentlich ausführlicher darstellen konnte als der jetzige. – In 22 Kapiteln sind einerseits die wichtigsten typischen chemischen Reaktionen und physikalischen Methoden und andererseits die einzelnen Stoffgruppen behandelt. Besondere Beachtung finden auch Probleme der Steroidchemie und Nomenklatur. Als Folge der neuen chemischen und biogenetischen Zusammenhänge wird eine Gruppe von Stoffen berücksichtigt, zu der z. B. Lanosterin, Euphol, die Polyporensäuren usw. gehören und die man früher in die Triterpenreihe eingeordnet hat. Der Text ist mit sehr vielen Literaturzitaten versehen und durch ein ausführliches Autoren- und Sachregister ergänzt. Es ist erstaunlich, wie weitgehend auch die allerneueste Literatur berücksichtigt werden konnte. Dafür gebührt nicht nur den Autoren des Buches, sondern auch den Herausgebern ein spezielles Lob. Das Beispiel zeigt, daß die lästige, sich oft auf mehrere Jahre erstreckende Lücke zwischen Abschluß des Manuskripts und Erscheinen des gedruckten Buches mit eingespielter technischer Organisation und gutem Willen sich weitgehend schließen läßt. Druck und Ausstattung sind ausgezeichnet, der Preis angesichts der Fülle an gebotenem Material bemerkenswert niedrig. Die *Steroids* können wärmstens empfohlen werden.

Ch. Tamm

L'analyse qualitative et les réactions en solution. Quatrième édition entièrement refondue. Par G. CHARLOT. XII + 368 pages. Masson & Cie, Paris 1957. Relié fr.fr. 3600.–. – Dans la première partie de l'ouvrage, l'auteur traite des phénomènes chimiques généraux tels que l'oxydo-réduction, les couples acides-base, la formation de complexes, ainsi que des réactions plus compliquées résultant de la combinaison des phénomènes simples ci-dessus. Ayant clairement défini les notions fondamentales, il aborde ensuite les cas plus difficiles dus à la présence de plusieurs phases, à des équilibres non réalisés, à des phénomènes d'absorption, etc. Les développements théoriques sont constamment accompagnés d'exemples et d'exercices numériques permettant une assimilation plus aisée de la matière traitée. L'ensemble de cette première partie constitue un exposé logique, moderne et agréable à lire. Nous regrettons seulement que l'auteur ne donne pas la définition rigoureuse de la notion d'activité basée sur la thermodynamique. La deuxième partie est consacrée à l'analyse qualitative minérale proprement dite. La méthode préconisée s'efforce de caractériser chaque ion à l'aide de réactions rendues spécifiques; on évite autant que possible les séparations préalables en utilisant au maximum les moyens dont dispose la chimie analytique moderne. Ainsi conçue, la méthode proposée présente sur la méthode classique l'avantage d'être beaucoup plus rapide et de ne consommer que de faibles quantités de substance à analyser. Par contre, elle a l'inconvénient de n'être pas toujours très sensible. Signalons en outre quelques lacunes; pour chaque caractérisation d'ion, l'auteur indique bien les perturbations possibles causées par les autres constituants, mais pas toujours le moyen de les supprimer; enfin certains détails opératoires demanderaient à être précisés. Malgré ces légères imperfections, la méthode de CHARLOT représente un progrès indéniable et nous ne doutons pas qu'elle ne soit encore améliorée dans les années à venir.

R. Brochon

Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique). Deuxième tirage. Par F. GALLAIS. 809 pages. Masson & Cie, Paris 1957. – Ce traité, dont le premier tirage remonte à 1949, était à cette époque-là tellement à l'avant-garde qu'il a pu être réimprimé sans modification. Il comporte deux parties essentielles: un exposé de chimie générale et la description des propriétés des éléments. La première partie rappelle les notions fondamentales d'atomistique, de thermodynamique et de cinétique chimique et insiste particulièrement sur la classification périodique des éléments, la constitution de l'atome et la théorie électronique de la valence. La deuxième partie, consacré à la chimie descriptive, prend pour base le système périodique des éléments dont les propriétés sont étudiées pour chaque groupe à la lumière de la théorie électronique. Ainsi que le précise l'auteur, l'effort demandé à la mémoire se trouve fortement diminué au profit de celui demandé à la compréhension. De cette manière, la chimie cesse d'être un assemblage disparate de propriétés fastidieuses et imprévisibles pour devenir un tout cohérent. Cet ouvrage, grâce à l'esprit moderne dans lequel il est conçu, est appelé à rendre de précieux services tant à l'étudiant qu'au chimiste expérimenté. Nous lui souhaitons le plein succès qu'il mérite.

R. Brochon

Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser. Von W. SIMON, G. H. LYSSY, A. MÖRIKOFER und E. HEILBRONNER. 82 Seiten. Juris-Verlag, Zürich 1959. Broschiert Fr. 5.–. Zu beziehen durch die Hauptbibliothek der ETH, Zürich. – Neben einer kurzen Beschreibung der Meßmethodik, der Herstellung und Prüfung der verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel bringt die Broschüre in ihrem Hauptteil ein reiches Tabellenmaterial über die pK^*_{MCS}-Werte von etwa 400 organischen Verbindungen. Die Tabelle umfassen verschiedenartig substituierte aromatische, heterozyklische, alizyklische und aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, Phenole, Sulfonamide und Phenylbutazonderivate, zahlreiche aliphatische und aromatische Stickstoffbasen sowie einige Phosphon- und Phosphinsäuren. Aus der Serie der Naturstoffe sind mehrere Antibiotika und besonders zahlreiche Alkaloide aus den verschiedenartigsten Gruppen vertreten. Durch verschiedene Reihenuntersuchungen (z. B. Lysergsäure-Derivate, Tropin-Derivate, Erythrina-Alkaloide, Strychnos-Alkaloide) sind Einblicke in die Beziehungen zwischen pK^* und Konstitution bzw. Konfiguration angedeutet. Es ist zu hoffen, daß diese Broschüre die unerläßliche Vereinheitlichung in der Meßmethodik der scheinbaren Dissoziationskonstanten organischer Verbindungen weiter fördern wird. – Es ist geplant, die Tabelle laufend durch neue Messungen der Autoren sowie neue Literaturwerte zu ergänzen.

W. Keller-Schierlein

Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Von A. A. GRINBERG. 390 Seiten. Aus dem Russischen übersetzt von S. FETEROWSKY. Verlag Technik, Berlin 1955. Gebunden DM 23.–. – Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Einführung in die Chemie der Metallkomplexe. Der Inhalt seiner elf Kapitel sei durch folgende Angaben angedeutet: I. Methoden zur Ermittlung des ionischen Aufbaus der Komplexsalze. II. Klassische Koordinationslehre und deren geschichtliche Entwicklung. III. Geometrische und optische Isomere. IV. Ammin- und Acidoreihen bei Metallen mit Koordinationszahl 6. V. Komplexverbindungen bei Metallen mit Koordinationszahl 4, wobei in erster Linie die Platin(II)-verbindungen eingehend besprochen werden. VI. Koordinations-, Hydrat-, Ionisations-, Salz- und Valenzisomerie. VII. Elektrostatische und wellenmechanische Deutung der koordinativen Bindung. VIII. Der von TSCHERNAJEW entdeckte Transeffekt. IX. Übergang zwischen Aquo- und Hydroxokomplexen sowie Ammin- und Amidokomplexen; Gleichgewichte zwischen Komplexen desselben Metallions verschiedener Oxydationsstufe; Stufengleichgewichte beim Komplexabbau. X. Polynukleare Komplexe; Chelatkomplexe; Iso- und Heteropolysäuren; Überkomplexe. XI. Komplexbildungstendenz und Stellung der Zentralatome im periodischen System der Elemente. – Die klassische, präparative Komplexchemie erfährt in dem vorliegenden Buch eine besonders starke Betonung, und es bekommt dadurch eine gewisse Ähnlichkeit mit der 1950 erschienenen *Chemischen Koordinationslehre* von F. HEIN. Die Darstellung bei GRINBERG ist aber gedrängter, und auch die modernen Gleichgewichtsmessungen erfahren wenigstens eine kurze Würdigung (Kap. IX), während sie von HEIN kaum erwähnt werden. – Auch für den Kenner der Komplexchemie ist das Buch von GRINBERG interessant wegen der starken Betonung der Platinmetalle. Deren Chemie ist nirgends so eingehend erforscht worden wie in Rußland. Insbesondere die Kapitel VIII und IX bringen auch eine Reihe von im Westen wenig geläufigen, originellen Ansichten. Dankbar ist man auch für die vielen Hinweise auf russische Originalliteratur. *G. Schwarzenbach*

Comptes Rendus de la 9^e réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (C.I.T.C.E.). X + 489 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 120 s. – Das «Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques» (CITCE) organisiert alljährlich Tagungen, an denen jeweils Forscher aus zahlreichen Ländern teilnehmen und welche ein sehr umfassendes Bild der neueren Ergebnisse und Probleme der sich in letzter Zeit rasch entwickelnden Elektrochemie vermitteln. Es ist daher zu begrüßen, daß auch die an der Tagung des CITCE in Paris 1957 gehaltenen Vorträge und deren Diskussion in Buchform erscheinen konnten. In einigen Fällen werden allerdings nur Zusammenfassungen angegeben. Die 53 Beiträge verteilen sich etwa gleichmäßig auf die Sprachen Englisch, Französisch und Deutsch. Den verschiedenen Kommissionen des CITCE entsprechend, umfassen die «Comptes Rendus» die folgenden Abschnitte: 1. Thermodynamische Daten und Spannungs-*p*H-Diagramme. 2. Elektrochemische Grundlagen und Definitionen. 3. Experimentelle Methoden der Elektrochemie. 4. Batterien und Akkumulatoren. 5. Korrosion. 6. Elektrochemische Kinetik. 7. Elektrochemie der Halbleiter. Ferner enthält der vorliegende Band den in Paris von der Kommission für Nomenklatur bereinigten Text der Empfehlungen des CITCE in bezug auf elektrochemische Definitionen und Nomenklatur. Ein letzter Abschnitt bringt einen Überblick des Kolloquiums über elektrochemische Analysemethoden, das ebenfalls 1957 in Paris stattgefunden hat. Die ausführlichen Referate dieses gemeinsam vom CITCE und von der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) organisierten Kolloquiums sind in einem separaten Band erschienen. Die vorliegenden, auch durch ihre Ausstattung gefälligen «Comptes Rendus» der 9. CITCE-Tagung geben wie auch die vorangehenden Bände einen ausgezeichneten Einblick in die Entwicklungstendenzen und das Gedankengut der neuzeitlichen Elektrochemie und werden jedem an diesem Gebiet Interessierten zahlreiche wertvolle Informationen und Anregungen bringen. Im übrigen sei bemerkt, daß in Zukunft keine «Comptes Rendus» der CITCE-Tagungen mehr erscheinen werden. Die an diesen Tagungen referierten Arbeiten werden in den *Electrochimica Acta* veröffentlicht, die von Pergamon Press, London, herausgegeben werden. *N. Ibl*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XIV : *Chrome-complexes du chrome – Molybdène – Tungstène – Hétéropolyacides.* Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 1014 pages. Masson & Cie, Paris 1959. Cartonné fr.fr. L. 107. – En quelques 32 pages, P. PASCAL présente une introduction du tome XIV. Il est question des états de valences, des iso- et hétéro-polyacides, des peroxydérivés, des propriétés magnétiques et des composés organo-métalliques. Nous ne pouvons donner ici qu'un très pâle reflet de ce qui constitue les divers tomes du *Nouveau traité de chimie minérale.* Dans une prochaine récension, nous citerons à titre d'exemple tous les chapitres d'un des tomes. Pour celui-ci, nous signalerons quelques chapitres se distinguant soit par leur intérêt, soit par leur nouveauté, soit encore par leur originalité. L'étude du chrome a été confiée à J. AMIEL ; il la présente en quelque 520 pages et 3491 références dont 667 pour les seuls complexes du chrome. A propos des propriétés chimiques, l'auteur décrit les phénomènes de passivité et de dissolution périodique du chrome, les états de valences et les propriétés des ions correspondant à ces valences. Le chrome hexavalent fait l'objet d'une étude calorimétrique, potentiométrique et spectrophotométrique fort bien présentée. En ce qui concerne les propriétés physiologiques et plus particulièrement l'intoxication due au chrome, un tableau de répartition de cet élément dans les différents organes est donné. Les applications de ce métal à l'industrie telles que chromage, préparation d'alliages, de matériel réfractaire, de pigments colorés, d'oxydants, telles aussi que le tannage et le mordançage, etc., sont décrits, mais le chapitre le plus important est certainement celui réservé aux complexes du chrome et confié à RAYMONDE et à CLÉMENT DUVAL. Tâche difficile que celle-ci. Comment classer les 2340 composés à décrire ? Comment permettre au lecteur de s'y retrouver dans cette foule de combinaisons ? Pour ce faire, les auteurs ont établi un index qui comprend le groupe des ions complexes à un atome de chrome avec 8 sous-groupes A à G et les groupes des ions complexes à deux, à trois et quatre atomes de chrome. Un groupe comprend les complexes de chrome monovalent, d'autres le chrome bi, penta et hexavalent et enfin les composés de constitution inconnue ou mal connue. – Le molybdène est présenté par J. AUBRY et L. MALAPRADE en 192 pages dont un exposé très détaillé sur l'anhydride et l'acide molybdique, sur les molybdates et sur les solutions des dérivés molybdiques. – C'est à A. CHRETIEN et W. FREUNDLICH qu'à été confiée la description du tungstène. On trouve dans cet exposé de suggestifs schémas sur la structure du métal, sur les propriétés thermiques, mécaniques, optiques, électriques, sur les degrés d'oxydation, sur l'évolution des ions en solution sur les alliages, etc. *D. Monnier*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XVI : *Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium.* Publié sous la direction de P. PASCAL. XL + 1196 pages. Masson & Cie, Paris 1960. Relié 185 NF. – Le groupe VII en entier fait l'objet de ce tome ; il comprend les halogènes, y compris l'astate et les métaux de transition : Mn, Tc et Re. PASCAL en fait l'introduction en quelque 39 pages. Il donne ainsi une vue générale et rend plus aisé la lecture de cet ouvrage qui comprend 1195 pages et 9472 références, ce qui en fait l'un des plus documentés de toute la collection. – Le chapitre concernant le fluor est l'œuvre de L. DOMANGE ; comprendil les généralités, l'atome et la molécule du fluor, les propriétés physiques, chimiques, les données analytiques et les composés, plus particulièrement l'acide fluorhydrique. A. CHRÉTIEN a été chargé du chlore, dont les paragraphes sont assez semblables à ceux du fluor. Citons pourtant quelques-uns d'entre eux : le chlore solide et liquide, une étude fort bien faite sur le chlorure d'hydrogène comme l'appelle l'auteur, qui désigne sous le nom de gaz chlorhydrique ce composé lorsqu'il est à l'état gazeux et d'acide chlorhydrique lorsqu'il est en solution. Il ne semble pas que cette nomenclature soit en harmonie avec les théories modernes des couples acide–base. – Le chapitre se termine par un tableau des isotopes radioactifs de chlore avec les périodes, les radiations émises, les énergies correspondantes, les réactions de formation, etc. PAUL PASCAL s'est chargé du brome et de l'iode et HAÏSSINSKY de l'astate. En quelque 8 pages, ce dernier nous donne les propriétés physiques, chimiques et radiochimiques ainsi que les préparations, les méthodes de séparation et les effets physiologiques de cet élément, dont on a suspecté l'existence en 1939 déjà. – Le sous-groupe suivant est introduit de remarquable façon par PAUL PASCAL, puis M. GELOSO et J. FAUCHERRE présentent le manganèse en un très important chapitre de 390 pages, chapitre qui comprend aussi les sels où cet élément figure comme coordinateur d'un anion complexe. – Enfin, Mlle TRIBALAT décrit en 100 pages, le technicium et le rhénium découverts l'un et l'autre en 1925. Les principaux paragraphes en sont : historique, élaboration du métal, propriétés physiques et chimiques et en plus pour le rhénium les combinaisons du rhénium VII, VI, V, IV, III, II et I et le rhénium-carbonyle. – Présentation parfaite, documentation considérable, exposés clairs et concis, graphiques soignés et suggestifs, tableaux nombreux remarquablement ordonnés, telles sont les qualités essentielles des dix premiers tomes de cet ouvrage. *D. Monnier*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XVIII: *Complexes du fer, du cobalt et du nickel.* Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIII + 944 pages. Masson & Cie, Paris 1959. Cartonné fr.fr. 10.700. – 942 pages consacrées, en grande partie, aux complexes du fer, du cobalt trivalent et du nickel, c'est-à-dire le nombre considérable de ces combinaisons de coordination: complexes d'addition, complexes internes, complexes électrolytes et non électrolytiques, etc. En feuilletant cet ouvrage, on se rend compte de l'extraordinaire développement, sans cesse croissant, de ce groupe de composés, de l'importance et de la place qu'ils prennent en chimie minérale. – Ce sont MM. J. AMIEL, CL. DUVAL, Mme R. DUVAL, MM. P. JOB, A. MICHEL et P. PASCAL qui portent la responsabilité de ce tome XVIII. Nous ferons pour commencer un tout petit reproche aux auteurs sans conséquence du reste. Ils auraient pu rappeler brièvement la nomenclature utilisée par eux car il règne, dans ce domaine, parmi les chimistes, la plus grande confusion. Nous aurions aussi aimé avoir plus de détails sur les propriétés physico-chimiques des composés décrits: constante de stabilité, couple acide-base, potentiel redox. Il est vrai qu'elles sont données pour les complexes les plus importants; il est vrai aussi qu'ils sont si nombreux et que le livre a déjà quelque mille pages. Il est vrai enfin que la bibliographie extrêmement bien faite, donnée en fin de chaque chapitre (arrêtée en 1956 ou 1957 selon le sujet) permet de retrouver sans difficultés les renseignements nécessaires. Les sels et les complexes du fer sont traités en six chapitres: composés du fer avec les halogènes, les composés du fer avec le soufre, le sélénium et le tellure, les combinaisons du fer avec l'azote, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le niobium et le tantale, les combinaisons de fer avec le bore, le carbone, le silicium, le titane et le germanium et enfin les complexes d'intérêt analytique. Les complexes du cobalt sont présentés par le regretté P. JOB, célèbre par sa méthode des variations continues qu'il a appliquée à la recherche des propriétés des complexes. Cette partie est presqu'exclusivement réservée aux composés amminés; elle se termine par la description des complexes ne contenant pas d'atome d'azote, les complexes polynucléaires et les cobalt-carbonyles. Dernière partie de ce tome, les complexes du nickel avec comme tête de chapitre les complexes du mono et divalent à un et plusieurs atomes de métal, les complexes internes, les complexes du nickel trivalent et les nickels carbonyles. – Le tout présenté avec soin et précision par des spécialistes consciencieux et remarquablement documentés. *D. Monnier*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XIX: *Ruthénium – Osmium – Rhodium – Iridium – Palladium – Platine.* Publié sous la direction de P. PASCAL. XXXIX + 954 pages. Masson & Cie, Paris 1958. Cartonné fr.fr. 9700. – Cet avant-dernier tome donne une description des deux importantes triades: ruthénium, rhodium, palladium et osmium, iridium, platine. Nous avions indiqué, dans une recension précédente que nous donnerions à titre documentaire et pour l'un des volumes seulement de ce traité, la liste de tous les chapitres importants qu'il comporte. Voici ceux de ce tome XIX: *Ruthénium.* Généralités, états naturels, élaboration du métal, propriétés physiques, chimiques, thérapeutiques. Toxicologie, radiochimie, données analytiques, usages, combinaisons avec les autres éléments. Dérivés du ruthénium, octo, hepta, hexa, penta, tétra, tri, di, mono et nullivalent. – *Osmium.* Etats naturels, élaboration du métal, propriétés physiques et chimiques, données analytiques, combinaison avec les autres éléments. Dérivés de l'osmium, octo, hexa, penta, tétra, tri et divalent. Valences mineures de l'osmium. – *Rhodium.* Etats naturels, élaboration du métal, propriétés physiques, chimiques. Etats dispersés. Propriétés catalytiques, physiologiques, analytiques. Combinaison avec les autres éléments. Dérivés halogénés. Combinaisons oxygénées, sulfurées, séléniées, tellurées. Dérivés ammoniés et aminés. Combinaisons avec P et As, V, Nb, Sb, Ta, C. Combinaisons avec CO, CN, l'acide oxalique, l'acide malonique, la diméthylglyoxime, la pyridine. Composés divers, combinaisons avec le silicium et le bore. – *Iridium.* Généralités, élaboration du métal, propriétés physiques, chimiques, physiologiques, données analytiques. Combinaisons avec H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, As, C, CN. Dérivés oxaliques, combinaisons avec les bases pyridiniques, le bore, le silicium et le zirconium. – *Palladium.* Historique, états naturels, élaboration du métal, propriétés physiques et chimiques, états allotropiques, propriétés catalytiques, données analytiques, propriétés physiologiques, combinaisons avec les métalloïdes, les métaux. Palladium-ammines. Palladium II chlorure organique. – *Platine.* Historique, états naturels, traitement industriel de la mine de platine, propriétés physiques, catalytiques, physiologiques et chimiques. Données analytiques, poids atomique, données économiques, applications. Combinaisons avec H et He, O, les halogènes, S, Se, Te, N, P, As, etc. Sels métalliques dérivés des complexes du platine. Complexes ammoniés du platine. – Les auteurs en sont MM. R. CHARONNAT, G. CIEPKA, M. DELÉPINE, CL. DUVAL, P. POULENC. Documentation considérable. Bibliographie arrêtée en 1955. L'excellente présentation, la typographie soignée, les schémas de bonne qualité en font un traité agréable à consulter.

D. Monnier

Handbook of Chemistry. Von N. A. LANGE. 9. Auflage. XVI + 1969 Seiten. Handbook Publishers Inc., Sandusky (Ohio), und McGraw-Hill Book Company, London 1956. Gebunden 77/6 d. – Das LANGE-sche *Handbook of Chemistry* ist als (in Umfang und Stoff etwa mit dem deutschsprachigen Taschenbuch von D'ANS-LAX zu vergleichendes) Tabellenwerk durch die voraufgegangenen Auflagen so gut bekannt, daß eine besondere Würdigung an dieser Stelle kaum vonnöten ist. Die rapide Weiterentwicklung des Zahlenmaterials hat den Herausgeber in der vorliegenden 9. Auflage zu umfangreichen Umarbeitungen und Straffungen veranlaßt, um Raum für neue Tabellen (u. a. erstmalig ein Kapitel über polarographische Analyse) zu gewinnen. Die Seitenzahl brauchte dabei gegenüber der 8. Auflage nicht wesentlich erhöht zu werden, wodurch das Werk sein handliches Format behielt. *E. Schmidt*

An Introduction to Chemical Nomenclature. Von R. S. CAHN. VIII + 96 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Broschiert 10/6 s. – Die chemische Namengebung ist bis heute nicht für alle Verbindungen so einheitlich entwickelt, wie es wünschenswert wäre. Auch die Genfer Nomenklatur erstreckt sich mit ihren ursprünglichen Vorschlägen noch nicht auf neuere Substanzen. Im «Beilstein» und in den *Chemical Abstracts* findet man verschiedene Nomenklaturprinzipien angewendet. Der Autor hat die Grundsätze einer modernen systematischen Nomenklatur in eine didaktisch erfrischende Form gekleidet und an vielen Beispielen der anorganischen und der organischen Chemie abgewandelt. Dabei hat er auch Koordinationsverbindungen, funktionelle Gruppen, Ringsysteme und einige Spezialfälle einbezogen. *E. Rey*

Raum, Zeit und Elektron. Perspektiven der Kybernetik. Von A. V. BLOM. 296 Seiten. Verlag Paul Müller, München 1959. Gebunden DM 13.80. – Hätte der Rezensent einen Untertitel für dieses Buch zu wählen, so würde er etwa lauten: Reflexionen eines gescheiten Chemikers über wichtige Probleme unserer gesamten Kultur. A. V. BLOM hat in fünf Kapiteln die kulturelle, wissenschaftliche und technische Entwicklung zur heutigen Weltsituation – so wie er sie sieht – sauber herausgearbeitet und viele historische Tatsachen und Reminiszenzen mit originellem Geist in die Zusammenhänge eingeordnet. Der geschichtlich interessante Übergang vom Handwerk zur Technik, wobei die vielfältige Anwendung des Rades die ganze Epoche kennzeichnet, führt ihn zur Wellentheorie und zur Quantenhypothese als die Grundpfeiler der Elektronik und Kybernetik. Diese wieder sind die Grundlagen der heutigen Automatisierung, deren ganze Problematik aufgezeigt wird. Das Kapitel «Biologie und Elektronik» wirkt etwas uneinheitlich. Um so geschlossener liest sich das letzte Kapitel, wo der Verfasser unter dem Gesamttitel «Die menschliche Gesellschaft an der Zeitwende» die Wege darlegt, wie man den Folgen einer an sich unaufhaltsamen Entwicklung mit modernen Mitteln begegnen kann. *E. Rey*

Klärung und Filtration. Von F. KUTTER. 87 Seiten. Herausgegeben vom Schweizerischen Bierbrauer-Verein, Zürich 1959. Broschiert Fr. 8.–. – In einer Sondernummer der *Schweizerischen Brauerei-Rundschau*, die anläßlich des 7. Internationalen Kongresses der European-Brewery-Convention in Rom erschienen ist, befaßt sich KUTTER eingehend mit dem für die gesamte Getränkeindustrie so wichtigen Problem der Klärung und Filtration. Schon die Einleitung läßt erkennen, daß den Verfasser in erster Linie die den Bierherstellungsprozeß beherrschenden Filtrations- und Klärungsprozesse maßgebend beeinflußten. Einem Artikel über «die Trennung von Stoffgemischen» schickt KUTTER eine ausführliche Betrachtung über «die möglichen Stoffmischungen und deren Benennung» voraus, worin die für solche Gemische wesentlichen Begriffe anhand von gut gewählten Beispielen eine klare Definition erfahren. Für die Getränke-Industrie steht bei dem Vorgang der Klärung und Filtration die Trennung fest/flüssig im Vordergrunde; in einer sehr übersichtlichen Zusammenstellung haben KUTTER und HIRT die technischen Hilfsmittel für die Separation fest/flüssig aufgezeigt. Im Anschluß an diese theoretischen Erläuterungen finden wir in dieser reichhaltigen Sondernummer einen vorbildlichen Überblick über die einschlägigen Apparate und Hilfsmittel, welche die moderne Kellereimaschinenindustrie heute dem Getränkefachmann offeriert. Eine genaue Beschreibung der Konstruktion und Wirkungsweise all dieser technisch wertvollen Apparate verleiht dieser Broschüre besonderen Wert.

A. Schmal

Advances in Clinical Chemistry, Band 1. Herausgegeben von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. VIII + 398 Seiten. Academic Press, New York/London 1958. Gebunden $ 12.00. – Mit diesem Fortschrittsbericht, der in Zukunft jährlich erscheinen soll, wird die wohlbekannte Reihe der «Advances» aus dem Academic-Press-Verlag um ein wertvolles Glied erweitert. Sein Erscheinen dürfte von allen auf diesem Gebiet tätigen und interessierten Wissenschaftern lebhaft begrüßt werden. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß gerade die klinische Chemie im vergangenen Jahrzehnt eine ganz beträchtliche Breitenentwicklung erlebt hat und als Folge der zunehmenden Spezialisierung im Begriffe steht, punkto Methodik und Denkweise eigene Wege zu gehen. Auch auf diesem Arbeitsgebiet ist der Umfang der jährlich erscheinenden Publikationen so groß geworden, daß es dem einzelnen kaum mehr möglich ist, zu folgen, geschweige denn das Ganze zu überblicken und kritisch zu verarbeiten. Wie die Herausgeber im Vorwort betonen, soll die neue Reihe von «Advances» dem klinischen Chemiker bei der Erfüllung dieser Verpflichtung helfen. Dazu sollen Übersichtsreferate kompetenter Fachleute über einzelne Spezialgebiete dienen, in denen *sine ira et studio* eine objektive und kritische Würdigung der neuesten Forschungsergebnisse gegeben wird. Dabei sollen methodische und analytische Aspekte ebenso zu ihrem Recht kommen, wie etwa Fragen nach dem diagnostischen Wert oder der Interpretation. Es werden somit Chemiker und Arzt gleichermaßen aus der Lektüre der «Advances»-Referate großen Nutzen ziehen können. Diese Ankündigung bzw. Erwartung wird der Leser voll und ganz bestätigt finden, wenn er diesen ersten Band zur Hand nimmt. Darin finden sich folgende neun Beiträge: 1. Plasma Iron (W. N. M. RAMSAY, Edinburgh). 2. The Assessment of the Tubular Function of the Kidneys (B. JOSEPHSON und JAN EK, Stockholm). 3. Protein-Bound Iodine (A. L. CHANEY, Glendale, Calif.). 4. Blood Plasma Levels of Radioactive Iodine-131 in the Diagnosis of Hyperthyroidism (S. SILVER, New York). 5. Determination of Individual Adrenocortical Steroids (R. NEHER, Basel). 6. The 5-Hydroxyindoles (C. E. DALGLIESH, London). 7. Paper Electrophoresis of Proteins and Protein-Bound Substances in Clinical Investigations (J. A. OWEN, Melbourne). 8. Composition of the Body Fluids in Childhood (B. JOSEPHSON, Stockholm). 9. The Clinical Significance of Alterations in Transaminase Activities of Serum and Other Body Fluids (F. WROBLEWSKI, New York). Die Auswahl der Themen des ersten Bandes ist vorzüglich auf die Bedürfnisse der Praxis abgestimmt. Bei der Bestimmung des Serumeisens, des eiweißgebundenen Jods oder der Transaminasen handelt es sich um Methoden, die in der Klinik steigende Bedeutung erhalten, die aber eine Reihe z.T. heikler methodischer Probleme stellen. Auf Grund der in den Referaten wiedergegebenen kritischen Urteile läßt sich indessen unschwer erkennen, was sich in der Praxis bewährt hat. Die mehrheitlich gut illustrierten Beiträge sind zudem am Schluß mit einer reichlichen Bibliographie versehen, welche ein gezieltes Literaturstudium sehr erleichtern. Gesamthaft betrachtet entspricht der erste Band nach Inhalt und Aufmachung durchaus den «Advances»-Bänden anderer Sachgebiete, mit denen er einen Vergleich keineswegs zu scheuen braucht. *H. Aebi*

Advances in Clinical Chemistry, Band 2. Herausgegeben von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 387 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 12.00. – Der 2. Band dieser neuen 1958 begonnenen «Advances»-Reihe umfaßt sechs Beiträge über Sondergebiete der klinischen Biochemie. Die Themen betreffen Krankheiten bzw. Stoffgruppen von besonderer Aktualität, sei es, daß diesen von der Klinik her großes Interesse entgegengebracht wird, sei es, daß Arbeiten in neuester Zeit Wesentliches zum besseren Verständnis beigetragen haben. Die vier in diese Gruppe von Beiträgen fallenden Übersichtsreferate sind: 1. Blood Ammonia (S. P. BESSMAN, Baltimore); 2. Idiopathic hypercalcaemia of infancy (J. O. FORFAR und S. L. TOMPSETT, Edinburgh); 3. Aminoaciduria (E. J. BIGWOOD, Brüssel) und 4. Bile pigments in Jaundice (B. H. BILLING, London). – Obwohl freier Ammoniak im Blut nur in Spuren vorkommt, ist es vor allem dank der sehr empfindlichen und relativ einfachen Mikrodiffusionsmethode von SELIGSON möglich geworden, Aufschluß über den Umsatz des NH_4^+ im Blut zu erhalten. In biochemischer Hinsicht interessieren die Vorgänge in Darm, Niere und Muskel, die NH_3 freisetzen; dieser toxische Stoff spielt in der inneren Medizin deshalb eine Rolle, weil ihm beim Coma hepaticum eine ursächliche Bedeutung zukommt. Die idiopatische Hypercalcaemie ist ein Krankheitsbild, welches erst 1952 als solches erkannt worden ist. Obgleich ein erhöhter Calciumspiegel im Blut im Mittelpunkt steht, zeigen in den meisten Fällen auch Blut-Harnstoff, Cholesterin und Vitamin A typische Veränderungen. Auf welche Ursachen das bei diesen Kindern zu beobachtende abnorm hohe Retentionsvermögen für Calcium zurückgeführt werden muß, ist – trotz Vorliegens vieler Theorien – noch unbekannt. Das Chromatogramm der im Harn ausgeschiedenen freien Aminosäuren spielt insbesondere in der Kinderheilkunde zur Erfassung von Stoffwechselanomalien eine große Rolle. Während diese Fraktion beim Erwachsenen nur etwa 1 % des insgesamt ausgeschiedenen Stickstoffs ausmacht, kann dieser Anteil beim Neugeborenen auf gegen 10 % ansteigen. Die in diesem Kapitel gegebenen Liste von Affektionen, die zu einer charakteristischen Änderung des Harnchromatogramms führen, ist auch für den Nichtmediziner sehr aufschlußreich. Dabei hat sich der Autor nicht des DENTschen (ätiologischen?) Einteilungsprinzips bedient, sondern ist rein beschreibend vorgegangen, was – wenigstens im jetzigen Zeitpunkt – entschieden vorzuziehen ist. Auf dem Gebiet der Gallenpigmente hat sich seit 1956 eine weitere Klärung ergeben, indem das in der Reaktion nach HIJMANS VAN DEN BERGH indirekt positive Pigment als freies Bilirubin und das direkt reagierende als Mono- bzw. Diglucuronid erkannt worden ist. – Mit methodischen bzw. organisatorischen Problemen befassen sich die folgenden beiden Referate: 5. Paperelectrophoresis: Principles and Techniques (H. PEETERS, Brügge) und 6. Automation (W. H. MARSHL New York). Wenn einleitend zum ersten Referat die Feststellung gemacht wird, daß wohl keine andere physiko-chemische Methode mit so geringer Kenntnis der Grundlagen so verbreitete Anwendung im Laboratorium gefunden hat, dann wird klar, daß jeder Beitrag zur Schließung dieser empfindlichen Lücke sehr zu begrüßen ist. Ebenso dankbar ist die Aufgabe des letzterwähnten Referenten, der zusammenfassend über die heute zur Verfügung stehenden Möglichkeiten berichtet, die immer noch stark im Zunehmen begriffene Analysentätigkeit im klinisch-chemischen Laboratorium rationeller zu gestalten und «menschliche Unzulänglichkeit» als Fehlerquelle auszuschließen. Neben dem «Auto-Analyzer»-Gerät wird aber auch auf die einfacheren Alltagsprobleme, die sich beim Glaswarenreinigen, Filtrieren, Zentrifugieren, Pipettieren und Titrieren stellen, eingegangen, wobei manch wertvoller «Tip» gegeben wird. Wie schon im 1. Band handelt es sich durchwegs um ausgezeichnet abgefaßte Referate, wobei vor allem die reichliche Illustration und Dokumentation hervorzuheben ist. Die *Advances in Clinical Chemistry* dürfen jetzt schon den Anspruch erheben, die beste und modernste Informationsquelle ihres Faches zu sein. *H. Aebi*

International Conference on Co-ordination Chemistry, London 1959. Lectures Delivered and Abstracts of Papers submitted. 204 Seiten. The Chemical Society, London 1959. Gebunden £ 2 2 s. – Die sieben Hauptvorträge der Konferenz sind in dem vorliegenden Bändchen vollständig wiedergegeben und nehmen etwa die Hälfte von dessen Seitenzahl ein. Davon sind deren fünf den metallorganischen Koordinationsverbindungen gewidmet, was auf die stürmische Entwicklung dieses Gebietes hinweist. K. ZIEGLER sprach über «Neue Aspekte einiger organometallischer Komplexverbindungen», wobei er Alkalimetallkomplexe von Trialkylaluminiumverbindungen und deren Bedeutung für die synthetische Chemie erläuterte. Der Vortrag «Metallcarbonyle und verwandte Verbindungen als Zwischenstufen in katalysierten organischen Synthesen» von H. W. STERNBERG beschreibt den überraschenden Verlauf von Arbeiten, die auf Beobachtungen über optimale Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese und katalytische Wirkungen von Dikobaltoctacarbonyl zurückgehen. Ganz neue Probleme erwachsen der theoretischen Chemie aus dem großen Feld der «Koordinationsverbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Metallen», die E. O. FISCHER behandelte. R. NAST sprach über «Komplexe Acetylide der Übergangsmetalle» und zeigte die Analogie zwischen Acetylidion und dem dazu isoelektronischen Cyanion im komplexchemischen Verhalten auf. Konsequenterweise wurden im theoretischen Vortrag «Metall-Ligand-Bindungen» von L. E. ORGEL Probleme aus dem ebenfalls erwähnten Gebiet der metallorganischen Komplexe besprochen. Die Chemie in wässerigen Lösungen kam zu Wort mit H. M. N. H. IRVINGS Ausführungen über «Die Stabilität der Metallkomplexe» sowie in H. TAUBES Übersicht «Mechanismen der Reaktionen an Komplexionen: neuere Entwicklungen». Der zweite Teil des Buches enthält die Zusammenfassungen von Kurzvorträgen, von denen 100 zum Vortrag und weitere 41 zur Diskussion zugelassen worden waren. *W. Schneider*

Die Kunststoffe. Eine Einführung in ihre Chemie und Technologie. Von G. SCHULZ. 536 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 49.–. – Trotz der umfassenden Literatur auf dem Kunststoffgebiet hat es bisher an einer Einführung in die Chemie und Technologie gefehlt, die in leichtfaßlicher Form dem Leser einen allgemeinen Überblick über dieses Gebiet vermittelt. Die Unterteilung des Werks in Aufbau der Kunststoffe, ihre Vorprodukte, Bildungsreaktionen und die einzelnen Kunststoffarten lehnt sich an

die bewährte Fassung anderer Lehrbücher an. Außerdem nehmen die Verarbeitung, die Prüfung und die Anwendungsformen der plastischen Massen in dem Buch einen weiten Raum ein. Für den Praktiker sind die tabellarisch angeordneten Zusammenstellungen der Produkte nach Handelsnamen, der chemischen Zusammensetzung und den wichtigsten Rohstoffherstellern wertvoll. Der Text wird in allen Kapiteln durch Tabellen und schematische Zeichnungen ergänzt. Zu begrüßen sind auch die nach jedem Kapitel eingefügten Angaben über Spezialliteratur und Publikationen, ebenso wie die wirtschaftlichen Statistiken. – Man spürt beim Lesen des Buches, daß der Autor das einschlägige Gebiet aus eigener Anschauung kennt, und daher sind nur wenige unrichtige Angaben in dem Buch zu finden. Bei der Formel der relativen Viskosität auf Seite 413 sind Zähler und Nenner vertauscht. Die wissenschaftliche Einleitung über den Aufb auder Kunststoffe ist etwas mager ausgefallen und ist daher für die Anforderungen an den Hochschulen nicht ausreichend. So ist dieCopolymerisation auf Seite 13 und 14 nur mit wenigen Worten abgehandelt. Auch sonst sind die theoretischen Gesichtspunkte im Aufbau der makromolekularen Verbindungen zu kurz gekommen. Das Buch ist von diesem Gesichtspunkt aus also mehr für den Praktiker als für den Studenten geeignet, da es auf die theoretische Seite der beschriebenen Vorgänge nicht genügend eingeht. Im ganzen gesehen stellt es aber eine wünschenswerte Bereicherung der bestehenden Kunststoffliteratur dar. *H. Hopff*

Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 2: *Deutsch–Englisch.* Von A. M. WITTFOHT. 573 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 58.–. – Bei der stark angeschwollenen internationalen Literatur über Kunststoffe stellen Wörterbücher über die Fachausdrücke eine absolute Notwendigkeit dar. In der vorliegenden zweiten Auflage des *Kunststofftechnischen Wörterbuchs* ist gegenüber der ersten Auflage eine starke Erweiterung eingetreten, bei der alle in der Zwischenzeit neu eingeführten Fachausdrücke aufgenommen wurden. Der Aufbau des Buches ist gegenüber der ersten Auflage unverändert geblieben. Neben dem eigentlichen Wörterbuch findet sich ein Anhang mit Kapiteln über Formverfahren für Halbzeug, Pressen und Preßformen, Verfahren zur Verarbeitung von Kunststoffen, Mischmaschinen, sowie mit einem Verzeichnis der Abkürzungen und schließlich mit Umrechnungs- und Vergleichstabellen vom internationalen Standpunkt. Bei der umfangreichen englischen Literatur auf dem Gebiet der Kunststoffe ist dem technischen Wörterbuch eine gute Aufnahme seitens der Fachgenossen sicher. Ebenso dürfte es jedem Kaufmann, der mit Kunststoffen zu tun hat, eine wertvolle Hilfe sein. *H. Hopff*

Introduction to Colloid Chemistry. Von K. J. MYSELS. XVI + 475 Seiten. Interscience Publishers, New York 1959. Gebunden $ 10.00. – Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, dem Studierenden an der Hochschule eine *Einführung* in die Kolloidchemie in die Hand zu geben, welche ihn mit dem Wesen und der Problematik dieses Wissensgebietes vertraut macht. Das vorliegende Buch erfüllt diese Aufgabe in vollem Umfang: Die Disposition ist klar und übersichtlich, die Formulierungen sind präzis und die angeführten Beispiele treffend gewählt. Der Autor beschränkt sich bewußt auf das Wesentliche und vermeidet jeden unnützen Ballast. Trotz der strengen Systematik im Aufbau verliert der Inhalt nicht an Lebendigkeit. Auch die Buchgestaltung läßt keine Wünsche offen. So darf dieses kleine Werk mit Recht jedem Chemiker und Naturwissenschaftler, der in das weitschichtige Gebiet der Kolloidchemie Einblick zu nehmen wünscht, bestens empfohlen werden. *H. Ammann*

Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Von J. HINE. Deutsche Übersetzung von E. BENZING und V. VOSSIUS. XII + 486 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1960. Kartoniert DM 29.70. – Die amerikanische Ausgabe des Werkes ist bereits bekannt als wohlabgerundeter und gut lesbarer Überblick annehmbaren Umfanges auf den dynamischen Teil der «physikalischen organischen Chemie» (Reaktionsmechanismen auf Grund kinetischer Untersuchungen). Nun liegt auch eine deutsche Fassung vor, die den Interessenten bestens empfohlen werden kann. Am Anfang stehen einführende Kapitel über die chemische Bindung, Mesomerie, Beziehungen zwischen Struktur und Stärke organischer Säuren und Basen und über einige Grundtatsachen der Kinetik. Daran anschließend werden die wichtigsten Typen der Reaktionsmechanismen der organischen Chemie behandelt, wie z. B. aliphatische und aromatische nucleophile und aromatische elektrophile Substitutionen, Eliminationsreaktionen, Additionen an Doppelbindungen, Veresterung und Esterhydrolyse, Alkyl-Umlagerungen, Umlagerungen an Sextett-N- und O-Atomen, Radikalreaktionen, Mehrzentren-Reaktionen. – Die Bedeutung des Werkes rechtfertigt einige kritische Hinweise: Der Abschnitt über die Kinetik mehrstufiger Reaktionen enthält zwar alles Wesentliche, ist aber für eine gute Verständlichkeit leider zu knapp formuliert. Eine Behandlung der Theorie des Übergangszustandes fehlt vollständig, ebenso die Erklärung der in der Literatur häufig gebrauchten Symbole $\Delta G^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$. Gerade diese Dinge werden z. B. in Werken anderer amerikanischer Autoren sehr eingehend behandelt. Es kommt hier wohl die Absicht des Autors zur Geltung, Wiederholungen um jeden Preis zu vermeiden. – Die Darstellungsweise ist vorwiegend deduktiv, dennoch wird jedesmal bei der Aufstellung des Mechanismus für eine besondere Reaktion auf die zugrunde liegenden experimentellen Arbeiten ausführlich hingewiesen. Das Buch erfüllt seinen Zweck, wenn es der Auffassung zum Durchbruch verhilft, daß es heute möglich ist, auf Grund der Resultate experimenteller Untersuchungen vorwiegend kinetischer, stereochemischer und radiochemischer Natur zu einer eindeutigen und sicheren Kenntnis des Mechanismus einer organischen Reaktion zu gelangen. Auch die Arbeit der Übersetzer darf in fachlicher und sprachlicher Hinsicht als ausgezeichnet betrachtet werden.

A. V. Willi

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

10. Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie am 9./12. April 1959 in Mosbach/Baden. Dynamik des Eiweißes. VI + 200 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Broschiert DM 29.80.

Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen. 2. Auflage. Von H. E. FREY. VIII + 169 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg. Gebunden DM 19.80.

Polyisobutylen. «Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen». Von H. GÜTERBOCK. XII + 263 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 49.80.

Die Mannich-Reaktion. Von B. REICHERT. VIII + 195 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 36.–.

Nouveau traité de chimie minérale, tome VII (2 Bände): *Scadium, Yttrium, Eléments des terres rares, Actinium.* Herausgegeben von P. PASCAL. XXXIV + 1473 Seiten. Masson & Cie, Paris 1959. Gebunden NF 200.–.

Qualitative analytische Chemie. Von A. OKÁČ. XII + 644 Seiten. Akademische Verlagsanstalt Geest & Portig KG, Leipzig 1960. Gebunden DM 38.–.

Biochemical Preparations, Band 7. Von H. A. LARDY. X + 102 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 5.25.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage, Band V/4: *Halogenverbindungen.* Herausgegeben von E. MÜLLER. XLVIII + 894 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1960. Gebunden DM 180.–.

Gasanalyse. Methoden der Arbeitspraxis. Dritte, umgearbeitete Auflage. «Die chemische Analyse», Band 39. Von F. BAYER und G. WAGNER. XII + 288 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 60.–.

Formation and Trapping of Free Radicals. Von A. M. BASS und H. P. BROIDA. XVI + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 16.00.

Précis d'analyse qualitative. Von R. FLATT. 2. Auflage. 240 Seiten. Payot, Lausanne 1959. Gebunden.

Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien. Arbeitsvorschriften und tabellarische Übersichten für mikroskopische und chemische Textilprüfungen. Herausgegeben von P. A. KOCH. VII + 239 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 31.50.

Heterocyclic Chemistry. Von A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI. 274 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London/John Wiley & Sons Inc., New York 1960. Gebunden 21 s.

Molecular Structures. The Physical Approach. Von J. C. D. BRAND und J. C. SPEAKMAN. VIII + 300 Seiten. Edward Arnold Ltd., London. Gebunden 30 s.

Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. 2. Auflage. Von H. FROMHERZ. XVI + 338 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960. Gebunden DM 32.50.

Tetrazoliumsalze in der Biologie. Von J. BÉLA. XII + 152 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1960. Gebunden DM 22.40.

The Plasma Proteins, Vol. 1: *Isolation, Characterization and Function.* Von F. W. PUTNAM. XVI + 420 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 12.50.

Das Glas im chemischen Laboratorium. 3., verbesserte Auflage. Von J. FRIEDRICHS. VIII + 154 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 18.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse betrugen in den Monaten Januar und Februar 1960

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Franken Januar	Februar	Total
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 544	2 628	5 172
Organische chemische Erzeugnisse	29	33 069	30 821	63 890
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	22 872	23 424	46 296
Düngemittel	31	80	68	148
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte, Tinte	32	31 815	32 428	64 243
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	3 121	3 970	7 091
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 922	3 480	6 402
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	492	600	1 092
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 a	66	37	103
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 b	8	5	13
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 940	12 184	20 124
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	7 443	8 928	16 371
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	1 993	2 175	4 168
Total		114 365	120 748	235 113

a) Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
b) Nur Position 3708.01 erfaßt

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen in den Monaten Januar und Februar 1960

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken Januar	Februar	Total
Maschinen und Apparate	111 112	140 168	251 280
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	26 098	34 427	60 525
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	18 967	23 402	42 369
Diverse Fahrzeuge	3 197	7 092	10 289
Diverse Metalle	27 047	34 003	61 050
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	12 824	12 544	25 368
Uhren	58 863	85 474	144 337
Chemische Erzeugnisse	114 365	120 748	235 113
Textilien	69 646	89 178	158 824
Erzeugnisse übriger Industrien	63 031	71 061	134 092
Total	505 150	618 097	1 123 247

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse betrugen in den Monaten Januar und Februar 1960

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Franken Januar	Februar	Total
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	7 184	8 684	15 868
Organische chemische Erzeugnisse	29	23 069	25 029	48 098
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	3 277	3 773	7 050
Düngemittel	31	2 369	3 797	6 166
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte, Tinte	32	4 173	4 547	8 720
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	1 045	1 499	2 544
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	796	1 039	1 835
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	600	670	1 270
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 a	53	88	141
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 b	123	125	248
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	2 036	3 518	5 554
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	12 618	15 882	28 500
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	7.631	7 937	15 568
Total		64 974	76 588	141 562

a) Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
b) Nur Position 3708.01 erfaßt

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen in den Monaten Januar und Februar 1960

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken Januar	Februar	Total
Maschinen und Apparate	45 822	63 250	109 072
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	19 231	26 788	46 019
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	6 186	11 271	17 457
Diverse Fahrzeuge	62 642	76 747	139 389
Diverse Metalle	71 792	92 931	164 723
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	7 676	20 833	28 509
Uhren	1 088	1 946	3 034
Chemische Erzeugnisse	64 974	76 588	141 562
Textilien	61 187	83 128	144 315
Erzeugnisse übriger Industrien	248 293	294 887	543 180
Total	588 891	748 369	1 337 260

Frankreich

Das Finanzministerium hat im *Journal Officiel* vom 5. April 1960 neue Liberalisierungsmaßnahmen veröffentlicht. Diese stehen im Zeichen des Abbaus der Dollar-Diskriminierung und betreffen namentlich Industrieprodukte aus den USA und Kanada. Unter den begünstigten Ländern befinden sich aber auch die OECE-Staaten. Dabei darf erwähnt werden, daß u. a. rund 50 Zollpositionen der organischen Chemie liberalisiert wurden. Das Finanzministerium gab zudem bekannt, daß Ende Juni 1960 eine weitere Liberalisierungsliste in Kraft gesetzt werde.

Griechenland

Nach einem Beschluß des Ministeriums für soziale Fürsorge werden ab 15. März 1960 für Einfuhren von Medikamenten oder Mustern an Private oder Ärzte keine Bewilligungen mehr erteilt, sofern – von Ausnahmen abgesehen – diese Waren vom Obersten Gesundheitsrat nicht zugelassen sind.

Großbritannien

Mit Wirkung ab 1. März 1960 wurde der bekannte «Dyestuffs (Import Regulation) Act 1920» aufgehoben. Damit können in England sämtliche Farbstoffe eingeführt werden. Sie unterliegen grundsätzlich einem Zoll von 33⅓ % *ad val.*, dem sogenannten «Key-Duty». Bisher waren jene Farbstoffe, die in England nicht hergestellt werden, ohne Beschränkung zur Einfuhr zugelassen. Diese sogenannten «Non-contentious» können auch weiterhin zollfrei eingeführt werden.

Guatemala

Am 29. Februar 1960 hat das Parlament eine Reihe von Zolltarifänderungen verabschiedet. Das entsprechende Dekret Nr. 1339 wurde am 16. März 1960 im *El Guatemalteco* publiziert. Es weist eine Anzahl von teilweise massiven Zollerhöhungen auf. Hiervon werden u. a. gewisse Farben, ferner Kosmetika, Seifen, Wachse, Polituren, pyrotechnische Artikel, Leim und Klebstoffe betroffen.

Kuba

Bei Lieferungen nach Kuba ist inskünftig mit einer strengeren Überprüfung der Preise zu rechnen. Sofern jedoch der neuerrichteten Wertschätzungsstelle (Negociado de Valoración, Aduana de la Habana) Preisunterlagen, wie Preislisten, Prospekte, Kataloge u. ä., zur Verfügung stehen, kann die Zollabfertigung rascher erfolgen.

Libanon

Seit dem 1. Januar 1960 steht ein neuer Zolltarif nach dem Brüsseler Schema in Kraft. Die Zollsätze sollen durch diese Umstellung nicht geändert worden sein.

Spanien

Im *Boletín Oficial del Estado* vom 17. März 1960 wurde der Entwurf zu einem neuen spanischen Zollgesetz veröffentlicht, das jenes vom Jahre 1906 ersetzen soll. Der Zolltarif wird auf die Brüsseler Nomenklatur umgestellt werden und in der Hauptsache nicht mehr spezifische, sondern Wertzölle enthalten.

Im *Boletín Oficial del Estado* vom 1. April 1960 wurde eine zweite Liberalisierungsliste veröffentlicht, die u. a. rund 150 Waren des chemischen Sektors enthält (vgl. *Schweizerisches Handelsamtsblatt*, Nr. 86 vom 12. April 1960).

Die am 16. März eröffneten schweizerisch-spanischen Wirtschaftsverhandlungen wurden am 2. April 1960 mit der Unterzeichnung eines neuen Abkommens abgeschlossen. Soweit die Einfuhr einzelner Waren inzwischen nicht liberalisiert oder durch Globalkontingente geregelt wurde, erfuhren die schweizerischen Exportkontingente vereinzelt eine leichte Erhöhung.

Sudan

«The Agricultural Bank of the Sudan», Khartum, gewährte bis anhin den Baumwollpflanzern Darlehen in Form von Saatgut, Dünge- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Der Bedarf an diesen Produkten soll inskünftig nicht mehr durch öffentliche Ausschreibungen über Importeure oder Kommissionsvertreter, sondern durch direkte Käufe der Bank im Ausland gedeckt werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Metallisierte bzw. metallisierbare Monoazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

340568 (55). Metallisierbare Farbstoffe der Formel

$$R_3—SO_2—NH—R_1—N=N—R_2—Y$$

(R_1 = gegebenenfalls weitersubstituierter Benzol- oder Naphthalinrest, R_2 = Rest einer Azokomponente, R_3 = aliphatischer, zykloaliphatischer, araliphatischer, aromatischer oder heterozyklischer Rest, Y = Hydroxylgruppe oder primäre oder sekundäre Aminogruppe, welche in *o*-Stellung zur Azogruppe steht), durch Kondensation einer Verbindung der Formel $X—R_1—N=N—R_2—Y$ (X = Halogen, in *o*-Stellung zur Azogruppe) mit einem Sulfonamid der Formel $R_3—SO_2—NH_2$ in Gegenwart einer Kupferverbindung und Entmetallisierung des erhaltenen Kupferkomplexes. Insbesondere für stickstoffhaltige Fasern; verschiedene Nuancen.

340570 (56). Kupplung eines 1-Amino-2-oxy- oder -methoxybenzols, das außerdem einen R–SO_2-Rest (R = einkerniger Arylrest oder gegebenenfalls substituierte Aminogruppe) trägt, mit einer 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure und Metallisierung des Farbstoffes. Insbesondere zum Spinnfärben von Kunstfasern. Rote, violette bis blaue Töne.

342306 (55). Kupplung einer diazotierten 2-Amino-benzol-1-carbonsäure, die in 4- oder 5-Stellung eine gegebenenfalls substituierte Sulfonsäureamidgruppe tragen kann, mit einem gegebenenfalls N-substituierten Amid der 1-(5′,6′,7′,8′-Tetrahydro-1′-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon-sulfonsäure. Chromierbar; auf natürliche und künstliche N-haltige Fasern echte gelbe Töne.

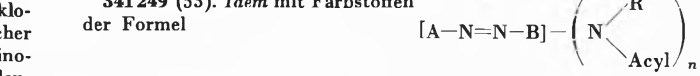
J. R. Geigy AG, Basel:

340569 (55). Behandlung von Monoazofarbstoffen der Formel

$$[A—N=N—B]—(SO—R)_n$$

(A = aromatischer Rest, B = Rest einer Azokomponente, wobei A und B in Nachbarstellung zur Azogruppe je eine metallisierbare Gruppe tragen, R = gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Cycloalkylrest, n = 1 oder 2), mit schwermetallabgebenden Mitteln. Die Sulfoxydgruppe wirkt hydrophil und erhöht das Egalisiervermögen auf Wolle.

341249 (55). *Idem* mit Farbstoffen der Formel



A und B gleiche Bedeutung wie oben, R = Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, n = 1 oder 2, Acyl = organischer Acylrest. Die acylierte, sekundäre Aminogruppe wirkt ähnlich wie die Sulfoxydgruppe.

344498 (56). Kupplung von diazotierten aromatischen Aminen, die in *o*-Stellung zu den Diazogruppen die Metallisierung ermöglichende Substituenten enthalten, mit 2-Hydroxy-4-methyl-(hydroxysulfo-benzo)-chinolinen (in welchen der Benzorest angulär am Benzolring gebunden ist und die am Benzorest gebundenen Hydroxy- und Sulfogruppen in *m*-Stellung zueinander stehen), welche in o-Stellung zu den isozyklisch gebundenen Hydroxylgruppen kuppeln. Monoazofarbstoffe für Polypeptidfasern, auch Polyazofarbstoffe für Cellulosefasern; olive, grüne, graue und verschiedene blaue Töne.

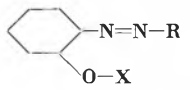
Ciba AG, Basel:

340929 (55). Chromierung von Farbstoffen, die chromierbare Gruppen enthalten, durch Behandlung mit Chromaten in Gegenwart von Reduktionsmitteln, in einem Medium, das außerdem einen farblosen Komplexbildner enthält.

343559 (54). Chromierung sulfonsäuregruppenfreier, komplexbildender Farbstoffe in neutralem bis alkalischem, wäßrigem Medium, das ein wasserlösliches, leichtflüchtiges Lösungsmittel und als chromabgebendes Mittel eine komplexe Chromverbindung einer aromatischen *o*-Oxy-carbonsäure enthält.

342678 (56). Metallisierung des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-oxy-benzol-5-sulfonsäureamid und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Kobalt oder Chrom zum 1 : 2-Komplex. Auf Wolle braunorange (Co-Komplex) bzw. scharlachrote Töne (Cr-Komplex).

344153 (55). 1 : 2-Kobaltkomplexe von Farbstoffen der Formel



(X = H oder bei der Metallisierung abspaltbarer Rest, R = Rest einer in Nachbarstellung zu einer Amino- oder Oxygruppe an die Azogruppe gebundenen Azokomponente, die außer gegebenenfalls vorhandene Oxygruppen keine wasserlöslichmachenden Gruppen enthält). Insbesondere für tierische Fasern; verschiedene Nuancen.

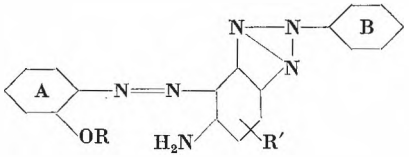
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341929 (P 54). Man kuppelt diazotierte Amine, in o- oder *p*-Stellung zur OH-Gruppe, mit Azokomponenten der Formel

$$HO-Ar-SO_2NHR$$

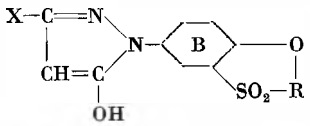
(Ar = aromatischer Rest mit beiden Substituenten in *o*-Stellung, R = Rest, der eine komplexbildende Gruppe trägt, welche mit Schwermetallen unter Einbeziehung der SO_2NHR-Gruppe 5- oder 6gliedrige Ringe bildet). Für natürliche und synthetische Polyamidfasern; nach dem Chromieren alkaliechte Färbungen.

342308 (P 54). Metallisierung, mit Cr oder Co, von Monoazofarbstoffen der Formel



(R = H oder Alkyl, R′ = H oder nichtionogener Substituent; die Ringe A und B können nichtionogene Reste tragen). Auf natürliche und synthetische Polyamidfasern sehr gut echte, braune bis grüne Töne.

342679 (P 55). Kupplung von diazotierten Aminen der Benzolreihe, die in *o*-Stellung zur Aminogruppe eine zur Komplexbildung befähigende Gruppe tragen und sonst frei von wasserlöslichmachenden Gruppen sind, mit Pyrazolonen der Formel



[X = Alkyl, Aryl, $-CONH_2$, $-CONH$-Alkyl, $-CON(Alkyl)_2$ oder $-COO$-Alkyl, R = zweiwertiger organischer Rest; der Ring B kann weitere, nichtionogene Reste tragen] und Metallisierung, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Farbstoffen. Für natürliche und synthetische Polyamidfasern; verschiedene Nuancen.

343045 (P 55). Kupplung von diazotierten 1-Amino-2-oxy-benzolen mit in o-Stellung zu einer Oxygruppe kuppelnden und mindestens eine Harnstoffgruppe enthaltenden Azokomponenten, die keine Säuregruppen enthalten, und Behandlung mit chromabgebenden Mitteln. Auf Wolle und synthetische Fasern echte Töne; verschiedene Nuancen.

2. *Andere Monoazofarbstoffe*

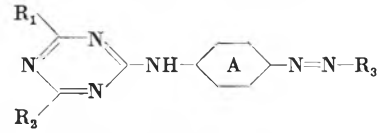
J. R. Geigy AG, Basel:

340926 (55). Wasserunlösliche Azofarbstoffe mit einem Heteroringsystem, der einen mehr als ein Ringstickstoffatom enthaltenden, aromatischen Heteroring enthält, welcher direkt an die Azogruppe gebunden ist, werden durch Behandlung mit Alkylierungsmitteln zu wasserlöslichen Monocyclammoniumsalzen quaternisiert. Insbesondere für Fasern aus Acrylnitrilpolymeren; verschiedene Nuancen.

340928 (55). *Idem*, mit Farbstoffen, welche an Stelle des Polyazaringes ein Pyridinringsystem aufweisen.

Sandoz AG, Basel:

340927 (55). Farbstoffe der allgemeinen Formel



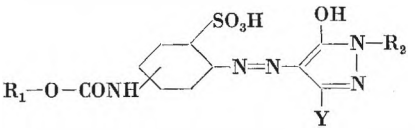
(R_1 und R_2 = Halogen oder gegebenenfalls durch niedrigmolekulare Alkyl-, Oxyalkyl- oder Alkoxyalkylreste substituierte Aminogruppe, R_3 = Rest einer in *o*- oder *p*-Stellung zur Oxygruppe gekuppelten, ein- oder zweikernigen aromatischen Oxyverbindung; der Ring A kann weitere Substituenten, jedoch keine wasserlöslichmachenden Gruppen tragen) durch Kondensation der entsprechenden Halogentriazin-derivate mit den entsprechenden *p*-Amino-phenylazoverbindungen. Auf Celluloseester-, synthetische Polyamid- oder Polyesterfasern gelbe bis orange Töne.

344150 (55). Farbstoffe der gleichen allgemeinen Formel wie 340927, in welcher aber R_1 = Halogenatom, Oxygruppe oder niedrigmolekularer Alkoxy-, Oxyalkoxy- oder Alkoxyalkoxyrest, R_2 = Oxygruppe oder niedrigmolekularer Alkoxy-, Oxyalkoxy- oder Alkoxyalkoxyrest, R_3 und A dagegen die gleiche Bedeutung haben, durch Diazotierung des entsprechenden 2-(*p*-Amino-phenylamino)-1,3,5-triazin-derivates und Kupplung mit R_3–H. Gleiche Eigenschaften.

344151 (55). Gleiche Farbstoffe wie 340927 durch Kupplung der diazotierten 2-(*p*-Amino-phenylamino)-1,3,5-triazin-derivate mit der entsprechenden Azokomponente R_3–H.

344152 (59). Gleiche Farbstoffe wie 344150 durch Kondensation der entsprechenden Halogentriazine mit den entsprechenden *p*-Amino-phenylazo-verbindungen.

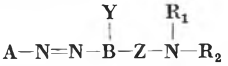
341586 (56). Walkechte Monoazofarbstoffe der Formel



(R_1 = mehr als 6 C-Atome enthaltender, gegebenenfalls substituierter Alkylrest, Y = Methyl, Phenyl oder gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamidgruppe, R_2 = H, ein- oder zweikerniger Arylrest oder über eine SO_2-Brücke am Stickstoff gebundener Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder ein- bis zweikerniger Arylrest). Auf Wolle und synthetische Polyamidfasern gelbe Töne.

Ciba AG, Basel:

341247 (58). Wasserlösliche Salze durch Quaternisierung von Azofarbstoffen der Formel



(A = Rest einer Diazokomponente, B = Arylrest, Y = in *o*- oder *p*-Stellung zur Azogruppe stehende Oxy- oder Aminogruppe, Z = —CO- oder —SO-Gruppe, R_1 = H oder Alkylgruppe, R_2 = mindestens ein tertiäres N-Atom enthaltender, heterozyklischer Rest). Insbesondere für Polyacrylnitrilfasern.

341248 (58). Wasserunlösliche Monoazofarbstoffe durch Kupplung der Diazoverbindung eines heterozyklischen Amins oder eines Aminobenzols, das eine Sulfonamid- oder Alkylsulfonylgruppe trägt, mit einem Indol, das in 2-Stellung einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest aufweist und dessen 3-Stellung unsubstituiert ist. Insbesondere für Celluloseacetat- und Polyesterfasern; gelbe Töne.

343044 (56). Azopigmente durch Kupplung von Diazoverbindungen mit Azokomponenten, die beide von Säuregruppen frei sind; man kuppelt in praktisch wasserfreiem Medium unter Zusatz organischer Lösungsmittel in konzentriertem Ansatz und unter intensiver mechanischer Bearbeitung. Man vermeidet damit eine zweifache Kupplung.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342680 (P 55). Rote Pigmentfarbstoffe durch Kupplung von diazotierten 3-Amino-4-alkoxy-benzoylharnstoffen mit 2-Oxy-3-naphthoesäure-2′,4′-dimethoxy-5′-chlor-anilid.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

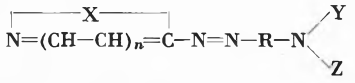
344495 (P 54, 55). Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern durch Kupplung von diazotierten 1-Amino-benzol-2-sulfonsäuren, die in 6-Stellung einen Substituenten enthalten können, der aber kein Halogenatom sein darf, und außerdem, mit Ausnahme von Hydroxyl-

gruppen und weiteren unsubstituierten Aminogruppen, noch andere Substituenten enthalten können, mit 2-(1′-Hydroxy-3′-sulfo-naphthyl-[7′]-amino)-4,6-dichlor-1,3,5-triazinen, deren Aminogruppe außerdem durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann.

344496 (P 54, 55). *Idem*, durch Kupplung der gleichen Diazoverbindungen mit 2-(1′-Hydroxy-3′-sulfo-naphthyl-[8′]-amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazinen, die in 5′- oder 6′-Stellung eine weitere Sulfogruppe enthalten können. Verschiedene Rottöne.

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

344499 (P 55). Basische Azofarbstoffe durch Behandlung von sulfonsäuregruppenfreien *o*- oder *p*-Amino-azofarbstoffen der Formel



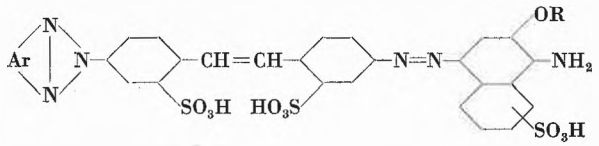
(n = 0 oder 1, X = zweiwertiger Rest, der ein Glied eines N-haltigen 5- oder 6-Ringes ist, R = gegebenenfalls substituierter Phenylen- oder Naphthylenrest, Y und Z = H, gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe oder Glieder eines gemeinsamen Ringes oder je für sich Glieder eines an R ankondensierten Ringes) mit Alkylierungsmitteln. Rote, violette, blaue oder blaugrüne Töne.

3. *Polyazofarbstoffe*

J. R. Geigy AG, Basel:

340571 (56). Grünstichig bis rotstichig gelbe Azopigmente durch Kupplung von tetrazotierten Bis(4-chlor-3-amino-phenyl)-äthylenderivaten, deren C-Atome des Äthylenrestes durch Sauerstoff, Hydroxylgruppen und/oder Wasserstoffatome abgesättigt sind, mit Azokomponenten, die eine kupplungsfähige Ketomethylengruppe, aber keine sauren, wasserlöslichmachenden Gruppen enthalten.

340930 (55). Kupplung eines diazotierten Aminomonoazofarbstoffes der Formel



(Ar = Arylenrest, der an zwei benachbarten Ring-C-Atomen mit den N-Atomen verbunden ist, R = gegebenenfalls substituierte niedermolekulare Alkylgruppe) mit einer 2-Acylamino-6-oxy-naphthalin-8-sulfonsäure und Kupferung des erhaltenen Disazofarbstoffes. Auf Cellulosefasern grüne bis olivgrüne Töne.

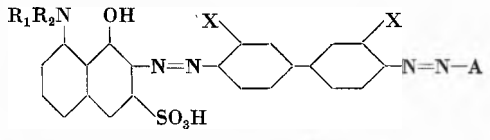
341588 (55). Oxydation von zwei bis fünf Sulfogruppen aufweisenden Polyazofarbstoffen der Formel

$$R_1—N{=}N—R_2—N{=}N—R_3—N{=}N—R_4$$

(R_1 = aromatischer Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe oder Rest der heterozyklischen Reihe aromatischen Charakters, R_2 und R_3 = Reste von Mittelkomponenten, welche die Azogruppen an einem gegebenenfalls Bestandteil eines kondensierten Ringsystems bildenden Benzolring enthalten, R_4 = Rest einer in *o*-Stellung zu einer primären Aminogruppe gekuppelten isozyklischen oder heterozyklischen Azokomponente) zu den entsprechenden Disazo-1,2,3-triazolverbindungen. Auf Cellulosefasern gelborange bis braune Töne.

342307 (56). Anlagerung eines dizyklisch koordiniert metallisierbaren Azofarbstoffes an einen dizyklisch koordiniert metallisierten Azofarbstoff, der auf je ein Farbstoffmolekül ein Atom eines koordinativ 6-wertigen Schwermetalles gebunden enthält, wobei einer der Farbstoffe ein Monoazo-, der andere ein Disazofarbstoff ist. Auf Leder, natürliche und synthetische Polyamidfasern braune bis schwarze Töne.

344500 (56). Metallisierbare, Cellulosefasern blau färbende Polyazofarbstoffe der Formel



(R_1 = H, Alkyl, Aryl oder Acyl, R_2 = H oder Alkyl, X = die Metallisierung ermöglichender Substituent, A = Rest einer gegebenenfalls substituierten, in o-Stellung zur OH-Gruppe gekuppelten Oxynaphthalinsulfonsäure).

Ciba AG, Basel:

340931 (55). Metallisierung von Polyazofarbstoffen der Formel

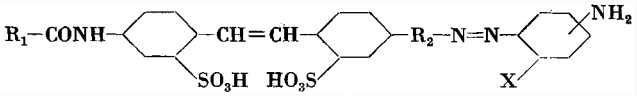


(X = in o-Stellung zur Gruppe —N=N—R_5 befindliche Alkoxy-, Oxy- oder Carbonsäuregruppe, Y = stickstoffhaltiges Brückenglied oder direkte Bindung, R_1 = Rest einer Diazokomponente, Py = in 1-Stellung an R_2 und in 4-Stellung an die Azogruppe gebundener 5-Pyrazolonrest, R_2 und R_3 = gegebenenfalls substituierte Benzolreste, R_4 = in 1- und 4-Stellung an die Azogruppen gebundener Benzol- oder Naphthalinrest, der außer X noch andere Substituenten enthalten kann, R_5 = in Nachbarstellung zur Azogruppe eine Oxygruppe enthaltender Rest einer Endkomponente). Auf Cellulosefasern olivgrüne Töne.

342681 (56). Metallisierung, mit Ni- oder Cu-abgebenden Mitteln unter Aufspaltung der Alkoxygruppen und Bildung der Bis(*o,o′*-dioxy-azo)-Metallkomplexe, von Farbstoffen, die durch Kupplung von tetrazotierten 3,3′-Dialkoxy-4,4′-diamino-diphenyl mit 1-Oxy-naphthalin-3,8-disulfonsäure einerseits und mit 2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfonsäure anderseits hergestellt werden können. Auf Cellulosefasern blaue, besonders echte Töne.

Sandoz AG, Basel:

341251 (56). Man kondensiert beiderseits, mit einem Derivat der Kohlensäure oder einer Dicarbonsäure, eine Aminomonoazoverbindung der Formel



(X = OH, OCH_3, COOH oder OCH_2COOH, R_1 = gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Alkylen-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Aralkoxyrest, R_2 = Rest eines α-Acyl-acetamids oder Rest eines 5-Pyrazolons). Metallisierbar; auf Cellulosefasern gelbe bis rote Töne.

342318 (55). Kondensation einer 4,4′-Dinitro-1,1′-stilben- bzw. -dibenzyl-2,2′-disulfonsäure mit einer Mono- oder Disazoverbindung, welche eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthält, und Kondensation der erhaltenen Nitroazo- bzw. Nitroazoxy-verbindung mit einem 1,3- oder 1,4-Diamin der Benzolreihe, einem 4,4′-Diaminodiphenyl oder einem 1,4-Diamin der Naphthalinreihe unter Bildung der Stilben-4,4′-bis-azo- bzw. -azoxy-Konfiguration. Insbesondere Zwischenprodukte zur Herstellung metallisierbarer Polyazofarbstoffe der Stilbenreihe.

342319 (55). *Idem* bis zur Nitroazo- bzw. Nitroazoxy-verbindung, dann Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe, Diazotierung und Kupplung mit einer Azokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, welche eine diazotierbare Aminogruppe oder eine in eine solche überführbare Acylaminogruppe trägt. Zum Teil metallisierbare Farbstoffe, insbesondere aber Zwischenprodukte für andere Polyazofarbstoffe.

343561 (55). Beidseitige Kupplung von tetrazotiertem 4,4′-Diamino-3,3′-dicarboxymethoxy-1,1′-diphenyl mit gleichen oder verschiedenen 1-Oxy-naphthalin-3-sulfonsäuren, die am anderen Benzolkern eine Aminogruppe tragen, Tetrazotierung der erhaltenen Diamino-diazoverbindungen und beidseitige Kupplung mit gleichen oder verschiedenen, gegebenenfalls weitersubstituierten, in 4-Stellung kuppelnden 1-Oxy- bzw. 1-Amino-benzolen oder 1-Oxy- bzw. 1-Amino-naphthalinen. Auf Cellulosefasern nachgekupfert verschiedene Grautöne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

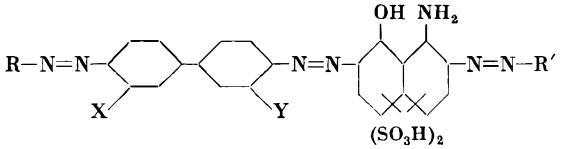
342317 (P 54). Kupplung von 1 Mol des Monoazofarbstoffes aus einer diazotierten 2-Amino-oxy-naphthalin-mono- oder -disulfonsäure oder deren 3′- oder 4′-Amino-benzoylderivaten und 3,3′-Dioxy-diphenylamin mit 2 Mol beliebiger Diazoverbindungen, von denen mindestens eine eine Sulfonsäuregruppe enthält. Auf Leder verschiedene Brauntöne.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

343046 (P 54, 55). Metallisierbare Disazofarbstoffe, welche als Anfangs- und/oder als Endkomponente einen gegebenenfalls weitersubstituierten Chinolin-(5)-rest aufweisen, der in 6-Stellung eine Oxy-, Alkoxy- oder Aminogruppe und in 8-Stellung eine mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, einer Carbon- oder Sulfonsäure veresterte Oxygruppe trägt, durch Veresterung der entsprechenden 8-Oxychinolinderivate. Auf Cellulosefasern nachgekupfert verschiedene Töne.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

344155 (P 56). Kupferung von Azofarbstoffen der Formel



(X = H, Alkoxy oder Carboxy, Y = Alkoxy oder Carboxy, R = Gelbkomponente mit Ausnahme von Salicylsäure und deren Substitutionsprodukten, R′ = Arylrest). Auf Cellulosefasern verschiedene Grautöne.

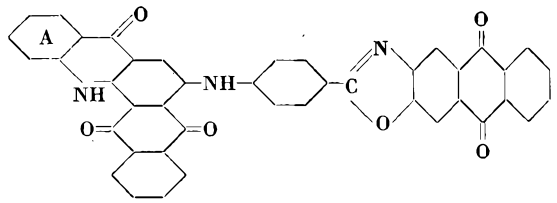
B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Küpenfarbstoffe

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

340934 (P 54). Behandlung von 1,5-Di-acylamino-4-alkoxy-anthrachinonen mit Schwefelsäure oberhalb Zimmertemperatur und Acylierung des erhaltenen 1,5-Diamino-4-oxy-anthrachinons an beiden Aminogruppen mit Säuren der Formel X—R—COOH (X = Halogen oder Nitro, R = Benzol- oder Anthrachinonkern). Verschiedene Rottöne.

344157 (P 55). Grüne Küpenfarbstoffe der Formel



worin der Ring A noch Halogenatome tragen kann.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341589 (P 54). Graue Küpenfarbstoffe durch Behandlung von Anthrachinonylamino-Bz-1-benzanthron-carbonsäure-(α-anthrachinonyl)-amiden mit alkoholischer Lauge.

341930 (P 54). 1-Anilido-4-amino-2′-carboxy-anthrachinon-3-sulfonsäure wird unter besonderen Bedingungen zum 4′-Brom-derivat bromiert und letzterer durch Erwärmen in starker Schwefelsäure, schwachem Oleum oder Chlorsulfonsäure in das 4-Amino-5′-brom-anthrachinon-2,1(N)-1′,2′(N)-benzol-acridon übergeführt. Dieses färbt Baumwolle aus violetter Küpe in blauen Tönen.

343048 P 54). Alkalischmelze von Bz-1-Benzanthronyl-5-amino-1,1′-dianthrimid-carbazolen; Ringschluß unter Bildung eines Dihydroacridins. Grünstichig braune, khakifarbene oder olive Töne.

343563 (P 54). Acylierung von 1-Acylamino-5-amino-anthrachinonen, deren Acylrest sich von einer heterozyklischen Carbonsäure ableitet; die zur Acylierung verwendete Säure ist meistens auch heterozyklisch. Gelbe Töne mit verbesserter Lichtechtheit und Ziehvermögen.

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

342321 (P 55). 2,6-Diamino-1,3,5-triazinderivate, die in 4-Stellung einen carbo- oder heterozyklischen Rest von aromatischem Charakter tragen, werden zu den entsprechenden 2,6-Dioxy-derivaten hydrolysiert, diese mit Schwefel- oder Phosphorhalogeniden in das entsprechende 2,6-Dihalogen-derivat umgewandelt und 1 Mol davon mit 2 Mol eines verküpbaren Aminoanthrachinons bzw. mit je einem Mol von zwei verschiedenen dieser Aminoanthrachinone umgesetzt. Verschiedene Töne.

Ciba AG, Basel:

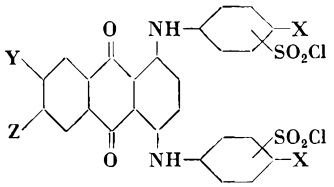
343564 (56). Kondensation von 1 Mol Cyanurhalogenid mit 2 Mol eines α-Amino-anthrachinons, das in mindestens einer β-Stellung desjenigen Benzolkernes des Anthrachinons, der keine Aminogruppe enthält, einen nichtionogenen Substituenten aufweist, und Umsetzung des Kondensationsproduktes mit 1 Mol Ammoniak oder eines aliphatischen oder eines nicht verküpbaren aromatischen Amins. Gelbe bis orange Töne.

2. Dispersions- und andere Anthrachinonfarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

340933 (56). Man kondensiert beidseitig eine 2-Amino-anthrachinon-2-sulfonsäure, die in 4-Stellung einen Rest NH_2—R—NH— (R = Phenylen oder *p*-Benzoylamino-phenylen, gegebenenfalls mit Alkyl und/oder Sulfo substituiert) und am anderen Benzolkern des Anthrachinons eine Sulfogruppe oder 1 bis 2 Halogenatome tragen kann, mit einem Benzol-1,3-dicarbonsäurehalogenid. Blaue, substantive Farbstoffe.

343562 (56). Kondensation von 1 Mol einer Verbindung der Formel



[X = H, Alkyl oder Alkoxy, Y = Cl oder Br, Z = H oder Cl (wenn Y = Cl) oder = H (wenn Y = Br)] mit 2 Mol eines mindestens 3 C-Atome enthaltenden, primären oder sekundären aliphatischen Amins oder eines primären alizyklischen oder sekundären heterozyklischen Amins. Grüne Töne; insbesondere zum Spinnfärben von Kunstfasern.

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

342320 (P 55). Salze (Sulfonate) von Anthrachinonfarbstoffen, die aus zwei an den *p*-C-Atomen der N-ständigen Arylreste direkt oder über ein Brückenglied miteinander verbundenen, gegebenenfalls noch weiter substituierten 1-Amino-4-arylamino-anthrachinon-2-sulfonsäureresten bestehen, mit ein- oder mehrsäurigen Stickstoffbasen. Blaue bis grüne Dispersionsfarbstoffe.

342682 (P 55). Veresterung von Mono- oder Dicarbonsäuren der Anthrachinonreihe, die in 1- und 4-Stellung des Anthrachinonkernes zwei Aminogruppen oder eine Amino- und eine Oxygruppe tragen, mit aliphatischen, araliphatischen oder zykloaliphatischen Alkoholen. Blaue bis violette Dispersionsfarbstoffe.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

343047 (P 55). Halogenierung von 4,8-Diamino-1,5-dioxy- oder 4,5-Diamino-1,8-dioxy-anthrachinonen. Blaue bis glaugrüne Dispersionsfarbstoffe, auch Zwischenprodukte für andere Farbstoffe.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

344501 (P 54, 55). Cellulosefasern blau bis grün färbende Reaktivfarbstoffe, durch Umsetzung von 1 Mol einer 1-Amino-anthrachinon-2-sulfonsäure, die in 4-Stellung einen Rest NH_2—X—NH— (X = Brückenglied, das mindestens eine saure, wasserlöslichmachende Gruppe enthält) und am anderen Benzolkern des Anthrachinons eine weitere Sulfonsäuregruppe trägt, mit 1 Mol Cyanurchlorid.

344502 (P 54, 55). Cellulosefasern blau färbende Reaktivfarbstoffe, durch Umsetzung von 1 Mol einer 1-Amino-anthrachinon-2-sulfonsäure, die in 4-Stellung einen Rest RNH—Ph—NH— (R = gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, Ph = gegebenenfalls substituierter Phenylenrest) trägt, und am anderen Benzolkern des Anthrachinons eine weitere Sulfonsäuregruppe tragen kann, mit 1 Mol Cyanurchlorid.

C. Andere Farbstoffe

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

340935 (P 54, 55). Ein Phthalocyaninderivat, das mehrere Reste der Formel $—CH_2—NR_1R_2$ enthält (R_1 = gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder heterozyklischer Rest, R_2 = gegebenenfalls substituierter Alkylrest, oder R_1 und R_2 zusammen mit N zu einem Ring geschlossen) wird durch Behandlung mit einem Alkyl- oder Aralkylester quaternisiert. Man erhält wasserlösliche Derivate, die auf der Faser mit Alkali entwickelt werden können; insbesondere zum Drucken.

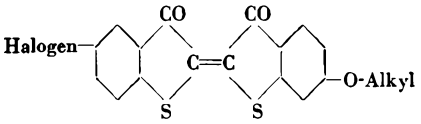
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341140 (P 54). Zur Herstellung von Farbstoffen der Naphthoylen-arylimidazolreihe, der Naphthaloperinonreihe und der Naphthalimidreihe auf der Faser geeignetes Gemisch, enthaltend: a) eine Peridicarbonsäure, welche die Peridicarbonsäuregruppierung einmal oder mehrere Male im Molekül enthält, b) ein *o*-Diamin, ein Peridiamin oder ein primäres Monoamin und c) ein Kondensationsmittel für a und b.

344159 (P 55). Farbstoffe, die mindestens eine Amidogruppe enthalten, welche mindestens ein austauschfähiges Wasserstoffatom aufweist, werden mit Hilfe von in der Alkylgruppe gegebenenfalls substituierten Alkylierungsmitteln an der bzw. an mindestens einer Amidogruppe N-alkyliert; insbesondere für Phthalocyanin-sulfamide.

Ciba AG, Basel:

341590 (56). Rote thioindigoide Farbstoffe der Formel



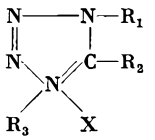
worin der Alkylrest mindestens zwei und vorzugsweise nicht mehr als vier C-Atome enthält.

Sandoz AG, Basel:

341591 (55). Kupferphthalocyanin wird mit Chlorsulfonsäure in das Di- und/oder Trisulfochlorid übergeführt und letzteres mit 2 bis 3 Mol 1-Amino-2-äthyl-hexan umgesetzt. Rotstichig blaue Töne; Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

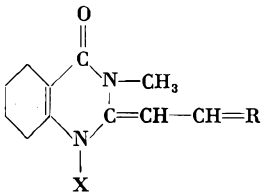
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

341592 (P 54). Sensibilisierungsfarbstoffe durch Kondensation von 2 Mol eines quaternären Salzes der Formel



(R_1 = Alkyl oder Aryl, R_2 und R_3 = je eine Alkylgruppe, X = Säurerest) mit 1 Mol eines Orthoalkylesters einer aliphatischen Carbonsäure.

344158 (P 55). Sensibilisierungsfarbstoffe der Formel



(R = mindestens teilweise aus einem heterozyklischen Ring bestehender Rest, X = Alkylgruppe).

342322 (P 55). Grünstichig blau färbender Küpenfarbstoff der indigoiden Reihe, durch Kondensation von 4-Methyl-5-brom-7-methoxy-isatin-α-chlorid mit 5,7-Dimethyl-3-oxy-1-thionaphthen.

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

342234 (P 55). Nitrieren eines 2-Methyl-benzophenonsulfons zum 1-Nitroderivat, Zyklisierung unter Wasserabspaltung zum Isoxazolderivat und Umsetzung mit Wasser oder einer Oxyverbindung zur 1-Amino-benzophenon-sulfon-2-carbonsäure bzw. deren Ester. Dispersionsfarbstoffe, auch Zwischenprodukte für andere Farbstoffe und für Pharmazeutika.

342235 (P 55). *Idem*, ausgehend von Benzophenonsulfonen, die in 2-Stellung einen Rest $-CH_2-R$ (R = H, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl), wobei das Isoxazolderivat zum entsprechenden 1-Amino-benzophenonsulfon-2-aldehyd oder -keton reduziert wird. Dispersionsfarbstoffe, auch Zwischenprodukte für andere Farbstoffe und für Pharmazeutika.

Leuchtstoffe

General Electric Co., Schenectady (USA):

341931 (P 53). Erhitzen eines Gemisches, das Calciumpyrophosphat bzw. zu dessen Bildung befähigte Komponenten, eine Natriumverbindung und eine Verbindung eines aktivierend wirkenden Metalls enthält. Insbesondere für Fluoreszenzlampen.

344504 (P 54). Leuchtstoffe zum Beschichten von Unterlagen, insbesondere für elektrische Entladungslampen, durch Vermischen eines anorganischen Leuchtstoffes mit Wasser, Ammoniumhydroxyd und einem Mischpolymerisat aus Methylvinyläther und Maleinsäureanhydrid, und anschließende Entfernung der flüssigen Bestandteile.

Henri Ruegger, Lausanne:

341932 (59). Vermischen eines Radiumsalzes mit einem Alkydharz und einem Härtungsmittel für letzteren. Insbesondere für Uhrenzifferblätter.

Kunstfasern

1. Viscosefasern

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

340947 (P 54). Viscosegebilde mit starker Mantelzone; Zusatz eines Umsetzungsproduktes aus Ammoniak und einem Aldehyd (1 : 1 bis 3 : 1 Mol) zur Viscose, Verspinnen in ein schwefelsaures, zinksulfathaltiges Bad und Heißverstrecken in einem zweiten, schwach sauren Bad.

N.V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem (NL):

341945 (P 55). Viscosegebilde mit niedrigem Quellwert durch Verspinnen einer Viscose (Cellulose : Alkali größer als 1,25 : 1), welche ein Polyäthylenoxyd enthält, in ein besonderes, Schwefelsäure und Zinksulfat enthaltendes Bad.

343583 (P 55). Gekräuselte Viscosegespinste durch Verspinnen einer Viscose (Cellulose : Alkali mindestens gleich 10 : 6), Verstrecken, Entspannen in einem Quellmittel und Trocknen der Gespinste. Zur Vermeidung von sogenannten Spinnfehlern wird in Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes versponnen und das Bad enthält außer Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat auch noch Ammoniumsulfat.

American Viscose Corp., Philadelphia:

342328 (P 54). Viscosegebilde mit durchgehender Hautstruktur durch Verspinnen einer Viscose in einem besonderen, Schwefelsäure und Sulfate enthaltenden Bad; die Viscose enthält Anlagerungsprodukte eines Alkylenoxyds an Abfallölen der Sulfitablauge bzw. deren sauren Bestandteilen bzw. deren hydrierten Harzsäuren.

342329 (P 54). *Idem*, unter Zusatz eines Anlagerungsproduktes eines Alkylenoxyds an gegebenenfalls hydriertem Ricinusöl zur Viscose; diese enthält 4 bis 8% Cellulose, 4 bis 8% Alkali und 30 bis 50% CS_2, bezogen auf die Cellulose.

342693 (P 54). *Idem*, durch Verspinnen von Viscose in Gegenwart von Polyoxyalkylenglykol-phenoläthern, in einem Bad, das 10 bis 25% Na_2SO_4, 3 bis 15% Fe-, Zn-, Ni- und/oder Mn-Sulfat und eine bestimmte Menge H_2SO_4 enthält.

342694 (P 54). *Idem*, durch Verspinnen in Gegenwart eines Anlagerungsproduktes eines Alkylenoxyds an Harnstoff oder Biuret.

2. Vollsynthetische Fasern

Montecatini Società Generale, Mailand:

340578 (P 54). Zusatz von monomerem, gegebenenfalls substituiertem Styrol in kleinen Mengen als thermisches Stabilisierungsmittel zu Spinnlösungen von Acrylnitrilpolymerisaten.

E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington:

341601 (P 52). Gebilde aus wasserunlöslichen Polymeren; eine Dispersion der Polymere in einer wäßrigen Lösung eines Trägermaterials (z.B. eines Alginats) wird zu einem selbsttragenden Gebilde verformt und dann die Polymerteilchen zusammengeschweißt.

341993 (P 54). *Idem*, angewandt auf Polymerisate von Polyhalogenäthylenen unter Verwendung von Viscose als Lösung des Trägermaterials und eines Viscosespinnbades. Beim Erhitzen, Zusammenschweißen der Polymerteilchen und gleichzeitig Zersetzung der Cellulosebindesubstanz.

Stockholms Superfosfat Fabriks AB, Stockholm:

344176 (P 54, 55). Naßspinnen von Lösungen von Acrylnitrilpolymerisaten, die mit 0,001 bis 0,3 Mol-% einer polyfunktionellen Verbindung vernetzt sind; das Spinnbad besteht aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, die mit dem Polymerlösungsmittel bei Spinntemperatur völlig mischbar sind. Gute Verstreckbarkeit bei hoher Spinnleistung.

3. Verschiedenes

S.A. Fibre Tessili Artificiali, Milano:

343995 (P 56). Kunststroh durch beidseitiges Überziehen eines nicht gewobenen Bandes von miteinander verklebten Fasern mit einem filmbildenden Material, derart, daß der Überzug sich auf der einen Seite mehr zusammenzieht als auf der anderen Seite.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

344175 (P 52, 53). Verspinnen einer gereiften, alkalischen, wäßrigen Proteinlösung, Verstrecken und Härten der Gespinste, die dann durch Imprägnieren mit einer angesäuerten Formaldehydlösung, Trocknen unter 100°C und Erhitzen oberhalb 130°C unlöslich gemacht werden. Bessere Naßfestigkeiten von z.B. 10 bis 12 kg/mm².

J.-L. Comte

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 6 1960 Pag. 189–240

Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie

III. TRENNVERFAHREN

Über den Einsatz der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium

Von W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Zusammenfassung

Die Gas-Chromatographie ist eine physikalische Trennmethode, die als Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Verfahren betrachtet wird. Die Ausführungen beschränken sich auf die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gas Liquid Chromatography: GLC), deren prinzipielle Arbeitsweise sowie grundlegende, den Praktiker interessierende Begriffe erläutert werden. Es folgt eine Beschreibung des charakteristischen Aufbaus eines Gas-Chromatographen. Anwendungsmöglichkeiten der Methodik im Hinblick auf qualitative und quantitative Analyse sowie auf präparative Arbeiten werden zum Teil anhand von Beispielen dargelegt. Im speziellen wird das Verfahren als Methodik zur Reinheitsprüfung von Präparaten beleuchtet.

Der heutige Stand der Entwicklung sowie Möglichkeiten und Grenzen der Methodik werden betrachtet.

Schließlich werden kommerziell erhältliche Apparaturen vorgestellt, wobei im speziellen Angaben bezüglich Temperaturbereich und Detektorsystem sowie über spezifische Anwendungsmöglichkeiten der Apparaturen gemacht werden.

1. Einleitung

Die Gas-Chromatographie ist eine rasch arbeitende, auf Gemische von Verbindungen mit Siedepunkten unter rund 450 °C anwendbare Trennmethodik. Sie stellt einen Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Methoden dar. Allgemein können die unter dem Begriff «Chromatographie» zusammengefaßten Verfahren als physikalische Trennmethoden betrachtet werden, bei denen die zu trennenden Komponenten zwischen einer feststehenden (stationären) und einer beweglichen (mobilen) Phase verteilt werden. Entsprechend dem Aggregatzustand der beiden Phasen können prinzipiell die vier in Tabelle 1 charakterisierten chromatographischen Verfahren unterschieden werden. Der Ausdruck Gas-Chromatographie wird für jene chromatographischen Methoden verwendet, bei denen die Probe des zu trennenden Gemisches in einer mobilen Gasphase entlang einer stationären flüssigen oder festen Phase bewegt wird. In der vorliegenden Übersicht soll lediglich die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gas Liquid Chromatography, GLC) berücksichtigt werden, d. h. jener Spezialfall der Gas-Chromatographie, bei der die Trennung auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen einer mobilen gasförmigen und einer stationären flüssigen Phase beruht. Die Möglichkeit dieser Arbeitsweise, die bereits 1941 durch A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE[1] angeregt worden war, blieb jedoch bis zur Veröffentlichung der klassischen Arbeiten von A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN[2,3] über die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, d. h. bis zum Jahre 1952, unbeachtet. Prinzipiell kann in der Gas-Chromatographie zwischen der Elutionstechnik (Elution Development), der Frontanalyse (Frontal Analysis) sowie der Verdrängungsentwicklung (Displacement Development) unterschieden werden[4,5,6]. In der Praxis der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie findet jedoch nahezu ausschließlich die Elutionstechnik Verwendung, auf welche sich die vorliegenden Ausführungen beschränken sollen.

2. Arbeitsweise und grundlegende Begriffe

Die typische Arbeitsweise der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie unter Anwendung der Elutionstechnik soll anhand der schematischen Darstellung der Abb. 1 erläutert werden. Durch eine Kolonne, welche eine statio-

[1] A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J. 35* (1941) 1358.
[2] A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J. 50* (1952) 679.
[3] A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Analyst 77* (1952) 915.
[4] A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold, New York 1959.
[5] R. L. PECSOK (Editor), *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959.
[6] E. BAYER, *Gaschromatographie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.

Tabelle 1. Chromatographische Verfahren *

		Mobile Phase	
		Flüssig	Gasförmig (Gas-Chromatographie)
Stationäre Phase	Fest	Flüssigkeits-Adsorptions-Chromatographie Liquid Solid Chromatography, LSC[7] Tswett, 1906[8,9] Kuhn, Winterstein u. Lederer, 1931[10]	Gas-Adsorptions-Chromatographie Gas Solid Chromatography, GSC[7] Ramsay, 1905[11] Cremer, 1951[12] Janák, 1953/54[13]
	Flüssig	Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie Liquid Liquid Chromatography, LLC[7] Martin u. Synge, 1941[1]	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie Gas Liquid Chromatography, GLC[7] James u. Martin, 1952[2]

näre Flüssigkeit enthält, und durch den Detektor strömt kontinuierlich ein inertes Trägergas. Das zu untersuchende, z.B. aus den Komponenten *A* und *B* bestehende Gemisch wird innerhalb einer möglichst kurz gehaltenen Zeitspanne in den Kolonnenkopf eingeführt. Die beiden Komponenten *A* und *B* verteilen sich entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen der stationären und der mobilen Phase und werden mit Hilfe des Trägergasstromes durch die Kolonne bewegt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten entlang der Kolonne ist durch den Verteilungskoeffizienten gegeben. Unter günstigen Bedingungen findet auf diese Art eine vollständige Trennung der einzelnen Komponenten statt, so daß sie zu verschiedenen Zeiten am Kolonnenende im Trägergasstrom auftreten. Die Konzentration der Komponenten im Trägergasstrom wird am Kolonnenende mit Hilfe eines geeigneten Detektors gemessen und das Ergebnis laufend in Funktion der Zeit bzw. in Funktion des Trägergasvolumens mit einem Linienschreiber registriert. Die schließlich aus dem Detektor austretenden Komponenten können z.B. durch Ausfrieren zurückgewonnen werden.

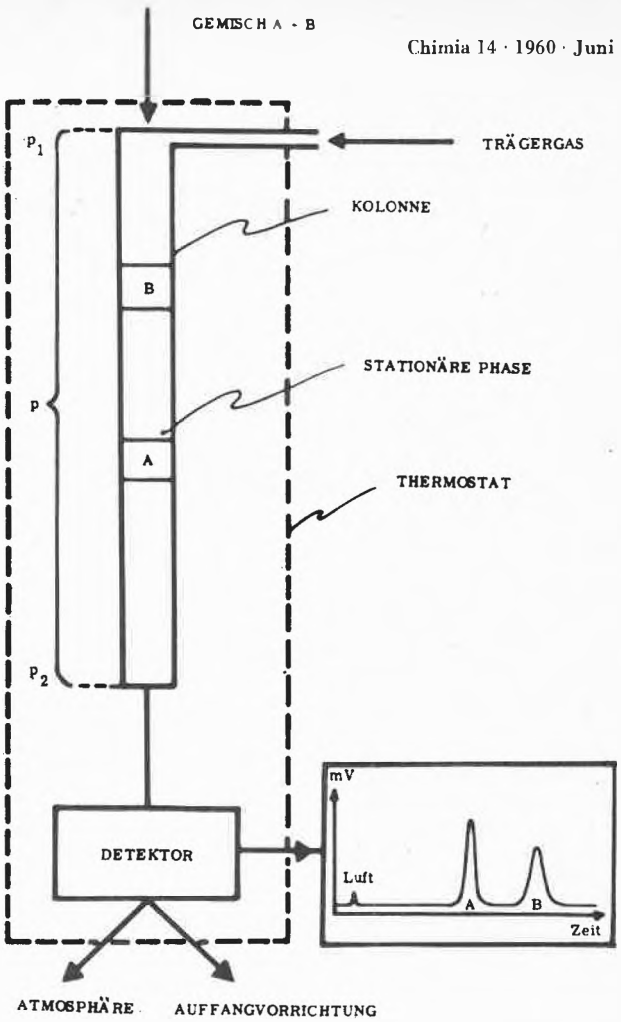


Abb. 1. Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Gas-Chromatographen

Zur Aufrechterhaltung des Trägergasstromes wird der Druck am Kolonnenanfang (p_1) gegenüber demjenigen am Kolonnenende (p_2) um $\Delta p = p_1 - p_2$ höher gehalten. Die stationäre Flüssigkeit ist in dünner Schicht auf einem Träger aufgezogen, der normalerweise aus porösen Partikeln (vgl. Anmerkung zu Tabelle 2) besteht. In neuerer Zeit finden als Träger auch Kapillaren mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,25 mm Verwendung[18-22]. Die stationäre Phase wird in diesen Fällen als Film auf die innere Wandung der Kapillaren aufgebracht. Als inertes Trägergas finden vorwiegend Helium, Stickstoff, Wasserstoff, Argon und Kohlendioxyd Verwendung. In Tabelle 2 sind einige Daten von zwei typischen Kolonnen, wie sie üblicherweise für analytische Zwecke eingesetzt werden, zusammengestellt.

* Die Angaben über die jeweils erste Verwendung der verschiedenen chromatographischen Verfahren weichen voneinander zum Teil beträchtlich ab. Vgl. dazu[4-6,14-17].

[7] D.H. Desty (Editor), *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957.

[8] E. Lederer und M. Lederer, *Chromatography*, Elsevier, New York 1953.

[9] M. Tswett, *Ber. dtsch. bot. Ges. 24* (1906) 316, 384.

[10] R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 197* (1931) 141.

[11] W. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. A 76* (1905) 111.

[12] E. Cremer und F. Prior, *Z. Elektrochem. 55* (1951) 66. E. Cremer und R. Müller, *ibid. 55* (1951) 217. E. Cremer und R. Müller, *Mikrochem. Mikrochim. Acta 36/37* (1951) 553.

[13] J. Janák und M. Rusek, *Chem. Listy 47* (1953) 1190. J. Janák und M. Rusek, *ibid. 48* (1954) 207, 397.

[14] A. Bittel, Diss. Universität Tübingen 1957.

[15] T. Johns, *Beckman Gas Chromatography Manual 80875.*

[16] C.J. Hardy und F.H. Pollard, *J. Chromatogr. 2* (1959) 1.

[17] E. Cremer und L. Roselius, *Angew. Chem. 70* (1958) 42.

[18] M.J.E. Golay, in D.H. Desty, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 36.

[19] M.J.E. Golay, *Anal. Chem. 29* (1957) 928.

[20] M.J. Golay, *Nature 180* (1957) 435.

[21] M.J. Golay, in V.J. Coates, H.J. Noebels und I.S. Fagerson, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 1.

[22] R.P.W. Scott, *Nature 183* (1959) 1753.

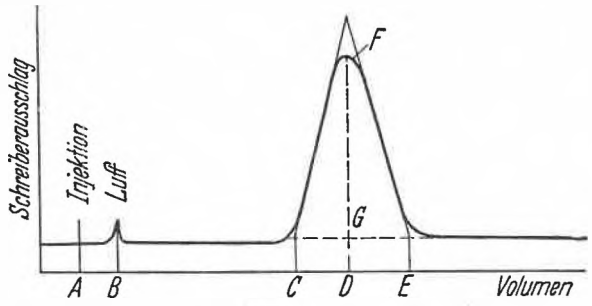


Abb. 2. Chromatogramm. $\overline{AB}$ Gasraumvolumen der Kolonne, $\overline{BD}$ Retentionsvolumen, $\overline{CE}$ Peak-Breite, $\overline{GF}$ Peak-Höhe (aus E. BAYER, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

Abb. 2 zeigt ein einfaches Chromatogramm in schematischer Darstellung. Da Luft von der stationären Phase praktisch nicht zurückgehalten wird, stellt im Chromatogramm die Strecke *AB* das Gasraumvolumen der Kolonne dar. Die Strecke *BD* entspricht dem sogenannten Retentionsvolumen der untersuchten Verbindung, das bei konstanten experimentellen Bedingungen ein Charakteristikum der analysierten Verbindung ist. Die Peak-Fläche ist ihrerseits proportional der eluierten Substanzmenge. Die Strecken *CE* bzw. *GF* werden mit Peak-Breite bzw. Peak-Höhe bezeichnet.

Je nach dem Typus der Isotherme der Verteilung einer Verbindung zwischen der stationären und mobilen Phase werden sich bei der Elution, abgesehen von apparativ bedingten Verzerrungen der Peaks, auch charakteristische Typen von Peak-Formen ergeben. Für drei solche Typen von Verteilungsisothermen sind diese Chromatogramme in Abb. 3 dargestellt. Ein symmetrischer Peak entsprechend Abb. 3 A ist wünschenswert, da bei gegebenem Abstand zwischen zwei Peaks und bei konstanter Fläche derselben eine geringere Überlappung der Peak-Flächen eintritt, als dies bei den Typen B und C mit der breiten Peak-Basis der Fall ist. Des weiteren sind bei asymmetrischen Peaks die auf das Peak-Maximum bezogenen Retentionsvolumina deutlich von der Substanzmenge abhängig. Normalerweise treten unter den Arbeitsbedingungen der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie mehr oder weniger lineare Verteilungsisothermen und somit praktisch symmetrische Peaks auf. Kurven vom Typus B, d. h. Chromatogramme mit Schwanzbildung, findet man in der Gas-Adsorptions-Chromatographie, und sie werden in Analogie auch dann in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie beobachtet, wenn Verbindungen vom Träger zusätzlich zurückgehalten werden. Dies kann besonders für stark polare Verbindungen, wie z. B. Carbonsäuren, der Fall sein[23].

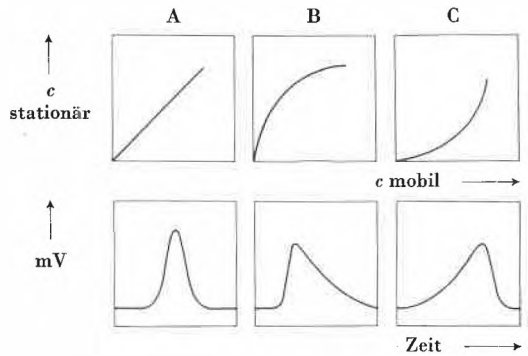


Abb. 3. Verteilungsisothermen und zugehörige Typen von Chromatogrammen (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

*Tabelle 2: Daten für typische Kolonnen zur Gas-Flüssigkeits-Chromatographie**

	Konventionelle (gepackte) Kolonne	Kapillarkolonne
Kolonnen-Länge . . .	2 m	30 m
Kolonnendurchmesser (lichte Weite)	6 mm	0,25 mm
Stationäre Flüssigkeit .	Squalan	Squalan
Träger	Kieselgur mit Partikeldurchmesser von etwa 0,2 mm	Kapillarwandung
Flüssigkeit/Träger . .	30/70 (Gewichtsverhältnis)	Schicht von etwa 3500 bis 5000 Å Dicke
Strömungsgeschwindigkeit von Trägergas . .	50 cm³/min	0,5 cm³/min
Probemenge	2 mm³	0,001 mm³
Anzahl theoretische Böden	1500	50000

Eine für die Wirksamkeit von gas-chromatographischen Kolonnen charakteristische Größe ist die ihr zukommende Anzahl der theoretischen Böden *n*. Ein theoretischer Boden ist jene Zone einer Kolonne der Länge *L*, innerhalb welcher sich das Gleichgewicht zwischen der mittleren Konzentration der Verbindung in der Gasphase und ihrer mittleren Konzentration in der flüssigen Phase eingestellt hat. Die Größe HETP (*H*eight *E*quivalent to a *T*heoretical *P*late)[1], d. h. die Länge dieser Zone, ist definiert als

$$\text{HETP} = \frac{L}{n}.$$

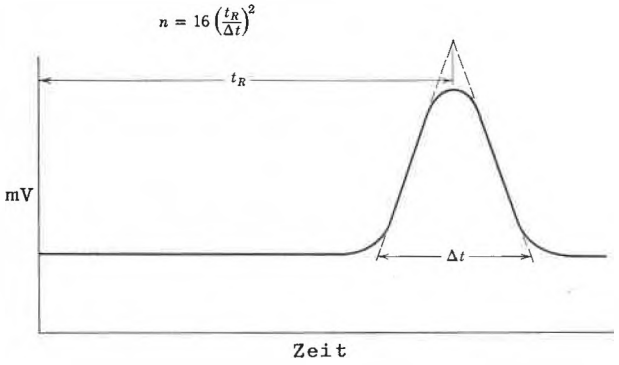


Abb. 4. Berechnung der Anzahl theoretischer Böden *n* (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

* Als poröse Träger für gepackte Kolonnen finden normalerweise Kieselgur (Celite 545[24]) oder Schamottemehl (Sterchamol[25], C_{22}-fire brick[24]) Verwendung.

[23] H. S. KNIGHT, in R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959, S. 63.

[24] Johns-Manville Corporation, New York.

[25] Sterchamol-Werke, Dortmund.

Je trennwirksamer die Kolonne ist, um so kleiner wird HETP und um so größer wird n sein. Basierend auf dem Kolonnenmodell von A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE[1], läßt sich n in der in Abb. 4 angegebenen Weise berechnen[7]. Es ist ersichtlich, daß n im wesentlichen ein Maß für Ausgeprägtheit (Schärfe) eines Peaks darstellt.

Die Zahl der theoretischen Böden nimmt mit steigender Kolonnenlänge zu, fällt jedoch mit zunehmendem Kolonnendurchmesser leicht ab[2,26,27]. Bei konstanter Kolonnendimension ist die Größe HETP und somit auch n eine Funktion einer größeren Anzahl von Parametern, wie z. B. der Strömungsgeschwindigkeit, der Art und des Drucks des Trägergases, der Partikelgröße des Trägers, der Menge Lösungsmittel auf dem Träger und der Kolonnentemperatur. Die Abhängigkeit der Größe HETP von diesen Parametern ist in der VAN-DEEMTER-Gleichung[28] zusammengefaßt und verschiedentlich ausführlich diskutiert worden[4,5,16,28-31].

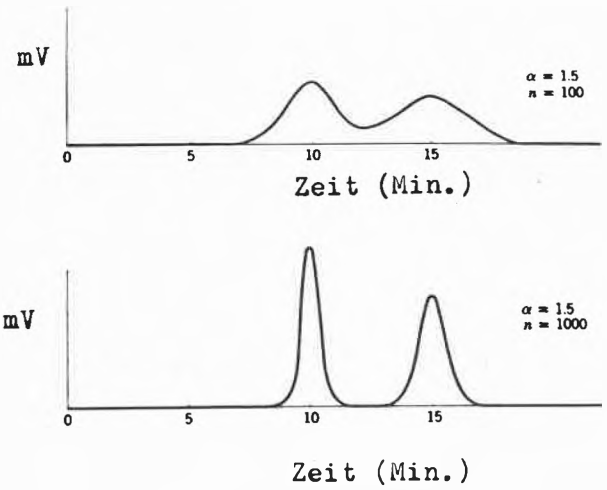


Abb. 5. Einfluß von relativer Retention und Anzahl theoretischer Böden auf die Trennung zweier Komponenten (aus R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York 1959)

Die Trennung zweier Komponenten durch Gas-Chromatographie hängt im wesentlichen von den folgenden beiden Faktoren ab:

a) Anzahl der theoretischen Böden n,

b) Trennung pro theoretischen Boden (relative Flüchtigkeit, relative Retention α)

$$\alpha = \frac{\text{Retentionszeit Verbindung 1}}{\text{Retentionszeit Verbindung 2}}.$$

Die Retentionszeit einer Verbindung ist jene Zeit, welche bei der Aufnahme des Chromatogrammes zwischen dem Auftreten des Maximums des Peaks von Luft und dem Peak-Maximum der zu untersuchenden Komponente verstreicht. In Abb. 5 wird an einem schematischen Chromatogramm gezeigt, daß die Trennung zweier Verbindungen mit gleichem Wert von α durch die Erhöhung der theoretischen Bodenzahl n deutlich verbessert wird. Die relative Retention ist vor allem von der Temperatur, der Art der stationären Phase sowie von der Art der untersuchten Komponenten abhängig. Als Regel gilt, daß bei tieferen Temperaturen günstigere Trennungen erzielt werden als bei höheren Temperaturen (vgl.[16]).

Zwei Substanzen, die zu verschiedenen homologen Reihen gehören, lassen sich in der Regel durch entsprechende Wahl der stationären Phase voneinander trennen. Diese kann auf Grund der ungefähren Kenntnis intermolekularer Wechselwirkungen getroffen werden. So wird z. B. Benzol an einer stationären Phase von Paraffinöl schneller als Cyclohexan eluiert. Bei der Verwendung von Benzylbiphenyl als stationäre Phase erfolgt jedoch unter den gleichen Bedingungen die Elution von Cyclohexan schneller als jene von Benzol[32]. Von besonderer Wirksamkeit ist die Ausnützung spezifischer Wechselwirkungen, wie z. B. der Wasserstoffbrückenbildung[3,33,34], der Komplexbildung ungesättigter Verbindungen mit Silbernitrat[35,36] usw. Für Trennungen innerhalb einer homologen Reihe, d. h. bei Abwesenheit spezifischer von Verbindung zu Verbindung verschiedener Wechselwirkungen, ist die Anzahl der theoretischen Böden der Kolonne von ausschlaggebender Wichtigkeit. Für besonders schwierige Trennungen stehen heute hochwirksame Kolonnen mit Werten von n bis zu 750000 und mehr zur Verfügung[22,37].

3. Aufbau eines Gas-Chromatographen

Der prinzipielle Aufbau eines Gas-Chromatographen ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Abb. 6 soll die wesentlichen Einheiten einer derartigen Anlage darstellen:

Trägergasversorgung: Das Trägergas wird meistens einer Druckflasche entnommen, auf einen möglichst konstanten Druck entspannt und über ein Feinregulierventil der Kolonne zugeführt. Normalerweise wird entweder der Kolonnenausgang oder der Kolonneneingang auf Atmosphärendruck gehalten. Die Strömungsmessung erfolgt je nach Apparatur vor oder hinter der Kolonne.

[26] H. W. PATTON, in R. L. PECSOK, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959, S. 9.

[27] Vgl. dazu D. E. M. EVANS, W. F. MASSINGHAM, M. STACEY und J. C. TATLOW, *Nature 182* (1958) 591.

[28] J. J. VAN DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG und A. KLINKENBERG, *Chem. Eng. Sci. 5* (1956) 271.

[29] A. I. M. KEULEMANS und A. KWANTES, in D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 15.

[30] J. J. VAN DEEMTER, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 3.

[31] A. B. LITTLEWOOD, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 23.

[32] H. W. PATTON, vgl.[26], S. 10.

[33] A. T. JAMES, *Biochem. J. 52* (1952) 242.

[34] A. T. JAMES, *Anal. Chem. 28* (1956) 1564.

[35] B. W. BRADFORD, D. HARVEY und D. E. CHALKLEY, *J. Inst. Petrol. 41* (1955) 80.

[36] M. E. BEDNAS und D. S. RUSSEL, *Canad. J. Chem. 36* (1958) 1272. E. GIL-AV, J. HERLING und J. SHABTAI, *Chem. & Ind. 1957*, 1483.

[37] Vgl. dazu auch R. P. W. SCOTT und J. D. CHESHIRE, *Nature 180* (1957) 702. R. P. W. SCOTT, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 189.

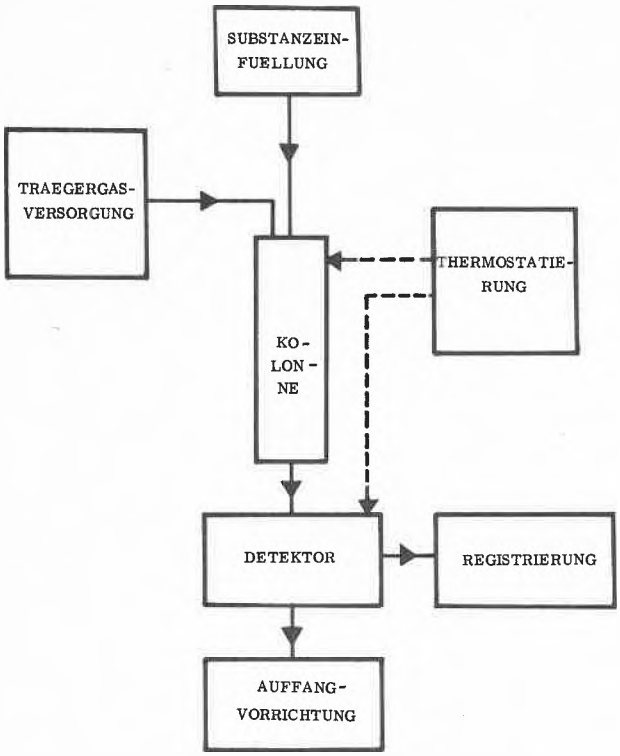


Abb. 6. Schema eines Gas-Chromatographen

Substanzeinfüllung: Flüssige Proben: In den meisten Fällen wird die Probe mit Hilfe einer Injektionsspritze (Abb. 7) in die Kolonne gebracht. Mit besonderen Mikro-Injektionsspritzen sollen sich auf diese Weise Mengen von 15 mm³ auf ±0,2% genau dosieren lassen[38]. Die Anwendung dieser Einfüllmethode hat vor allem den Nachteil, daß die zur Füllung der Spritze erforderliche Probemenge oft größer ist als die zu analysierende Substanzmenge, was sich vor allem bei Arbeiten in der organischen Naturstoffchemie mit ihrem oft akuten Substanzmangel störend auswirkt. Ein von H.M.Tenney und R.J.Harris[39] beschriebenes Probeneinlaßsystem, das diesen Nachteil vermeidet, ist in Abb. 8 dargestellt.

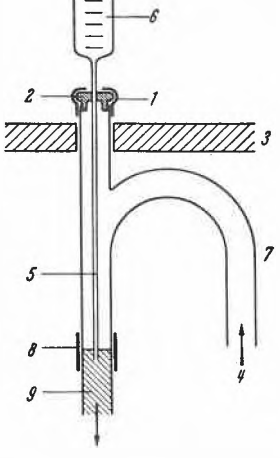


Abb. 7. Substanzeinfüllung mittels Mikrometerspritze. 1 Halterung der Serumkappe, 2 Serumkappe, 3 Thermostatenwand, 4 Trägergaszufluß, 5 Kanüle der Mikrometerspritze, 6 Mikrometerspritze, 7 Zuleitung für Trägergas, 8 Verbindung mit Kolonne, 9 Stationäre Phase (aus E. Bayer, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

[38] D.W. Carle, in V.J. Coates, H.J. Noebels und I.S. Fagerson, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 59.

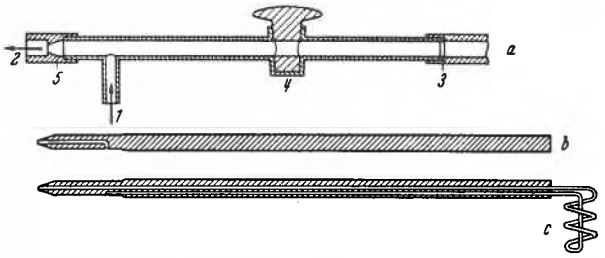


Abb. 8. Probeneinlaßsystem nach H.M.Tenney und R.J.Harris. *a)* Hahnsystem, 1 Trägergasstrom, 2 Kolonne bzw. Verdampfer, 3 Dichtungsring, 4 Hahn, 5 Sitz für *b* bzw. *c*; *b)* Flüssigkeitspipette; *c)* Gaspipette (aus E. Bayer, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

Diese Einfüllvorrichtung wird folgendermaßen gehandhabt: Durch Öffnen des Hahns 4 wird die Luft aus dem rechten Teil des Hahnsystems *a* durch das bei 1 einströmende Trägergas verdrängt. Die mit Flüssigkeit (bzw. Gas) gefüllte Pipette *b* (bzw. *c*) wird zunächst auf den Dichtungsring 3 gesetzt, um nach erreichtem Druckausgleich bis zur Dichtung bei 5 durchgeschoben zu werden. Durch den Trägergasstrom wird so die Probe bei 2 direkt in die Kolonne oder zunächst in einen Verdampfer gespült. Die Dosiergenauigkeit soll bei einem Pipettenvolumen von 0,002 cm³ etwa 1% betragen (95% Sicherheitsschwelle)[39]. Probe-Einlaßsysteme für spezielle Bedingungen sind verschiedentlich beschrieben worden (vgl.[4,5,16,40]).

Gasförmige Proben: Diese werden normalerweise in Systeme bekannten Volumens, die mit einem Hahn abgeschlossen sind, abgefüllt. Durch Verbinden dieser Systeme mit der Kolonne wird dann die Probe vom Trägergas in die Kolonne gespült[41] (vgl. auch weiter oben).

Feste Proben: Diese werden entweder in geschmolzenem Zustande oder gelöst in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Diäthyläter) analog den Flüssigkeiten eingeführt[42–44].

Kolonne: Die z.B. aus Glas, rostfreiem Stahl, Kupfer, Polyäthylen und Nylon bestehenden Kolonnen werden besonders bei größeren Längen vorteilhaft zu weiten Spiralen gewunden und so im Thermostaten untergebracht.

Thermostatierung: Eine genaue Thermostatierung der Kolonne ist eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Reproduzierbarkeit in den Retentionsvolumina und in den Ergebnissen der quantitativen Analysen. Die Temperaturkonstanz sollte allgemein in der Größenordnung

[39] H.M. Tenney und R.J. Harris, *Anal. Chem. 29* (1957) 317.
[40] M. Dimbat, P.E. Porter und F.H. Stross, *Anal. Chem. 28* (1956) 290.
[41] W.C. Percival, *Anal. Chem. 29* (1957) 20.
[42] S.D. Nogare und L.W. Safranski, *Anal. Chem. 30* (1958) 895.
[43] L.D. Quin und M.E. Hobbs, *Anal. Chem. 30* (1958) 1400.
[44] J.L. Ogilvie, M.C. Simmons und G.P. Hinds jr., *Anal. Chem. 30* (1958) 25.

von $\pm$ 0,1 °C liegen[45]. Zur Erreichung guter Trennungen ist jedoch eine derartige Temperaturkonstanz nicht unbedingt erforderlich. Normalerweise wird der Detektor zusammen mit der Kolonne im gleichen Thermostaten untergebracht, doch ist die Verlegung des Detektors in einen separaten Themostaten vorteilhaft. Allerdings sollte die Detektortemperatur nicht zu weit unterhalb der Kolonnentemperatur liegen, da sonst die Gefahr der Kondensation von Komponenten im Detektor besteht.

Registrierung: Normalerweise wird das Signal des Detektors mit Hilfe eines Kompensationsschreibers laufend registriert. Der Einsatz von Integratoren[4, 45–47], welche die vom Linienschreiber registrierte Peak-Fläche noch integrieren und das Ergebnis wenn möglich ebenfalls kontinuierlich registrieren, ist zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und vor allem zur Zeitersparnis bei der Ausführung quantitativer Analysen sehr zu empfehlen. Es ist anzunehmen, daß derartige Integratoren in absehbarer Zeit zur Standardausrüstung eines Gas-Chromatographen gehören werden.

Detektoren: In Tabelle 3 sind einige Angaben über eine kleine Auswahl von in kommerziellen Gas-Chromatographen gebräuchlichen Detektoren zusammengestellt. Umfangreichere Angaben über Detektoren, die in der Gas-Chromatographie eingesetzt werden, sind an anderer Stelle zu finden[4, 6, 16, 45].

Auffangvorrichtung: Die aus dem Detektor austretenden Komponenten können, so weit sie bei der Detektion nicht zerstört werden, durch Ausfrieren zurückgewonnen werden[48–51]. Wird auf möglichst quantitative Ausbeute Wert gelegt, so sollten die Kühlfallen zur Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit zwischen der zu gewinnenden Komponente und den kalten Flächen mit Füllkörpern gefüllt werden[50, 52]. Diese Arbeitstechnik hat allerdings den Nachteil, daß die gereinigte Probe meistens mit Hilfe eines Lösungsmittels wieder aus der Kühlfalle entfernt werden muß. Ein Zentrifugalkühler, der sich besonders zur Rückgewinnung von Schnee oder Nebel bildenden Substanzen eignet und ohne Füllkörper arbeitet, ist kürzlich beschrieben worden[53].

*Tabelle 3: Auswahl von Detektoren**

Typ	Prinzip	Empfindlichkeit	Bemerkungen	Literatur
Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (Katharometer)	Messung von Temperatur- und somit Widerstandsänderung von Heizdraht bzw. Thermistor beim Auftreten von Komponenten im Trägergas	10^{-7}		A. Schleiermacher[54] G. A. Shakespear[55] vgl.[4,56–58]
Argon-Detektor	Messung des Ionisationsstromes, hervorgerufen durch Kollision von metastabilem Ar mit Komponenten (Ar mittels β-Strahlen angeregt)	10^{-12}	Nur für Komponenten mit Ionisationspotential $<$ 11,7 eV	J. E. Lovelock[59–62]
Flammen-Ionisations-Detektor	Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	10^{-13}	Nicht anwendbar für O_2, N_2, H_2, CO_2, H_2O, Halogene und Edelgase	I. G. McWilliam und R. A. Dewar[65,66]; J. Harley, W. Nel u. V. Pretorius[67], vgl.[68]
Flammen-Detektor	Messung der Temperatur einer Flamme, in welcher die Komponenten verbrannt werden	10^{-8}	Nur für verbrennbare Komponenten	R. P. W. Scott[64], vgl.[63]

* Als Empfindlichkeit der Detektoren ist eine grobe Schätzung derjenigen Konzentration an Komponente angegeben (in Molenbruch), die im Trägergas noch deutlich nachgewiesen werden kann. Vgl. dazu[69].

[45] C. M. Drew, in R. L. Pecsok, *Principles and Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York 1959.

[46] S. D. Nogare, C. E. Bennett und J. C. Harden, *Gas Chromatography Symposium*, 28. bis 30. August 1957, Michigan University, Michigan (USA).

[47] A. Strickler und W. S. Gallaway, *Conference of Analytical Chemistry*, 3. März 1958, Pittsburgh (USA).

[48] D. E. M. Evans und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. 1955*, 1184.

[49] E. P. Atkinson und G. A. P. Tuey, in D. H. Desty, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 270.

[50] J. C. Robb und D. Vofsi, in D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 429.

[51] G. J. Frisone, *Chemist-Analyst 48* (1959) 47.

[52] C. M. Drew und J. R. McNesby, in D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 213.

[53] A. Wehrli und E. Kováts, *J. Chromatogr. 3* (1960) 313.

[54] A. Schleiermacher, *Wiedemanns Ann. 34* (1888) 621, *36* (1889) 346.

[55] G. A. Shakespear, *Proc. Physic. Soc. London 33* (1921) 163.

[56] H. A. Daynes, *Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity*, Cambridge University Press, London 1933.

[57] E. R. Weaver, in W. G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. II, Academic Press, New York 1951, S. 387.

[58] A. L. Lindsay und L. A. Bromley, *Ind. Eng. Chem. 42* (1950) 1508.

[59] J. E. Lovelock, *Nature 181* (1958) 1460.

[60] J. E. Lovelock, *J. Chromatogr. 1* (1958) 35.

[61] A. Zlatkis und J. E. Lovelock, *Anal. Chem. 31* (1959) 620.

[62] J. E. Lovelock, *Nature 182* (1958) 1663.

[63] M. M. Wirth, in D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 154.

[64] R. P. W. Scott, in D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 131.

[65] I. G. McWilliam und R. A. Dewar, *Nature 181* (1958) 760.

[66] I. G. McWilliam und R. A. Dewar, in D. H. Desty, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 142.

[67] J. Harley, W. Nel und V. Pretorius, *Nature 181* (1958) 177.

[68] A. E. Thompson, *J. Chromatogr. 2* (1959) 148.

[69] H. W. Johnson jr. und F. H. Stross, *Anal. Chem. 31* (1959) 1206.

4. Anwendungsmöglichkeiten der Methodik im organisch-chemischen Laboratorium

Die Überlegenheit der Gas-Chromatographie gegenüber anderen Trennverfahren liegt darin, daß hochwirksame Trennungen mit kleinem Zeit-, Substanz- und Arbeitsaufwand durchgeführt werden können und daß außerdem *gleichzeitig* eine *qualitative* und *quantitative Analyse* vorliegt. Zudem kann die Methodik auch für präparative Arbeiten Verwendung finden. Im Gegensatz zu dem in der organischen Chemie normalerweise beschrittenen Weg, nämlich zur Analyse bzw. Charakterisierung von flüssigen Verbindungen kristalline Derivate herzustellen, wird man heute oft umgekehrt aus festen Substanzen flüchtige Derivate bereiten, um sie dann einer gas-chromatographischen Trennung zu unterwerfen.

4.1. Qualitative Analyse

Bei der qualitativen Analyse treten im wesentlichen die Probleme der

a) Identifizierung und der
b) Reinheitsprüfung

auf. Zur *Identifizierung* von Verbindungen können z. B. die für den Druckabfall an der Kolonne, die Temperatur und das Gasraumvolumen korrigierten Retentionsvolumina, die sogenannten Netto-Retentionsvolumina, herangezogen werden (vgl. dazu[70]). Für den Praktiker ist hingegen die Kenntnis der relativen, auf eine Standardsubstanz bezogenen Retention, die z. B. entsprechend Abb. 9 berechnet werden kann, in den meisten Fällen durchaus genügend[70–72]. Diese Werte sind jedoch von der Temperatur, der stationären Phase und in geringerem Maße von weiteren experimentellen Einzelheiten abhängig. Als Standardsubstanzen sind verschiedene Verbindungen vorgeschlagen worden, von denen vor allem *n*-Pentan verbreitet Eingang gefunden hat[6, 70, 72]. Zur Charakterisierung von Verbindungen ist auch eine als Retentionsindex *I* bezeichnete Größe eingeführt worden[73, 74]. Im wesentlichen stellt *I* den Logarithmus einer relativen Retention dar, wobei als Standardsubstanzen geradzahlige *n*-Kohlenwasserstoffe Verwendung finden. Die Berechnung von *I* einer Verbindung wird durch logarithmische Interpolation der relativen Retention vorgenommen.

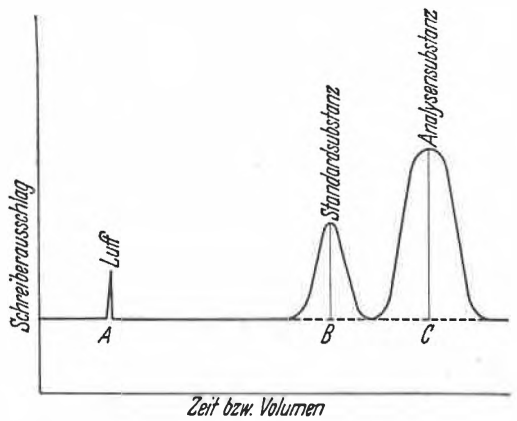


Abb. 9. Bestimmung der relativen Retention. Relative Retention $= \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$ (aus E. Bayer, *Gaschromatographie*, Berlin 1959)

Wertvolle Anhaltspunkte zur Charakterisierung von Verbindungen können auch aus der Abhängigkeit der relativen Retention vom Typus der stationären Phase abgeleitet werden (vgl.[73–78]).

Für die Identifizierung einer Verbindung wird zunächst z. B. die relative Retention oder der Retentions-Index bestimmt. Aus tabellierten Daten[6, 72] lassen sich dann Schlüsse auf die mit den beobachteten Daten zu vereinbarenden Konstitutionen der Komponenten ziehen. Bei der Verwendung von mindestens zwei verschiedenen stationären Phasen läßt sich die Wahrscheinlichkeit eines Fehlschlusses beträchtlich verringern. Vorteilhafterweise wird schließlich wenn möglich eine authentische Probe der fraglichen Verbindung unter den gleichen Bedingungen entweder allein oder gemischt mit der zu untersuchenden Probe chromatographiert. Ein schlüssiger Beweis der Identität wird in vielen Fällen mit Hilfe einer unabhängigen Methodik durchgeführt werden müssen.

Die Reinheitsprüfung von Präparaten ist eine Aufgabe, die mit Hilfe der Gas-Chromatographie meistens sehr leicht gelöst werden kann.

Im Idealfall sind die in Frage kommenden Verunreinigungen bekannt, so daß die Versuchsbedingungen derart gewählt werden können, daß die Peaks der einzelnen Komponenten im Chromatogramm mit genügender Auflösung getrennt erscheinen. Die Aufnahme eines einzelnen Chromatogrammes wird in einem derartigen Fall oft genügend Information über die Reinheit des Produktes liefern.

Ist die Art der Verunreinigungen nicht bekannt, so ist eine zuverlässige Reinheitsprüfung wesentlich schwieriger durchzuführen. In diesem Falle ist das Auftreten eines einzelnen Peaks in einem Chromatogramm noch keinesfalls als Beweis für die Einheitlichkeit des Produktes zu betrachten. In derartigen Fällen ist die Probe unbedingt an mindestens zwei in ihrer Polarität unterschiedlichen stationären Phasen (z. B. an Squalan und Polyäthylenglykol) zu untersuchen.

[70] D. H. Desty, E. Glueckauf, A. T. James, A. I. M. Keulemans, A. J. P. Martin und C. S. G. Phillips, in D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. XI.

[71] A. T. James und A. J. P. Martin, *Analyst 77* (1952) 915. A. T. James, *Biochem. J. 52* (1952) 242.

[72] D. H. Desty und B. H. F. Whyman, *Anal. Chem. 29* (1957) 320.

[73] E. Kováts, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1915.

[74] A. Wehrli und E. Kováts, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2709.

[75] A. T. James, *Research 8* (1955) 8.

[76] J. S. Lewis, H. W. Patton und W. I. Kaye, *Anal. Chem. 28* (1956) 1370.

[77] G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr und P. E. Porter, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2989.

[78] A. T. James, A. J. P. Martin und G. Howard-Smith, *Biochem. J.* (London) *52* (1952) 238.

In Abb. 10 sind Chromatogramme wiedergegeben, die zur Erfassung von Verunreinigungen in Cyclohexan aufgenommen wurden. Die totale Menge der Verunreinigung betrug etwa 0,3%[79]. Es sind auch Spuren von Komponenten in Konzentrationen von $1:10^8$ mit Hilfe der Gas-Chromatographie bestimmt worden[79–81].

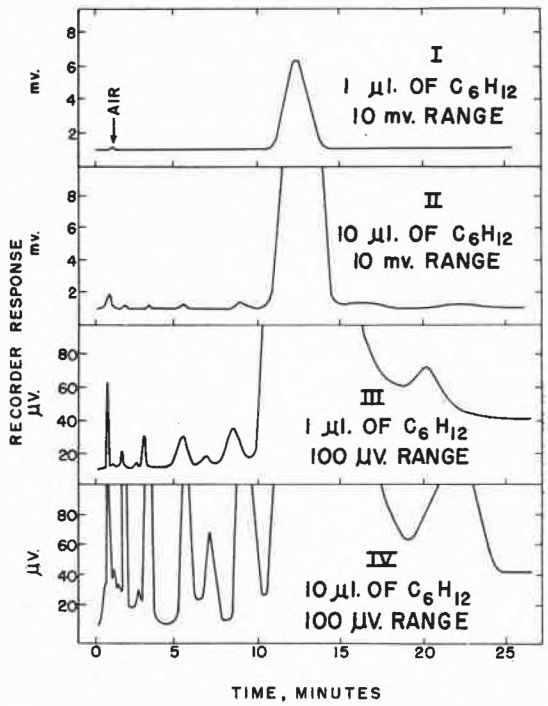


Abb. 10. Verunreinigungen in Cyclohexan. Totale Verunreinigung: etwa 0,3%. (C. E. Bennett, S. D. Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis, *Anal. Chem. 30* [1958] 898)

Da die Möglichkeit des Auftretens von Sekundärreaktionen während des Chromatographiervorgangs gegeben ist, muß davor gewarnt werden, ein Produkt mit Sicherheit als uneinheitlich zu bezeichnen, wenn zwei oder mehrere Peaks im zugehörigen Chromatogramm auftreten. In Abb. 11 ist z. B. ein Chromatogramm einer einheitlichen Probe von Geraniol abgebildet[82]. Eine oberflächliche Betrachtung des Chromatogramms könnte zum Schluß verleiten, daß im Ausgangsmaterial mindestens zwei Komponenten vorhanden gewesen sind. Wird jedoch durch Ausfrieren der am Kolonnenende austretende und dem gestrichelt markierten Gebiet von Abb. 11 entsprechende Teil der reinen Hauptkomponente isoliert und wieder chromatographiert, so erhält man im wesentlichen wieder das in Abb. 11 dargestellte Chromatogramm[83]. Es konnte gezeigt werden, daß ein Kurvenverlauf von dem in Abb. 11 dargestellten Typ auftritt, wenn angenommen wird, daß eine partielle Zersetzung der Substanz entsprechend einer Reaktion erster Ordnung stattfindet[84]. Sekundärreaktionen, wie Wasserabspaltung, Zyklisation, Isomerisierung usw., werden durch die hohen Temperaturen in der Kolonne und oft auch infolge der Aktivität des Trägers besonders bei frisch hergestellten stationären Phasen begünstigt. Zur Verringerung des Einflusses des Trägers ist es vorteilhaft, mit einem relativ hohen Prozentsatz von flüssiger Phase auf dem Träger zu arbeiten.

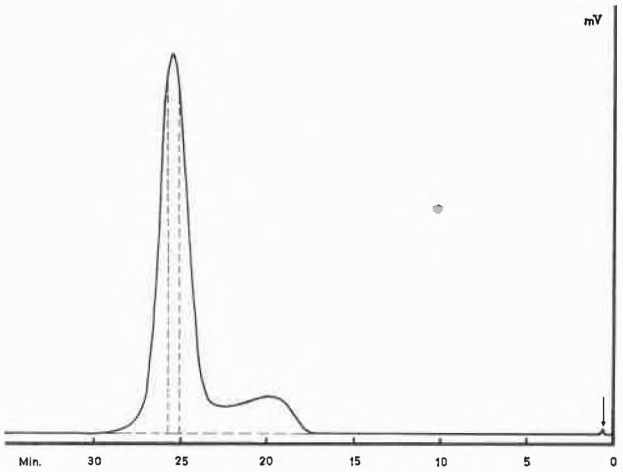


Abb. 11. Chromatogramm von Geraniol. Stationäre Phase: Apiezon-L/Celite = 40/60 (Gewichtsverhältnis), Kolonnenlänge: 2 m, Kolonnendurchmesser: 0,6 cm, Temperatur: 182°C, Trägergas: Helium, Strömungsgeschwindigkeit: 40 cm^3/min, Probemenge: 2 mm^3, Druckabfall: 307 Torr

4.2. Quantitative Analyse

Bei quantitativen Arbeiten mit Hilfe der Gas-Chromatographie werden meistens Proben in Mengen auf die Kolonne gegeben, die nicht genau bekannt sind. Die quantitative Erfassung der Komponenten kann dann im wesentlichen nach einer der beiden folgenden Methoden vorgenommen werden:

Methode der inneren Normalisierung: Zuerst wird die Summe aller Peak-Flächen bestimmt. Der Anteil an einer bestimmten Komponente ist dann dem Verhältnis der entsprechenden Peak-Fläche zur Gesamtfläche proportional. Die einzelnen Peak-Flächen sind dabei je nach

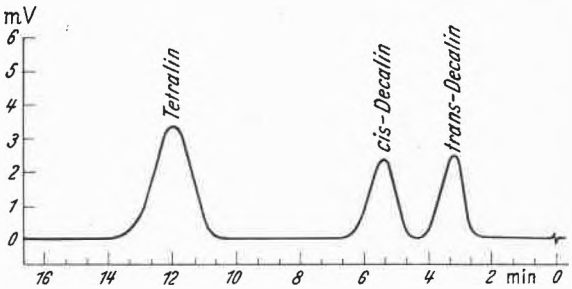


Abb. 12. Gas-Chromatogramm einer Tetralin-Decalin-Mischung

	berechnet	gefunden
Tetralin:	52,14%	51,52%
Decalin:	47,86%	48,48% (*cis:* 52,64%, *trans:* 47,36%)

(A. Castiglioni, *Z. anal. Chem. 161* [1958] 191, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg)

[79] C. E. Bennett, S. D. Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis, *Anal. Chem. 30* (1958) 898.

[80] J. D. Boggus und N. G. Adams, *Anal. Chem. 30* (1958) 1471.

[81] P. S. Farrington, R. L. Pecsok, R. L. Meeker und T. J. Olson, *Anal. Chem. 31* (1959) 1512.

[82] Herrn Dr. E. Kováts sei für die Überlassung der Probe und für den Hinweis auf die Instabilität von Geraniol bestens gedankt.

[83] E. Kováts, Privatmitteilung.

[84] J. Kallen und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 489.

[85] A. E. Messner, D. M. Rosie und P. A. Argabright, *Anal. Chem. 31* (1959) 230.

dem Detektor, dem Typ der Komponente und dem Trägergas mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren[40, 85, 86]. Für orientierende Analysen können diese Korrekturfaktoren gleich 1 gesetzt werden[86]. Verwendet man ein Katharometer als Detektor und Helium als Trägergas, so ist mit Standardabweichungen bis zu 10% und mehr zu rechnen, wenn man den Korrekturfaktor vernachlässigt[40, 85, 87]. Diese Fehler können jedoch beim Einsatz anderer Detektoren und Trägergase noch beträchtlich größer sein[86]. Ein Beispiel zur Anwendung der Methodik der inneren Normalisierung – die Analyse eines Tetralin-Decalin-Gemisches – ist in Abb. 12 wiedergegeben.

Markierungsmethode: In diesem Verfahren wird der zu untersuchenden Probe eine genau bekannte Menge einer geeigneten reinen Substanz (Markierungssubstanz) beigegeben. Die Peak-Fläche der zu bestimmenden Komponente wird dann relativ zur Peak-Fläche der Markierungssubstanz gemessen und dieses Verhältnis der relativen Menge der Komponente und der Markierungssubstanz gleichgesetzt.

Zur Bestimmung der Peak-Flächen dienen automatische Integriervorrichtungen[4, 45, 47], Planimetrie, geometrische Näherungsmethoden und schließlich auch das Wägen der aus dem Registrierstreifen ausgeschnittenen Flächen. Die Analysengenauigkeit liegt in günstigen Fällen bei 1%[40, 88].

4.3. Anwendung zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen

Die Anwendung der GLC zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen weist im wesentlichen die folgenden Vorzüge auf:

a) Hohe Trennwirksamkeit, die durch geeignete Wahl der stationären Phase dem jeweiligen Problem angepaßt werden kann.
b) Eine mit der Destillation verglichen kurze Verweilzeit von empfindlichen Verbindungen bei hoher Temperatur.
c) Minimaler Substanzverlust, verteilt über alle Komponenten.
d) Kein Auftreten von Azeotropen.

Kolonnen der Größe, wie sie bei analytischen Arbeiten Verwendung finden, können ohne weiteres dazu dienen, Komponenten in so kleinen Mengen (einige mg) zu isolieren, wie man sie z. B. für die Kernresonanz, Elementaranalyse, Ultraviolett-, Infrarot- oder Massenspektroskopie benötigt.

Größere Gemischmengen lassen sich nur dann rationell verarbeiten, wenn entweder a) der Kolonnenquerschnitt entsprechend vergrößert oder b) die zu trennende Menge in zahlreichen einzelnen Portionen chromatographiert wird. Die Methodik a) wurde z. B. von D. E. M. Evans und J. C. Tatlow[48, 89, 90] zur Trennung von Gemischmengen zwischen 10 und 70 g erfolgreich eingesetzt. Ein Nachteil liegt darin, daß die Füllungen derartig großer Kolonnen (Durchmesser 3 bis 7,5 cm, Länge 5 m) recht kostspielig sind, was sich vor allem dann auswirkt, wenn die stationäre Phase zur Anpassung an das jeweilige Problem oft ausgewechselt werden muß. Die Methodik b) führt selbstverständlich bei großen Probemengen und relativ kleinem Kolonnenquerschnitt zu einem beträchtlichen Arbeitsaufwand. Eine Reduktion des Arbeitsaufwandes kann dadurch erreicht werden, daß die sich stets wiederholenden Arbeitsvorgänge der einzelnen Zyklen des Trennvorganges automatisiert werden. Ein erster Vorschlag zum Aufbau einer derartigen Anlage stammt von D. Ambrose und R. R. Collerson[91]. In der Folge sind Apparaturen beschrieben worden, die mit Hilfe von programmierbaren Steuerungen die Zuteilung der Fraktionen einer Probe in vorgewählte Kühltaschen sowie die Beschickung der Kolonne mit Substanz selbsttätig durchführen[49, 92, 93].

5. Heutiger Stand der Entwicklung, Möglichkeiten und Grenzen der Methodik

Durch die Anwendung der Gas-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium sind heute bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen nahezu alle auftretenden Trennprobleme lösbar, vorausgesetzt, daß die Komponenten des Gemisches genügend flüchtig und stabil sind. Zwei Beispiele von Trennungen komplexer Gemische sind in den Abb. 13 und 14 wiedergegeben. In neuerer Zeit sind auch optische Isomere mit Hilfe der Gas-Chromatographie aufgetrennt worden[94].

Die schwerstwiegende Begrenzung der Gas-Chromatographie liegt darin, daß nur relativ leicht flüchtige (Sdp. unter etwa 450 °C) und genügend stabile Verbindungen untersucht werden können. Eine wesentliche Erhöhung der Kolonnentemperatur, wie sie für die Trennung von schwerflüchtigen Verbindungen notwendig wäre, ist aus Gründen der thermischen Instabilität der Komponenten und wegen der Flüchtigkeit und Instabilität der stationären Phase oft nicht möglich.

Es ist anzunehmen, daß die hochwirksamen von M. J. E. Golay[18–21] eingeführten Kapillarkolonnen rasch allgemein Eingang finden werden. Der Vorteil derartiger Kolonnen gegenüber konventionellen gepackten Kolonnen liegt darin, daß die Trennungen mit wesentlich hö-

[86] Vgl. R. L. Pecsok, vgl.[5], S. 135.
[87] E. Bayer, vgl.[6], S. 49.
[88] C. J. Hardy und F. H. Pollard, vgl.[16], S. 30.
[89] D. E. M. Evans und J. C. Tatlow, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1957, S. 256.
[90] D. E. M. Evans, W. E. Massingham, M. Stacey und J. C. Tatlow, *Nature 182* (1958) 591.
[91] D. Ambrose und R. R. Collerson, *Nature 177* (1956) 84.
[92] E. Heilbronner, E. Kováts und W. Simon, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2410.
[93] E. Kováts, W. Simon und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 275.
[94] G. Karagounis und G. Lippold, *Naturwiss. 46* (1959) 145. Vgl. hingegen N. A. Goeckner, *Diss. Abstr. 19* (1959) 3127.

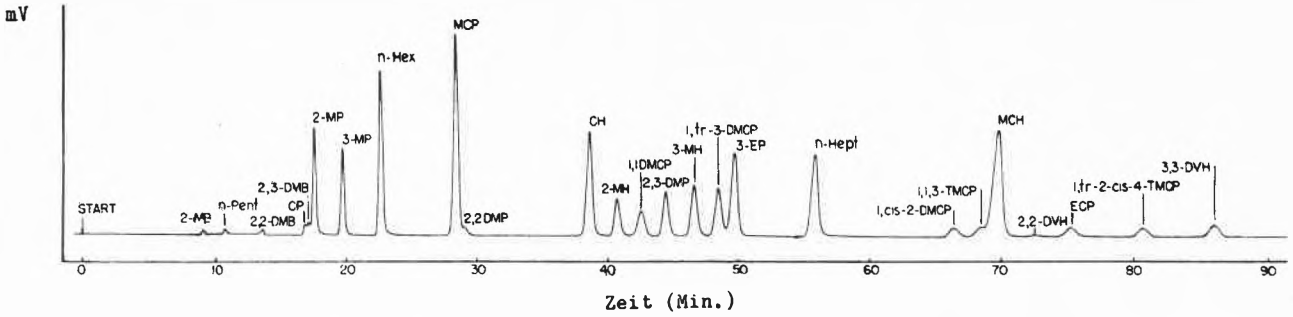


Abb. 13. Chromatogramm eines Gemisches von C_5- bis C_8-Kohlenwasserstoffen (mittels Kapillarkolonne). Kolonne: Länge: 30,5 m, innerer Durchmesser: 0,25 mm. Stationäre Phase: Squalan. Trägergas: Argon. Temperatur: 100 °C. Probemenge: 1 Gamma. Anzahl theoretische Böden: 50000 (A. Zlatkis und J. E. Lovelock, *Anal. Chem. 31* [1959] 620)

heren Bodenzahlen, in kürzerer Zeit und mit Probemengen von nur rund 1 γ durchgeführt werden können.

Die Verwendung solch kleiner Probemengen bietet jedoch erst dann einen Vorteil, wenn es gelingt, diese minimalen Mengen direkt in die Kolonne zu bringen. Bei den jetzt bestehenden Einfüllvorrichtungen werden Proben der Größenordnung von 1 mm³ verdampft, mit Trägergas gemischt und von diesem Gemisch durch eine Teilung des Gasstromes nur etwa 0,1% in die Kolonne geleitet[95,96].

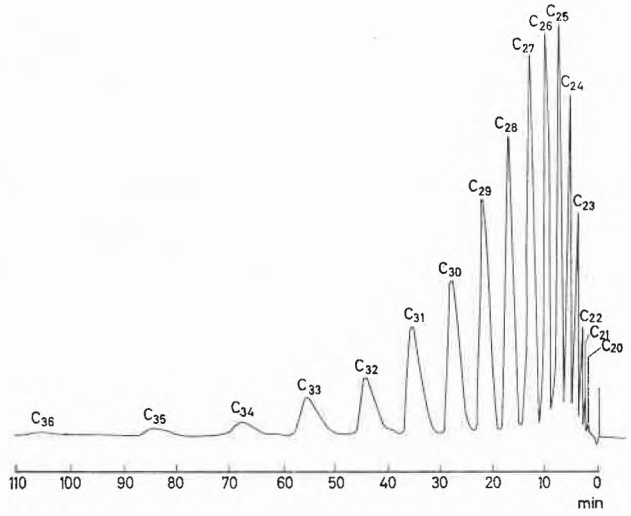


Abb. 14. Chromatogramm eines Wachses. Kolonne: Länge: 86 cm, innerer Durchmesser: 6 mm. Stationäre Phase: Siliconfett E 301 (auf Sterchamol[25]). Trägergas: Stickstoff (1,3 l/h). Kolonnentemperatur: 270 °C. Katharometertemperatur: 280 °C. Probemenge: 25 μl. Einlaßdruck: 383 Torr. Ausgangsdruck: 63 Torr (E. R. Adlard und B. T. Whitham, in D. H. Desty, *Gas Chromatography*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 351)

Von besonderer Bedeutung dürfte die Anwendung von Kapillarkolonnen bei der Analyse von Gemischproben mit großem Siedepunktsintervall sein.

Dadurch, daß die Proben in Kapillarkolonnen allgemein in größerer Verdünnung analysiert werden, wird eine gewisse Ausdehnung der Gas-Chromatographie auch auf schwerer flüchtige Verbindungen möglich sein[96].

Analog können auch mit gepackten Kolonnen bei Verwendung hochempfindlicher Detektoren Verbindungen noch bei Temperaturen, die 100 bis 150 °C unterhalb des Siedepunktes liegen, chromatographiert werden[97]. Eine völlige Verdrängung der üblichen gepackten Kolonnen durch Kapillarkolonnen ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil letztere kaum zu präparativen Arbeiten herangezogen werden können[98].

6. Kommerziell erhältliche Apparaturen

In Anbetracht der weiten Verbreitung, welche die Gas-Chromatographie allgemein gefunden hat, sind eine Reihe von Firmen (dem Autor sind 36 bekannt) mit der Herstellung von verschiedenen Typen von Gas-Chromatographen beschäftigt. Im Gegensatz zur Zeit vor 1958 ist heute für praktisch jedes spezielle Anwendungsgebiet der Gas-Chromatographie ein geeigneter Gas-Chromatograph erhältlich. Von mehreren Firmen sind Kapillarkolonnen zum Teil als Zusatzgeräte zu bestehenden Typen und zum Teil in spezielle Chromatographen eingebaut auf den Markt gebracht worden. Eine Zusammenstellung einiger Daten von kommerziell erhältlichen Gas-Chromatographen ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Sämtlichen Firmen, die in großzügiger Weise technische Unterlagen über ihr Fabrikationsprogramm auf dem Gebiete der Gas-Chromatographie zur Verfügung stellten, sei bestens gedankt.

Frau Ch. Friedli-Spiegelhalder und Herrn P. F. Sommer danke ich für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung des in Tabelle 4 vereinigten Materials.

Den Autoren und Verlegern danke ich für die Abdruckerlaubnis von Bildern: dem Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, für die Abbildungen 2, 7, 8, 9, 12; dem Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, für die Abbildungen 3, 4, 5; dem Verlag der *Analytical Chemistry* (The American Chemical Society, Washington), für die Abbildungen 10, 13; und dem Verlag Butterworths Scientific Publications, London, für die Abbildung 14.

[95] D. H. Desty, vgl.[4], S. 199.

[96] R. D. Condon, *The Design Considerations of a Gas Chromatography System Employing High Efficiency Golay Colums*, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA).

[97] G. Eglinton, R. J. Hamilton, R. Hodges und R. A. Raphael, *Chem. & Ind. 1959*, 955.

[98] Vgl. auch A. I. M. Keulemans[4], S. 200. Anm. bei der Korrektur: Vgl. auch A. Zlatkis und H. R. Kaufman, *Nature 184* (1959) 2010.

*Tabelle 4: Kommerziell erhältliche Gas-Chromatographen**

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
American Instrument Company, Silver Spring, (M., USA)	Aminco Chromatograph	bis 500	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), R. F. Helium-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
Barber-Coleman Company, Rockford (Ill., USA)	Modell 10	bis 300	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen möglich
	Modell 20	bis 250	Argon-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen
N. V. Julian H. Becker, Delft (Holland)	Typ 1455 A	30 bis 50	Katharometer	
	Typ 1452	bis 300	Katharometer	
	Typ 1458 R	bis 300	Katharometer	
	Typ 1458 RK	bis 300	Katharometer	Wie Typ 1458 R, jedoch mit separatem Thermostat für Katharometer
Beckman Instruments Inc., Fullerton (Calif., USA)	GC-1 (Modell 178)	40	Katharometer	
	GC-2	40 bis 225	Katharometer	
	Model 220 Controller	40 bis 110	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor)	Gerät zur automatischen Betriebsüberwachung
	Gas Chromatograph Analyzer «A» Series	40 bis 150	Katharometer	Gerät zur automatischen Betriebsüberwachung
Burrel Corporation, Pittsburgh (Pa., USA)	Kromo-Tog Modell K-1 sowie Modell K-2	bis 290	Katharometer	Verwendung von Ionisations-Detektoren bei allen Kromo-Tog-Modellen möglich. Temperaturanstieg programmierbar
	Kromo-Tog Modell K-3	Umgebungstemperatur, mit Zusatzgerät bis 290	Katharometer	
	Kromo-Tog Modell K-5	bis 350	Katharometer	Probenauffangvorrichtung eingebaut
Carlo Erba, Milano (Italien)	Fractovap	bis 200, mit Zusatzgerät 0 bis 200	Katharometer	
	Hi Temp. Mod. 600	bis 400	Katharometer (Probe vorher an CuO verbrannt)	Zusatzgerät zu Fractovap
	Fractomatic Mod. 110	50, 130	Katharometer (Thermistor)	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
Central Scientific Company, Chicago (Ill., USA)	No. 70130 Vapor Phase Analyzer	bis 200	Katharometer	
Consolidated Electrodynamics Corporation, Pasadena (Calif., USA)	Typ 26–201	bis 250	Katharometer (Hitzdraht, eventuell Thermistor)	
	Typ 26–202	bis 150	wie Typ 26–201	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Typ 26–203	bis 500	Katharometer	
D. A. M., Lyon (Frankreich)	Ugine	bis 250	Katharometer (Thermistor)	
Davis Instrument Inc., Newark (N. J., USA)	Chroma-Matic Series	bis 200	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
bzw. Greenbrier Instruments, Inc., Ronceverte (W. V., USA)	Chroma-Cat Series	bis 200	Detektion durch katalytische Verbrennung	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Chroma-Lab	bis 150	Katharometer bzw. Detektion durch katalytische Verbrennung	

* Wenn nichts anderes vermerkt ist, so bedeutet die Bezeichnung Katharometer eine Wärmeleitfähigkeitszelle mit Hitzdraht. Die Zusammenstellung entspricht dem Entwicklungsstand vom Sommer 1959 und ist ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Fortsetzung von Tabelle 4

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
F & M Scientific Corporation, New Castie County Air Base, New Castie, (Del., USA)	Model 202 Linear Temperature Gas Chromatograph	bis 300	Katharometer (Thermistor)	Temperaturerhöhung der Kolonne linear nach vorwählbarem Programm
	Series 119 Trace Analysis Gas Chromatographs	bis 250	Katharometer (Thermistor)	
	Model 124 All Steel High Temperature Gas Chromatograph	bis 500	Katharometer	
	Series 21 Dual Heater High Temperature Gas Chromatograph	bis 500	Katharometer	Wie Modell 124, jedoch separates Temperaturkontrollsystem für Kolonne, Detektor und Vorwärmer
Gas Chromatography Ltd., London (England)		bis 300	Argon-Ionisations-Detektor, Katharometer	Hauptsächliche Verwendung von Elementen aus Glas zum Aufbau verschiedener Typen von Geräten
Griffin & George Ltd., Alperton, Wembley (Middlesex, England)	Mark 2 B	bis 250	Katharometer	Betrieb unter reduziertem Druck
E. Haage, Mülheim-Ruhr (Deutschland)	Vier-Säulen-Chromatograph für Gase	21	Katharometer	
	Apparatur zur Gas-Chromatographie	Raumtemperatur?	Azotometer (gefüllt mit Kalilauge)	Kohlendioxyd als Trägergas
Hallikainen Instruments, Berkeley (Calif., USA)	Chromagraph	0 bis 275	Katharometer	Standardausführung mit Kühlsystem, Vakuumpumpe und Integrator versehen
Hitachi Ltd. (Japan)	KGL-2	bis 250	Katharometer	
Jobin & Yvon, Arcueil (Seine, Frankreich)		bis 300, mit Zusatzgerät bis 0	Katharometer	Mit Zusatzgerät Betrieb unter reduziertem Druck möglich
Kotaki Co. Ltd. (Japan)	GDV-2	bis 250	?	
	GV-21	?	?	
Loe Engineering Co., Pasadena (Calif., USA)	Chromat-O-Flex Modell 1-A und Modell 11	bis 225 (Zusatzgerät für Kühlung)	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor)	
	Chromat-O-Flex Modell 15	bis 250 (mit Zusatzgerät bis 350)	Katharometer	
MECI S.A., Paris (Frankreich)	Typ 49	bis 300, mit Zusatzgerät bis −20	Katharometer	
	Typ 68	55	Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
Dr. W. Neß, Zürich	Präzisions-Gas-Chromatograph PC 5	bis 350	Katharometer	
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 154C	bis 225, mit Zusatzgeräten bis 325	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), Ionisations-Detektoren als Zusatzgeräte	Mit Zusatzgeräten auch Betrieb mit Kapillarkolonnen möglich
	Modell 188	wie Modell 154C, dritte Stufe bis 100; Betrieb dieser Stufe unter Raumtemperatur mit Kühlvorrichtung möglich	wie Modell 154C	Drei Einheiten des Modells 154C in Serie geschaltet

Fortsetzung von Tabelle 4

Firma	Gerät	Temperaturbereich °C	Detektor	Bemerkungen
Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA)	Modell 116	Wie Modell 154C	Wie Modell 154C	Wie Modell 154C. Herstellung des Gerätes im Bodenseewerk, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen
	Modell 184	50, 75 oder 100	Katharometer (Thermistor)	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
	Modell 208	bis 300	Argon- bzw. Flammen-Ionisations-Detektor	Verwendung von Kapillarkolonnen
Podbielniak Inc., Chicago (Ill., USA)	Chromacon Series 9580	bis 300	Katharometer (Hitzdraht bzw. Thermistor), Argon-Ionisations-Detektor	
	Chromacon Series 9400	bis 160	Katharometer (Thermistor)	
Precision Scientific Development Company, Chicago (Ill., USA)	Precision Hycalog Chronofrac	40	Detektion durch katalytische Verbrennung bzw. Katharometer	Gerät zur automatischen Prozeßkontrolle
W. G. Pye & Co. Ltd., Cambridge (England)	Argon Chromatograph	50, 75, 100, 150, 200, 225, 250	Argon-Ionisations-Detektor	Einfüllung flüssiger Proben mit Pipetten in Mengen von 0,1 bis 0,025 μl
Research Specialties Co., Richmond (Calif., USA)		bis 300	Katharometer bzw. Argon-Ionisations-Detektor	
Rubarth & Co., Hannover (Deutschland)	Rumed	bis 300	Katharometer	
Sakashita Factory Ltd. (Japan)	VC-1	bis 260	Katharometer	
Shandon Scientific Comp. Ltd., London (England)	Universal Gas Chromatograph	bis 300	Flammen-Detektor bzw. Argon- bzw. Flammen-Ionisations-Detektor	
Shimadzu Seisakusho Ltd. (Japan)	GC-1A	bis 250, Betrieb unterhalb Umgebungstemperatur möglich		
	GC-2A	bis 300	Katharometer	
Siemens & Halske AG, Karlsruhe (Deutschland)	Präzisions-Gas-Chromatograph	bis 50	Katharometer	Unter anderem Vakuumsystem zum Einlaß gasförmiger Proben
Dr. H. Stage KG, Köln-Niehl (Deutschland)	Chromatotest	bis 250	Katharometer	
Dr. Virus KG, Bonn (Deutschland)	Gasofract Modell B	25 bis 250 (in 10 Stufen)	Katharometer	
Well Logging Equipment Manufacturing Co., Houston (Tex. USA)	Modell 6-L	bis 160	Katharometer (Thermistor)	
	Modell DC-6	?	?	Gerät zur Sumpfgasanalyse
	Chromonitor	?	Katharometer (Thermistor)	Gerät zur automatischen Analyse von Methan, Äthan und Propan in Luft
	H-Fi Gas Monitor H-Fi Gas Analyzer	?	Flammen-Ionisations-Detektor	
Wilkens Instrument & Research, Inc., Walnut Creek (Calif., USA)	Aerograph	bis 300	Katharometer	
Yanagimoto Co. Ltd. (Japan)	GCG-200	bis 200	Katharometer	
	GCG-10	80 bis 180	Katharometer	Kontinuierliche Temperatursteigerung (2 °C/min) möglich
	GCG-2	bis 250	Katharometer	

Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese

Von H. MARTIN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Zusammenfassung

Die verschiedenen Methoden zur Trennung von Stoffgemischen durch Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld – Zonenelektrophorese und Gegenstromionenwanderung – werden auf der Grundlage ihrer gemeinsamen theoretischen Voraussetzungen zusammenfassend dargestellt. Die Wirkungsweise der experimentell noch wenig entwickelten Gegenstrommethodik wird anhand einiger typischer Versuchsanordnungen (für die Anreicherung von Isotopen und seltenen Erden) etwas eingehender erörtert.

Von der Möglichkeit, Stoffgemische durch Elektrophorese oder Ionenwanderung zu trennen, ist in den letzten Jahren auf den verschiedenartigsten Gebieten und in so vielfältiger Weise derart reichlich Gebrauch gemacht worden, daß es geboten erscheint, in einem kurzen Referat statt der Einzelheiten eher die Einheit des Arbeitsgebietes, d.h. die den verschiedenartigen Methoden zugrunde liegenden gemeinsamen Prinzipien, hervorzukehren. Dabei wollen wir uns von vornherein auf Trennprozesse in Lösungen beschränken.

Ionenwanderung und Elektrophorese und alle die Phänomene und Methoden, die neuerdings unter Bezeichnungen wie «Zonenelektrophorese», «Papierelektrophorese», «Papierionophorese», «Ionographie», «Elektrochromatographie», «Agarophorese» usw. bekanntgeworden sind, lassen sich auf ein und dasselbe Grundphänomen zurückführen: auf die Wanderung elektrisch geladener Partikel im elektrischen Feld. (Im Englischen hat man dafür die Kurzbezeichnung «*electromigration*» als Überbegriff.)

Von Ionenwanderung – oder, wie vorgeschlagen ist, von «Ionophorese» – spricht man, wenn es sich um kleine Ionen wie Na^+, Al^{+++}, $C_3H_7CO_2^-$, CrO_4^{--} usw. handelt, von Elektrophorese, wenn es sich um größere Partikel kolloider Dimension handelt, etwa um die Teilchen eines Goldsols oder um komplizierte Riesenmolekeln, etwa um Proteine, Enzyme, Viren, Polysaccharide usw.

Theoretische Grundlagen

Jedes Teilchen i, das eine Ladung e_i trägt, erfährt im Feld der Stärke $\boldsymbol{E}$ eine Kraft $e_i\boldsymbol{E}$, die dem Teilchen in einer äußerst kurzen Anlaufzeit, vom Anlegen des Feldes an gerechnet, die Geschwindigkeit

$$w_i = \frac{e_i \boldsymbol{E}}{\boldsymbol{R}_i}$$

erteilt. $\boldsymbol{R}_i$ ist eine für das Teilchen charakteristische Reibungskonstante. Für sie gilt, falls die Teilchen kugelförmig sind, nach dem Stokesschen Gesetz

$$\boldsymbol{R}_i = 6\pi\eta r_i,$$

wo r_i der Radius des Teilchens und η die Zähigkeit des Mediums, d.h. des Lösungsmittels, ist. Da das Teilchen hiernach die Geschwindigkeit

$$w_i = \frac{e_i}{6\pi\eta r_i} \cdot \boldsymbol{E} \qquad (1)$$

annimmt, so sieht man, daß in einer Lösung, die verschiedenartige Teilchen desselben Ladungsvorzeichens enthält, die Teilchen dann verschieden schnell wandern und deshalb grundsätzlich trennbar sein werden, wenn sie sich in e_i/r_i, im Verhältnis Ladung zu Radius, unterscheiden. Gleichung (1) kann als die Grundgleichung sowohl der Ionenwanderung wie der Elektrophorese angesehen werden.

Handelt es sich um *gewöhnliche Kationen oder Anionen*, so hat man in dem Ansatz (1) für e_i die mit der Wertigkeit z des Ions multiplizierte Elementarladung e_0, also

$$e_i = z e_0,$$

und für r_i den Radius des solvatisierten Ions zu setzen. So berechnete w_i-Werte sind allerdings nur für eine extrem verdünnte Lösung exakt. Durch die Ausbildung der Debye-Hückelschen Ionenwolke entgegengesetzten Ladungsvorzeichens um das Ion i herum wird nämlich dessen Beweglichkeit zusätzlich gehemmt, und zwar, wie sich aus den Gesetzen der Ionenwanderung ergibt, um so stärker, je höher die ionale Konzentration der Lösung ist. Dieser Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen läßt sich durch die Anbringung einer Korrektur an Ausdruck (1) berücksichtigen.

Auf *kolloide Teilchen*, wie sie in den Lösungen von Proteinen, Enzymen usw. vorliegen, läßt sich der allgemeine Ansatz (1) in der Weise anwenden, daß man diese Teilchen als Riesenionen bestimmter Ladung auffaßt. Die Ladung der Teilchen rührt hier daher, daß Atomgruppen wie $-CO_2H$ und $-NH_2$ dissoziieren (und Ionen aus der Lösung an der Teilchenoberfläche adsorbiert werden). Wir werden auch hier eine Debye-Hückelsche Ionenatmosphäre entgegengesetzter Ladung um das Ion herum haben, nur mit dem Unterschied, daß diese Ionenatmosphäre jetzt wegen der hohen Ladungsdichte in der Oberfläche des Kolloidteilchens sich dicht an diese Oberfläche anschmiegt: Es bildet sich eine diffuse elektrische Doppelschicht aus. Das hat, da das Riesenion die es umgebende Flüssigkeit zu einer bestimmten Dicke d mitschleppt, zur Folge, daß die eigentliche Teilchenladung durch mitgeschleppte Gegenionen im allgemeinen stark vermindert wird. Man rechnet hier mit einer «effektiven» Teilchenladung, indem man in dem Ansatz (1)

$$e_i = e_{eff}$$

setzt. Für r_i hat man jetzt den um die Dicke d des mitgeschleppten Flüssigkeitsmantels vergrößerten Radius des Kolloidteilchens zu setzen[1].

Sieht man davon ab, daß Ladung und Radius beide bei Riesenionen sehr viel größer als bei gewöhnlichen Ionen sind – in den e_i/r_i-Werten und deshalb auch in den w_i-Werten sind die Unterschiede weit weniger bedeutend –, so bleibt bei der stark vereinfachten Darstellung, die ich hier gewählt habe, als bemerkenswerte Besonderheit der Riesenionen zunächst nur die Tatsache, daß deren Ladung e_{eff} im Gegensatz zur Ladung ze_0 einfacher Ionen veränderlich ist: e_{eff} ändert sich mit dem Elektrolytgehalt der Lösung[1]; vor allem aber, und darauf kommt es uns hier an, ist der e_{eff}-Wert bei Kolloidteilchen der hier betrachteten Art sehr stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. Das rührt daher, daß der Dissoziationsgrad der schwach sauren oder basischen Gruppen des Riesenions stark pH-abhängig ist. Man hat hier also die Möglichkeit, die Teilchenladung und damit die Teilchengeschwindigkeit im Feld durch den pH-Wert der Lösung zu beeinflussen. Darüber hinaus ergibt sich daraus die Möglichkeit, Teilchen gleicher Größe (und Form), die sich nur in der Natur oder Anordnung der dissoziablen Gruppen unterscheiden, verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten zu erteilen, also elektrophoretisch trennbar zu machen, indem man einen pH-Wert aufsucht, bei welchem die Teilchen verschiedene e_{eff}-Werte annehmen.

Möglichkeiten der soeben beschriebenen Art scheinen bei einfachen Kationen und Anionen grundsätzlich nicht gegeben zu sein. Zwei chemisch verschiedene, aber im Radius und in der Wertigkeit übereinstimmende Säureanionen etwa sollten nach den vorstehenden Überlegungen, da ja deren e_i/r_i-Werte gleich und unveränderlich sind, durch Ionenwanderung grundsätzlich nicht trennbar sein. Man überzeugt sich indessen leicht, daß eine solche pessimistische Schlußfolgerung nur so lange richtig ist, wie die Ionen alle frei sind und nicht in Gleichgewichten stehen mit elektrisch neutralen Stoffen oder anderen Ionen.

[1] Die so resultierende Formel

$$w_i = \frac{e_{eff}}{6\pi\eta\,(r_i + d)}\,\boldsymbol{E} \qquad (2)$$

für die Geschwindigkeit eines Kolloidteilchens ist nicht vollständig, da sie die Effekte der elektrostatischen Wechselwirkung nur zum Teil berücksichtigt. Sie läßt aber verstehen, warum ähnlich wie bei gewöhnlichen Ionen auch bei Kolloidionen hohe ionale Konzentration der Lösung die Geschwindigkeit w_i zusätzlich vermindert: Erhöhung des Elektrolytgehalts der Lösung bedeutet Schrumpfung der diffusen Doppelschicht und somit, da nun mehr Gegenionen in den mitgeschleppten Flüssigkeitsmantel der Dicke d entfallen, eine Verminderung des e_{eff}-Werts.

Anstelle von e_{eff} wird in der Literatur häufig mit dem Begriff des elektrokinetischen Potentials ζ operiert. Man kann sich das Teilchen als Kugelkondensator der Kapazität $C = e_{eff}\zeta$ vorstellen, und da die Kapazität eines Kugelkondensators vom Radius $r_i + d$ in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ε auch $C = (r_i + d)\cdot\varepsilon$ ist, ergibt sich $e_{eff} = (r_i + d)\cdot\varepsilon\cdot\zeta$, eine Beziehung, die bei Kenntnis von $r_i + d$ die Umrechnung von ζ-Werten in e_{eff}-Werte gestattet.

Angenommen, das Ion i sei das Anion einer schwachen Säure. Durch Änderung des pH-Wertes der Lösung können wir zwar den Dissoziationsgrad der Säure, nicht aber die Geschwindigkeit w_i des freien Anions ändern. Die Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit) unseres Anions ist also unabhängig vom Dissoziationsgrad.

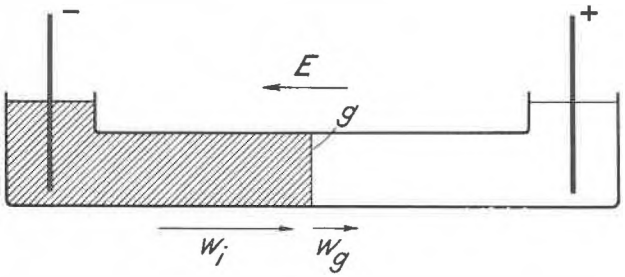


Abb. 1. Zur Erläuterung des Einflusses der unvollständigen Dissoziation eines Elektrolyten auf dessen elektrolytische Überführung

Nicht unabhängig vom Dissoziationsgrad ist aber die Überführung der Säure als Ganzes. Abb. 1 möge das veranschaulichen. Sie zeigt ein Rohr, das mit der Lösung einer starken Säure gefüllt sein mag. In der Lösung wirke ein elektrisches Feld in der angegebenen Richtung. Im linken, schraffierten Teil des Rohres soll die Lösung auch die das Anion i liefernde schwache Säure enthalten. Unter dem Einfluß der Feldstärke $\boldsymbol{E}$ bewegen sich die Anionen i mit der Geschwindigkeit w_i nach rechts (langer Pfeil). Obwohl die Anionen i auch jenseits der Grenzfläche g mit unverminderter Geschwindigkeit w_i weiterwandern, verschiebt sich die Grenze g selbst nur viel langsamer nach rechts (kurzer Pfeil). Der Grund ist der folgende: Die die Grenze passierenden Anionen i geraten in ein Medium, in welchem sie nicht mehr mit undissoziierter Säure im Gleichgewicht stehen; sie verschwinden deshalb dort, indem sie sich mit H-Ionen zu undissoziierter Säure vereinigen, solange, bis die Gleichgewichtskonzentration an Assoziat unmittelbar jenseits der Grenze aufgebaut ist. Dieser Prozeß dauert um so länger, je weniger die Säure dissoziiert ist.

Die soeben durchgeführte Überlegung zeigt, daß die Überführung einer schwachen Säure vom Dissoziationsgrad und somit von der Dissoziationskonstanten der Säure und vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Sie zeigt weiter, daß in der Lösung eines Säuregemischs die Säuren auch dann nicht unbedingt gleich schnell übergeführt werden, wenn diese in der Beweglichkeit ihrer Anionen genau übereinstimmen; vielmehr rufen Unterschiede allein im Dissoziationsgrad bereits Unterschiede in der Geschwindigkeit der elektrolytischen Überführung hervor. In diesem Falle beruht dann die Trennung nicht auf einem Geschwindigkeits-, sondern auf einem Konzentrationseffekt.

Das zunächst für unvollständig dissoziierte Säuren gewonnene Ergebnis unserer Überlegungen läßt sich selbstverständlich auf alle in einem Dissoziationsgleichgewicht stehenden Elektrolyte übertragen. In seinem qualitativen Gehalt bleibt es aber auch für in anderen

Gleichgewichten, etwa einem Hydrolysegleichgewicht oder einem Komplexbildungsgleichgewicht, stehende Elektrolyte gültig. Da die Einstellung solcher Gleichgewichte in hohem Maße vom Medium, in welchem die Ionen wandern, abhängen wird, kommt der Wahl des Lösungsmittels in allen Fällen, in welchen die Ionenbeweglichkeiten wenig verschieden sind, erhöhte Bedeutung zu.

Wir kommen zusammenfassend zu dem Ergebnis, daß zwei Stoffe, die sich unter Bildung elektrisch geladener Teilchen lösen, durch Ionenwanderung oder Elektrophorese nur dann gleich schnell elektrolytisch übergeführt werden, wenn sie nicht nur im e_i/r_i-Wert ihrer Ladungsträger, sondern auch in allen chemischen Gleichgewichten, an welchen die Ladungsträger beteiligt sind, übereinstimmen. Ein solch hohes Maß von Übereinstimmung zwischen verschiedenen Stoffen ist aber im allgemeinen – außer bei Isotopen – nicht zu erwarten. Die elektrische Überführung darf hiernach als eine ausgesprochen stoffspezifische Eigenschaft angesehen werden und sollte sich in hervorragender Weise zur Charakterisierung und zur Trennung verschiedener Stoffe eignen.

Einige Versuche von historischer Bedeutung

Bedenkt man, welche grundlegende Bedeutung der Stofftrennung in der präparativen und analytischen Chemie schon immer zugekommen ist – bezeichnend dafür ist, daß z.B. im Holländischen heute noch das Wort «Scheikunde», d. h. die Kunst des Trennens, als Synonym für Chemie benutzt wird –, so muß man sich wundern, daß die Ionenwanderung als Trennprinzip erst eigentlich in den letzten zehn oder zwanzig Jahren allgemeine Anwendung gefunden hat. Dabei sind die Grundphänomene seit langem bekannt: HITTORF untersuchte die Überführung der Dissoziationsprodukte von Salzen, Säuren und Basen durch den elektrischen Strom schon 1853, und OLIVER LODGE benutzte die Methode der «wandernden Grenzfläche» schon 1886 (Beobachtung der Wanderung von H^+-Ionen durch die fortschreitende Entfärbung von Phenolphthalein).

Die ersten eigentlichen Trennversuche sind anfangs der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts von JAMES KENDALL und Mitarbeitern angestellt worden.

Ich möchte einen typischen Versuch, den KENDALL mit dem Ziel der Trennung der Chlorisotope angestellt hat, anhand von Abb. 2 kurz beschreiben:

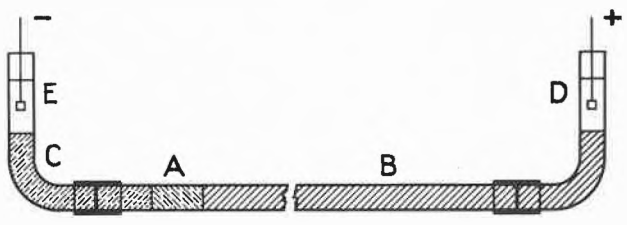


Abb 2. Versuch zur Trennung der Chlorisotope durch Ionenwanderung in einem Gel nach KENDALL

Ein Agar-Agar-Gel *A*, das NaCl enthält, ist als kurzes Mittelstück in ein langes horizontales Glasrohr eingeführt. Rechts vom NaCl-Gel befindet sich ein NaOH enthaltendes Gel *B*, links davon ein Natriumacetat enthaltendes Gel *C*. Die nach oben gebogenen Rohrenden enthalten als Elektrodenlösungen Vorräte an NaOH *(D)* bzw. Essigsäure *(E)*. Bei Stromschluß wandert die NaCl-Zone langsam nach rechts. Die Zonengrenzen bleiben dabei völlig scharf, weil die OH^--Ionen schneller, die $CH_3CO_2^-$-Ionen langsamer als die Cl^--Ionen wandern[2]. Man ließ das Mittelstück etwa 30 m weit laufen und zerschnitt es dann in Scheiben, die analysiert wurden.

Wenn die Chlorisotope 35 und 37 sich in ihren Beweglichkeiten unterschieden, mußte sich im Frontsegment des NaCl-Stücks das schnellere, im Endsegment das langsamere Isotop vorfinden. Das wurde zwar in diesem Falle nicht beobachtet. Testversuche mit anderen Ionengemischen – Ba^{++}/Ca^{++}; Ba^{++}/Sr^{++}; J^-/Cl^- –, deren chemisch verschiedene Komponenten sich in ihren Beweglichkeiten um bekannte Beträge, nämlich um 8, 5 und 1% unterschieden, bestätigten jedoch das ausgezeichnete Funktionieren der Methode. KENDALL und Mitarbeiter haben so auch Gemische von seltenen Erden getrennt: In einem Zehn-Tage-Versuch konnten sie Praseodym und Neodym, deren Ionen sich im Radius nur sehr wenig unterscheiden (1,16 und 1,15 Å im Gitter), fast vollständig trennen. Die Praseodymionen waren die schnelleren.

Warum diese grundlegenden Versuche zunächst unbeachtet blieben, ist schwer zu sagen. Vielleicht war die Zeit noch nicht reif dafür, das Bedürfnis nach mikroanalytischen Methoden war noch nicht so stark wie heute – wenigstens außerhalb der Biochemie. Dort aber sah man wohl zu jener Zeit noch nicht so klar den engen Zusammenhang zwischen Ionenwanderung und Elektrophorese.

In der Biochemie gewannen um jene Zeit elektrophoretische Methoden, also Methoden, die sich auf die unterschiedlichen elektrophoretischen Beweglichkeiten der Biokolloide gründeten, immer größere Bedeutung gegenüber den klassischen Fällungsmethoden. TISELIUS hat 1930 darauf hingewiesen, daß die mit letzteren Methoden verknüpften drastischen Änderungen des Lösungszustandes die Gefahr der Denaturierung mit sich bringen. Ich kann die verschiedenen älteren Arbeitsweisen hier nicht besprechen. Ich beschränke mich darauf, eine Versuchsanordnung zu beschreiben, die 1937 eine neue Epoche in der Entwicklung der elektrophoretischen Methode sowohl in analytischer wie in präpara-

[2] Die OH^-- und $CH_3CO_2^-$-Ionen spielen die Rolle der sogenannten Indikatorionen. Die Grenzflächen zwischen den Chlor- und Indikatorionen bleiben scharf, wenn die Konzentrationen *(c, c')* und Überführungszahlen *(n, n')* der Chlor- und Indikatorionen jeweils die Bedingung $c'/c = n'/n$ erfüllen und der Ionenstrom von höherer zu niedrigerer Feldstärke fließt. Durch letztere Maßnahme wird eine Selbststabilisierung der Grenzfläche erzielt, die Schutz bietet nicht nur gegen Verwischung durch Diffusion, sondern auch gegen unvermeidliche äußere Störungen (Erschütterungen, Thermokonvektion).

tiver Hinsicht eröffnete: die Elektrophorese-Apparatur nach TISELIUS.

Elektrophoreseapparatur nach Tiselius

Die Apparatur dient in erster Linie dazu, elektrophoretische Geschwindigkeiten nach der Methode der wandernden Grenzfläche zu messen. Sie kann auch zu Trennungen benutzt werden.

Ein wichtiger Apparatteil ist das aus rechteckigen Küvetten gebildete U-förmige Elektrophoresegefäß

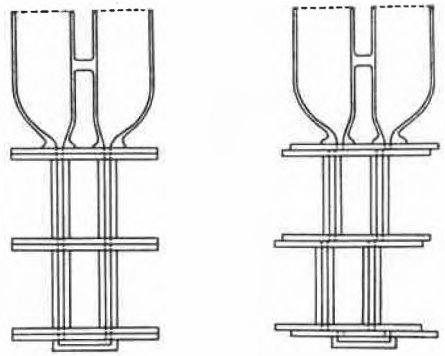


Abb. 3. U-förmiges Elektrophoresegefäß aus rechteckigen Glasküvetten nach TISELIUS

(Abb. 3). Es wird mit der zu untersuchenden Kolloidlösung gefüllt, die dann mit einer geeigneten Elektrolytlösung (Pufferlösung) überschichtet wird zwecks Herstellung der Verbindung zu großen Behältern, in welchen sich die Elektroden (reversible Silber-Silberchlorid-Elektroden) befinden (Abb. 4).

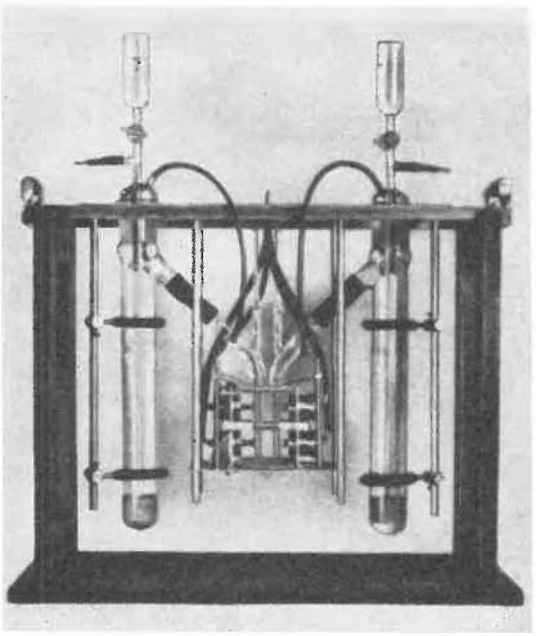


Abb. 4. Elektrophoresegefäß mit angeschlossenen Elektrodenzylindern für reversible Elektroden nach TISELIUS

Die Grenzfläche Kolloidlösung–Elektrolytlösung wird mittels der Töplerschen Schlierenmethode, wie sie schon SVEDBERG für die Beobachtung der Ultrazentrifugierung einführte, beobachtet. Die Küvetten lassen sich hydraulisch gegenseitig verschieben, so daß Teile der Kolloidlösung getrennt entnommen werden können.

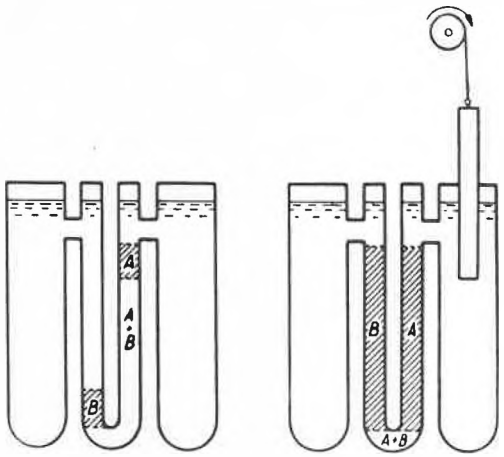


Abb. 5. Trennung eines Zweikomponentengemischs durch Elektrophorese (schematisch)

Wir wollen uns jetzt in der schematisierten Darstellung Abb. 5 (links) den Gang der elektrophoretischen Trennung eines aus zwei Komponenten A und B bestehenden Gemisches ansehen. Man sieht sofort die große Ähnlichkeit mit dem Kendallschen Ionenwanderungsversuch, Abb. 2: Der Kolloidlösungszone $A+B$ hier entspricht dort die Mittelzone A (mit ^{35}Cl und ^{37}Cl). Die Zonen wandern, und dabei treten eventuell neue Grenzflächen auf, falls die Komponenten verschieden schnell wandern.

In anderer Hinsicht sind freilich zwischen den Systemen dort (Abb. 2) und hier (Abb. 5) große Unterschiede:

1. *Dort* war die Lösung durch ein Gel gegen Konvektion geschützt;
   hier haben wir eine freie Lösung, daher muß hier die dichtere Lösung stets unten sein. Die Zelle wird bei 4 °C, im Dichtemaximum des Wassers, betrieben.
2. *Dort* konnte durch die Wahl geeigneter «Indikatorionen» vor und hinter der Mittelzone für eine Selbststabilisierung beider Grenzflächen gesorgt werden[2];
   hier ist es schwierig, geeignete Indikatorionen zu finden. Wenn aber der Beitrag der Kolloidionen zur Leitfähigkeit klein ist, darf man zum Überschichten das Ultrafiltrat der Kolloidlösung (oder eine Pufferlösung von ähnlicher Leitfähigkeit wie die Kolloidlösung) benutzen. Auf diese Weise bleiben die Teilchen in der gleichen Umgebung und ändern ihre Ladung (ζ-Potential[1]) nicht.
3. Bei dem Kendallschen Versuch konnten zwei Komponenten zwar entmischt, aber nicht räumlich auseinandergeführt werden; die Zonen der beiden Komponenten blieben in Kontakt.
   Hier können die Zonen der getrennten Komponenten A und B im Prinzip beliebig weit auseinandergezogen werden, weil hier ein Trägerelektrolyt, die Pufferlösung, vorhanden ist. Praktisch geht das hier nur deshalb nicht, weil bei der Fortsetzung der Elektrophorese über den in Abb. 5 (rechts)

gezeigten Fall hinaus instabile Grenzflächen – dichtere Lösung oben! – auftreten müßten[3].

Die zuletzt genannte Schwierigkeit entfällt, wenn man die mit Trägerelektrolyt versehenen Lösungen zum Schutz vor Konvektion in ein poröses Medium oder ein Gel einbettet. Es gelingt so, die Zonen räumlich ganz zu trennen, also vollständige Trennungen durchzuführen, unabhängig davon, ob es sich um kolloide oder molekulardisperse Lösungen handelt. Man kommt so zur Zonenelektrophorese bzw. Zonenionophorese.

Einige typische Meßergebnisse, wie sie nach der Methode der wandernden Grenzfläche mit Hilfe der Töpler-Methode (mit parallelen Spalten) und mit Hilfe der Svensson-Methode (mit schiefem Spalt) erhalten werden, sind aus den Abb. 6 und 7 ersichtlich.

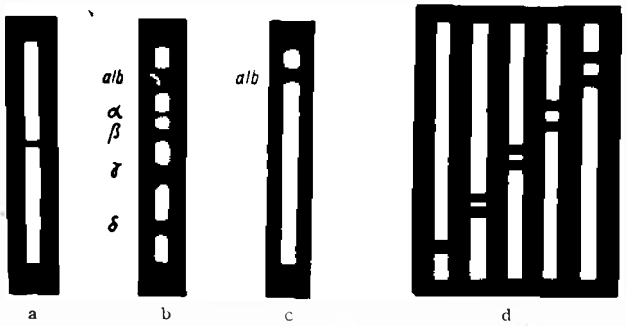


Abb. 6. Schlierenaufnahmen einer Elektrophoresekammer mit wandernden Grenzflächen: a) Eieralbumin, b) Pferdeserum, c) Serumalbumin aus Pferdeserum mittels Elektrophorese isoliert, d) Mischung von Eieralbuminen des Perlhuhns und der Ente (nach LANDSTEINER und VAN DER SCHEER)

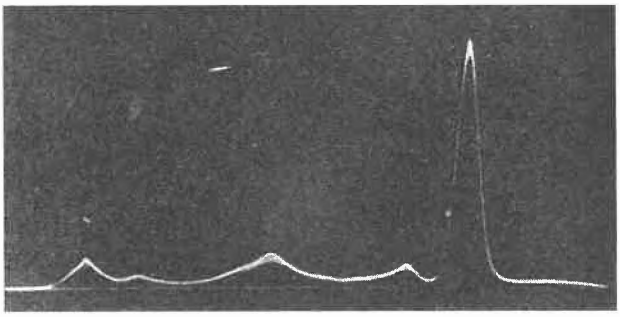


Abb. 7. Elektrophoresediagramm von normalem Blutserum, erhalten mit einer Apparatur von STRÜBIN, Basel (entnommen aus M. LEDERER, *Paper Electrophoresis)*

Zonenelektrophorese (Zonenionophorese)

Die moderne Technik der Zonenelektrophorese hat sich parallel mit der Technik der Säulen- und Papierchromatographie entwickelt.

1946 berichten CONSDEN, CORDON und MARTIN über die erste Zonentrennung von Aminosäuren und von Peptiden durch Wanderung in Silica-Gel. Unter den vielen Füllmaterialien (Trägersubstanzen), die für die Stabilisierung der Lösungen gegen Konvektion in Betracht kommen, Filterpapier, Stärke, Glaspulver, Glaswolle, Asbest, Silica- oder Agar-Gel usw., hat Filterpapier die größte Bedeutung erlangt.

1948 berichten WIELAND und FISCHER über die Trennung von Aminosäuren auf einem 1 cm breiten und 20 cm langen, horizontal ausgespannten, mit Pufferlösung befeuchteten Filtrierpapierstreifen, dessen Enden je in eine Schale mit Pufferlösung tauchten, an welche eine Gleichspannung gelegt werden konnte. Die Probe wird an einer vorher markierten Stelle in der Mitte des Streifens aufgebracht.

1950 hat DURRUM nach einem ganz analogen Verfahren Proteine getrennt.

Die Papierelektrophorese hat sich sehr rasch zu einer äußerst wichtigen mikrochemischen Analysen- und Trennmethode insbesondere für biochemische und klinische Laboratorien entwickelt. Der Aufwand ist mit dem, der zum Betrieb einer Tiselius-Apparatur gehört, nicht zu vergleichen.

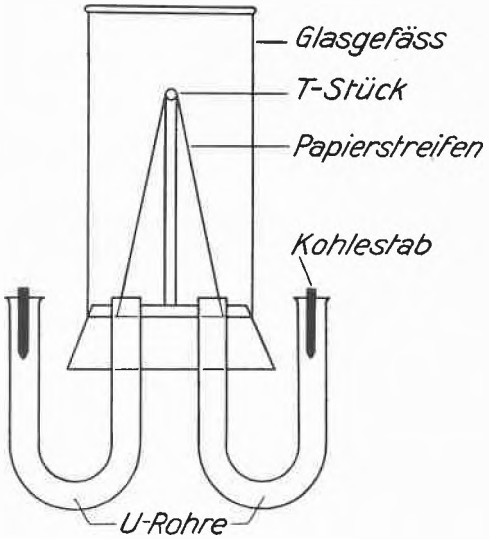


Abb. 8. Einfache Papierelektrophoreseapparatur nach DURRUM (Ausgangsposition der zu trennenden Probe ist die auf dem T-Stück aufliegende Mitte des Papierstreifens)

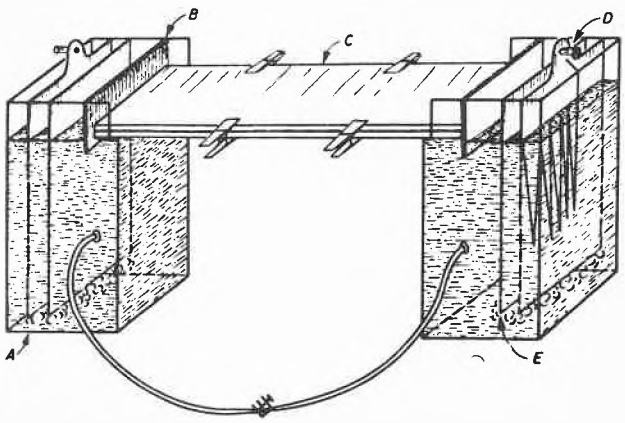


Abb. 9. Papierelektrophoresapparatur nach KUNKEL und TISELIUS (*A:* Elektrodengefäß, *B:* poröses Papier zur Herstellung des Kontaktes zwischen Papierstreifen und Elektrodengefäß, *C:* Glasplatten mit Papierstreifen, *D:* Elektroden, *E:* Platte zum Schutz des Papiers vor *p*H-Änderungen)

[3] Der Senkkörper in Abb. 5 rechts dient dazu, die Grenzflächen in der Elektrophoresekammer in gewünschte Positionen zu bringen.

In den Abb. 8 und 9 sind zwei von vielen verschiedenen gebräuchlichen Anordnungen des Filterpapierstreifens, der Behälter für die Pufferlösung und der Elektroden wiedergegeben. Bei der Anordnung nach Abb. 9 ist das Papier zwischen Glasplatten gelegt, um die Verdampfung der Lösung unter dem Einfluß der Stromwärme zu vermeiden.

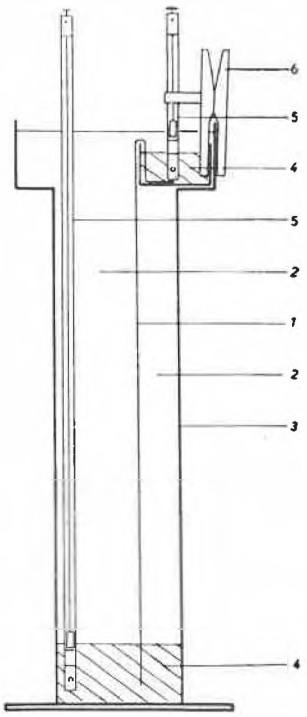


Abb. 10. Apparatur für Hochvoltelektrophorese. 1: Papierstreifen, 2: organisches Lösungsmittel, 3: Glasgefäß, 4: Pufferlösung, 5: Elektroden (Ag/AgCl), 6: Klammer (nach H. MICHL)

Abb. 10 zeigt eine Vorrichtung für die sogenannte Hochvoltelektrophorese; hier ist die Kühlung durch Eintauchen in ein organisches Lösungsmittel intensiviert, und es können Spannungsgefälle im Streifen bis 50 V/cm angewendet werden (nach H. MICHL).

Abb. 11 vermittelt eine Vorstellung von der Leistungsfähigkeit der Papierelektrophorese. Das Gemisch der neben dem Papierstreifen vermerkten Aminosäuren ist in einer Hochvoltapparatur (liegende Anordnung) unter den im Text zur Abbildung angegebenen Versuchsbedingungen durch Ionenwanderung vollständig in die Komponenten zerlegt worden. Die Strecken, die die einzelnen Komponenten bei diesem Versuch durchwandert haben, schwanken zwischen 16 und 42 cm.

Die Trennmethode der Papierelektrophorese ist bereits auf viele verschiedene Stoffklassen erfolgreich angewendet worden: auf Aminosäuren, Peptide, Proteine, Amine, auf Kohlehydrate und mehrwertige Alkohole (in der Form von Borsäurekomplexen), auf zyklische Alkohole (in Boratpuffern), auf Purine, Nucleoside und Nucleotide, auf organische Säuren, Alkaloide, anorganische Ionen, Farbstoffe u. a. Sogar Isotope sind auf Papier getrennt worden!

Durch Papierelektrophorese sind Isotope, und zwar die radioaktiven Natriumisotope ^{22}Na und ^{24}Na, erstmals 1955 von BONNIN, CHEMLA und SUE getrennt worden.

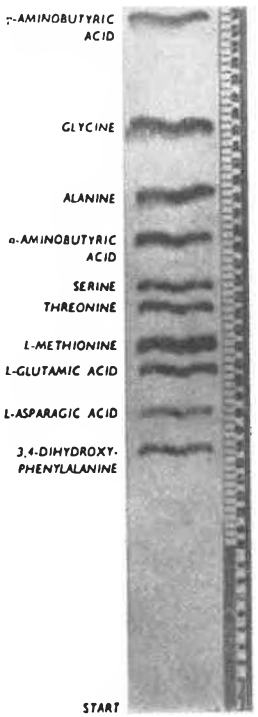


Abb. 11. Trennung eines Aminosäuregemisches durch Papierelektrophorese (40 V/cm, 2 mA/cm Streifenbreite; 120 min; 10 °C; Lösungsmittel: 3 ml 80% Ameisensäure, 12 ml Eisessig, 15 ml Aceton mit Wasser zu 100 ml verdünnt (*p*H 1,9). Farbreaktion: 0,2% Ninhydrin in Butanol) (nach H. MICHL)

Da die Unterschiede in den Beweglichkeiten bei isotopen Ionen äußerst gering zu sein pflegen, mußte man einen besonders langen Wanderweg vorsehen (einige Meter). Um die Apparatur selbst nicht ebenso lang machen zu müssen, konstruierte man eine Apparatur, die es gestattete, das Papier der wandernden Zone entgegen zu bewegen (Abb. 12). Mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählers konnte man den Papiervorschub so einregulieren, daß die Zone, hier die radioaktiven Natriumionen einer NaCl-Lösung, relativ zur Apparatur stillstand. Auf seinem strombelasteten Abschnitt ließ man den Papierstreifen zwecks Kühlung in CCl_4 eintauchen. Nach einem

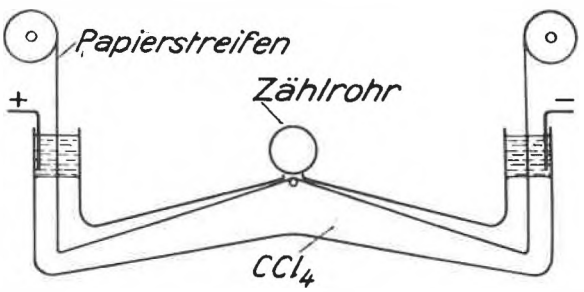


Abb. 12. ^{22}Na-^{24}Na-Trennung durch Papierelektrophorese (nach BONNIN, CHEMLA und SUE)

Versuch, bei welchem die radioaktive Zone in 1¾ Stunden 280 cm gewandert war, hatte das Häufigkeitsverhältnis $^{22}Na/^{24}Na$ an den Enden der radioaktiven Zone die Werte 0,28 und 1,83 angenommen. Es war also eine beträchtliche Entmischung eingetreten.

Die soeben beschriebene Trennmethode eignet sich sehr gut zur Messung der relativen Geschwindigkeitsunterschiede $\Delta w/w$ isotoper Ionen. Präparatives Interesse kann sie kaum beanspruchen.

Da die Papierelektrophorese bei den bisher besprochenen Arbeitsweisen Stoffgemische zwar häufig vollständig, aber immer nur in kleinen Mengen zu trennen gestattet, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese analytisch so bedeutungsvolle Trennmethode zu einer präparativen Methode auszugestalten. Auch Bemühungen solcher Art sind nicht ohne Erfolg geblieben.

Kontinuierliche elektrophoretische Trennung

1949 ist von SVENSSON und BRATTSTEN für präparative Zwecke die in Abb. 13 schematisch dargestellte Arbeitsweise vorgeschlagen worden. Das Rechteck soll ein aufrecht gestelltes Stück Filtrierpapier (oder irgendein anderes Kapillarsystem) darstellen, in welchem Pufferlösung *(B)*, gleichmäßig über die Fläche verteilt, und die elektrophoretisch zu trennende Probe *(C)* mit konstanter Geschwindigkeit nach unten fließen. Quer dazu wirkt ein elektrisches Feld *(A)*. Die elektrisch geladenen

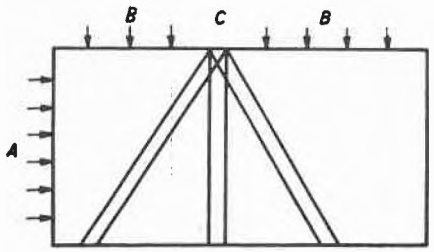


Abb. 13. Prinzip der kontinuierlich arbeitenden Zonenelektrophorese. *A:* elektrisches Feld, *B:* Pufferlösung, *C:* Probe

Teilchen der Probe werden auf ihrem Weg nach unten je nach dem Vorzeichen ihrer Ladung und nach Maßgabe ihrer Beweglichkeit und der angelegten Spannung mehr oder weniger stark nach links oder rechts abgelenkt werden. Man braucht also nur die unten über die ganze Breite des Papiers abtropfende Lösung in getrennten Behältern aufzufangen, um eine kontinuierliche Trennung zu verwirklichen. SVENSSON und BRATTSTEN benutzten für ihre erste nach diesem Prinzip arbeitende Trennapparatur Glaspulver als Trägersubstanz.

Die kontinuierlich arbeitende elektrophoretische Trennmethode ist seitdem von verschiedenen Autoren wesentlich verbessert worden, und mehrere Firmen haben die Apparate zu hoher Perfektion entwickelt. Die Abbildungen 14 und 15 zeigen Ausführungsformen nach GRASSMANN und HANNIG und nach DURRUM für Papier als Trägersubstanz. Die beiden Anordnungen unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß erstere mit einem homogenen elektrischen Feld arbeitet, während bei letzterer – was gewisse praktische Vorteile bietet – der Strom nur über die beiden unteren Ecken des Papierbogens zugeführt wird und das Feld dementsprechend inhomogen ist.

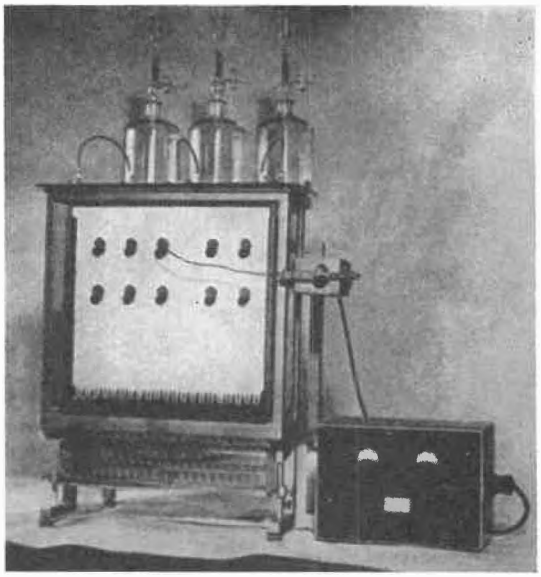


Abb. 14. Kontinuierlich arbeitende Elektrophoreseapparatur nach GRASSMANN und HANNIG. Konstruktion: BENDER und HOBEIN, München. 48 Fraktionen

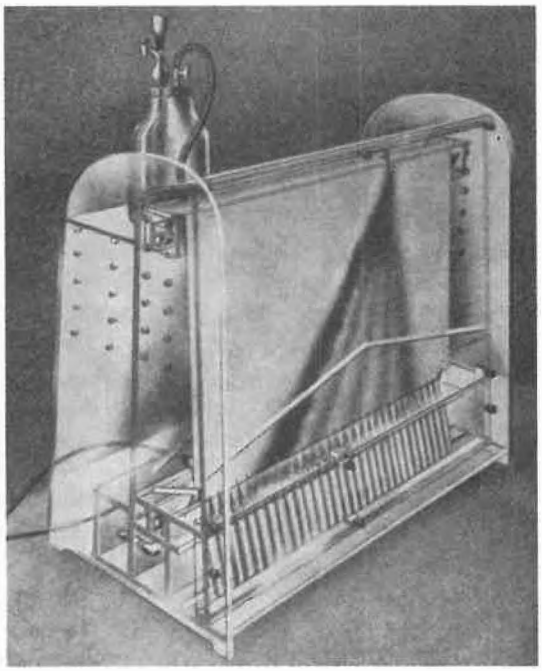


Abb. 15. Kontinuierlich arbeitende Elektrophoreseapparatur nach DURRUM. Konstruktion: Shandon Scientific Co., London

Abb. 16 zeigt eine Apparatur, die ohne Trägersubstanz arbeitet. Die Lösung fließt hier in dünner Schicht zwischen zwei nahezu horizontal liegenden, gekühlten Glasplatten.

Für sehr schwer trennbare Gemische, insbesondere Isotopengemische, die, wie wir gesehen haben, Wanderungen der Ionen über sehr lange Strecken erfordern, dürften sich präparative Verfahren der soeben beschriebenen Art weniger eignen. Ich möchte deshalb jetzt

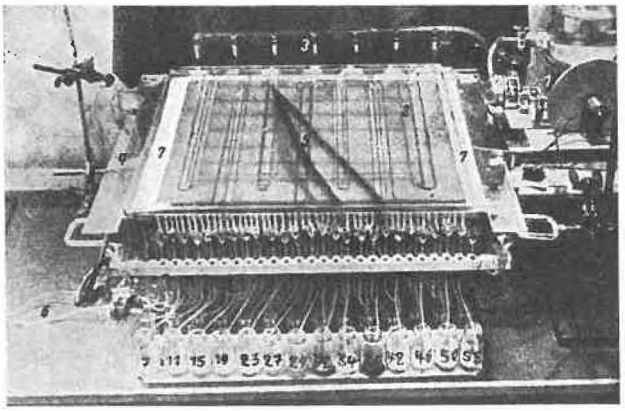


Abb. 16. Trägerfreie präparative Durchlaufelektrophorese (Labormodell der Schering AG, Berlin). 1: Dosierpumpe, 2: Platten mit Stegen für Kühlwasserlenkung, 3: Pufferauftropfvorrichtung, 4: abgedeckte Elektrodentröge, 5: aufgetrennte Farbstoffe, 7: Papierbrücken zu den Elektrodentrögen

noch eine Methode besprechen, die für Trennungen auch in präparativem Maßstab in Frage kommt, allerdings bisher noch wenig entwickelt ist. Es handelt sich dabei um eine Anwendung des Gegenstromprinzips auf die Ionenwanderung.

Gegenstrom-Ionenwanderung

In Abb. 17 sehen wir in schematischer Darstellung eine Versuchsanordnung, wie wir sie in Kiel für die Anreicherung von ^{28}Mg durch Gegenstromelektrolyse einer konzentrierten wäßrigen $MgBr_2$-Lösung benutzt haben.

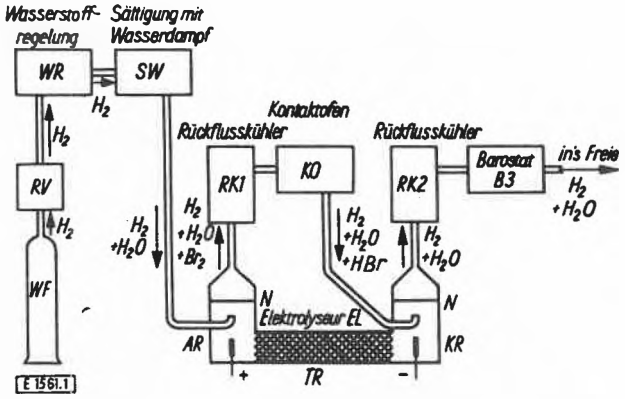


Abb. 17. Versuchsanordnung für die Trennung von Isotopen durch Gegenstromelektrolyse eines Bromids nach MARTIN und HARMSEN

Das Prinzip der Methode ist einfach: Den im Trennraum *TR* des Elektrolyseurs in Richtung auf den Kathodenraum *KR* wandernden Mg^{++}-Ionen (und $MgBr^+$-Ionen) entgegen wird ein Strom der Lösung aufrechterhalten, der so stark ist, daß gerade kein Magnesium übergeführt wird. (Wenn Mg keine Isotope hätte und $MgBr_2$ vollständig in Mg^{++} und Br^- zerfallen wäre, würde das bedeuten, daß die Mg^{++}-Ionen stillstehen; sie werden das in Wirklichkeit schon deshalb nicht, weil in einer konzentrierten Lösung neben Mg^{++} auch andere Ionen wie $MgBr^+$ und $MgBr_2$ vorkommen werden.) Falls nun, sei es in der *Beweglichkeit* der Ionen, sei es in den Konstanten chemischer Gleichgewichte ($MgBr^+ \rightleftharpoons Mg^{++} + Br^-$; $MgBr_2 \rightleftharpoons MgBr^+ + Br^-$ usw.), d. h. also in der *Konzentration* der Ionen, die Isotope des Magnesiums nicht identisch sind, wird es unmöglich sein, die Bedingung, daß die Überführung des Magnesiums gleich Null sein soll, für alle Isotope gleichzeitig zu erfüllen. Die Folge muß sein, daß die Isotope mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit in der $MgBr_2$-Lösung sich im Kathodenraum *(KR)*, die mit der geringeren Leitfähigkeit sich im Anodenraum *(AR)* anreichern.

Den Gegenstrom der Lösung haben wir erzeugt, indem wir unter Verwendung eines konstanten H_2-Hilfsstroms laufend Wasser aus der erhitzten Anodenlösung verdampft und in die Kathodenlösung hineinkondensiert haben. Die Temperatur eines Präzisionsrückflußkühlers (*RK* 1) bestimmt die Geschwindigkeit des Wassertransports. Der H_2-Hilfsstrom trägt gleichzeitig alles anodisch gebildete Brom fort und gibt es nach dem Passieren eines Kontaktofens *(KO)* als HBr an die Kathodenlösung ab mit genau der Geschwindigkeit, mit der der Bromwasserstoff im Kathodenprozeß verbraucht wird. Elektrodenprodukte treten also nach außen nicht in Erscheinung. (Da bei *B*3 genau so viel H_2 entweicht wie bei *AR* eintritt, könnte der Wasserstoff auch in Umlauf gehalten werden, und die Gegenstromelektrolyse würde dann in einem vollständig geschlossenen System ablaufen.) Elektrolysestromstärke, H_2-Strom und Rückflußkühler-Temperatur sind genau aufeinander abgestimmt.

Die Ausführung des Elektrolyseurs und einer an den Anodenraum angeschlossenen Vorrichtung für die Überwachung der Dichte der Anodenlösung nach der Schwimmermethode ist aus den Abb. 18 und 19 ersichtlich. Der Trennraum, der zur Unterdrückung störender Konvektionsvorgänge mit feinem Sand angefüllt ist, hat einen Querschnitt von 1,8 cm^2.

Mit der beschriebenen Apparatur sind in einem 55-Tage-Versuch bei einer Elektrolysestromstärke von 0,67 Amp. im Anodenraum 21 g $MgBr_2$ gewonnen worden mit Magnesium, in welchem ^{26}Mg von ursprünglich 11,28 auf 11,67% angereichert war. Aus der Zusammensetzung der während des Versuchs entnommenen Proben geht hervor, daß der Anreicherungsprozeß bis zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs unvermindert angehalten hatte.

Nehmen wir der Einfachheit halber einmal an, der beobachtete Trenneffekt rühre allein von Geschwindigkeitsunterschieden ausschließlich vorhandener Mg^{++}-Ionen her, so können wir aus den Daten unseres Ver-

suchs eine relative Geschwindigkeitsdifferenz $\Delta w/w$ der isotopen Mg^{++}-Ionen errechnen. Wir finden

$$\Delta w/w = \frac{w(^{24}Mg)}{w(^{26}Mg)} - 1 \approx 0{,}001.$$

Dieser sogenannte Einzeltrenneffekt, der, um es nochmals zu betonen, in Wirklichkeit gewiß anders, als wir es soeben getan haben, interpretiert werden muß, ist zu klein, um darauf eine präparative Trennmethode für Mg-Isotope zu gründen. Vielleicht hat es sich ungünstig auf den Einzeltrenneffekt ausgewirkt, daß wir mit einer sehr hohen Salzkonzentration gearbeitet haben. Die Versuchslösung bestand zu 32% aus $MgBr_2$. Möglicherweise haben sich Geschwindigkeits- und Konzentrationseffekte teilweise gegenseitig aufgehoben.

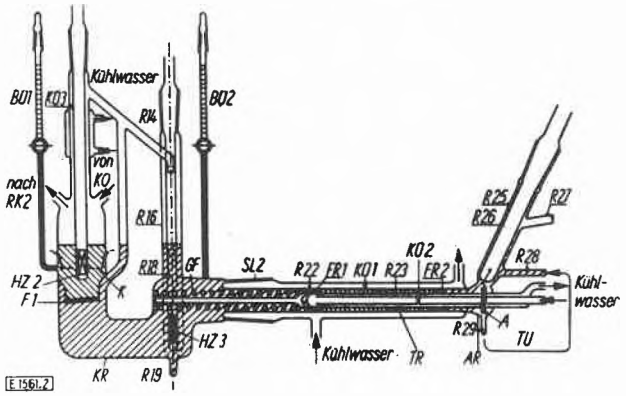


Abb. 18. Gegenstromelektrolyseur nach MARTIN und HARMSEN

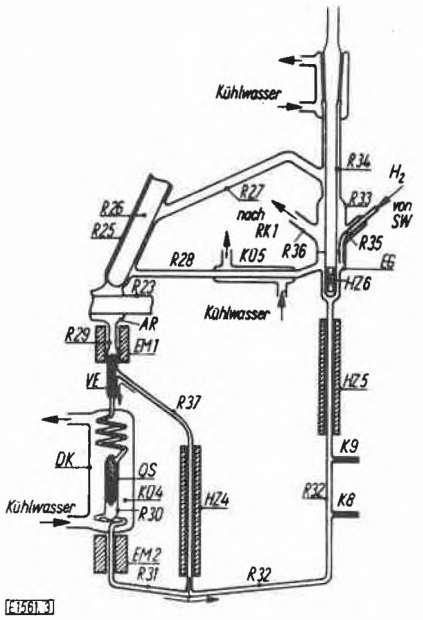


Abb. 19. Thermosiphonumlauf der Anodenlösung mit Dichtekontrolle und Verdampfer nach MARTIN und HARMSEN

In einem weiter zurückliegenden Trennversuch, den wir allerdings nicht in der Art der gerade beschriebenen Gegenstromelektrolyse im geschlossenen System durchführen konnten, hatten wir mit 20prozentiger $MgSO_4$-Lösung als Elektrolytflüssigkeit gearbeitet. Bei diesem Versuch hatten wir $\Delta w/w = 0{,}0024$ gefunden.

Versuche, die im Grundprinzip mit den unseren identisch sind, hat schon während des Krieges A. K. BREWER mit einer großen Zahl von Mitarbeitern am National Bureau of Standards in Washington angestellt. Abb. 20 zeigt eine typische Versuchsanordnung für die Anreicherung von ^{39}K mit K_2SO_4 als Elektrolyt. Mit einer derartigen Versuchsanordnung konnte in einem 500-Stunden-Versuch das Häufigkeitsverhältnis $^{39}K/^{41}K$ in der Kathodenlösung von 14,2 auf 24 erhöht werden; $\Delta w/w = 0{,}0038$. Bei einem anderen Trennversuch mit NaCl als Elektrolyt wurde ^{35}Cl von 75,76 auf 80,7% angereichert; hier war $\Delta w/w = 0{,}0021$.

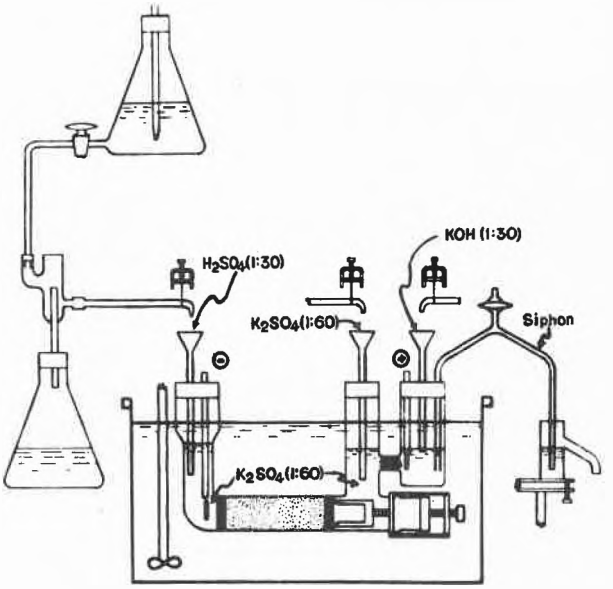


Abb. 20. Versuchsanordnung für die Anreicherung von ^{39}K durch Gegenstromionenwanderung nach BREWER, MADORSKY, TAYLOR, DIBELER, BRADT, PARHAM, BRITTEN und REID

Wie man sieht, sind die Einzeltrenneffekte bei gelösten Isotopen allgemein recht klein. Auch CHEMLA und Mitarbeiter finden nach ihrer Papierelektrophoresemethode Werte dieser Größenordnung, so für $^{22}Na/^{24}Na$ $\Delta w/w = 0{,}003$.

Über diese Tatsache wird man sich nicht wundern, wenn man bedenkt, daß die Ionenwanderung als Bewegung eines elektrisch angetriebenen Teilchens in einem zähen Medium beschreibbar ist und somit überhaupt nicht von der Masse des Teilchens abhängen sollte.

Die nun tatsächlich aber beobachteten Isotopieeffekte pflegt man unter Übertragung gaskinetischer Vorstellungen auf die Ionenwanderung etwa so zu deuten: In der Zeit zwischen zwei Stößen werden die Ionen im elektrischen Feld beschleunigt, die leichten stärker als die schweren. Die auf solcher Grundvorstellung schon von F. A. LINDEMANN entwickelte Theorie ergibt für den Fall, daß die Masse des Ions klein gegen die Masse der Lösungsmittelmolekel ist,

$$\frac{w_1}{w_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\,. \qquad (3)$$

Experimentell gefundene Isotopieeffekte werden in der Literatur häufig mit denjenigen verglichen, die sich nach Gl. (3) aus dem Massenverhältnis der Isotope errechnen. So haben BREWER und Mitarbeiter, indem sie für m_1 und m_2 die Massen der hydratisierten Ionen setzten, für die Trennung der Kaliumisotope einen Einzeltrenneffekt

$$\Delta w/w = \frac{w(^{39}\mathrm{K})}{w(^{41}\mathrm{K})} - 1 = \sqrt{\frac{m(^{41}\mathrm{K}+7\,\mathrm{H_2O})}{m(^{39}\mathrm{K}+7\,\mathrm{H_2O})}} - 1 = 0{,}006$$

berechnet, der in der Tat nicht allzu sehr vom experimentell gefundenen Wert $\Delta w/w = 0{,}0038$ abweicht.

Wir haben uns gesagt: Wenn diese Vorstellungen richtig sind, dann müßte sich ein Yttrium–Dysprosium-Gemisch in einer Trennanlage, wie wir sie für die Anreicherung von ^{26}Mg benutzt haben, spielend trennen lassen. Y und Dy haben nämlich bei fast identischen Ionenradien (1,06 und 1,07 Å) sehr verschiedene Massen: 88,92 und 162,46. Nach Gl. (3) sollte man für ein Y–Dy-Gemisch, selbst wenn man mit stark hydratisierten Ionen rechnet, große $\Delta w/w$-Werte erwarten dürfen. Für die Hydratationszahl 10 ergibt sich

$$\Delta w/w = \frac{w(\mathrm{Y})}{w(\mathrm{Dy})} - 1 = \sqrt{\frac{m(\mathrm{Dy}^{+++}\cdot 10\,\mathrm{H_2O})}{m(\mathrm{Y}^{+++}\cdot 10\,\mathrm{H_2O})}} - 1 = 0{,}13,$$

d. i. das Hundertfache des $\Delta w/w$-Werts, den wir für die Magnesiumisotope in konzentrierter $MgBr_2$-Lösung gefunden haben. Beeinträchtigungen eines so großen Masseneffektes durch möglicherweise entgegengesetzt gerichtete Effekte der nicht ganz identischen Ionenradien brauchten wir kaum zu befürchten. Seltene Erden mit so eng benachbarten Ionenradien wie Y und Dy sind nämlich durch Ionenwanderung (ebenso wie nach chemischen Methoden) nur schwer zu trennen; die alten KENDALLschen Versuche und neuere Gegenstrom-Trennversuche von CLUSIUS und RAMIREZ an Praseodym–Neodym-Gemischen haben das gezeigt.

Zum Abschluß möchte ich nun das Ergebnis eines vor kurzem durchgeführten Versuchs zur Trennung eines Y–Dy-Gemischs durch Gegenstromelektrolyse mitteilen[4]. Die Trennmethode war sehr ähnlich derjenigen, die sich bei der ^{26}Mg-Anreicherung bewährt hatte; auch die Trennanlage war der anhand der Abb. 17, 18 und 19 beschriebenen ähnlich. Als Versuchslösung benutzten wir eine 0,1-molare Bromidlösung, die außer YBr_3 und $DyBr_3$ eine kleine Menge Terbiumbromid enthielt[5].

Das aus Abb. 21 ersichtliche Ergebnis des insgesamt 18 Tage in Betrieb gewesenen Trennversuchs ist überraschend: Das schwere Dy reichert sich keineswegs dort an, wo sich früher das schwere ^{26}Mg angereichert hatte, nämlich im Anodenraum, sondern im Kathodenraum!

[4] Ausführliche Veröffentlichung gemeinsam mit H.-J. LÜBKE demnächst a. a. O.

[5] Das Seltenerdgemisch war uns von der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen, zur Verfügung gestellt worden.

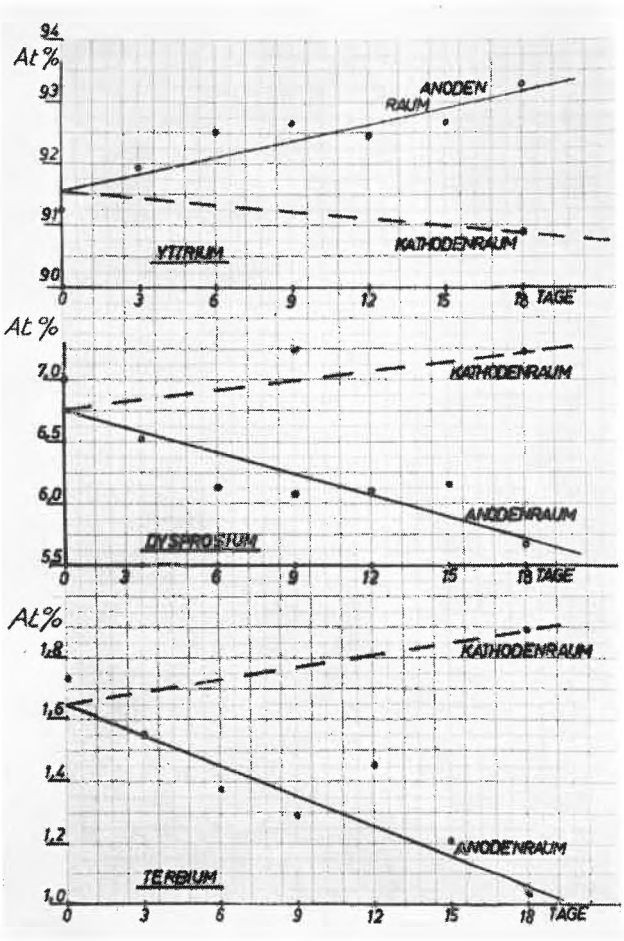


Abb. 21. Zeitlicher Verlauf der gegenstromelektrolytischen Trennung eines Y–Dy–Tb-Gemischs (MARTIN und LÜBKE)

Tabelle 1

Ion	Radius (Å)	Masse	Relative Beweglichkeitsdifferenz
Y^{+++}	1,06	88,9	$\frac{w(\mathrm{Y})}{w(\mathrm{Dy})} - 1 = -0{,}0026$
Dy^{+++}	1,07	162,5	$\frac{w(\mathrm{Dy})}{w(\mathrm{Tb})} - 1 = -0{,}0033$
Tb^{+++}	1,09	158,9	

Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß für die Trennung des Yttriums vom Dysprosium Betrag und Vorzeichen des Einzeltrenneffektes nicht entfernt dem entsprechen, was man bei einer auch nur annähernden Gültigkeit der Beziehung (3) hätte erwarten sollen. Tabelle 1 lehrt weiter, daß die große Massendifferenz, die zwischen Y und Dy, nicht aber zwischen Dy und Tb besteht, sich auf den Gang in den Ionenbeweglichkeiten nicht auswirkt. Offenbar wird das Vorzeichen und halbquantitativ sogar die Größe der Trenneffekte durch die winzigen Unterschiede in den Ionenradien bestimmt. Wenn das so ist, dann ist das Trennergebnis plausibel: Das in der Reihenfolge Y, Dy, Tb kleinste Ion (Y^{+++}) ist am stärksten hydratisiert und ist daher auch das langsamste.

Aus dem Ergebnis des Y–Dy–Tb-Trennversuchs folgt allgemein, insbesondere auch für Isotopengemische, daß der Masseneinfluß auf die Ionenbeweglichkeit durch die keine Eigenschaft des Lösungsmittels enthaltende Gleichung (3) nicht richtig wiedergegeben wird, jedenfalls nicht bei Ionen, deren Masse groß gegen die der Solvensmolekel ist. So stoßen wir auch bei der elektrophoretischen Trennung gelöster Isotope wieder auf die Notwendigkeit, dem Lösungsmittel – hier seinem Einfluß auf den gaskinetischen Masseneffekt und auf Solvatations- und andere möglicherweise isotopenspezifische Ionen-Gleichgewichte – besondere Beachtung zu schenken.

Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation

Von M. Thürkauf und W. Kuhn
Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt grundlegend und zusammenfassend die Arbeitsweise und die wichtigsten Betriebsgrößen von Destillationskolonnen. Es wird das Zustandekommen der Vervielfachung des bei der Destillation wirksamen Einzeltrenneffektes anschaulich dargestellt. Die als Maß für die Anreicherung in einer Destillationskolonne dienende effektive Trennstufenzahl n_{eff} und die den Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit beschreibende Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω werden diskutiert. Mit Hilfe einer Stoffbilanzbetrachtung wird die quantitative Beziehung für das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} hergeleitet, welches für die Durchführung einer bestimmten Trennung *nicht unterschritten* werden darf. Anhand eines Beispieles wird der quantitative Zusammenhang zwischen der für eine gewünschte Anreicherung erforderlichen effektiven Trennstufenzahl n_{eff}, der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω und dem Rücklaufverhältnis R dargestellt.

1. Einleitung

Um die Betrachtungen über die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses, welches eine bezüglich der Trennschärfe und Produktion einer Destillationskolonne maßgebende Größe darstellt, übersichtlicher zu gestalten, werden die folgenden Annahmen gemacht:

a) Es soll ein binäres Gemisch mit den Konzentrationen c_1 und c_2 der beiden Komponenten vorliegen, wobei die Komponente 1 die leichter flüchtige sein soll. Die relative Konzentration oder der Molenbruch der leichter flüchtigen Komponenten ist

$$\gamma_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2}. \tag{1}$$

Für die schwerer flüchtige Komponente 2 gilt entsprechend

$$\gamma_2 = \frac{c_2}{c_1 + c_2}. \tag{2}$$

Aus Gleichungen (1) und (2) folgt

$$\gamma_1 + \gamma_2 = 1. \tag{3}$$

Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird immer die relative Konzentration der leichter flüchtigen und daher in der Destillationskolonne als Erzeugnis anfallenden Komponente ins Auge gefaßt. Der Index wird aus diesem Grunde weggelassen. Also $\gamma_1 \equiv \gamma$.

b) Die Siedepunktsdifferenz ΔT zwischen den Komponenten des binären Gemisches soll klein sein, oder mit anderen Worten, es soll sich um ein relativ schwer trennbares Gemisch handeln. Da zwischen der bei der Destillationstemperatur T vorliegenden Siedepunktsdifferenz ΔT und dem bei der Trennung durch Destillation wirksamen Trennparameter δ mit guter Näherung die Beziehung

$$\delta = 10{,}7\,\frac{\Delta T}{T} \tag{4}$$

(für athermische Gemische und bei Gültigkeit der Troutonschen Regel)

gilt, wird zufolge des vorausgesetzten kleinen ΔT für den Trennparameter δ gelten

$$\delta \ll 1. \tag{5}$$

c) Der durch die Beziehung (4) mit der Siedepunktsdifferenz ΔT im Zusammenhang stehende Trennparameter δ soll von der relativen Konzentration γ unabhängig sein. Also

$$\delta(\gamma) = \text{const}. \tag{6}$$

Dieses Verhalten ist z.B. bei vielen isomeren und den meisten isotopen Gemischen erfüllt.

2. Der Einzeltrenneffekt

Herrscht zwischen Dampf und Flüssigkeit eines binären Gemisches Gleichgewicht, so ist die leichter flüchtige Komponente zufolge ihres niedrigeren Siedepunktes im Dampf angereichert. Zwischen der relativen Konzentration γ_D im Dampf, der mit der Flüssigkeit der Konzentration γ_F im Gleichgewicht steht (Gefäß 1 in Abb. 1), gilt folgende Beziehung

$$\frac{\gamma_D}{1-\gamma_D} = \frac{\gamma_F}{1-\gamma_F}\,e^{\delta}. \tag{7}$$

Wird gemäß Abb. 1 ein kleiner Teil des Dampfes in das Gefäß 2 kondensiert, so erhält man eine Flüssigkeit mit

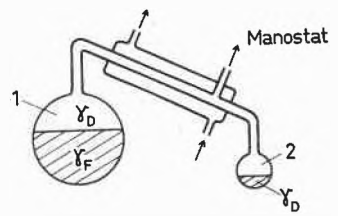


Abb. 1. Schematische Darstellung des in einer Destillationskolonne wirksamen Einzeltrenneffektes

der relativen Konzentration γ_D, welche gegenüber der Ausgangsflüssigkeit der Konzentration γ_F bezüglich der leichter flüchtigen Komponente um den durch (7) beschriebenen Betrag angereichert ist. Der dieser Anreicherung zugrunde liegende Trenneffekt wird in einer Destillationskolonne vervielfacht und daselbst als Einzeltrenneffekt bezeichnet.

3. Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne

In Abb. 2 ist die sich in einer Destillationskolonne abspielende Dampf- und Flüssigkeitsströmung schematisch dargestellt. Es wurde der Übersichtlichkeit halber eine aus einem leeren Rohr bestehende Kolonne zugrunde gelegt. Jedoch können die nachfolgenden Beschreibungen auch auf eine Boden- oder Füllkörperkolonne übertragen werden.

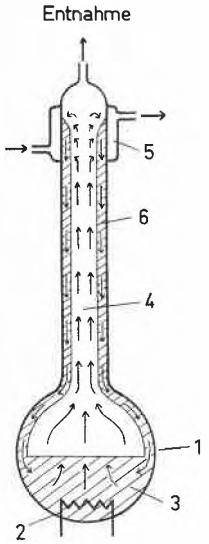


Abb. 2. Schematische Darstellung der in einer Destillationskolonne sich abspielenden Dampf- und Flüssigkeitsströmung

In der Siedeblase (1) wird mit Hilfe der Heizung (2) aus der flüssigen Phase (3) der nach oben strömende Dampf (4) erzeugt. In Kühler (5) kondensiert sich der Dampf zu dem an der Rohrwandung nach unten fließenden und in ständigem Stoffaustausch mit dem Dampf stehenden Flüssigkeitsfilm (6), der am unteren Ende der Kolonne wieder in die flüssige Phase (3) zurückkehrt. Wegen der Phasenumkehr am oberen und unteren Ende der Kolonne ist der zwischen Rücklauf und aufsteigendem Dampf gebildete Gegenstrom in sich geschlossen und wird aus diesem Grunde *Haarnadelgegenstrom* genannt.

Eine anschauliche Darstellung der *Vervielfachung* des *Einzeltrenneffektes* in einem solchen *Haarnadelstrom* soll mit Hilfe der Abb. 3 ermöglicht werden.

Zur Vereinfachung dieser Darstellung wird angenommen, daß die relative Konzentration γ der leichter flüchtigen Komponente klein gegen 1 sein soll, so daß für (7) unter Berücksichtigung von (5) geschrieben werden kann

$$\gamma_D = \gamma_F (1 + \delta). \qquad (8)$$

Unter diesen Bedingungen ist der Dampf gegenüber der Flüssigkeit um den Betrag $\gamma_F \delta$ an leichter flüchtiger Komponente angereichert. In Abb. 3a wird der Beginn einer Destillation dargestellt, wobei die Konzentrationsdifferenz $\gamma_F \delta$, um die der in der Kolonne hochsteigende Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert ist, mit der Bezeichnung δ dargestellt wird. In Abb. 3b hat sich durch Kondensation am oberen Ende ein nach unten fließender Flüssigkeitsfilm von der Konzentration des aufsteigenden Dampfes gebildet. In Abb. 3c hat sich der Ungleichgewichtszustand Abb. 3b von gleicher Flüssigkeits- und Dampfkonzentration wieder ausgeglichen, indem durch Stoffaustausch der nach unten fließende Flüssigkeitsfilm die leichter flüchtige Komponente an den aufwärtsströmenden Dampf abgegeben hat, mit dem Ergebnis, daß sich die Konzentrationsdifferenz zwischen Blasenfüllung und Dampf im oberen Kolonnenende verdoppelt hat. In Abb. 3d hat sich im oberen Ende der Kolonne durch Kondensation des angereicherten Dampfes wiederum ein Flüssigkeitsfilm von der Konzentration des Dampfes gebildet, der sich dann in Abb. 4e abermals mit dem aufsteigenden Dampf ins Gleichgewicht gesetzt hat, so daß sich jetzt die Konzentrationsdifferenz zwischen Kolonnenkopf und Siedeblase verdreifacht hat. Diese Vervielfachung geht so lange weiter, bis schließlich am unteren Ende der Kolonne, durch die immer weiter nach unten rückende Anreicherung, die Konzentrationsdifferenz zwischen aufsteigendem Dampf und abwärtsströmender Flüssigkeit verschwindet. Nach dieser Zeit, der Einstellzeit der Kolonne, hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, und die Kolonne weist die unter den vorliegenden Betriebsbedingungen höchstmögliche Vervielfachung des Einzeltrenneffektes auf.

Wie die vorausgehende Betrachtung zeigt, ist für das Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne der *Rücklauf* der flüssigen Phase, der zusammen mit dem aufsteigenden Dampf einen *Haarnadelgegenstrom* bildet, von *grundlegender Bedeutung*.

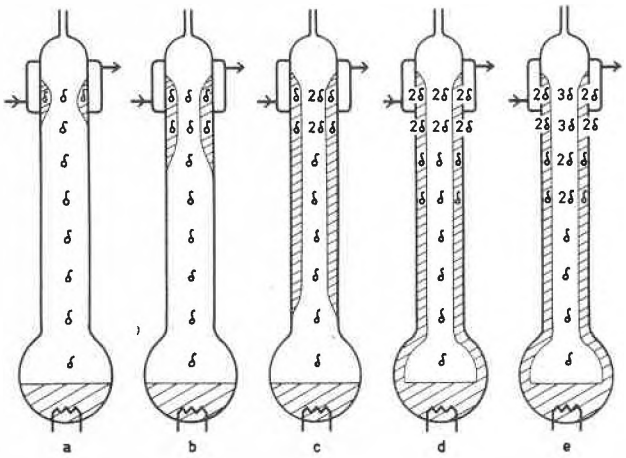


Abb. 3. Schematische Darstellung von zeitlich aufeinanderfolgenden Stadien beim Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne

4. Effektive Trennstufenzahl und Betriebs- oder Austauschstufenzahl einer Destillationskolonne

Unter der *effektiven Trennstufenzahl* n_{eff} einer Destillationskolonne versteht man diejenige Zahl, mit welcher der in (7) definierte Einzeltrenneffekt in der Kolonne vervielfacht wurde. Bedeutet γ_0 die Konzentration in der Siedeblase (Ausgangskonzentration), γ_e die Konzentration des Erzeugnisses am oberen Kolonnenende (Endkonzentration) und δ der gemäß (4) bei der Destillation wirksame Trennparameter, so gilt für die der Destillation zugrunde liegende effektive Trennstufenzahl[1,2]

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta} \ln \left[\frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} \right]. \qquad (9)$$

Unter der *Betriebszahl* oder *Austauschstufenzahl* n_ω einer Destillationskolonne versteht man diejenige Zahl, welche angibt, wieviel mal ein Kolonnenabschnitt, in welchem ein vollständiger Stoffaustausch zwischen aufströmendem Dampf, herunterfließender Flüssigkeit stattfindet, in der gesamten Kolonnenlänge enthalten ist. Für den Fall einer aus einem leeren Rohr bestehenden Destillationskolonne, wie sie in Abb. 2 skizziert wurde, kann die Austauschstufenzahl n_ω in Abhängigkeit der Kolonnenlänge L, der Diffusionskonstanten D im Dampf, der mittleren Dampfströmungsgeschwindigkeit u und dem Rohrradius a angegeben werden. Die Beziehung lautet[2]

$$n_\omega = \frac{2DL}{ua^2}. \qquad (10)$$

(Gültig für leere Rohre und bei einer Strömungsgeschwindigkeit u, die mindestens doppelt so groß ist wie diejenige Strömungsgeschwindigkeit, welche in der betreffenden Kolonne ein maximales n_ω erzeugt.)

Aus (10) geht hervor, daß die Austauschstufenzahl n_ω *nicht* wie die effektive Trennstufenzahl n_{eff} von der Konzentrationsdifferenz $(\gamma_e - \gamma_0)$ abhängt, sondern lediglich eine Funktion von Kolonnenbetriebsdaten ist und daher auch Betriebszahl der Kolonne genannt wird. Auch bei einer Boden- oder Füllkörperkolonne ist die Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω nur von den Betriebsbedingungen und nicht von der in der Kolonne erzeugten Konzentrationsdifferenz $(\gamma_e - \gamma_0)$ abhängig. Hingegen kann wegen der Kompliziertheit der geometrischen und dynamischen Verhältnisse in solchen Kolonnen, im Gegensatz zu einer Kolonne mit leeren Rohren, eine exakte Beziehung zwischen den Betriebsdaten und der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω nicht angegeben werden.

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, beruht die Vervielfachung des Einzeltrenneffektes und somit das Zustandekommen der Konzentrationsdifferenz $(\gamma_e - \gamma_0)$ über der Kolonne auf dem Stoffaustausch zwischen den einen Haarnadelgegenstrom bildenden Phasen, bestehend aus aufwärtsströmendem Dampf und abwärtsfließender Flüssigkeit. Es ist daher evident, daß zwischen der effektiven Trennstufenzahl n_{eff}, welche ein Maß für die Konzentrationsdifferenz $(\gamma_e - \gamma_0)$ über der Kolonne ist, und der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω eine Beziehung bestehen muß. Wie aus (10) hervorgeht, ist n_ω durch die Betriebsdaten der Kolonne gegeben und demzufolge für *ein und dieselbe Destillation* eine *konstante Größe*. Jedoch ist bei einer gegebenen Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω die effektive Trennstufenzahl n_{eff} und daher auch die interessierende Endkonzentration γ_e *grundlegend* vom Verhältnis zwischen der in der Kolonne pro Zeiteinheit zurückfließenden Flüssigkeitsmenge und der entnommenen Erzeugnismenge abhängig. Diese bei der Durchführung einer Trennung durch Destillation wichtige Größe wird als *Rücklaufverhältnis* R bezeichnet. Also

$$R = \frac{\text{pro Zeiteinheit zurückfließende Menge}}{\text{pro Zeiteinheit entnommene Menge}}. \qquad (11)$$

Diese Abhängigkeit der Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente im oberen Teil der Kolonne von der zum Rücklauf gebrachten Substanzmenge wird durch die mit Hilfe von Abb. 3 dargestellte Vervielfachung des Einzeltrenneffektes sofort verständlich, da der Rückfluß zur Erzeugung dieser Vervielfachung unbedingt notwendig ist. Insbesondere ist es auch verständlich, daß eine Vergrößerung der Erzeugnisentnahme, also gemäß (11) eine Verkleinerung des Rücklaufverhältnisses R, zu einer Erniedrigung der Endkonzentration γ_e und gemäß (9) zu einer Erniedrigung der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} führt, da durch die vergrößerte Entnahme am oberen Ende der Kolonne in vermehrtem Maße leichter flüchtige Komponente weggeführt wird, während die Zufuhr leichter flüchtiger Komponente am unteren Kolonnenende einen durch den Trennfaktor δ und die Dampfströmungsgeschwindigkeit u gegebenen Betrag nicht überschreiten kann.

5. Mindestrücklaufverhältnis

Mit Hilfe der Abb. 4 soll anhand einer Stoffbilanzbetrachtung gezeigt werden, daß beim Vorliegen einer

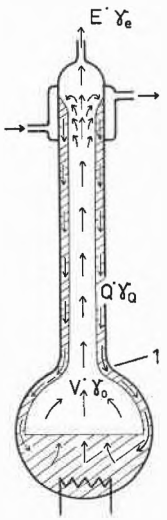


Abb. 4. Schematische Darstellung der Stoffbilanz zwischen der mit dem Dampf in die Kolonne pro Zeiteinheit hineinbeförderten Substanzmenge $V \cdot \gamma_0$, der bei 1 in die Siedeblase zurückfließenden Menge $Q \cdot \gamma_{Q_0}$ und der entnommenen Erzeugnismenge $E \cdot \gamma_e$. Aus dieser Stoffbilanz folgt das Mindestrücklaufverhältnis R_{min}, welches für die Anreicherung von γ_0 auf γ_e nicht unterschritten werden darf

[1] M. R. Fenske, *Ind. Eng. Chem. 24* (1932) 482. Underwood, *Trans. Inst. Chem. Eng.* (London) *10* (1932) 112.
[2] W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta 25* (1942) 252.

Ausgangskonzentration γ_0 und des Trennparameters δ zur Erreichung einer Endkonzentration γ_e ein bestimmtes Rücklaufverhältnis R *nicht unterschritten* werden darf. Dieses Rücklaufverhältnis wird das *Mindestrücklaufverhältnis*[3] R_{min} für die ins Auge gefaßte Trennung genannt.

Aus der Siedeblase treten bei der Stelle (1) pro Zeiteinheit $V'\gamma_0$ Mole an erwünschter Substanz in die Kolonne ein. Mit dem Rücklauf fließen an derselben Stelle $Q'\gamma_{Q_0}$ Mole wieder in die Blase zurück, während $E'\gamma_e$ Mole am oberen Ende als Erzeugnis entnommen werden. Aus stoffbilanzlichen Gründen muß gelten

$$V'\gamma_0 - Q'\gamma_{Q_0} = E'\gamma_e . \qquad (12)$$

Dabei ist E' die zur *Erhaltung der Stoffbilanz höchst zulässige Entnahmegeschwindigkeit.*

Da am unteren Ende der Kolonne an der Stelle 1 der Unterschied zwischen der relativen Konzentration γ_0 im Dampf und der Konzentration γ_{Q_0} in der Flüssigkeit höchstens gleich dem durch Gleichung (7) angegebenen Unterschied werden kann, ist zu erwarten, daß bei starker Entnahme gemäß (7) gelten wird:

$$\gamma_{Q_0} = \frac{\gamma_0}{(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0} . \qquad (13)$$

Durch Einsetzen von (13) in (12) erhält man

$$E'\gamma_e = V'\gamma_0 - \frac{Q'\gamma_0}{(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0} . \qquad (14)$$

Wenn man berücksichtigt, daß

$$Q' + E' = V'$$

und daß gemäß (11) das Rücklaufverhältnis

$$R = \frac{Q'}{E'}$$

ist, so entsteht aus (14) nach Ausklammern von γ_0

$$\gamma_e = \gamma_0 \left[(R+1) - \frac{R}{(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0} \right] . \qquad (15)$$

Da E' die zur Erhaltung der Stoffbilanz (12) höchst zulässige Entnahmegeschwindigkeit ist, bedeutet R das Mindestrücklaufverhältnis R_{min}.

Aus (15) erhält man

$$R_{min} = \frac{[(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0]\,\dfrac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0}}{(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0 - 1} . \qquad (16)$$

Unter Berücksichtigung daß

$$(1-\gamma_0)\,e^{\delta} + \gamma_0 - 1 = (e^{\delta} - 1)(1-\gamma_0)$$

ist, erhält man für das Mindestrücklaufverhältnis

$$R_{min} = \frac{1}{e^{\delta} - 1} \cdot \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0 (1-\gamma_0)} + \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} . \qquad (17)^4$$

In Abb. 5 ist das zur Herstellung von praktisch reinem Erzeugnis ($\gamma_e \simeq 1$) nötige Mindestrücklaufverhältnis

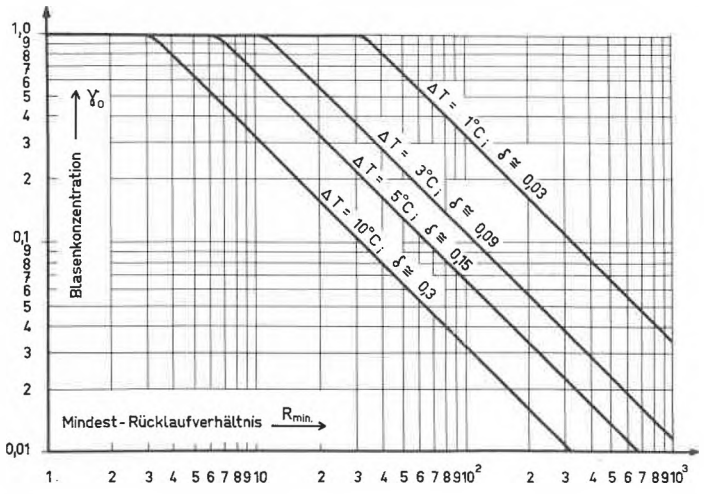


Abb. 5. Mindestrücklaufverhältnis R_{min} zur Erzielung von praktisch reinem Erzeugnis ($\gamma_e \simeq 1$) in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration γ_0 für verschiedene Siedepunktsdifferenzen des vorliegenden Gemisches

R_{min} in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration γ_0 für Gemische mit den Siedepunktsdifferenzen 10 °C, 5 °C, 3 °C und 1 °C dargestellt. Die zu den Siedepunktsdifferenzen ΔT gehörenden δ-Werte wurden gemäß (4) berechnet.

[3] Smoker, *Ind. Eng. Chem. 34* (1942) 509. G. G. Brown und Holcomb, *Petroleum Eng. 11* (1940) Nr. 13, S. 27; *12* (1940) Nr. 1, S. 149 ff. Colburn, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 37* (1941) 805. Gilliland, *Ind. Eng. Chem. 32* (1940) 1101. Scheibel und Montross, *ibid. 38* (1946) 268. Underwood, *J. Inst. Petroleum 31* (1945) 11, *32* (1946) 598, 614. Siehe auch: Edminster, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 42* (1946) 15. Hummel, *ibid. 40* (1944) 445. Jenny, *ibid. 35* (1939) 635. Gilliland und Reed, *Ind. Eng. Chem. 34* (1942) 551. Hogan, *ibid. 33* (1941) 1132. Jenny und Cicalese, *ibid. 37* (1945) 956. Karnofsky, *ibid. 34* (1942) 839.

[4] W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 1684. W. Kuhn, P. Baertschi und M. Thürkauf, *Chimia 8* (1954) 109, 145.

6. Quantitative Zusammenhänge zwischen der effektiven Trennstufenzahl n_{eff}, der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω und dem Rücklaufverhältnis R

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, darf für eine ins Auge gefaßte Trennung das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} nicht unterschritten werden. Für Rücklaufverhältnisse, die zwischen R_{min} und $R = \infty$ liegen, bestehen quantitative Beziehungen zur effektiven Trennstufenzahl n_{eff} und der Austauschstufenzahl n_ω.

Die im folgenden beschriebenen Zusammenhänge sind für *Kolonnen mit leeren Rohren*, welche mit einer mindestens doppelt so großen Dampfströmungsgeschwindigkeit arbeiten als diejenige, welche eine maximale Austauschstufenzahl n_ω erzeugt[4]. Jedoch haben wir bei Versuchen mit *Füllkörperkolonnen* festgestellt[5,6], daß auch hier die für leere Rohre gültigen Beziehungen zwischen n_{eff} und R innerhalb der Meßschwankungen von wenigen Prozent verifiziert werden können und demzufolge Gültigkeit haben. Aus den in Abschnitt 4 angeführten Gründen kann n_ω bei Füllkörper- und Bodenkolonnen nicht ohne weiteres als Funktion der Betriebsdaten angegeben werden.

Die einfachste Beziehung zwischen n_{eff}, n_ω lautet für den Fall von kleinen Werten von δ und $R = \infty$

$$n_{eff} = n_\omega. \qquad (18)$$
$$(R = \infty, \quad \delta \ll 1)$$

Das heißt also, daß bei unendlichem Rücklaufverhältnis, also bei fehlender Entnahme, und bei kleinen δ-Werten die effektive Trennstufenzahl n_{eff} gleich der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_ω wird, was eine indirekte Bestimmung von n_ω bei Füllkörperkolonnen ermöglicht.

Abb. 6 zeigt für den Fall einer Kolonne mit 60 parallelgeschalteten leeren Rohren von 150 cm Länge und 0,4 cm Durchmesser den Zusammenhang zwischen n_{eff} und R. Die Kolonne wurde gemäß (10) so betrieben, daß ein n_ω von 150 vorlag. Die in der Figur eingezeichneten Meßpunkte zur Bestimmung der effektiven Trennstufenzahl wurden durch Messung der teilweisen Trennung der isotopen Verbindungen $^{12}CCl_4$ und $^{13}CCl_4$ bei der Destillation von gewöhnlichem Tetrachlorkohlenstoff gewonnen. Der den Messungen zugrunde gelegte Trennparameter δ beträgt $1{,}25 \cdot 10^{-3}$.

Die zur Berechnung der in Abb. 6 dargestellten Kurven zugrunde gelegten Gleichungen lauten:

$$n_\omega = \frac{R}{1 + (R+1)\,\delta} \ln \frac{\gamma_e - \dfrac{\gamma_e}{1 + (R+1)\,\delta}}{\gamma_0 - \dfrac{\gamma_e}{1 + (R+1)\,\delta}}, \qquad (19)^4$$

und daraus folgt für n_{eff}

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta}\left[n_\omega \frac{1 + (R+1)\,\delta}{R} - \ln \frac{(R+1)\,\delta}{1 + (R+1)\,\delta - \gamma_e/\gamma_0}\right]. \qquad (20)$$

[5] P. Baertschi und W. Kuhn, *Techn. Rdsch. 1954*, Nr. 52. P. Baertschi und W. Kuhn, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955*, Vol. 8, S. 411. W. Kuhn, *Chem.-Ing.-Techn. 1957*, 6.

[6] W. Kuhn, M. Thürkauf und A. Narten, *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958*, Vol. 4, S. 371.

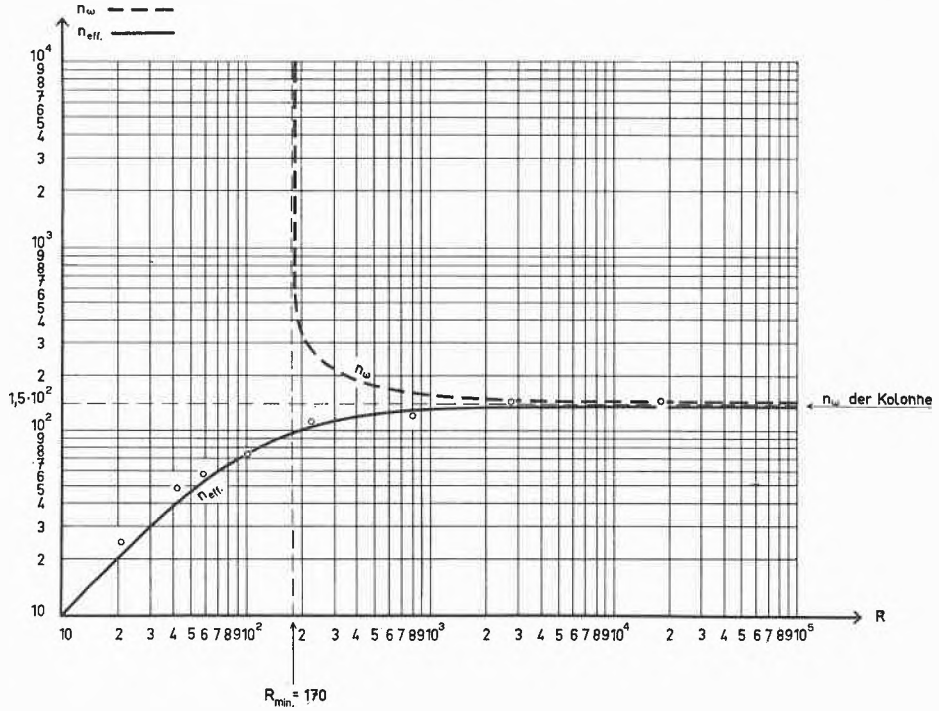


Abb. 6. Ausgezogene Kurve: Beziehung zwischen n_{eff} und R bei einer Destillation, bei welcher n_ω konstant gleich 150 gemacht wird ($\delta = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$). Gestrichelte Kurve: Beziehung zwischen n_ω und R bei einer Destillation, bei welcher ein konstantes n_{eff} von 150 erzielt werden soll ($\delta = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$)

Gleichung (20) ist für n_{eff} nicht explizit, da auf der rechten Seite der Gleichung im Nenner des zweiten Gliedes γ_e/γ_0 erscheint, welches eine Funktion von n_{eff} ist. Gleichungen (19) und (20) sind unter den Bedingungen $R\,\delta$ beliebig, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$, und $\gamma_e \ll 1$ gültig. Die Bedingungen $\gamma_0 \ll 1$ und $\gamma_e \ll 1$ ist dann von praktischer Bedeutung, wenn Kolonnen mit hohen Trennstufenzahlen mit Hilfe von isotopen Gemischen, bei welchen das ins Auge gefaßte Isotop selten ist, auf ihre Trennschärfe geprüft werden sollen.

Die mit den Meßpunkten besetzte ausgezogene Kurve stellt n_{eff} als Funktion von R dar. Die gestrichelte Kurve gibt dasjenige n_ω an, das eine Kolonne aufweisen muß, damit beim jeweils vorhandenen R dasjenige n_{eff} erreicht werden kann, welches die vorliegende Kolonne ($n_\omega = 150$) bei $R = \infty$ liefert. Bei $R = 170$ liegt das für die mit $n_{eff} = 150$ ($\delta = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$) erreichbare Trennung gültige Mindestrücklaufverhältnis R_{min}. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wird das n_ω für diesen R-Wert unendlich. Das heißt, die ins Auge gefaßte Trennung ist beim Mindestrücklaufverhältnis wohl noch möglich, jedoch sind unendlich viele Austauschstufen notwendig. Unterhalb des R_{min} aber ist die ins Auge gefaßte Trennung unmöglich.

Soll eine Trennung durchgeführt werden, die 150 effektiven Trennstufen n_{eff} entspricht, so ist aus der Abbildung ersichtlich, daß mit steigendem Rücklaufverhältnis R eine immer kleinere Austauschstufenzahl n_ω notwendig wird, das heißt, daß gemäß (10) eine immer kleinere Kolonnenlänge L nötig ist. Jedoch ist zu beachten, daß ein immer größer werdendes Rücklaufverhältnis eine immer kleiner werdende Produktion zur Folge hat. Es ist daher zwischen R_{min}, welches zur Durchführung der ins Auge gefaßten Trennung eine unendlich lange Kolonne erfordern würde, und $R = \infty$, wo $n_{eff} = n_\omega$, aber die Produktion Null wird, dasjenige Rücklaufverhältnis zu wählen, bei welchem neben einer praktisch brauchbaren Produktion n_ω nicht viel größer als n_{eff} wird. Aus der Figur ist ersichtlich, daß der Wert dieses Rücklaufverhältnisses R bei etwa

$$R = 2\,R_{min}$$

liegt. Das für den praktischen Betrieb einer Destillationskolonne günstigste Rücklaufverhältnis ist also etwa doppelt so groß zu wählen wie das für die vorliegende Trennung nötige Mindestrücklaufverhältnis R_{min}.

Im weitern zeigt Abb. 6 im Gebiet von kleinen R, d.h. im Gebiet von $R < 40$, daß n_{eff} gleich R wird. Dieses Verhalten wird durch die folgende Beziehung[4] beschrieben:

$$n_{eff} = R\left[1 - \frac{1}{e^{n_\omega/R}}\right]. \qquad (21)$$

(Gültig für $R\,\delta \ll 1$, $\delta \ll 1$.)

Aus (21) geht hervor, daß für den Fall $n_\omega \gg R$ die effektive Trennstufenzahl übergeht in

$$n_{eff} = R. \qquad (22)$$

In Abb. 6 sind die Bedingungen für die Gültigkeit der Beziehung (22) bei $R < 40$ mit guter Genauigkeit erfüllt.

Die Beziehung (22) hat für die *exakte Messung der kleinen Trennparameter δ von isotopen Gemischen* eine Bedeutung. Wegen der kleinen δ-Werte von isotopen Gemischen entstehen bei den für δ-Messungen verwendeten Einstufen- und Rayleigh-Destillationen[7], bei welchen die effektive Trennstufenzahl n_{eff} exakt angegeben werden kann, nur kleine und daher schwer meßbare Konzentrationsverschiebungen $(\gamma_e - \gamma_0)$, da mit diesen Methoden kaum größere n_{eff} als 4 erreicht werden. Aus $(\gamma_e - \gamma_0)$ und n_{eff} kann unter Zuhilfenahme von (9) der δ-Wert berechnet werden.

Die in einer Destillationskolonne herstellbare, viel größere effektive Trennstufenzahl n_{eff} erzeugt eine bedeutend größere und daher leicht meßbare Konzentrationsverschiebung $(\gamma_e - \gamma_0)$. Im allgemeinen ist n_{eff} bei einer Destillationskolonne jedoch nicht exakt angebbar, so daß unter Zuhilfenahme von (9) trotz einer relativ großen Konzentrationsverschiebung der δ-Wert nicht genau angegeben werden kann.

Werden aber die Bedingungen für die Gültigkeit der Beziehung (22) eingehalten, so läßt sich mit Hilfe der relativ einfach festlegbaren Größe des Rücklaufverhältnisses R die effektive Trennstufenzahl n_{eff} der Kolonne und somit aus der Anreicherung $(\gamma_e - \gamma_0)$ unter Verwendung von (9) auch der δ-Wert exakt angeben[6].

Die Kenntnis von exakten δ-Werten isotoper Gemische ist beim Bau von Isotopentrennanlagen von grundlegender Bedeutung. Von A. NARTEN wurden nach dieser Methode die Trennparameter δ der Systeme $^{13}CCl_4/^{12}CCl_4$ und $^{13}C^{12}C_5H_6/^{12}C_6H_6$ gemessen. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gemisch	Trennparameter δ	Temperatur °C
$^{13}CCl_4/^{12}CCl_4$	$(1{,}91 \pm 0{,}04)\cdot 10^{-3}$	35,0
$^{13}C^{12}C_5H_6/^{12}C_6H_6$	$(2{,}30 \pm 0{,}11)\cdot 10^{-4}$	34,6

[7] Lord RAYLEIGH, *Philos. Mag.* 4 (1902) 521. A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. 4, New York 1951, S. 99.

Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la purification très poussée des métaux

Par Ph. Albert
Laboratoire du C.N.R.S., Vitry-sur-Seine (France)

Zusammenfassung

Im Laboratorium von Professor G. Chaudron in Vitry ausgeführte Arbeiten haben deutlich gezeigt, wie wichtig der Einfluß kleinster Quantitäten von Verunreinigungen auf die Eigenschaften sehr reiner Metalle ist. Ein paar der wichtigsten Forschungsergebnisse aus dem Laboratorium von Vitry über die Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen und die Rekristallisation und Polygonisation von Aluminium und Eisen werden kurz in Erinnerung gerufen.

Sofort nach Veröffentlichung der mit dem Zonenschmelzverfahren für Germanium erhaltenen Ergebnisse durch Pfann begannen wir damit, diese Methode zur größtmöglichen Reinigung von Aluminium anzuwenden. Seither wird das Zonenschmelzverfahren in Vitry zur Reinigung von Eisen, Uranium, Zirkonium, Kupfer, Zinn und Blei verwendet. Die Technik dieses Verfahrens zur Herstellung möglichst reiner Metalle wird hier beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, daß andere französische Forscher in einer sehr wichtigen Arbeit die Reinigungsmöglichkeiten für anorganische und organische Verbindungen gezeigt haben. An Stoffen mit niedrigem Schmelzpunkt führten sie Reinigungen mit dem Zonenschmelzverfahren bei tiefen Temperaturen durch, indem sie die Stoffe bis zu −20° abkühlten.

Bei der Anwendung der Methode auf Metalle können besondere Schwierigkeiten auftreten. Es wird berichtet, wie dieselben überwunden werden können, wobei wir uns auf effektiv verwendete Verfahren zur Herstellung von Metallen sehr hoher Reinheit beschränken. Die Methoden zur Schmelzung einer engbegrenzten Zone am Barren werden beschrieben (Widerstandsofen, Hochspannungsinduktion, Elektronen-bombardierung, Gleichstrombogen). Dann werden Bedingungen angeführt, unter denen das Arbeiten mit Schiffchen vorzuziehen ist. Schließlich wird gezeigt, wie man eine schmale Zone eines metallischen Barrens schmelzen kann unter Vermeidung jeden Kontaktes mit einem feuerfesten Träger, der zu einer Verunreinigung führen könnte. Für jedes Metall müssen die günstigste Wanderungsgeschwindigkeit der Schmelzzone und die am besten geeignete Atmosphäre ermittelt werden, wenn man möglichst hohe Reinigungseffekte erzielen will. Das Verhalten bestimmter physikalischer Eigenschaften, wie des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen, sowie die analytischen Ergebnisse bei der Bestrahlung im Atomreaktor können herangezogen werden, um die außerordentliche Reinheitssteigerung festzustellen, die durch das Zonenschmelzverfahren erreicht werden kann.

Introduction

Dans cette conférence nous n'avons pas l'intention de présenter un exposé complet sur la méthode de la « zone fondue ». Dans un livre récent sur ce sujet W. G. Pfann a réuni une documentation considérable et il y développe longuement la théorie, les méthodes utilisées ou simplement imaginées et les applications déjà réalisées en 1958 (W. G. Pfann, *Zone Melting*, John Wiley, New-York 1958). Nous nous limiterons à une description générale de l'application de cette méthode de la « zone fondue » à la purification des métaux (sous forme métallique ou à l'état de composés salins) en insistant sur les perfectionnements techniques les plus récents et en général sur les procédés qui ont effectivement été utilisés pour la production d'un métal de haute pureté.

Les recherches effectuées au Laboratoire du Professeur Chaudron, à Vitry, ont clairement mis en évidence la très grande influence de très petites quantités d'impuretés sur les propriétés des métaux de haute pureté. Nous citerons à titre d'exemples les phénomènes

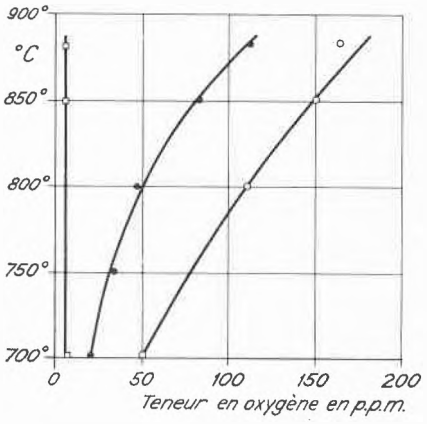


Fig. 1. Solubilité de l'oxygène dans différents échantillons de fer de haute pureté. Courbe 1: Fer de « zone fondue ». Courbe 2: Fer électrolytique purifié par recuit à 1200 °C dans l'hydrogène. Courbe 3: Fer électrolytique recuit à 880 °C dans l'hydrogène

de recristallisation et de solubilité de l'oxygène[1,2]. Si un échantillon d'aluminium très pur contenant quelques dizaines de parties par millions d'impuretés recristallise, après un fort écrouissage, à 200 °C on observe, pour l'aluminium purifié par « zone fondue », la recristallisation à −40 °C. Les courbes de la figure 1 montrent la différence fondamentale de comportement du fer en ce qui concerne la solubilité de l'oxygène pour deux échantillons de pureté différente: les courbes II et III sont relatives à des échantillons de fer pur électrolytique et la courbe I montre les résultats observés sur du fer de « zone fondu ».[3] Beaucoup d'autres exemples pourraient être donnés sur l'influence de très petites quantités d'impuretés sur la polygonisation, l'aptitude au chargement en hydrogène cathodique[4,5], les propriétés magnétiques et mécaniques[6] des métaux de haute pureté.

[1] *Colloque sur les propriétés des métaux de très haute pureté, Paris, 12 à 14 octobre 1959*, Publications du C.N.R.S. (à paraître).

[2] Ph. Albert et J. Le Héricy, *C.R. Acad. Sci. 242* (1956) 1612. O. Dimitrov et Ph. Albert, Supplément au *Bull. Inst. Intern. Froid 1* (1958) 219–30.

[3] R. Sifferlen, *Colloque sur la Diffusion, Saclay, 1958.*

[4] Rapports J. Talbot et J. Montuelle, Réf. 1.

[5] S. Besnard et J. Talbot, *Rev. Metallurg. LVI* (1959) 163.

[6] Rapports S. Besnard, Réf. 1. S. Besnard et J. Talbot, *Acta Metallurg. 7* (1959) 517.

Principe

Pour commencer, nous décrirons rapidement cette nouvelle méthode de purification qui fut proposée par W.G. PFANN en 1952[7]. L'équilibre solide-liquide entre un métal A et une impureté B peut-être représenté par le diagramme de la figure 2. L'addition de B abaisse le point de solidification de A et on remarque que B est

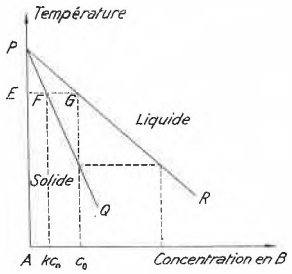


Fig. 2. Schéma d'un diagramme d'équilibre entre deux éléments A et B

plus soluble dans la phase liquide que dans la phase solide. A une température E le solide de composition F (concentration $k\,c_0$ de B) est en équilibre avec le liquide de composition G (concentration c_0 de B). Considérons un barreau de métal contenu dans une nacelle. Si l'on fond une petite zone, que l'on déplace lentement, la concentration en impureté B sera plus petite dans le

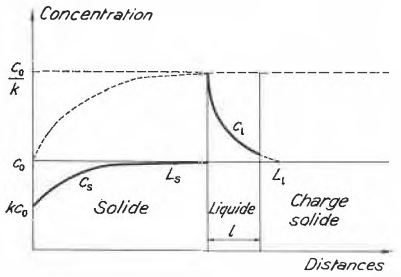


Fig. 3. Schéma de la distribution d'une impureté dans les phases solide et liquide pendant le déplacement d'une « zone fondue » au long d'un barreau métallique. c_0 = concentration initiale uniforme de l'impureté, k = coefficient de partage, la courbe en pointillé représente la variation de la concentration en impureté de l'interface de solidification de la zone liquide

métal solidifié que dans le métal dissous pendant la progression de la « zone fondue » le long du barreau. La courbe de la figure 3 montre la variation de la concentration de B dans le métal A au début du premier passage. En répétant dix à vingt fois cette « fusion par zone» on peut obtenir ainsi le drainage de la plus grande partie des impuretés les plus solubles dans la phase liquide dans la fraction du barreau solidifiée en dernier et que nous appellerons « queue» ; la partie du barreau ainsi purifiée étant considérée comme la « tête» du lingot. Les impuretés plus solubles dans la phase solide que dans la phase liquide se déplaceront en sens inverse et s'accumuleront en tête du barreau. Les courbes des figures 4 et 5 montrent les distributions respectivement du cuivre dans l'aluminium et de l'antimoine dans l'étain ; on

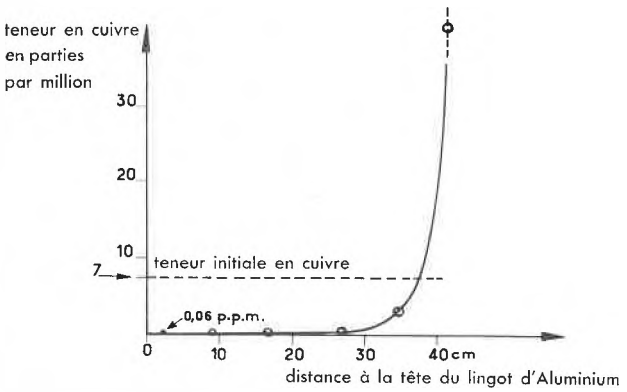


Fig. 4. Variation de la concentration en cuivre au long d'un barreau d'aluminium purifié par neuf passages de « zone fondue »

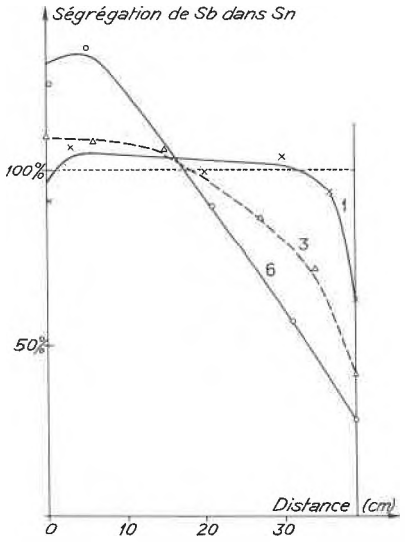


Fig. 5. Variation de la concentration en antimoine au long d'un barreau d'étain traité par « zone fondue ». On porte en ordonnées la radioactivité de l'antimoine après traitement en fonction de l'activité initiale, prise égale à 100. Courbe 1 : après un passage de zone fondue ; courbe 3 : après trois passages de zone fondue ; courbe 6 : après six passages de zone fondue

peut observer que la présence d'une impureté à coefficient de partage $k > 1$ peut empêcher de pousser la purification du métal jusqu'à la concentration ultime désirée. Signalons tout de suite deux autres causes importantes limitant la purification que l'on peut obtenir par cette méthode : la présence d'une impureté à coefficient de partage très voisin de 1 ($k \neq 1$) et les pollutions par les nacelles.

« Zone fondue » des sels

Cette méthode de purification dite de la « zone fondue» a, en premier lieu, permis d'obtenir le germanium et le silicium de très hautes puretés nécessaires à la fabrication des transistors. Avant de décrire son ap-

[7] W.G. PFANN, *J. Metals* 4 (1952) 747.

plication aux métaux, je désire vous présenter quelques résultats obtenus par notre regretté collègue le Professeur P. SUE et ses collaborateurs sur les possibilités d'application de cette méthode à la purification des sels minéraux. Ces auteurs[8] ont étudié avec des traceurs radioactifs les conditions de la purification du nitrate de potassium dans lequel ils introduisaient environ 10^{-3} de nitrate de sodium (marqué au ^{22}Na) de nitrate de strontium (marqué au ^{90}Sr) de nitrate d'yttrium (marqué au ^{90}Y) de sulfate de potassium (marqué au ^{35}S) et de phosphate de potassium (marqué au ^{32}P); les valeurs des coefficients k trouvés sont :

^{22}Na	^{90}Sr	^{90}Y	^{35}S	^{32}P
0,28	0,20	0,3	0,1	0,03

Ces résultats montrent que pour les cations étudiés la purification ne varie pas beaucoup avec la valence, que les anions oxygénés SO_4^{--} et PO_4^{---} sont éliminés de façon très complète et que les différences de k sont importantes. Dans ces expériences préliminaires avec traceurs radioactifs ces mêmes auteurs ont déterminé l'influence de la vitesse de déplacement de la zone pour ces mêmes sels, la valeur du coefficient k, constante pour des vitesses de l'ordre de 2,8 et 5 mm/heure, passe de 0,25 à 0,55 quand la vitesse est portée de 5 à 40 mm/heure.

Au cours d'essais de purification ces auteurs[9] ont pu obtenir une élimination très poussée des impuretés Na, Sr, Y, SO_4^{--} et PO_4^{---} dans le nitrate de potassium. Ils utilisaient un dispositif comprenant une nacelle en verre glissant à 5,6 mm par heure dans un tube sur lequel étaient disposés 20 petits fours en nichrome espacés d'environ 15 mm les uns des autres. Les résultats sont les suivants :

Impuretés dans le NO_3K	Nombre zones fondues	Teneur initiale	Teneur finale	Facteur de purification
NO_3 ^{22}Na	10	10^{-3}	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	1250
	20		$0{,}25 \cdot 10^{-6}$	4000
$(NO_3)_2$ ^{90}Sr	40	10^{-3}	$0{,}08 \cdot 10^{-6}$	12500
$(^{35}SO_4)K_2$	10	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-6}$	1000
$(^{32}PO_4)K_3$	10	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-6}$	500
	30		$0{,}2 \cdot 10^{-6}$	5000

En vue de pouvoir étendre l'application de ce mode de purification très puissant à des composés ne supportant pas la fusion sans risques de décomposition, Messieurs PAULY et SUE ont imaginé de traiter par « zone fondue» des eutectiques glace-sels. La méthode a été appliquée au système ClK–glace dont la composition du cryohydrate comprend 24,1 g de ClK pour 100 g d'eau. Les essais en traceurs radioactifs montrent ici que l'influence de la vitesse de déplacement de la zone est particulièrement grande dans le domaine des petites vitesses.

Leur appareil est constitué de barres d'aluminium de 4 mm d'épaisseur percées d'un trou, jouant chacune le rôle d'un petit réfrigérant qui produit une zone solide (ces barres pénètrent toutes dans un coffre calorifugé rempli de neige carbonique) entre deux zones liquides obtenues, elles, par un léger chauffage électrique. Les barres d'aluminium sont écartées de 5 cm les unes les autres. Par vingt passages de zone à 5 mm/heure la concentration en ClCs dans ClK peut être abaissée de 10^{-3} à $1{,}5 \cdot 10^{-5}$.[10]

Cette possibilité de purifier des sels minéraux est très importante car elle peut permettre d'éliminer certaines impuretés avant l'élaboration finale du métal dans le cas où les coefficients de partage entre les éléments sont défavorables à une bonne élimination des impuretés[11]. Signalons, en passant, que les recherches de Monsieur PAULY se développent dans l'application de la méthode de la zone fondue à la purification des composés organiques tels que le phénanthrène, le naphtalène, le Stilbène, le Xylène, le benzène ...[11]

« Zone fondue » des métaux

La mise au point des conditions expérimentales de la purification d'un métal demande en général l'étude de l'influence d'un grand nombre de facteurs, et celle-ci exige de nombreuses analyses. L'emploi d'un radioisotope en « traceur» permet de suivre l'élimination ou le cheminement des éléments avec une très grande sensibilité et simplifie considérablement les problèmes analytiques, c'est pourquoi nous rappellerons qu'il est très commode pour définir les conditions de la purification d'un métal par la « fusion par zone» de faire appel à la technique des radioisotopes.

Choix de la vitesse de déplacement de la « zone fondue»

La première des caractéristiques expérimentales à définir est la vitesse de déplacement de la « zone fondue» la plus favorable à une bonne purification. Le tableau I montre que l'efficacité des passages de « zone fondue » dépend du mode de chauffage employé ; on observe que, pour l'aluminium, d'après les essais de MONTARIOL[12]

[8] P. SUE, J. PAULY et A. NOUAILLE, *C. R. Acad. Sci. 244* (1957) 1212.
[9] J. PAULY et P. SUE, *C. R. Acad. Sci. 244* (1957) 1505.
[10] J. PAULY et P. SUE, *C. R. Acad. Sci. 244* (1957) 2722.
[11] P. SUE, J. PAULY et A. NOUAILLE, *Bull. Soc. Chim. Franç. 1958*, 593, 5. J. L. RICHARDS, *Nature 177* (1956) 182. R. HANDLEY et E. F. G. HERINGTON, *Chem. & Ind. 16* (1956) 304. G. HESSE et H. SCHILDKNECHT, *Z. angew. Chem. 68* (1956) 641. F. W. SCHWAB et E. WICHERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 25* (1940) 747. H. ROCK, *Naturwiss. 43* (1956) 81. H. C. WOLF et P. H. DEUTSCH, *Naturwiss. 41* (1954) 425. R. HANDLEY, *Ind. Chem. 31* (1955) 535. B. RUBIN *et coll., Chem. Eng. News 34* (1956) 42, 5007.
[12] F. MONTARIOL, Thèse Paris, Publications Ministère de l'Air n° 344 (1958). PH. ALBERT, F. MONTARIOL, R. REICH et G. CHAUDRON, *Second Radioisotopes Conférence, Oxford 1954, p.* 75.

Tableau I :

Influence de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » sur la purification

Vitesse	Nombre de passages	Pourcentage d'impuretés éliminées	
		zinc	cuivre
	Chauffage par four à résistance		
1 cm/mn	10	5	5
1,2 cm/h	2	30	53
0,5 cm/h	3	75	96,5
0,25 cm/h	3	74	95
	Chauffage par induction		
4,1 cm/h	2	40	66
0,5 cm/h	2		85
	3		96

on obtient une purification comparable par passage de zone à une vitesse environ quatre fois plus grande dans le cas du chauffage par induction de courants haute fréquence que dans le cas du chauffage par four à résistance. La vitesse de zone choisie pour la purification de l'aluminium dans le cas du chauffage par induction est de l'ordre de 4 cm/heure.

le rapport $\frac{\text{concentration en tête}}{\text{concentration en queue}}$ est très voisin de 1/5[13]. La purification du fer est déjà satisfaisante pour des vitesses de zone de l'ordre de 3 à 4 cm/heure mais des essais traceurs montrent que la vitesse optimum est environ 6 mm/heure[14]. Mais en fait dans le choix de la vitesse de zone il faudra aussi tenir compte du temps total nécessaire pour obtenir une purification donnée.

Certains essais de détermination par des « traceurs » radioactifs de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » la plus favorable ont montré la nécessité de bien choisir le radioisotope le plus approprié au métal étudié. Ainsi dans le cas de l'étain, un essai avec du zinc 65 a mis en évidence une importante oxydation sélective de cet élément même pour une oxydation très faible de l'étain fondu sous argon[15]. Dans beaucoup de cas, par suite du choix d'un radioisotope d'un élément qui a un coefficient de partage très petit ($k \ll 1$), une vitesse de déplacement de zone qui paraîtra efficace pour cet isotope ne sera pas suffisamment lente pour permettre une bonne élimination de l'impureté principale du métal étudié si celle-ci a un coefficient de partage beaucoup moins favorable[15].

En résumant, nous rappelerons que les vitesses de déplacement de la « zone fondue » adoptées actuellement au laboratoire de Vitry sont les suivantes :

Tableau II : Influence de la vitesse de déplacement de la « zone fondue » sur la purification (alliage uranium–cobalt radioactif traceur)

Vitesse de déplacement de la zone fondue	3,5 cm/h	1,5 cm/h	0,6 cm/h
Activité en ^{60}Co (rayonnement γ) pour une répartition uniforme du cobalt dans le lingot	480 impulsions/minute	480 impulsions/minute	735 impulsions/minute
Activité en ^{60}Co dans différents prélèvements après « zone fondue »			
Tête = 0 cm			11 imp./min
1 cm		37 imp./min	20 imp./min
2 cm	282 imp./min		
5,8 cm		45 imp./min	16 imp./min
8,5 cm			24 imp./min
14 cm		75 imp./min	80 imp./min
21 cm			131 imp./min
22,6 cm		542 imp./min	
25 cm			1200 imp./min
26,7 cm		1526 imp./min	
28 cm			2400 imp./min
30,2 cm		4000 imp./min	
31 cm			3600 imp./min
32 cm		4900 imp./min	6000 imp./min
32,6 cm			11000 imp./min
Queue = 33,2 cm	1480 imp./min	4900 imp./min	33900 imp./min

Cependant pour l'uranium, malgré un point de fusion beaucoup plus élevé, le tableau II montre que la vitesse optimum est de l'ordre de 6 mm/heure les résultats des expériences effectuées à 3,5 cm/heure indiquant une très faible élimination du cobalt 60 puisque en huit passages

[13] Ph. Albert, O. Dimitrov, J. Le Héricy et G. Chaudron, C.R. *Acad. Sci. 244* (1957) 965. J.E. Antill, *Nuclear Power 1956*, 156. C.I. Whitman, V. Compton et R.B. Holden, *J. Electrochem. Soc. 1957*, 240.

[14] J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *C.R. Acad. Sci. 244* (1957) 1577. R.L. Smith et J.L. Rutherford, *J. Metals 1957*, 478.

[15] Rapport Ph. Albert, Réf. 1.

Métal	Mode de chauffage	Vitesse de zone fondue
Aluminium	H.F. Four à résistance	4 cm/h 0,5 cm/h
Fer	H.F.	3 à 4 cm/h
Uranium	H.F.	0,6 à 0,8 cm/h
Zirconium	H.F.	6 cm/h
Etain et Plomb	Four à résistance	0,5 cm/h

Nacelles utilisées

Pour l'aluminium les nacelles utilisées sont en alumine de haute pureté (analyse spectrographique) spécialement traitée[17]. L'emploi de nacelles de graphite (graphite nucléaire) permet d'obtenir en chauffage haute fréquence une meilleure stabilité de la « zone fondue ».

La « zone fondue » de l'uranium est effectuée en nacelle de bioxyde d'uranium fritté (UO_2)[17], dont les impuretés principales sont le fer (100 p.p.m.), la silice (100 p.p.m.) et la magnésie (100 p.p.m.). Le traitement du fer, se fait soit en nacelle de chaux (CaO)[17] de très haute pureté soit en « zone fondue flottante ». L'étain et le plomb sont respectivement traités en nacelles de verre et de graphite.

Les nacelles en réfractaires (Al_2O_3, CaO, UO_2) sont très sensibles au choc thermique et on les dispose dans une nacelle en silice qui retient les fragments de la nacelle en réfractaire. Ce procédé nous a permis d'utiliser un grand nombre de fois des nacelles brisées en plusieurs morceaux.

Dans le cas des métaux comme le zirconium, l'uranium, le fer très réactifs vis-à-vis des réfractaires, on est conduit à utiliser la méthode de la « zone fondue flottante » proposée initialement par KECK et GOLAY[16]. Signalons que G. CABANE a utilisé pour quelques essais de zone fondue de l'uranium et du zirconium un four à arc en courant continu, la nacelle étant en cuivre et refroidie par une circulation d'eau[17].

« Zone fondue flottante »

KECK et GOLAY[16] ont, les premiers, proposé d'effectuer la purification par « zone fondue » en maintenant le barreau de métal verticalement par ses deux extrémités, la goutte liquide étant retenue par la *tension superficielle* entre les deux parties non fondues du barreau. Ils ont utilisé cette technique avec succès pour le silicium dont la fusion en nacelle de silice était une cause de pollution. Il sera d'autant plus facile de traiter un métal en « zone fondue flottante » qu'il possédera une grande tension superficielle et une faible densité.

Au Laboratoire de Vitry, l'application de la méthode de la « zone fondue flottante » a été d'abord faite sur le zirconium. En effet, ce métal à sa température de fusion attaque pratiquement tous les réfractaires et un procédé de fusion sans nacelle était absolument indispensable. Le premier appareillage (fig. 6) utilisé était d'une grande simplicité, toutefois, on avait soigné tout particulièrement l'étanchéité de l'enceinte à vide. L'échantillon était tenu entre deux barreaux en fer et le passage du support supérieur à travers le bouchon qui fermait le tube de quartz était de conception spéciale. Chaque passage entre l'intérieur de l'enceinte et l'extérieur est isolé par deux joints torriques et dans l'espace compris entre ces joints on assure en permanence

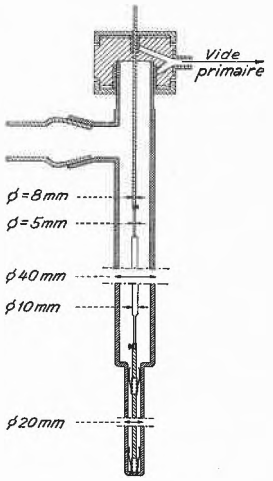


Fig. 6. Schéma de l'enceinte à vide utilisée pour la « zone fondue » du zirconium. On distingue : l'enceinte étanche en silice fondue transparente, l'échantillon de diamètre 10 mm

un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg, de cette façon si on a une atmosphère d'argon dans l'enceinte isolée il ne peut y avoir communication directe entre l'air et l'argon qui se trouvent séparés par le vide. Dans ces conditions il est possible, d'après les résultats des dosages effectués, de traiter un barreau de zirconium sous argon sans l'oxyder de façon sensible. Malheureusement on ne dispose pas toujours de zirconium suffisamment pur en fer pour pouvoir le traiter efficacement par « zone fondue » ; c'est ainsi que LANGERON a été conduit au Laboratoire de Vitry à purifier le zirconium par quelques passages de zone fondue sous vide afin d'éliminer le fer par distillation avant de pouvoir achever la purification sous argon. Dans ces conditions, il apparaît illusoire de songer à éviter les pollutions par l'oxygène si on n'effectue pas ce traitement sous vide en tube entièrement scellé. La figure 7 montre l'appareil construit par SMITH et RUTHERFORD au Franklin Institute de Philadelphie pour traiter le titane par « zone fondue flottante » sous argon ou sous vide en tube scellé[18].

Cet appareil comprend un tube scellé lorsque le vide a été réalisé et qui est refroidi par une circulation d'eau afin d'eviter toute réaction entre le métal qui a distillé et la paroi du tube. L'échantillon est suspendu à un crochet soudé à la partie supérieure du tube ; l'extrémité inférieure du barreau est fixée à un chariot magnétique dont le déplacement le long du tube est assuré par un aimant extérieur qui peut être légèrement déplacé par rapport au support général de l'ensemble de l'appareil. Ce support général est un cylindre à commande hydraulique qui assure le déplacement du tube scéllé par rapport à la self inductrice.

[16] P.H. KECK et M.J.E. GOLAY, *Physic. Rev. 89* (1953) 1897.

[17] G. CABANE, *Rapport C.E.A. (Saclay) Nov. 1956*, p. 371. R. POINTUD et J. ROGER, *Rev. Metallurg. 54* (1957) 283. R.D. BURCH et C.T. YOUNG, *USAEC, NAA S.R. 1735* (1957).

[18] Rapport J.L. RUTHERFORD, R.L. SMITH, M. HERMAN et G.E. SPANGLER, Réf. 1.

Zone fondue flottante avec effet de lévitation

Dans le cas de la « zone fondue » en vertical du cuivre, LE HÉRICY a pu observer avec une self de forme conique et un couplage très serré un « effet de pincement » qui lui permet de maintenir en équilibre la « zone fondue » d'un barreau de 9 mm de diamètre; ce phénomène est évidemment très précieux pour des métaux de faible tension superficielle[19].

SMITH et RUTHERFORD en utilisant[18] une self inductrice cylindrique mais avec un couplage très serré et une fréquence de 9,6 kHz ont pu effectuer la « zone fondue flottante » d'un barreau de fer de 2,5 cm de diamètre. La figure 8 montre le schéma de leur installation. Dans leurs expériences ils ont constaté que les effets de pincement sont si intenses à cette fréquence relativement basse qu'il est possible de couper totalement le barreau en rejetant le fer fondu. La meilleure démonstration de l'effet de lévitation est de couper brutalement la puissance dans la spire pendant un traitement par « zone fondue »: la zone liquide coule au long du barreau, tandis que, si la tension superficielle est le principal support de la goutte liquide, l'arrêt brutal du chauffage n'a pas d'effet sur la forme de la zone liquide qui se solidifie sans couler.

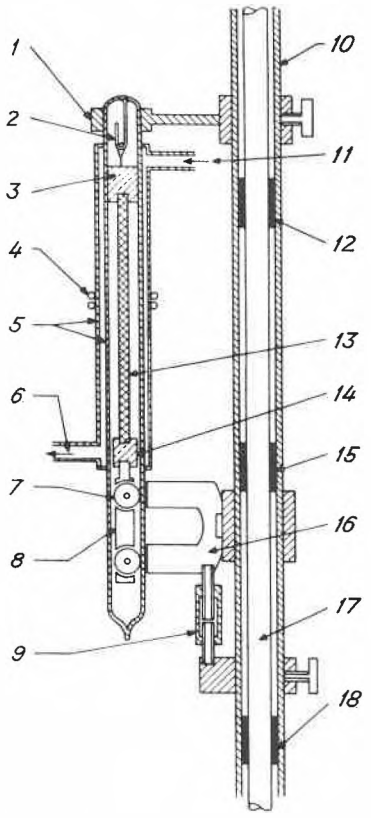


Fig. 7. Schéma de l'installation de SMITH et RUTHERFORD pour la « zone fondue » du titane et du fer (petits diamètres). 1 Anneau de fixation du tube de Vycor, 2 crochet en Vycor, 3 masse de titane, 4 bobine en cuivre inducteur, 5 double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement, 6 sortie d'eau, 7 roue ferromagnétique, 8 chassis en acier inoxydable, 9 fixation réglable de l'aimant, 10 tube mobile dont le déplacement est assuré par l'intermédiaire d'un piston hydraulique, 11 entrée d'eau, 12 manchon en nylon, 13 échantillon, 14 masse de titane, 15 manchon en nylon, 16 aimant permanent, 17 barre fixe, 18 manchon en nylon

[19] J. LE HÉRICY, Intervention dans la référence 1.

« Zone fondue flottante » par bombardement d'électrons

Il s'agit d'une autre méthode de fusion d'une zone sur un barreau de métal maintenu verticalement.

L'intérêt de ce procédé de chauffage est la grande concentration locale d'énergie que l'on peut obtenir, ce qui conduit à la fusion des métaux les plus réfractaires avec une dépense d'énergie relativement faible par comparaison au cas du chauffage par induction de courants haute fréquence. On notera aussi comme un grand avantage la commodité du réglage de l'énergie fournie, et la facilité de maintenir une zone stable. Par contre il est difficile de traiter avec ce mode de chauffage des métaux à forte tension de vapeur car on doit se maintenir sous vide élevé. La figure 9 représente la schéma de l'appareil construit par CALVERLEY[20,21] au S.E.R.L. de Baldock. Avec cette installation le tungstène, le tantale, le niobium, le vanadium ont été purifiés par CALVERLEY. Dans d'autres essais, il a utilisé aussi le

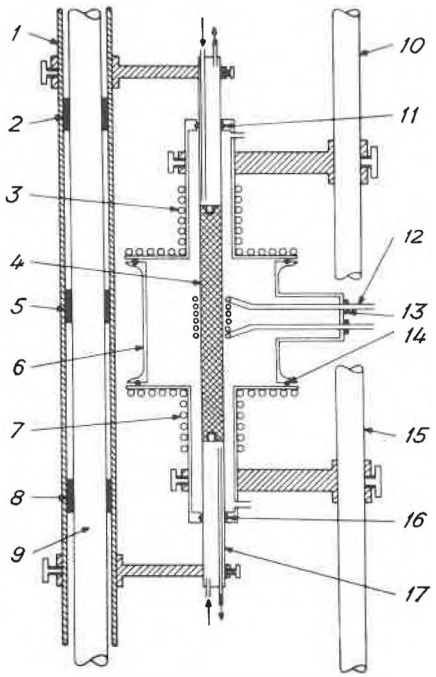


Fig. 8. Schéma de l'installation de SMITH et RUTHERFORD pour la « zone fondue » de barreaux de fer d'un diamètre de 25 mm. 1 Tube mobile dont le déplacement est assuré par l'intermédiaire d'un piston hydraulique, 2 manchon en nylon, 3 circulation d'eau de refroidissement, 4 échantillon, 5 manchon en nylon, 6 tube en verre pyrex de 15 cm de diamètre, 7 circulation d'eau de refroidissement, 8 manchon en nylon, 9 barre fixe, 10 barre fixe, 11 joint torrique en caoutchouc, 12 bobine en cuivre-inducteur, 13 et 14 joint torrique en caoutchouc, 15 barre fixe, 16 joint torrique en caoutchouc, 17 tube en acier inoxydable, support de l'échantillon

[20] Rapport A. CALVERLEY, Réf. 1. A. CALVERLEY, M. DAVIS et R.F. LEVER, *J. Sci. Instr. 34* (1957) 142.

[21] *Symposium on Electron Bombardement Techniques*, S.E.R.L. Baldock, Herts (England) Mars 1959. Technical report n° 80.

bombardement d'électrons pour fondre des barreaux d'alliages de tantale et de niobium préparés par frittage des poudres. BELK (Fort Halstead, Sevenoaks, Kent) a traité par « zone fondue » flottante des barreaux de molybdène de 1 cm de diamètre avec une puissance de 3 kW (courant de 1 ampère)[21]. Divers autres auteurs ont aussi purifié par cette méthode les métaux de la mine du platine, le rhénium et le ruthénium[21]. Enfin, le bombardement d'éléctrons a même été utilisé par la « GECO » à Wembley pour la zone fondue en nacelle de graphite du germanium[21].

Choix de l'atmosphère de l'enceinte isolée

L'expérience a montré qu'il n'est pas indifférent de traiter un métal par « zone fondue » dans le vide ou dans un gaz inerte et qu'une amélioration très importante de la purification peut être obtenue si le choix est convenable. Nous signalerons la possibilité, par exemple, d'abaisser par fusion sous vide la concentration en fer du zirconium de quelques milliers de p.p.m. à 30 p.p.m.[25] On sait aussi qu'il est possible d'éliminer le bore de silicium (impureté à $k \neq 1$) en effectuant le traitement de « zone fondue » sous une circulation d'un mélange

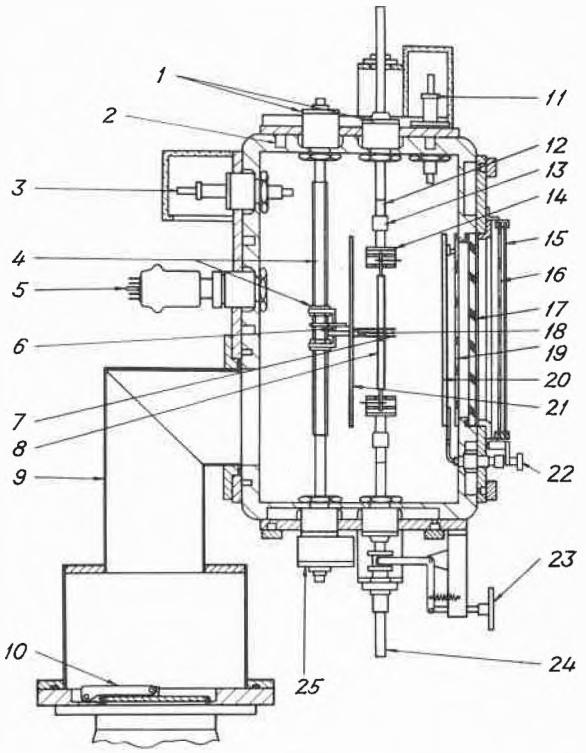


Fig. 9. Schéma de l'appareillage de CALVERLEY employé pour la « zone fondue flottante » avec chauffage par « bombardement d'électrons ». 1 Joint de WILSON, 2 canal de circulation d'eau, 3 passage électrique isolé, 4 vis mère et écrou, 5 jauge à ionisation, 6 support de cathode, 7 plaque de focalisation, 8 échantillon, 9 canalisation à vide, 10 vanne à vide, 11 borne électrique, 12 isolant, 13 fixation en molybdène, 14 support d'échantillon, 15 grillage métallique, 16 écran coloré, 17 verre de silice, 18 cathode, 19 verre de silice, 20 écran amovible, 21 écran protecteur, 22 bouton de commande de l'écran amovible, 23 commande manuelle du mouvement vertical du support inférieur de l'échantillon, 24 axe du support d'échantillon, 25 engrenage du mouvement du la vis mère assurant le déplacement vertical de la cathode

d'hydrogène et de vapeur d'eau[22]. Nous noterons enfin qu'il y a intérêt pour améliorer la purification en oxygène et en carbone d'effectuer la zone fondue du fer sous circulation d'hydrogène. Dans les cas de la « zone fondue flottante sous bombardement d'électrons », effectuée souvent à une trop grande vitesse pour que la ségrégation des impuretés soit très bonne, une grande partie de la purification est due à la distillation des impuretés sous vide.

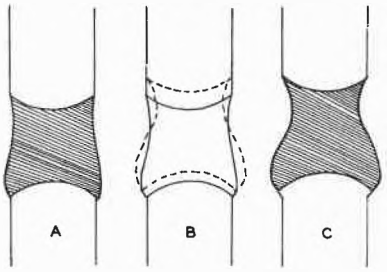


Fig. 10. Schéma montrant le formation d'une boule dans le cas du déplacement de la « zone fondue » de bas vers le haut

Importance du sens de déplacement de la « zone fondue »

LANGERON, au Laboratoire de Vitry, a constaté, dans l'étude de la « zone fondue » verticale du zirconium, que l'on se plaçait dans des conditions de stabilité de la

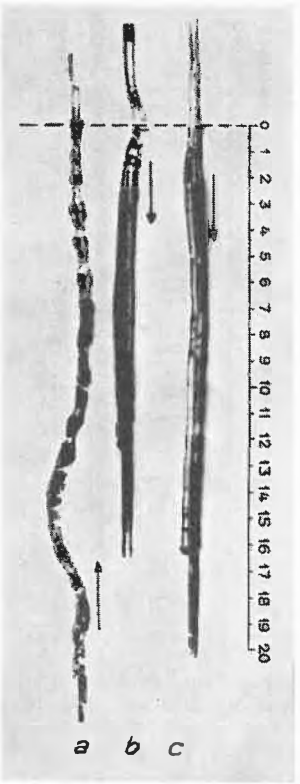


Fig. 11. Photos de barreaux de zirconium traités par: *a* quatre passages de bas vers le haut, *b* douze passages de haut vers le bas, *c* vingt passages de haut vers le bas

[23] M. CARON, Thèse Paris, Publications Ministère de l'Air n° 328 (1957).

« zone » beaucoup plus favorables si on déplace celle-ci non pas de bas en haut mais du haut vers le bas. En effet, le schéma de la figure 10 montre bien que lorsque la self se déplace de haut vers le bas l'interface de solidification est le plus étroit donc celui absorbant le moins d'énergie (couplage plus lâche) et si on doit baisser la puissance par suite d'une formation de boule, on augmente seulement un peu la vitesse de solidification tandis que dans le cas contraire où la self se déplace du bas vers le haut si on baisse la puissance pour réduire le diamètre de la boule, on n'a plus une puissance suffisante pour fondre le métal dans la région où s'est formée un étranglement et le traitement par « zone fondue » présente une discontinuité. La figure 11 a montre un barreau ayant subi quatre passages de bas en haut et qui est une suite de boules tandis que le barreau de la figure 11b qui a subi vingt passages de haut en bas est beaucoup plus régulier tout en ayant un diamètre de l'ordre de 12 mm. On obtient les mêmes avantages dans le cas du fer.

Purifications obtenues par la méthode de la « zone fondue »

La pureté des métaux purifiés par « zone fondue » peut être évaluée par les mesures de la résistivité électrique à basse température, car en effet à la température de l'hélium liquide la contribution due à l'agitation thermique est négligeable et la résistance résiduelle qui est alors mesurée est produite par les imperfections du réseau dues aux impuretés ou à l'écrouissage du métal. Si on a bien recuit les échantillons pour éliminer la plus grande partie des défauts dus à l'écrouissage, on peut évaluer la concentration en impuretés en envisageant un coefficient d'action moyen. L'influence des impuretés sur la résistivité résiduelle de l'aluminium est particulièrement grande et CARON[23] a pu tracer les courbes de la figure 12.

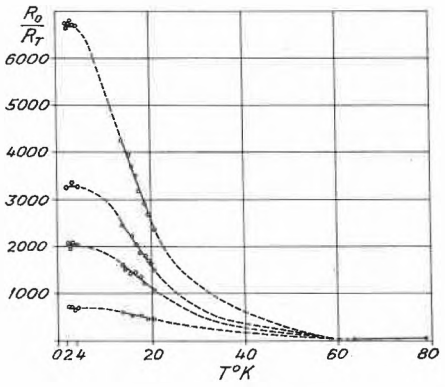


Fig. 12. Variation de la conductibilité $\left(\text{exprimée par le rapport } \frac{R_0}{R_{T^0K}}\right)$ avec la température de la mesure. Les courbes sont relatives *(de bas en haut)* aux aluminiums: de titre 99,99^2%; de titre 99,99^{75}%; de titre 99,998%; de titre 99,999% (zone fondue)

[22] H. C. THEUERER, *Chem. Eng. News 34* (1956) 4145.

Toutefois, pour connaître les impuretés résiduelles de ces métaux, il était nécessaire de faire le dosage d'un grand nombre d'éléments, c'est pourquoi nous avons développé au Laboratoire de Vitry une méthode d'analyse systématique par irradiation à la pile atomique du

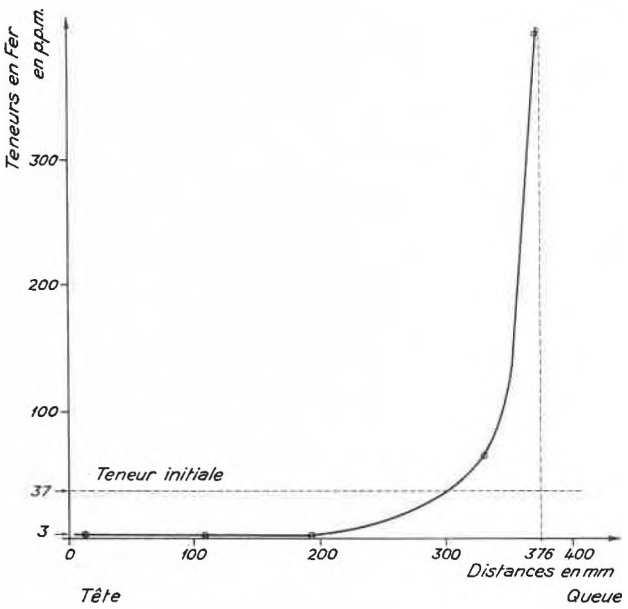


Fig. 13. Répartition du fer dans un barreau d'uranium après quinze passages de « zone fondue »

fer et de l'aluminium[15]. Les tableaux IIIa–e donnent en exemple l'analyse d'échantillons d'aluminium et de fer purifiés par « zone fondue ». Dans le cas de l'uranium et du zirconium, nous avons seulement des ana-

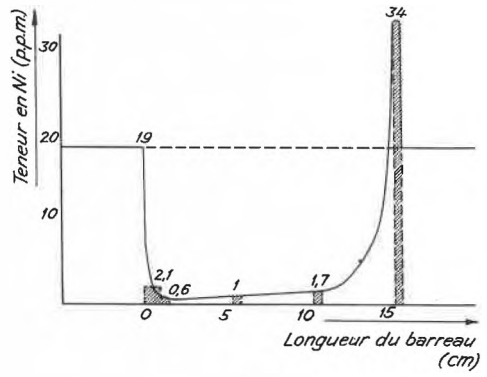


Fig. 14. Répartition du nickel dans un barreau de zirconium après traitement par « zone fondue flottante »: dix passages de zone sous vide; 10 passages de zone sous argon

lyses spectrographiques et colorimétriques. Les courbes des figures 13, 14, 15 présentent ces résultats qui montrent la grande pureté de ces métaux. Dans tous les tableaux et courbes les concentrations sont données en partie par million.

Tableau III a : Analyses d'échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Les quatre premières colonnes de résultats montrent les variations de concentration des différentes impuretés le long du barreau. Dans la dernière colonne on donne les concentrations en impuretés d'un échantillon d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle d'alumine *.

Eléments **	Aluminium « zone fondue » nacelle graphite sous vide				Aluminium zone fondue Al_2O_3
	Tête	Tête + 10 cm	Tête + 20 cm	Queue	
Cuivre	0,02	0,08	0,02	28,6	0,08
Arsenic	0,0004	0,0005	0,0015	1,28	0,001
Antimoine	0,004	0,003	0,003	40	0,002
Uranium				0,5 à 1	
Fer	≤ 0,2*	≤ 0,2*	≤ 0,2*		
Gallium	0,002	0,0015	0,02	9 à 10	0,05
Manganèse	0,2 à 0,3	0,2 à 0,3	0,1 à 0,2	0,3	0,15
Thorium				6	
Scandium	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	≈ 0,5	0,4 à 0,5
Yttrium		≪ 0,001		≈ 1	≪ 0,001
Lutécium		≪ 0,0001		≈ 0,05	≪ 0,0001
Holmium		≪ 0,0001		≈ 0,3	≪ 0,0001
Gadolinium		≪ 0,01		≈ 1	≪ 0,01
Terbium		≪ 0,001		≈ 0,2	≪ 0,001
Samarium		≪ 0,0001		≈ 0,5	≪ 0,0001
Néodyme		≪ 0,01		≈ 4	≪ 0,01
Praséodyme		≪ 0,001		≈ 2,5	≪ 0,001
Cérium		≪ 0,01		≈ 20	≪ 0,01
Lanthane		≪ 0,001		≈ 5	≪ 0,001
Nickel				5	< 1
Cadmium	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,2	0,02 à 0,07
Zinc	≪ 0,01	≪ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,05	1
Cobalt	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Sodium	< 0,2	< 0,2	< 0,2		< 0,2
Potassium	≪ 0,01	≪ 0,01	≪ 0,01	≪ 0,01	≪ 0,01

* Dans ces échantillons le fer a été dosé à la pile EL 3 de Saclay. La limite de détection pour cet élément est de 0,1 à 0,2 p.p.m.

** Concentrations en p.p.m. (10^{-6})

Tableau III b : Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse et dans l'aluminium de « zone fondue » (10^{12} n/cm²/s)

Eléments dont la teneur est inférieure à la limite de détection *			
Mercure	0,01	Chrome	0,01
Sélénium	0,01	Zirconium	0,2
Tellure	0,05	Hafnium	0,01
Palladium	0,001	Tantale	0,01
Bismuth	0,1	Calcium	0,5
Argent	0,1	Strontium	0,5
Or	0,0001	Cæsium	0,01
Tungstène	0,002	Rubidium	0,01
Molybdène	0,1		
Indium	0,01		
Fer	1		

* Concentrations en p.p.m. (10^{-6})

Tableau III c : Analyses d'échantillons de fer de haute pureté :

Fer «zone fondue» *A* : Fer électrolytique purifié par la méthode de la «zone fondue». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la zone : 3,4 cm/h
Nombre de passages : 16 passages sous argon
11 passages sous hydrogène pur

Fer «zone fondue» *B* : Fer électrolytique purifié par la méthode de la «zone fondue flottante» (barreau vertical). Vitesse de déplacement de la «zone fondue» : 3,4 cm/h
Nombre de passages : 7 passages sous argon
10 passages sous hydrogène pur

Eléments *	Fer «zone fondue» *A*		Fer «zone fondue» *B*	
	Tête	Queue	Tête	Queue
Cuivre	0,5	1,5	0,7	3,4
Molybdène	4,5	15,5	6,3	14,5
Tungstène	0,02 à 0,06	0,4	0,45	3
Antimoine	0,002	0,02	0,001	0,04
Arsenic	0,002	1,45	0,001	0,07
Or	0,0002	0,006	0,0001	0,002
Gallium	0,025	0,03	0,001	0,01
Chrome	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,2 à 0,5
Zirconium	1,2	< 0,5	1	< 0,5
Manganèse	0,3	≤ 0,3	0,1	≪ 0,3
Nickel	20	220	50	190
Zinc	≪ 0,4	≤ 0,1	≪ 0,1	≪ 0,1
Cobalt	0,26	1,4 à 2	0,24	0,8
Sodium	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04

* Concentrations en p.p.m. (10^{-6})

Tableau III d : Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons de fer pur (10^{12} n/cm²/sec)

Eléments dont la teneur est inférieure à la limite de détection *			
Mercure	0,01	Néodyme	0,01
Sélénium	0,01	Praséodyme	0,001
Tellure	0,05	Cérium	0,01
Uranium	0,002	Lanthane	0,001
Palladium	0,001	Thorium	0,002
Bismuth	0,1	Tantale	0,01
Argent	0,1	Hafnium	0,01
Indium	0,01	Cadmium	0,01
Scandium	0,01	Calcium	0,5
Yttrium	0,001	Strontium	0,5
Lutécium	0,0001	Potassium	0,01
Holmium	0,0001	Rubidium	0,01
Gadolinium	0,01	Cæsium	0,01
Terbium	0,001		
Samarium	0,0001		

* Concentrations en p.p.m. (10^{-6})

La méthode micrographique constitue aussi un moyen d'investigation très sensible à la pureté des métaux et, par exemple dans le cas de l'uranium et du zirconium de haute pureté, il est tout à fait remarquable de constater l'absence d'inclusions dans les micrographies ob-

Tableau IIIe : Dosages sur prises séparées

Eléments dosés***	Aluminium 99,9992 %	Aluminium «zone fondue»		Fer «zone fondue»
		nacelle Al_2O_3	nacelle «graphite»	
Baryum	6 ± 1	$0{,}03 \pm 0{,}005$	$0{,}03 \pm 0{,}005$	–
Chlore	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$
Brome	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$	$\ll 0{,}01$
Iode	$\ll 0{,}001$	$\ll 0{,}001$	$\ll 0{,}001$	$\ll 0{,}001$
Phosphore	3	–	0,04	$\leq 0{,}02$
Soufre	15	–	$1 \pm 0{,}5$	$\leq 0{,}5$
Carbone	1 à 2**	1 à 2**	–	10 à 25*

* Dosage par oxydation de C en CO_2
** Dosage par irradiation dans les deutons
*** Concentrations en p.p.m.

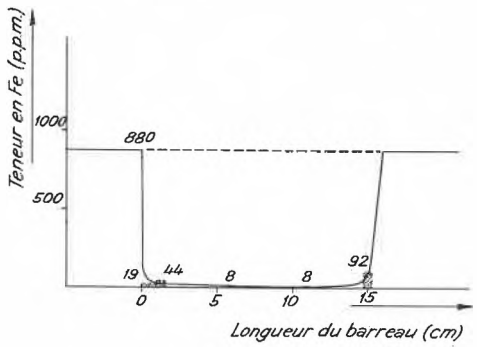


Fig. 15. Répartition du fer dans un barreau de zirconium après traitement par « zone fondue flottante » : dix passages de zone sous vide ; dix passages de zone sous argon

tenues sur de l'uranium et du zirconium de « zone fondue ».[13-25]

Au début de cette conférence, nous avons rappelé quelques propriétés nouvelles de métaux de « zone fondue ». Nous voudrions en terminant présenter deux micrographies de la polygonisation du fer pur, qui illustrent bien cette très grande influence des très petites quantités d'impuretés sur les propriétés des métaux de haute pureté. La figure 16 montre l'aspect de la polygonisation dans le fer électrolytique, tandis que la figure 17 présente l'aspect caractéristique de la polygonisation dans un échantillon de fer « zone fondue » ; on remarquera le petit nombre de figures de corrosion à l'intérieur des sous-grains[24]. Nous signalerons également que les propriétés de superconductibilité des métaux purs et même des alliages de métaux supraconducteurs purifiés par « zone fondue » sont tout à fait intéressants[20].

[24] J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *C.R. Acad. Sci. 244* (1957) 1577.
[25] J.P. Langebon, P. Lehr, Ph. Albert et G. Chaudron, *C.R. Acad. Sci. 248* (1959) 35.

En conclusion, après vous avoir présenté quelques exemples de la grande influence de très petites quantités d'impuretés sur certaines propriétés des métaux de très haute pureté, je pense vous avoir montré les possibilités d'application de la méthode de la « zone fondue » à la purification très poussée des métaux usuels.

Rappelons aussi que ce procédé peut trouver de nombreuses applications en chimie minérale et organique pour la purification de sels ou de composés qui ne peuvent pas être purifiés par d'autres méthodes ou qui doivent être obtenus à un très haut degré de pureté.

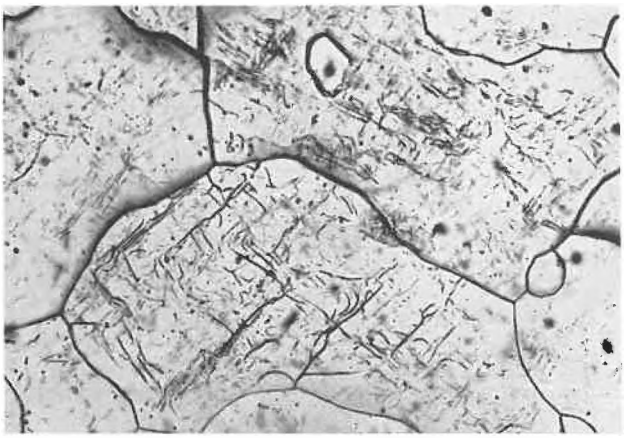


Fig. 16. Micrographie montrant la polygonisation dans un échantillon de fer électrolytique : Polissage électrolytique ; attaque au picral (acide picrique–alcool) ; $G = 450$

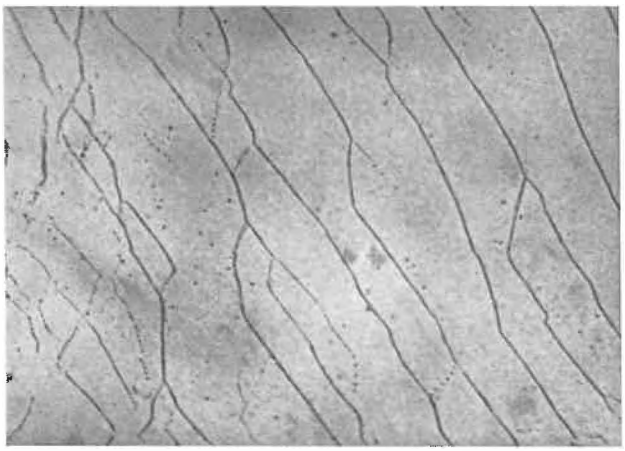


Fig. 17. Micrographie montrant la polygonisation dans un échantillon prélevé sur un barreau purifié par zone fondue : Polissage électrolytique ; attaque au picral (acide picrique–alcool) ; $G = 400$

Enfin nous désirons remercier vivement les organisateurs de cette réunion qui nous ont fait l'honneur de nous inviter à vous présenter cette conférence.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über eine neuartige Lösung der Spektrendokumentation[1]

Die Stellung, die die physikalisch-chemischen Meßmethoden heute in der Arbeit jedes Chemikers einnehmen, wird immer bedeutender und wichtiger. Die Auswertung der Meßresultate, die zum großen Teil nur statistisch oder empirisch erfolgen kann, führt daher in sich stets vermehrendem Maße zum Bedürfnis einer Katalogisierung und zur Notwendigkeit einer Dokumentation.

Diesem Wunsche wurde in den letzten Jahren verschiedentlich zu entsprechen versucht, so daß heute für das eine oder andere Spektralgebiet entweder in Form von Randlochkarten[2] oder von Maschinenlochkarten[3] Spektrensammlungen zum Kaufe angeboten werden.

Der Ausbau der Spektrendokumentation, wie er seit 1956 in unserer physikalisch-chemischen Abteilung durchgeführt worden ist, umfaßt den ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich, Infrarotabsorptionsspektren, Fluoreszenzspektren und Rotationsdispersionskurven. Jede dieser vier Kartotheken[4] setzt sich aus einer Spektrenkartei[4], welche auf Randlochkarten alle physikalisch-chemischen Daten enthält, einer nach dem BEILSTEIN-System geordneten Bruttoformelkartei und einer alphabetisch geordneten Namenkartei zusammen.

[1] Vorläufige Mitteilung. Eine ausführliche Beschreibung wird voraussichtlich in der *Revue de la Documentation* (Bruxelles) erscheinen.

[2] *Dokumentation der Molekülspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim.

[3] z.B.: *Sadtler Standard Collection*, S.P. Sadtler & Son, Inc., Philadelphia 2 (Pa.). *Wyandotte-ASTM Punched Cards for Indexing Spectral Absorption Data*, American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia 3 (Pa.).

[4] Unter «Kartothek» verstehen wir das gesamte Kartenmaterial eines Spektralbereiches, also UV-Kartothek bzw. IR-Kartothek usw. Die einzelnen Spektrenkartotheken setzen sich zusammen aus den verschiedenen «Karteien», z.B. BEILSTEIN-Kartei, Namenkartei, Spektrenkartei.

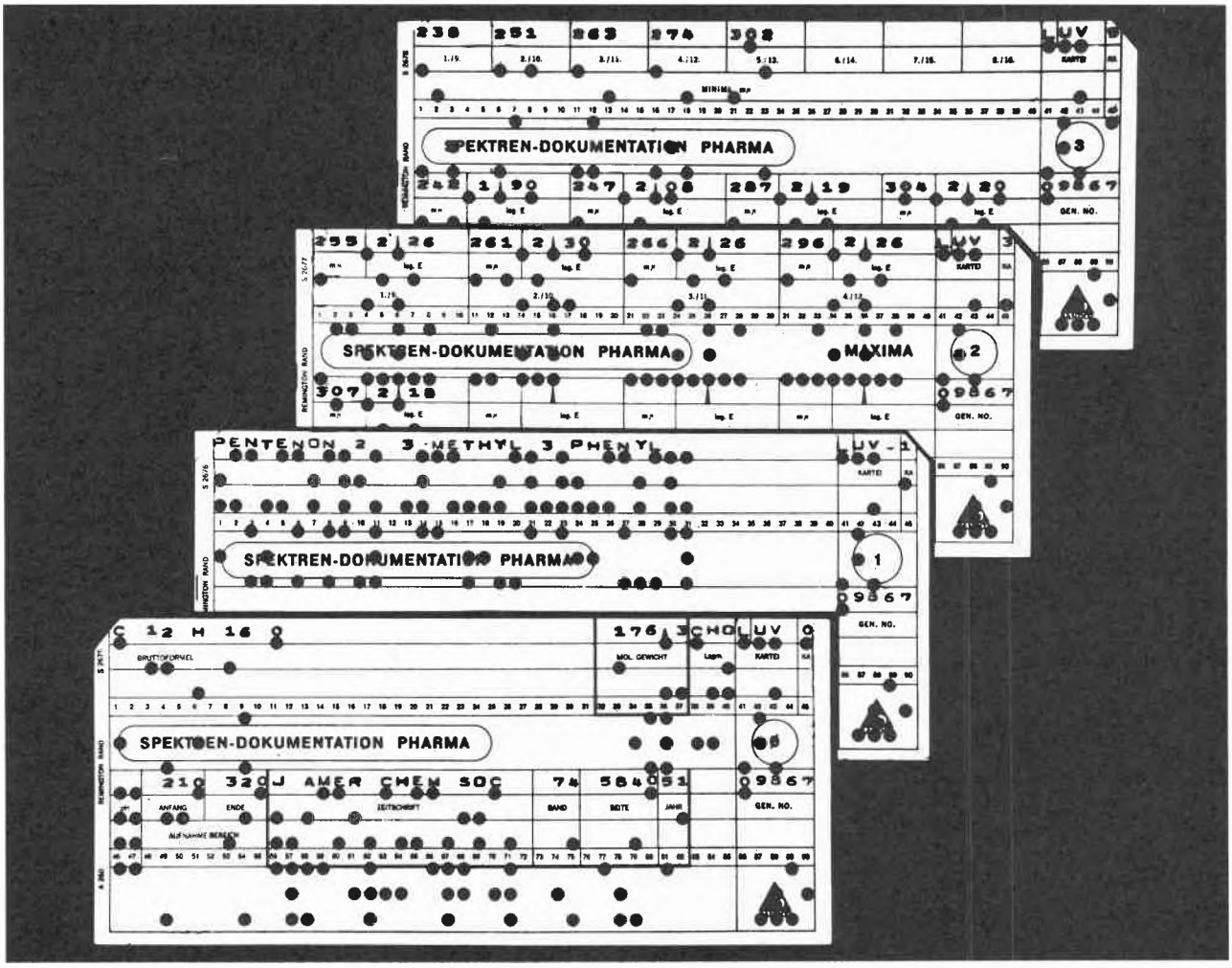


Abb. 1

Enthält jedoch eine Kartei auf Randlochkarten, wie in unserem Falle, gegen 20000 Spektren, so macht sich eine untragbare Schwerfälligkeit in der Sortierung bemerkbar, welche mit einem enormen Zeitaufwand verbunden ist.

Bei den uns bekannten Dokumentationen auf Maschinenlochkarten fällt dieser unangenehme Zeitaufwand der Sortierung weg. Es erweist sich hier jedoch als schwerwiegender Nachteil, daß die anfallenden Karten nach einer Recherche noch keinen direkten Aussagewert besitzen, d. h. daß sie maschinell nicht interpretierbar sind und zuerst von Hand in eine für den Chemiker verständliche Sprache übertragen werden müssen.

Die Rand- und Maschinenlochkarten sind beide in der Anzahl der verschlüsselbaren Begriffe beschränkt. Wohl kann deren Zahl durch Kombinationsschlüssel gesteigert werden, doch verlieren dabei diese Aussagen vielfach ihre Eindeutigkeit. Bei beiden Systemen ist nach dem Sortiervorgang die Reihenfolge gestört. Legt man jedoch aus irgendeinem Grunde Wert auf eine bestimmte Reihenfolge der Karten, so müssen nach jeder Recherche die als Antwort anfallenden Karten neu einsortiert werden. Als weiterer nicht zu unterschätzender Nachteil kommt hinzu, daß in den meisten Fällen die Karteikarten dem Fragesteller nicht ausgehändigt werden können, so daß die als Antwort auf die gestellte Frage erhaltenen Randlochkarten, die bereits sämtliche Angaben enthalten, oder aber die von Hand interpretierten Maschinenlochkarten nach irgendeinem der üblichen Verfahren reproduziert werden müssen.

Die nach BEILSTEIN geordnete Bruttoformelkartei wie auch die alphabetisch geordnete Namenkartei haben uns immer dann gute Dienste geleistet, wenn nach den spektralen Eigenschaften einzelner chemischer Verbindungen Auskunft verlangt wurde. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Beantwortung solcher Fragen in den beiden genannten Karteien durch Sortieren von Hand immer rascher ist als eine maschinelle Suche in dem relativ großen, ungeordneten Kartenmaterial.

Alle diese und weitere Gründe haben uns daher bewogen, nach einer neuen Lösung der Spektrendokumentation zu suchen. Nach eingehenden Studien und zahlreichen Versuchen übertrugen wir das von uns für die Pharma-Dokumentation ausgearbeitete «Codeless Scanning»-Verfahren, über das wir separat berichten werden[5], auf diese speziellen Probleme, da es alle oben genannten Nachteile der uns bekannten Verfahren nicht besitzt.

Wir möchten am Beispiel der UV-Kartothek, welche wir als erste ausgearbeitet hatten[6], über diese neuartige Lösung kurz berichten.

[5] *Experientia* (*1960*), Nr. 8, im Druck.

[6] Die Vorbereitungen für die Kartotheken der übrigen Spektralbereiche (Infrarot, Fluoreszenz, Kernresonanz, Rotationsdispersion, Raman) sind bereits weitgehend abgeschlossen.

Von jeder Verbindung werden folgende, in Abb. 1 wiedergegebene, alphanumerische Karten hergestellt:

Karte 0: *Allgemeine Karte* mit Bruttoformel, Molekulargewicht, Bibliographie, Aufnahmebereich, Lösungsmittel, *p*H.

Karte 1, 2: *Namenkarte* mit vollständig ausgeschriebenem Namen der Verbindung.

Karte 3, 4: *Maximakarte* mit jedem Maximum in mμ und der dazu gehörenden, molaren Extinktion log *E*.

Karte 5, 6: *Minima- und Inflexionskarte* mit allen Minima in mμ und allen Inflexionen in mμ und log *E*.

Kolonnen 41 bis 45 enthalten interne Kartothekbezeichnungen sowie die Kartennummer und Kolonnen 86 bis 90 eine fortlaufende Generalnummer, die jeder neu in die Kartothek aufgenommenen Substanz fortlaufend zugeteilt wird. Später soll für jede Verbindung noch eine *Chemiekarte* erstellt werden, welche die Struktur der chemischen Verbindung nach einem von uns speziell für Spektren entwickelten Direktschlüssel enthält[7].

Nach Korrektur und Duplizieren werden die Karten zusammensortiert. Das «Group-Sorting Device» der Remington-Rand-Sorter gestattet uns, ein Exemplar der Kartothek nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren nach den Bruttoformeln zu sortieren und sortiert zu halten. Ein zweites Exemplar liefert nach alphabetischer Sortierung auf Karte 1 die Namenkartei, währenddem ein drittes Exemplar nach der Generalnummer sortiert wird und für Recherchen auf unserem Univac-UCT Verwendung findet.

Die BEILSTEIN- sowie die Namenkartei werden zwei- bis dreimal jährlich in beliebig vielen Exemplaren mit dem «High Speed Printer» ausgedruckt und liefern zwei Bücher, in welchen alle Spektren einerseits alphabetisch nach dem Namen, andrerseits nach Brutto-

[7] Da dieser Direktschlüssel gegenwärtig seiner letzten eingehenden Prüfung unterzogen wird, möchten wir darüber erst später berichten.

```
C 12 H 16 O     ACETOPHENON, TRIMETHYL-O-METHYL-
GEN.NO.: UV  03770      MG. 176,3    BULL.                    19   222
AUFNAHME: LSGM.: EOH    PH: --       BEREICH:  235 -  325
MAXIMA:  273/2,70  310/1,90
MINIMA:  268  300
INFLEX.: 240/3,30

C 12 H 16 O     BUTANON, 1-PHENYL-2,2-DIMETHYL-
GEN.NO.: UV  09865      MG. 176,3    J.AMER.CHEM.SOC.         74  5840  52
AUFNAHME: LSGM.: CHA    PH: --       BEREICH:  215 -  330
MAXIMA:  237/4,80  272/2,75  322/2,00
MINIMA:  216  263  300
INFLEX.: 252/3,38

C 12 H 16 O     CYCLOHEXANOL-(1), 1-PHENYL-
GEN.NO.: UV  01728      MG. 176,3    J.AMER.CHEM.SOC.         75  3973  53
AUFNAHME: LSGM.:        PH: --       BEREICH:  210 -  280
MAXIMA:  214/3,5  252/2,25  257/2,29  263/2,20
MINIMA:  230  255  260
INFLEX.: 245/2,20

C 12 H 16 O     NAPHTHALIN, 4,4-DIMETHYL-1-KETO-1,2,3,4-TETRAHYDRO-
GEN.NO.: UV  04838      MG. 176,3    J.AMER.CHEM.SOC.         79  3458  57
AUFNAHME: LSGM.: TMP    PH: --       BEREICH:  210 -  340
MAXIMA:  243/4,06  286/3,14  295/3,04
MINIMA:  TABELLE
INFLEX.: KEINE

C 12 H 16 O     PENTENON-2, 3-METHYL-3-PHENYL-
GEN.NO.: UV  09867      MG. 176,3    J.AMER.CHEM.SOC.         74  5840  52
AUFNAHME: LSGM.: CHO    PH: --       BEREICH:  210 -  330
MAXIMA:  255/2,26  261/2,30  266/2,26  296/2,26  307/2,18
MINIMA:  TABELLE
INFLEX.: 242/1,90  247/2008  287/2,19  304/2,20

C 12 H 16 O     PHENOL, P-CYCLOHEXYL-
GEN.NO.: UV  13521      MG. 176,3    FRIEDEL - ORCHIN         NO.   48
AUFNAHME: LSGM.: CHA    PH: --       BEREICH:  225 -  300
MAXIMA:  278/3,33  284/3,30
MINIMA:  246  281
INFLEX.: 260/2,92  270/3,14  272/3,20  276/3,27
```

Abb. 2

formeln geordnet sind und damit ein sehr einfaches und rasches Nachschlagen nach einzelnen Verbindungen gestatten. In Abb. 2 ist ein Teil einer Seite des Bruttoformelbandes abgebildet. Die unterschiedlichen Eckabschnitte erlauben ein rasches und einfaches Einordnen der Nachträge von Hand in die BEILSTEIN- und Namenkartei.

Für die weiteren Recherchen wurde von uns in enger Zusammenarbeit mit Remington[8] ein Programm entwickelt, welches eine gleichzeitige Suche nach Namen, Bruttoformel, zwei Maxima, einem Minimum und einer Inflexion gestattet. Alle diese Elemente können wahlweise kombiniert werden. Gleichzeitig mit dem Durchlaufen der Karten und der Abfrage werden die positiven Antworten mit allen nötigen Angaben auf dem Schnelldrucker mit einer Geschwindigkeit von zehn Zeilen pro Sekunde ausgedruckt (Abb. 3). Durch geschickte Fragestellung können weitere Feinheiten herausgeholt werden. So erhält man bei der Anfrage nach «Naphth» sämtliche Verbindungen, welche diesen Ausdruck in irgendeiner Form enthalten (Naphthalin, Naphthylamin, Acenaphthen usw.) (vgl. Abb. 3, Recherche Nr. 600018). Lautet die Frage dagegen «Naphthalin», so würde nur das Spektrum 13915 anfallen. Ebenso läßt sich eine spezielle Befragung der Bruttoformel erreichen, so daß alle Verbindungen beispielsweise nur mit C_{10} oder/und O_3 oder/und N_2 erhalten werden können.

Das Problem der Meßgenauigkeit der einzelnen Apparate spielt bei unserem Verfahren eine untergeordnete Rolle, da neben einer sehr exakten Anfrage nach einem Maximum bei 248 mμ und log E 4,30, auch nach einem solchen bei 240 bis 249 mμ und beispielsweise 4,30 bis 4,39 oder 4,0 bis 4,9 usw. gefragt werden kann. Damit haben wir die Möglichkeit geschaffen, unser Kartenmaterial in der vom Fragesteller gewünschten Breite beliebig eng und präzis oder beliebig umfassend abzufragen.

[8] Herrn Dr. MEIER und Herrn STALDER von Remington, Basel, möchten wir an dieser Stelle für ihre tatkräftige Mithilfe an der Entwicklung dieses Programmes unseren besten Dank aussprechen.

Summary

A new system for the documentation of spectral absorption data is described. It is based on our principle of 'Codeless Scanning' which obviates the need for coding, is extremely flexible as regards the form in which questions may be put through the card index, and delivers a printed, uncoded list of answers. Without additional work the contents of the various files can be printed periodically in book form, either in alphabetical order, or as an index of molecular formulae arranged in the same way as in *Chemical Abstracts*.

H. G. LEEMANN und H. R. SCHENK

Physikalisch-chemisches Laboratorium und Dokumentations- und Literaturstelle Pharmazeutische Abteilung, Sandoz AG, Basel

SANDOZ A. G. BASEL

SPEKTREN-DOKUMENTATION PHARMA

RECHERCHE NO. 600017 22.3.60.

FRAGESTELLER: DR. LEEMANN

FRAGE: 1. BRUTTOFORMEL: -
2. NAME: -
3. MAXIMUM 1: 248 2:
4. MINIMUM: -
5. INFLEXION: -

UV 13016 C 16 H 10 O 2 N 2 MG. 262,3 ANNALEN 590 206
INDIGO
AUFNAHME: LSGM.: CHL PH: -- BEREICH: 220 - 680
MAXIMA: 248/3,94 283/4,65 340/3,90 447/3,05 618/4,25
MINIMA: 242 263 320 390 482 INFLEX.: KEINE

UV 13017 C 18 H 14 O 2 N 2 MG. 290,3 ANNALEN 590 206
INDIGO, N,N'-DIMETHYL-
AUFNAHME: LSGM.: CHL PH: -- BEREICH: 230 - 700
MAXIMA: 248/4,30 300/4,25 442/3,65 650/4,25
MINIMA: 270 400 503 INFLEX.: 354/3,85

UV 13047 C 9 H 14 O MG. 138,2 J.AMER.CHEM.SOC. 73 1404 51
CYCLOHEXEN, 1-ACETYL-2-METHYL-,
AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: -- BEREICH: 215 - 285
MAXIMA: 248/3,83
MINIMA: KEINE INFLEX.: KEINE

UV 13530 C 10 H 8 O MG. 144,1 FRIEDEL - ORCHIN NO. 70
ACETYLEN, 1-ACETYL-2-PHENYL-,
AUFNAHME: LSGM.: NHA PH: -- BEREICH: 205 - 290
MAXIMA: 237/3,80 248/3,87 259/4,03 269/4,10 282/4,00
MINIMA: 238 250 263 275 INFLEX.: 288/3,76

RECHERCHE NO. 600018 22.3.60.

FRAGESTELLER: DR. LEEMANN

FRAGE: 1. BRUTTOFORMEL: -
2. NAME: NAPHTH
3. MAXIMUM 1: - 2:
4. MINIMUM: -
5. INFLEXION: -

UV 13850 C 17 H 13 O 2 N 3 MG. 291,1 J.AMER.CHEM.SOC. 75 4202 53
2-AZONAPHTHYLAMIN, 2-CARBOXYPHENYL-,
AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: -- BEREICH: 225 - 550
MAXIMA: 235/3,55 270/3,29 320/2,89 350/2,98 463/3,11
MINIMA: 257 307 332 390 INFLEX.: KEINE

UV 13894 C 12 H 6 O 2 MG. 182,1 FRIEDEL - ORCHIN NO. 263
ACENAPHTHENCHINON,
AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: -- BEREICH: 210 - 370
MAXIMA: 225/4,47 329/3,87 339/3,87
MINIMA: 267 333 INFLEX.: KEINE

UV 13915 C 17 H 16 MG. 220,2 FRIEDEL - ORCHIN NO. 120
NAPHTHALIN, 1-(O-TOLYL)-3,4-DIHYDRO-,
AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: -- BEREICH: 225 - 310
MAXIMA: 262/3,94 267/3,93
MINIMA: 245 265 INFLEX.: 300/2,52 303/2,30

UV 14154 C 11 H 10 O MG. 158,1 FRIEDEL - ORCHIN NO. 220
2-NAPHTHYL-CARBINOL,
AUFNAHME: LSGM.: CHA PH: -- BEREICH: 215 - 330
MAXIMA: 226/5,08 265/3,65 274/3,70 305/2,50 314/2,25 318/2,20
MINIMA: 240 267 302 312 316 INFLEX.: 220/4,90 284/3,55 310/2,30

UV 14157 C 12 H 9 N MG. 167,1 FRIEDEL - ORCHIN NO. 227
ACETONITRIL, 2-NAPHTHYLO,
AUFNAHME: LSGM.: CHA PH: -- BEREICH: 200 - 320
MAXIMA: 205/5,12 276/3,72 304/2,48 313/2,30
MINIMA: 240 302 312 INFLEX.: 219/4,34 268/3,70 287/3,53 310/2,25

Abb. 3

Neue Ergebnisse über transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen*

Das Charakteristische carbozyklischer und heterozyklischer Ringe mittlerer Größe (8 bis 11 Glieder) ist nicht nur die bekannte Schwierigkeit ihrer Bildung, welche zum Teil auf die sterische Wechselwirkung innerhalb der Ringe zurückzuführen ist, sondern, wenn sie einmal entstanden sind, ihre Tendenz, in bizyklische Systeme überzugehen, um diese sterische Spannung herabzusetzen. Meistens ist damit auch eine Entropiezunahme verbunden. In Übereinstimmung damit wurde festgestellt, daß transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen gegenüberliegenden funktionellen Gruppen in mittleren Ringen stattfinden, was zu teilweiser oder vollständiger transannularer Bindung führt.

Wegen der sterischen Wechselwirkung nichtbenachbarter Wasserstoffatome nehmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften mittlerer Ringe keine Mittelstellung zwischen denen von Ringen normaler Größe (5 bis 7 Glieder) und großen Ringen (12 oder mehr Glieder) ein. Der energetisch ungünstige Zustand mittlerer Ringe findet seinen Ausdruck in der Verbrennungswärme der Cycloalkane, die einen zusätzlichen Enthalpiebetrag über diejenige von Cyclohexan aufweist. Dieser steigt an von Cycloheptan ($n \cdot \Delta_n = 6{,}0 \pm 0{,}2$ kcal/mol) zu einem Maximum beim Cyclononan ($12{,}3 \pm 0{,}5$ kcal/mol) oder Cyclodekan ($12{,}2 \pm 0{,}6$ kcal/mol) (KAARSEMAKER und COOPS, 1952; VAN KAMP, 1957). Überführung eines tetraedrischen *(sp^3)* Kohlenstoffatoms in ein trigonales *(sp^2)* Zentrum hebt die innere Spannung auf, wobei einer der C–C–C-Winkel gespreizt wird. Das Nachlassen der Ringspannung ist am stärksten bei 10gliedrigen Ringen, wie in zumindest zwei Serien bestimmt wurde: Messung der Dissoziationskonstanten von Cycloalkanoncyanhydrinen (PRELOG, 1949) und Bestimmung der Solvolysengeschwindigkeit von Cycloalkyltosylaten (BROWN, 1955). Der umgekehrte Übergang *($sp^2 \rightarrow sp^3$*, Kohlenstoffatom) spiegelt sich wider in bestimmten Eigenschaften, die bei 10gliedrigen Ringen ein Minimum besitzen: die Reaktionsgeschwindigkeiten der Natriumborhydridreduktion von Cycloalkanonen (BROWN, 1955, 1957) und der alkalischen Hydrolyse von Lactonen in Dioxan (HUISGEN, 1959). Im Vergleich mit größeren Ringen zeigt sowohl die Streckfrequenz von Cycloalkanonen im Infrarotspektrum (PRELOG, 1950; GÜNTHARD, 1956) als auch der Konjugationsgrad von C=C und C=O in Cycloalk-2-en-1-onen (LEONARD und OWENS, 1958) ein Minimum bei 10gliedrigen Ringen.

Im Bereich der mittleren Ringe wird darüber hinaus die Energiebarriere für den Übergang von der *cis*- in die *trans*-Form überschritten, wie bei Cycloalkenen (oberhalb C_{10} – TURNER, ALLINGER, COPE, 1957; SVOBODA, 1959) und Cycloalk-1-en-1-yl-acetaten (oberhalb C_{11} – LEONARD und OWENS, 1958). Das gleiche gilt für den Übergang von der *syn*- in die *anti*-Form, wie bei 1,2-Cycloalkandionen (etwa C_{11} oder bereits oberhalb C_8, wenn tetramethylsubstituiert – LEONARD und MADER, 1950; und LITTLE, 1957), Lactonen (zwischen C_8 und C_9 – HUISGEN, 1957, 1959), Lactamen (C_{10} – HUISGEN, 1957), N-Nitrosolactamen (C_{10} – HUISGEN, 1952, 1957) und α-Bromcycloalkanonen («syn-skew» nach «quasiaxial) (C_{11} – LEONARD und OWENS, 1958).

Gruppen, die in einem 8-, 9- oder 10gliedrigen Ring einander gegenüberliegen, können eine größere Reaktionstendenz zeigen als diejenige gleicher Gruppen in einem aliphatischen System oder in zwei verschiedenen Molekülen. Das ist auf die Überwindung einer ungünstigen Entropie und auf die Herabsetzung der nichtklassischen Ringspannung bei der Brückenbildung im mittleren Ring zurückzuführen. Das Eintreten einer transannularen Reaktion kann lediglich eine Frage des Ausmaßes sein (Leichtigkeit, mit der ein bekannter Ringschluß stattfindet); in manchen Fällen hingegen kann die erzwungene Nachbarschaft zweier Gruppen zu einer bislang unerkannten Reaktion führen. Hierin liegt der Reiz der Forschung in diesem Gebiet, einem Feld, das von PRELOG und COPE mit ihren Mitarbeitern gut untersucht wurde. Im folgenden ist eine allerdings unvollständige Aufstellung derjenigen funktionellen Gruppen gegeben, zwischen denen eine Bindung quer durch einen mittleren Ring erwiesenermaßen hergestellt wird.

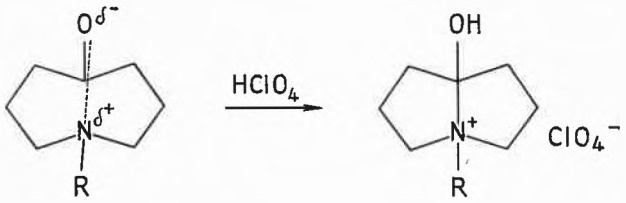
Keton α–CH_2 und Keton C=O (Aldol)	HÜCKEL, 1933
Keton C=O und Keton C=O (Pinakol)	PLATTNER, 1944
Oxim C=N und Oxim C=N (pinakolartig)	PLATTNER, 1944
Lactam N–H und Ester C=O	STOLL, 1951, 1952
Keton α–CH_2 und Lactam C=O	WITKOP, 1953
Lactam N–H und Keton C=O	WITKOP, 1953
tert. Amino-N und Olefin C=C ($+ H^+$)	GADAMER, 1910
Acetylen C≡C und zersetzendes Dihydrazon (C_{12})	CRAM, 1956
tert. Amino-N und $>C=\overset{+}{N}<$	KARRER und SCHMID, 1955, 1958
Keton α-CH_2 und >CHOTs Keton α-CBr_2 und $>CH_2$ Olefin C=C und >CHOTs α,β-ungesättigter Ester und $>CH_2$ Epoxyd und $>CH_2$ Hydridwanderungen Epoxyd-H^+ und $>CH_2$ tert. Alkohol-H^+ und >CHOH $>CH-N_2^+$ und $>CH_2$	COPE und PRELOG, 1950–1959
Keton und $>CH_2$ ($h\nu$)	YANG, 1958
tert. Amino-N und Keton C=O ($+ H^+$)	GADAMER, 1920
Sulfid und Keton C=O ($+ H^+$)	LEONARD, MILLIGAN und BROWN, 1959

Der Mittelpunkt unserer eigenen Arbeiten waren transannulare Wechselwirkungen *(transannular interactions)*. Diese sind zurückführbar auf ein teilweises Überlappen von Orbitalen oder auf den Feldeffekt zwischen Grup-

* Gekürzte Fassung eines Vortrages, in englischer Sprache vorgetragen an einer Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 12. Februar 1960 und der Chemischen Gesellschaft Zürich am 24. Februar 1960.

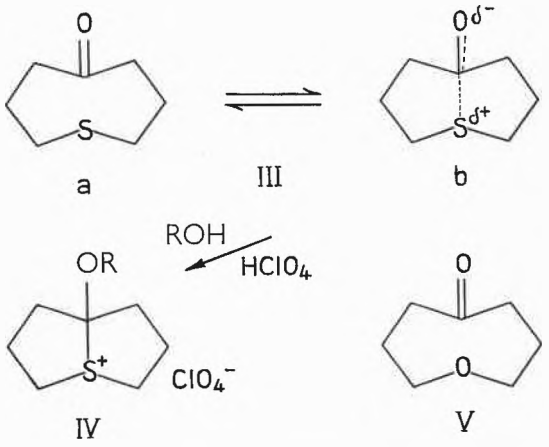
pen im Grundzustand, die, obwohl in einem Ring mittlerer Größe an gegenüberliegenden Stellen befindlich, sich im Grunde benachbart sind. Die Untersuchungen erforderten neue Synthesen, machten die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der transannularen Wechselwirkung nötig und führten zu einigen interessanten Vorstellungen sowie zu überraschenden neuen Verbindungen. Die wesentlichsten Fortschritte auf synthetischem Gebiet waren die Auffindung geeigneter Bedingungen, um die Dieckmann-Zyklisierung auf mittlere und große Ringe zu übertragen, die Anwendung der Acyloinreaktion auf heterozyklische Systeme und die elektrolytische Spaltung von bizyklischen Systemen zu monozyklischen.

In der Reihe der Aminoketone wurde gezeigt, daß N–C_{co}-Wechselwirkung existiert, wie z. B. im 1-Methyl-1-azacyclooctan-5-on (I, R = CH_3), in Aminoketonen und Aminoacyloinen der Ringgröße 8, 9, 10 (Untersuchungen von Leonard mit Fox, Ōki, Chiavarelli, Brader, Boaz, Morrow, Rogers, Adamcik, Djerassi und Halpern, 1952–1959). Wir haben gefunden, daß das Ausmaß der Wechselwirkung nicht nur eine Funktion der Ringgröße ist. Mit zunehmender Größe von R wird die transannulare Wechselwirkung herabgesetzt;



ebenso ist sie mit zunehmender elektronensaugender Fähigkeit von R geringer. Die Methoden, die, in wechselndem Ausmaß, zur Bestimmung solcher Wechselwirkungen verwendet werden können, sind detaillierte Infrarotspektren, differentielle Reaktivitäten, Dipolmoment, optische Rotationsdispersion und (für elektronisch angeregte Zustände) Ultraviolettspektren. Eine transannulare Reaktion kann eine Protonierung begleiten (II). Die Ortsbestimmung des Wasserstoffs in den konjugaten Säuren ist möglich mit Hilfe von Infrarotuntersuchungen und pK_a'-Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Sulfid-Carbonyl-Wechselwirkung wurde bestimmt im 1-Thiacyclooctan-5-on (III) (Overberger und Lusi, 1959; Leonard, Milligan und Brown, 1959). In unserem Laboratorium wurde die Existenz sowohl der Form IIIa als auch IIIb des 8gliedrigen Ringes in Lösung durch Studium des Infrarotspektrums von III im 6μ-Bereich nachgewiesen. Dabei fanden wir, daß das Gleichgewicht beider Konformationen eine Funktion der Polarität des Lösungsmittels ist. Die Ladungstrennung,



die bei dieser Wechselwirkung auftritt, wird durch Anregung der Moleküle mit UV-Licht verstärkt. Dabei ist die Überführungsenergie (bei 226 bis 242 mμ, ε 2400 bis 2800) ebenfalls eine (lineare) Funktion der Lösungsmittelpolarität, was mit Hilfe des *Z*-Parameters (von Kosower) gemessen wurde. Ein weiterer Beweis für die transannulare S–C_{co}-Wechselwirkung wird durch Dipolmomentmessung geliefert. Ein chemischer Beweis für die abnormale Elektronenverteilung wird erbracht durch Isolierung einiger bizyklischer Sulfoniumsalze (IV), die in transannularer Reaktion entstehen. Das Studium dieser Salze führte zu einer neuen Chemie der Schwefelverbindungen. In der Sauerstoffverbindung 1-Oxacyclooctan-5-on (V) ist im Gegensatz zur Schwefelverbindung keine O–C_{co}-Wechselwirkung nachweisbar. Unsere Untersuchungen an Kombinationen schwacher Lewis-Säuren und -Basen wird fortgesetzt.

Schließlich wurde in der Terpenreihe auf Grund struktureller und stereochemischer Ähnlichkeiten und in Verfolgung der biogenetischen Theorie der Schule Ruzickas der Schluß gezogen, daß α-Gurjunen, γ-Gurjunen, Aromadendrin und Maaliol aus einer gemeinsamen biogenetischen Vorstufe durch säurekatalysierte transannulare Reaktion zwischen zwei in einem 10gliedrigen Ring gegenüberliegenden Doppelbindungen entstehen (Ourisson, Bates, 1959). Für solche Ringschlüsse in Terpenoiden sind gegenwärtig Modellsubstanzen erhältlich, die 9- und 10gliedrige Ringe enthalten.

N. J. Leonard
University of Illinois

Chronique Chronik Cronaca

Ehrung. Die Universität Lausanne hat ENRICO BIGNAMI und JEAN C. CORTHESY, beide Delegierte des Verwaltungsrates der Firma Nestlé Alimentana S.A., die Würde eines Ehrendoktors der Medizin verliehen.

Förderung der Forschung an der ETH. Dr. H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Zürich), legte als Präsident der Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH (GFF) der Generalversammlung in Zürich die Jahresberichte und die Jahresrechnungen 1959 der GFF und der AFIF (Abteilung für Industrielle Forschung des Institutes für technische Physik der ETH) vor. An Stelle des infolge seiner Wahl zum Bundesrat ausscheidenden Dr. W. SPÜHLER wurde für den Rest der Amtsdauer 1958–1962 Stadtrat A. HOLENSTEIN in den Vorstand der GFF abgeordnet. Im Berichtsjahr ist die industrielle Auswertung des Eidophor-Fernsehverfahrens in Gang gekommen, und die GFF rechnet damit, daß ihr im Jahre 1960 daraus erste Verwertungsanteile zufließen werden. Ebenso hat die technisch-kommerzielle Verwertung eines Ozonisators für Wasserentkeimungsanlagen im Jahre 1959 gute Fortschritte zu verzeichnen.

† *Dr. Ernst Truninger.* Am 15. Mai starb im Alter von 83 Jahren Dr. ERNST TRUNINGER, ehemaliger Vorstand der Agrikulturchemischen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern. Der Verstorbene trat 1901 in den Dienst dieser Anstalt. Mit besonderem Erfolg behandelte er die Fragen der zweckmäßigen Nährstoffversorgung der Pflanzen und der Düngung. In diesem Zusammenhang entstanden seine grundlegenden Arbeiten über die Herstellung und Anwendung der Stalldünger sowie die Kalkdüngung und Spurenelementversorgung der Pflanzen. Weiter erstreckten sich seine Forschungen auf Gebiete der Futterkonservierung und Selbstentzündung der Futterstöcke sowie Fragen der Fütterung, insbesondere der Mineralstoffversorgung der Haustiere.

† *Professor Anton Bieler.* Am 29. Mai starb nach längerer Krankheit Dr. sc. techn. ANTON BIELER, Titularprofessor für Grundlagen der Hochdrucktechnik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, im Alter von 63 Jahren. Die *Chimia* verliert mit ihm einen geschätzten Mitarbeiter.

† *Hermann O.L. Fischer.* In Los Angeles starb im Alter von 72 Jahren Dr. HERMANN O.L. FISCHER, emeritierter ordentlicher Professor für Biochemie an der University of California, Berkeley, Inhaber zahlreicher Auszeichnungen und vielfacher Ehrendoktor. Er war bekannt durch seine grundlegenden Arbeiten über Glyceride, Zuckerverbindungen verschiedenster Art und ihre Rolle im Stoffwechsel sowie das von ihm synthetisierte Glycerin-aldehyd-3-phosphat (Fischer-Ester) und durch stereochemische Untersuchungen.

Kißling & Co., Zürich. Die Firma L. Kißling & Co., Maschinenfabrik in Zürich-Seebach, Herstellerin der bekannten Kißling-Getriebe und Widerstands-Schweißmaschinen, konnte die Feier ihres 35jährigen Bestehens begehen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Juni: Prof Dr. J.D. ROBERTS (California Institute of Technology, Pasadena), Interconversion Reactions of Cyclopropylcarbinyl, Cyclobutyl and Allylcarbinyl Derivatives.

Berner Chemische Gesellschaft. 30. Juni: Prof. Dr. J.D. ROBERTS (California Institute of Technology, Pasadena), Interconversion Reactions of Cyclopropylcarbinyl, Cyclobutyl and Allylcarbinyl Derivatives. 8. Juli: Hauptversammlung. Thema des wissenschaftlichen Teils noch offen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 15. Juni: Festvortrag Professor Karrer, C. SCHÖPF. 22. Juni: Prof. Dr. J.D. ROBERTS (California Institute of Technology, Pasadena), Interconversion Reactions of Cyclopropylcarbinyl, Cyclobutyl and Allylcarbinyl Derivatives. 6. Juli: Dr. H. GYSIN (J.R. Geigy AG, Basel), Schädlingsbekämpfungsforschung von heute mit besonderer Berücksichtigung der Insektizide und Herbizide.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 23. Juni: Prof. Dr. G. HAASE (Institut für angewandte Physik der J.W. Goethe-Universität, Frankfurt), Was lehren spektroskopische Untersuchungen über den Aufbau des latenten Bildes und die Existenz von Exitonen? 7. Juli: Dr. O.K. KOLB (Rank Precision Industries Ltd., London), Xeroradiographie und ihre Anwendung in der Industrie und in der Medizin.

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft (AIAG) in Neuhausen

Am 24. Mai stellte die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft der Presse ihr neues Forschungsinstitut in Neuhausen am Rheinfall vor. Die Gäste wurden vom Direktor der Zentralverwaltung der AIAG in Zürich, Dr. P. MÜLLER, begrüßt, worauf der Direktor des Forschungsinstitutes, Dr. E. BLOCH, Werdegang, Struktur und Tätigkeit des Institutes schilderte. Ein Rundgang machte den Abschluß. Das Institut umfaßt folgende Abteilungen: das analytisch-chemische Zentrallaboratorium, ein besonderes Tonerdelaboratorium, ein elektrochemisches und physikalisches Laboratorium, ein Materialprüfungslaboratorium, die technologische Abteilung sowie Abteilungen für Metallkunde und für Oberflächenbehandlung und Korrosionsfragen, eine mechanische und eine Elektrowerkstatt, eine Lehrwerkstätte, die Bibliothek, die Patentabteilung und die Administration. Der heutige Personalbestand beträgt 200, worunter 40 Akademiker und Techniker. Die bearbeiteten Probleme nehmen wegen der vertikalen Struktur der AIAG ihren Anfang in den Bauxitgruben, gehen über alle Verarbeitungsstufen des Aluminiums und seiner Legierungen bis zu seinem Verhalten im praktischen Einsatz. Beim Rundgang fiel angenehm auf, daß der Bau selber bei aller Zweckmäßigkeit eher bescheiden und zurückhaltend wirkt, daß aber die apparative und maschinelle Ausrüstung modernsten Anforderungen entspricht. Mit dem neuen Forschungsinstitut hat sich die AIAG, die so entscheidenden Anteil an dem phantastischen Aufstieg des Aluminiums als Werkstoff gehabt hat, die Voraussetzungen geschaffen, um auch weiterhin an der Entwicklung der Aluminiumindustrie führend teilzunehmen.

Jahrestagung 1960 der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten. Diese Jahrestagung findet am 19. Juni 1960 in den Räumen der Sankt-Galler Textilfachschule statt. Im fachlichen Teil wird Herr WERNER GRETHER, dipl. Chemiker (Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke), über «Neuerungen in der Fabrikation und Veredlung von Wirk- und Strickwaren aus Nylon» orientieren.

4. Kongreß über analytische Chemie in der Reaktortechnik und 1. Kongreß über Chemie des Kernreaktors. Wie das Oak Ridge

National Laboratory (Tennessee, USA) mitteilt, findet dieser kombinierte Kongreß vom 12. bis 14. Oktober 1960 in Gatlinburg (Tennessee) statt. Das Hauptthema des 4. Kongresses über analytische Chemie in der Reaktortechnik lautet: Instrumentation and Methods for the Determination of Minor and Trace Components in Nuclear Fuels, Coolants, Moderators or Related Materials. Der 1. Kongreß über Kernreaktorchemie wird sich vor allem mit dem Verhalten von Reaktormaterialien befassen. Weitere Auskünfte erteilen für die analytische Sektion und für den Kongreß im allgemeinen: C. D. SUSANO, Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box Y, Oak Ridge (Tennessee). Für die Sektion Chemie des Kernreaktors: W. R. GRIMES, Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box Y, Oak Ridge (Tennessee). Für Unterkunftsreservierung wende man sich an Reservation Services, Chamber of Commerce, Gatlinburg (Tennessee).

Internationaler Wasserkongreß 1961. Die International Water Supply Association (IWSA) veranstaltet in der Zeit vom 29. Mai bis 3. Juni 1961 in Berlin ihren 5. Kongreß. Man wird sich mit den folgenden Hauptthemen befassen: Wasserentkeimung; Verunreinigung von Oberflächen- und Grundwasser; Wasservermessung und Wassermeßgeräte; statistische Analyse; Automatisierung; örtliche und überörtliche Formen der Wasserversorgung. Daneben finden Sondervorträge über Radioaktivität und über Entsalzung statt. Auskunft erteilt das Generalsekretariat der IWSA in London W 1, 34 Park Street.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Wilhelm-Buser-Fonds

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes beschloß an seiner Sitzung vom 14. Mai einen Fonds zu schaffen, dessen Mittel zur Lösung besonderer Verbandsaufgaben, wie Durchführung wissenschaftlicher Tagungen und Fortbildungskurse, Chemikernachwuchswerbung und -förderung u. a., eingesetzt werden sollen. Der Fonds wird Wilhelm-Buser-Fonds genannt. Damit sollen die großen Verdienste anerkannt und in Erinnerung gehalten werden, die sich der im letzten Jahre verstorbene Professor WILHELM BUSER als Redaktor der *Chimia* und als Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des Verbandes erworben hat.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Physical Methods of Organic Chemistry, Teil 1. 3., vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Band 1 von «Technique of Organic Chemistry». Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 894 + 24 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1959. Gebunden $ 24.50. – Die Buchreihe «Technique of Organic Chemistry», die im wesentlichen von A. WEISSBERGER betreut wird, bedarf kaum mehr einer besondern Würdigung: Sie gehört zu den unentbehrlichen Standardwerken jedes größern, modernen Laboratoriums. Nun liegt der erste Teil von Band 1 dieser Reihe in vollständig neuer Bearbeitung vor. Er enthält 25 der insgesamt 51 Kapitel, aus denen die neue Auflage von Band 1 besteht. Die übrigen Kapitel sollen in drei folgenden Teilbänden herausgegeben werden. Im vorliegenden Teil sind von 22 Autoren die folgenden physikalischen Methoden bearbeitet worden: Automatische Kontrolle und Registrierung, Wägen, Bestimmung von Dichte, Teilchengröße und Molekulargewicht, Temperaturmessungen (inklusive Smp., Sdp. usw.), Dampfdruckbestimmung, Kalorimetrie, Löslichkeits- und Viskositätsmessungen, Bestimmung von Oberflächeneigenschaften (monomolekulare Schichten, Oberflächenspannung usw.), Messung des osmotischen Druckes. Die einzelnen Kapitel sind durchwegs souverän dargestellt; die Autoren bemühen sich, nicht nur die Arbeitstechnik deskriptiv zu behandeln, sondern auch einen Überblick über die eigentlichen Grundlagen zu geben. Ohne Zweifel wird die neue Auflage die Zahl der Freunde des «Weißberger» noch weiter erhöhen. Das Buch ist gut ausgestatter und enthält viele instruktive Abbildungen; es entspricht den Erwartungen, die man an ein Buch des Interscience-Verlages stellt, vollkommen. *H. Zollinger*

Elektronentheorie der organischen Chemie. Eine Einführung. Von J. W. BAKER, deutsche Übersetzung von K. H. SCHÜNDEHÜTTE. VIII + 184 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1960. Kartoniert DM 19.80. – 1956 hat J. W. BAKER, bekannt als Entdecker der Hyperkonjugation (Baker-Nathan-Effekt), eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie veröffentlicht. BAKERS Büchlein basiert weitgehend auf INGOLDS Buch (1953) in einer elementarern Darstellungsweise. Das bedeutet, daß BAKER gewisse Teile (z. B. nucleophile aliphatische Substitutionen und Substituentenwirkungen bei Aromaten) überbetont. In einer «Einführung» sollten aber Gebiete wie Konstellation, Benzyn-Mechanismus, Wasserstoffbrücken nicht vollständig fehlen bzw. nur kurz berührt werden. Zudem kann man sich fragen, ob eine deutsche Übersetzung eines Buches, dessen wesentliche Grundlagen bereits 1953 zusammenfassend dargestellt wurden, ohne jegliche Ergänzungen am Platze ist (z. B. Ersatz der *Nature*-Zitate von INGOLDS Nitrierungs- und Diazotierungsarbeiten durch die *J. Chem. Soc.*-Zitate). Lobend zu erwähnen ist das offensichtliche Streben des Autors, die Probleme möglichst klar darzustellen und Definitionen prägnant zu formulieren. Die deutsche Übersetzung wirkt gelegentlich allzu wörtlich, indem der spezifisch engliche Satzbau «durchschimmert». Ungebräuchlich sind die Bezeichnungen Periodensystem (statt periodisches System) und Geschwindigkeitskoeffizient (statt -konstante). Zusammenfassend darf man wohl sagen, es sei schade, daß diese Einführung nicht schon vor mehreren Jahren erschienen ist, inzwischen aber modernere Darstellungen in deutscher Sprache zugänglich wurden.

H. Zollinger

Liquids and Liquid Mixtures. Von I. S. ROWLINSON. IX + 360 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 75 s. – Das Buch behandelt Theorie und Praxis des Studiums sowohl der reinen Flüssigkeiten als auch der flüssigen Mischungen gemeinsam. In einem ersten Teil werden die Gleichgewichtseigenschaften reiner Flüssigkeiten und die Methoden zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf besprochen. – Im Mittelteil des Buches werden die Gleichgewichtseigenschaften flüssiger Mischungen behandelt. Dies geschieht für nicht ideale Mischungen von niedrigem Dampfdruck durch Einführung der thermodynamischen Exzeßfunktionen. Daran schließt sich eine ganze Reihe von Beispielen an: Mischungen kondensierter Gase, Mischungen von Paraffinkohlenwasserstoffen, Mischungen von Paraffinen mit Aromaten und Mischungen, welche Halogenderivate enthalten. In einem Kapitel über Mischungen komplizierterer Flüssigkeiten werden Thermodynamik teilweise mischbarer Flüssigkeiten und Mischungen, welche Fluorderivate, polare Komponenten oder Wasser enthalten, behandelt. Da die Beschreibung mit Hilfe der Exzeßfunktionen bei hohen Drucken versagt, ist die Behandlung hier gezwungenermaßen mehr qualitativ. – Der dritte Teil des Buches gibt einen Überblick über die Theorie der Flüssigkeiten und der flüssigen Mischungen. Es wird besonders darauf geachtet, daß sich die Theorie der Mischungen möglichst stark an diejenige der reinen Flüssigkeiten anlehnt, eine Tendenz, die sich in den Originalarbeiten der letzten Jahre immer mehr durchsetzte. Die statische Thermodynamik wird soweit entwickelt, als es zum Verständnis der behandelten Theorien notwendig ist. – Die meisten in diesem Buche enthaltenen experimentellen Werte wurden neu aus der Originalliteratur berechnet und auf thermodynamische Konsistenz geprüft. Dies ist wohl einer der Hauptvorzüge des Werkes; denn eine Theorie der Flüssigkeiten, welche nicht an verläßlichen experimentellen Werten überprüft werden kann, ist sinnlos, und gerade in diesem Wissenszweig sind zuverlässige Zahlenwerte noch recht spärlich vorhanden. *H. Arm*

Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie. Von H. LIEBMANN. Band II, Lieferung 4, Seiten 481–640. Verlag Oldenbourg, München 1959. Broschiert DM 20.–. – Die vierte Lieferung des Handbuches ist der «Biologie des Abwassers» gewidmet, einem Wissensgebiet, das durch die Praxis der Abwasserreinigung zu hervorragender Bedeutung gelangt ist. Im besonderen werden in dieser Lieferung

die biologischen Probleme bei der Klärung des häuslichen und städtischen Abwassers behandelt. Zunächst wird ein Überblick über die Abwasserzusammensetzung und die Menge der pro Tag anfallenden Schmutzstoffe gegeben. Hierauf folgt die Besprechung der Vorgänge bei der mechanischen Reinigung (Wirkung des Rechens, des Sandfanges, des Ölabscheiders und des Absetzbeckens). In diesem Abschnitt wird auch die Verarbeitung des in den Klärbecken gewonnenen Schlammes, die Schlammfaulung, behandelt. Der biologisch komplizierte und noch nicht völlig geklärte Vorgang erfährt bei H. LIEBMANN eine eingehende Würdigung. Nun folgt der Abschnitt über die biologischen Abwasserreinigungsverfahren, von welchen die mit Füllkörpern und Tauchkörpern arbeitenden Systeme lediglich noch historische Bedeutung haben und deshalb nur kurz erwähnt werden. Eine ausführliche Besprechung erfahren dagegen die landwirtschaftliche Abwasserverwertung, die Abwasserfischteiche, das Tropfkörper- und das Belebtschlammverfahren. Der Stoff dieser Kapitel ist anschaulich gruppiert, so daß der Leser eine gute Übersicht über die sich bei der Abwasserreinigung abspielenden biologischen Prozesse erhält. *F. Zehender*

Principles and Practice of Gas Chromatography. Von R. L. PECSOK. XII + 226 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1959. Gebunden $ 6.75. – Das von PECSOK zusammengestellte Buch enthält eine Reihe von ausgearbeiteten Referaten verschiedener Autoren, welche anfangs 1959 an der University of California in Los Angeles einen einführenden Kurs in Gas-Chromatographie organisierten. Aus dem Vorwort: 'Each lecturer covered a particulat phase (including "stationary" and "mobile") of gas chromatography. In effect, we attempted to chromatograph all of the information and ideas available and then tried to isolate and expand those topics of most value to beginners.' Dieses Ziel wird auf sehr anregende Weise auf 150 Seiten angestrebt. Die einzelnen Kapitel behandeln die folgenden Gebiete (Auswahl): Grundlagen; Trennmechanismus; mobile und stationäre Phasen; Kolonnenparameter: Selektivität, Wirksamkeit, Linienform; Kolonnenkonstruktion; Probeneinführung; Detektoren; analytische Anwendungen. Eine Bibliographie enthält von 1930 bis 1959 710 einschlägige Arbeiten in chronologischer und alphabetischer Ordnung. Die Autoren der einzelnen Abschnitte, C. M. DREW, S. A. GREENE, H. S. KNIGHT, H. W. PATTON und R. L. PECSOK, sind aktive Forscher in der gas-chromatographischen Analytik. Das Buch ist ein sehr erfreulicher Zuwachs der gas-chromatographischen Literatur. Es ist nicht mathematisch geschrieben und bringt doch alle quantitativen Relationen des Trennverfahrens zum Ausdruck, meist in graphischer Darstellung und Nomogrammen. Obwohl Arbeiten bis Frühling 1959 besprochen werden, ist die Behandlung kritisch und nicht kompilatorisch und führt deshalb den Leser in zielstrebiger Weise zu den Dingen, die er sucht. Wann erscheint in deutscher Sprache ein Buch über Gas-Chromatographie, dem man Ähnliches nachrühmen dürfte? *E. Schumacher*

An Electronic Outline of Organic Chemistry. Von S. H. TUCKER. XIII + 478 Seiten. University of London Press Ltd., London 1959. Gebunden 63 s. – Mit diesem klar, knapp und interessant geschriebenen Buch über die modernen Zusammenhänge in der organischen Chemie hat S. HORWOOD TUCKER für den chemischen Nachwuchs viel getan. Natürlich wäre es erwünscht, wenn sich unsere Studenten im Detail mit den Werken von COULSON, *Valence;* INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry;* PAULING, *The Nature of the Chemical Bond,* und WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry,* auseinandersetzen würden. Leider ist das aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Besonders auch, weil der Schwierigkeitsgrad für viele zu hoch ist. Das vorliegende Buch ist nun aber wirklich für Studenten geschrieben. Sozusagen tropfenweise werden dem Leser Seite für Seite die an sich nicht leichten theoretischen Grundlagen der modernen organischen Reaktionskinetik, unter Anwendung der heute überall bevorzugten Schreibweise, eingeträufelt. Auch für den Chemiker in der Praxis, der die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie während der letzten Jahre nicht mehr verfolgt hat, dürfte das Lehrbuch von TUCKER einen ganz besonderen Reiz haben. *E. Rey*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1960. Nr. 3001: *The Radiochemistry of Cadmium.* Nr. 3002: *The Radiochemistry of Arsenic.* Nr. 3003: *The Radiochemistry of Francium.* Nr. 3004: *The Radiochemistry of Thorium.* Nr. 3005: *The Radiochemistry of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine.* Nr. 3007: *The Radiochemistry of Chromium.* Broschiert $ 0.50 oder 0.75 pro Heft.

Cahiers de Synthèse Organique. Méthodes et tableaux d'application. Vol. VI. Von J. MATHIEU und A. ALLAIS. 417 Seiten. Masson & Cie., Paris 1960. Gebunden 120 NF.

Der Aufbau der Kunststoffe und deren wichtigste Anwendungsformen. Fünffarbige Übersichtstafeln. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Von H. ORTH. Format 110 × 180 cm. Verlag Carl Hanser, München 1959. Unaufgezogen DM 12.–, mit Kunststoff-Folie überzogen DM 17.50.

Proceedings of an International Symposium on High Temperature Technology. Asilomar Conference Grounds, California 1959. Arranged by Stanford Research Institute, California. 348 Seiten. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London. Gebunden £ 5 16 s. 6 d.

Advances in Fluorine Chemistry, Vol. I. Von M. STACEY, J. C. TATLOW und A. G. SHARPE. VIII + 203 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 45 s.

Destillation im Laboratorium. Extraktive und azeotrope Destillation. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 5. Von H. RÖCK. XIII + 164 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1960. Broschiert DM 26.–.

Les engrais. Production, consommation, prix et commerce en Europe et aux Etats-Unis. 9e étude 1957–1960. Herausgegeben von der OECE. 112 Seiten. OECE, Paris 1960. Broschiert.

Kleines Chemisches Praktikum. Von E. DANE und F. WILLE. XII + 192 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Broschiert DM 14.–.

Physikalische Chemie des Steinkohlenteers. Von W. SWIETOSLAWSKI. 315 Seiten. Polnischer Verlag der Wissenschaften, Warschau, und Verlag N. J. Hoffmann, Köln 1959. Gebunden DM 28.–.

Zur Genesis des Diamanten. Beiträge zur Kenntnis der Diamantbildung in der Natur und im Labor und zur Polymorphie der artfremde Gitter bildenden Modifikationen. Von H. J. RODEWALD. 69 Seiten. Verlag Meier & Cie., Schaffhausen 1960. Broschiert.

The Neurochemistry of Nucleotides and Amino Acids. A Symposium of the Section on Neurochemistry, American Academy of Neurology. Edited by R. O. BRADY and D. B. TOWER. XII + 292 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 10.00.

Précis de chimie générale et de chimie minérale, tome II. Von L. DOMANGE. 318 Seiten. Masson & Cie, Paris 1960. Gebunden 27 NF.

Electrochimie théorique. Von E. und G. DARMOIS. 240 Seiten. Masson & Cie, Paris 1960. Gebunden 39 NF.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 12./13. Auflage. Von H. ULICH und W. JOST. XVI + 420 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1960. Gebunden DM 18.–.

Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, Band II, Lieferungen 5 und 6, Seiten 641–800 und 801–960. Von H. LIEBMANN. Verlag R. Oldenbourg, München 1960. Broschiert DM 20.– pro Lieferung.

Chemische und biologische Laboratorien. 2. Auflage. Von W. SCHRAMM. 353 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 60.–.

Organosilicon Compounds. Von C. EABORN. X + 530 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 80 s.

An Introduction to Industrial Mycology. 5. Auflage. Von G. SMITH. XVI + 400 Seiten. Verlag Edward Arnold, London 1960. Gebunden 40 s.

Systematic Analysis of Surface-Active Agents. Chemical Analysis Vol. 12. Von M. J. ROSEN und H. A. GOLDSMITH. XVIII + 422 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 13.50.

Korngrößenmeßtechnik. Korngrößenanalyse, Kennzeichnung von Körnungen, Oberflächenbestimmung, Probenahme. Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band VIII. Von W. BATEL. VIII + 156 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 27.–.

Chromatographie en chimie organique et biologique, vol. II: *Application en chimie biologique.* Von E. LEDERER. XVI + 876 Seiten. Masson & Cie, Paris 1960. Gebunden 140 NF.

Polarographische Arbeitsmethoden. Von M. v. STACKELBERG. 478 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Gebunden DM 38.–.

Kolloidchemisches Taschenbuch. 5., erweiterte Auflage. Von A. KUHN. XVI + 555 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1960. Gebunden.

Photochemistry in the Liquid and Solid States. Von L. J. HEIDT, R. S. LIVINGSTON, E. RABINOWITCH und F. DANIELS. VI + 173 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 6.00.

Principles of Unit Operations. Von A. S. FOUST, L. A. WENZEL, C. W. CLUMP, L. MAUS und L. B. ANDERSEN. X + 578 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 15.00.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse betrugen im Monat März bzw. im ersten Quartal 1960

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	März	Total erstes Quartal
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 948	8 120
Organische chemische Erzeugnisse	29	36 304	100 194
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32 860	79 156
Düngemittel	31	47	195
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	39 185	103 428
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 043	12 134
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 790	10 192
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	658	1 750
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	78	181
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	13	26
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	12 095	32 219
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	10 125	26 496
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 939	7 107
Total		146 085	381 198

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat März bzw. im ersten Quartal 1960

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	März	Total erstes Quartal
Maschinen und Apparate	153 797	405 077
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	40 499	101 024
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	28 903	71 272
Diverse Fahrzeuge	5 628	15 917
Diverse Metalle	36 944	97 994
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	17 509	42 877
Uhren	104 509	248 846
Chemische Erzeugnisse	146 085	381 198
Textilien	100 070	258 894
Erzeugnisse übriger Industrien	86 820	220 912
Total	720 764	1 844 011

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Erzeugnisse betrugen im Monat März bzw. im ersten Quartal 1960

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Franken März	Total erstes Quartal
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	9 431	25 299
Organische chemische Erzeugnisse	29	32 421	80 519
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	4 445	11 495
Düngemittel	31	3 599	9 765
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	6 250	14 970
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	2 233	4 777
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	1 747	3 582
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	744	2 014
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	112	253
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	228	476
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	3 850	9 404
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	16 072	44 572
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	7 218	22 786
Total		88 350	229 912

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat März bzw. im ersten Quartal 1960

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken März	Total erstes Quartal
Maschinen und Apparate	79 412	188 484
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	28 119	74 138
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	10 842	28 299
Diverse Fahrzeuge	81 569	220 958
Diverse Metalle	106 098	270 821
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	12 747	41 256
Uhren	2 206	5 240
Chemische Erzeugnisse	88 350	229 912
Textilien	89 841	234 156
Erzeugnisse übriger Industrien	319 187	862 367
Total	818 371	2 155 631

Ecuador

Die Depotstellung für Importgüter der Liste 2, die bis anhin 50% betrug, wurde am 8. April 1960 auf 25% des cif-Warenwertes gesenkt.

Frankreich

Das bis zum 30. Juni 1960 gültige schweizerisch-französische Handelsabkommen vom 29. Oktober 1955 wurde ohne Änderungen bis zum 31. Dezember 1960 verlängert.

Chile

Gemäß dem am 6. April 1960 veröffentlichten chilenischen Dekret Nr. 312 bedürfen Konnossemente und Handelsfakturen ab 1. Januar 1961 keiner Beglaubigung durch die chilenischen Konsulate mehr. Die Konsulatsgebühren werden von diesem Zeitpunkt an bei der Zollabfertigung in Chile erhoben.

Spanien

Der spanische Ministerrat verabschiedete am 6. Mai 1960 den neuen Zolltarif, mit dessen Veröffentlichung in nächster Zeit gerechnet werden kann.

Tunesien

Durch einen am 9. Mai 1960 in Tunis zwischen der Schweiz und Tunesien abgeschlossenen neuen Handelsvertrag konnte die für den Warenverkehr zwischen den beiden Ländern dienende Grundlage erneuert werden. Der Zahlungsverkehr wikkelt sich weiterhin im Rahmen der französischen Währungszone ab.

Durch eine interministerielle Verordnung vom 9. März 1960 wurde ein Kontingent von 2500 t zur Einfuhr von Stickstoffdüngemitteln unter gleichzeitiger Suspendierung des Einfuhrzolles geschaffen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

Ciba AG, Basel:

341493 (55). Aufspaltung von DL-Steroiden, welche mindestens eine Oxogruppe aufweisen, mittels Kulturen von reduzierend wirkenden Mikroorganismen oder entsprechenden Enzymen, wobei lediglich in den D-Formen die Oxo- zur Oxygruppe reduziert wird.

344055 (55). Aufspaltung von DL-Steroiden mittels Kulturen von hydroxylierend wirkenden Mikroorganismen oder entsprechenden Enzymen, wobei lediglich die D-Form hydroxyliert wird.

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

341494 (P 52). 1-Carbalkoxymethylen-2-methallyl-2,4b-dimethyl-4,7-diketo-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydrophenanthrene. Man behandelt die entsprechenden 1-Oxy-1-alkoxyäthinyl-Verbindungen mit verdünnter Mineralsäure.

343395 (P 54). 21-Ester von 3-Äthylendioxy-16,17-oxido-5-pregnen-21-ol-11,20-dion. Man behandelt 3-Äthylendioxy-5,16-pregnadien-11,20-dion in Gegenwart von Alkali mit einem Oxalsäurediester, setzt den erhaltenen 21-Glyoxylsäureester oder die freie Säure mit Jod um, behandelt das Jodketon mit einem Carbonsäuresalz und epoxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd (die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd kann auch vor den übrigen Reaktionen erfolgen).

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

341823 (P 50). Einführung von Oxygruppen in 11-Stellung von Steroiden mittels *Aspergillus*-Kulturen oder entsprechenden Enzymen.

342953 (P 53). $\Delta^{4,17(20)}$-2-Halogen-3-keto-steroid-21-säurealkylester. Man behandelt Δ^4-3,20-Diketo-pregnene in Gegenwart stark basischer Verbindungen mit Oxalsäurediestern, halogeniert die erhaltenen 2,21-Dialkoxyoxalyl-Derivate und läßt auf die gebildeten Δ^4-3,20-Diketo-2,21,21-trihalogen-2,21-di-alkoxyoxalyl-steroide ein Alkanol und eine Base einwirken.

343390 (P 54). Einführung einer Oxygruppe in Stellung 17 von Steroiden mittels Kulturen von Pilzen der Gattung Trichothecium oder Cephalothecium bzw. entsprechenden Enzymen.

345000 (P 54). Zyklische Ketale von 3-Keto-11β,21-dioxy-4,17(20)-pregnadien. Man reduziert in einem zyklischen Ketal eines 3,11-Diketo-4,17-pregnadien-21-carbonsäureesters zuerst mittels Natriumborhydrid die 11-Ketogruppe zur Oxygruppe und sodann mittels Lithiumaluminiumhydrid die veresterte Carboxylgruppe zur Oxymethylgruppe.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

342569 (P 55). Δ^5-3β,17α-Dioxy-20-keto-pregnen. Man azyliert Δ^5-3β-Oxy-20-keto-pregnen-ketimin, oxydiert das erhaltene $\Delta^{5,17}$-3β-Acyloxy-20-acylamino-pregnadien mit einer organischen Persäure und hydrolysiert.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

342570 (P 56). $\Delta^{1,4}$-3-Keto-22b-spirostadien. Behandlung von Neoruscogenin mit einem Keton oder Chinon in Gegenwart eines Katalysators.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

344056 (P 55). Bei der Einwirkung von gärender Hefe auf Epoxyketone (insbesondere der Steroidreihe) entstehen die entsprechenden Trioxyverbindungen.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn (USA):

344999 (P 54). Durch Einwirkung von Kulturen von Mycobakterien oder entsprechenden Enzymen auf 4(5)-ungesättigte 3-Ketosteroide läßt sich eine weitere Doppelbindung in Stellung 1(2) einführen.

2. Kunststoffzwischenprodukte

E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (USA):

341149 (P 54). Dimethylterephthalat. Einwirkung von überschüssigem Methanol auf Polyäthylenterephthalat bei 165 bis 250° und erhöhtem Druck.

Rohm & Haas Company, Philadelphia (USA):

341815 (P 54). Acryl- und Methacrylsäureester der Formel CH_2=CR—COO—Alkylen—NR′—CN, worin R Wasserstoff oder Methyl und R′ einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Aus entsprechenden Verbindungen, welche anstelle von CN einen Alkyl- oder den Benzylrest enthalten, und Chlor- oder Bromcyan.

342560 (P 54). Äther von substituierten Biureten der Formel

$$CH_2=CH-O-A-NR-CO-NH-CO-NH_2$$

worin A einen gegebenenfalls ungesättigten zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen und R Wasserstoff, Alkyl, Benzyl oder Cyclohexyl bedeuten. Kondensation von CH_2=CH—O—A—NHR mit einem Allophansäureester.

342562 (P 54). Aminoalkyl-vinyl-äther. Anlagerung von Acetylen an die entsprechenden Aminoalkohole.

General Electric Company, Schenectady (USA):

342218 (P 54). Organohalogenmonosilane. Man behandelt Organohalogenpolysilane bei über 75° in Gegenwart von tertiären Aminen mit Halogenwasserstoff.

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

342228-30 (P 54). Glykol- oder Polyglykoläther sowie Ester von 1-Alkylenimino-2-oxy-3-alkenen. Man lagert an entsprechende 1,2-Epoxy-3-alkene Alkylenimine an und setzt mit Äthylenoxyd um bzw. verestert mit Säurederivaten oder Ketenen.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen:

342557 (P 55). Naphthalin-2,6-dicarbonsäure. Man erhitzt das Kaliumsalz einer Naphthalinmonocarbonsäure auf über 360°.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

343385 (P 54). Basische Diepoxyde aus Di-(*p*-alkylaminophenyl)-methan, -äthan oder -propan oder N,N′-Dialkyl-*p*-phenylendiamin und Epichlorhydrin oder Glycerindichlorhydrin.

S.C. Johnson & Son, Inc., Racine (USA):

344051 (P 55). Ester aus 4,4-Bis-(oxyphenyl)-pentansäuren und einwertigen ungesättigten Alkoholen.

Esso Research and Engineering Company, Elizabeth (USA):

344059 (P 53). Cyclopentadienyl-halogen-monosilane mit 1 bis 3 Cyclopentadienylgruppen. Umsetzung von Siliciumtetrahalogeniden mit gegebenenfalls alkyliertem Alkalimetallcyclopentadienyl.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

344071 (56). ε-Amino-capronsäure aus Caprolactam und dessen Oligomeren. Man behandelt verdünnte wässerige Lösungen der Ausgangsstoffe bei Temperaturen bis zu 150° mit stark sauren Ionenaustauschern und löst die an den Austauscher gebundene Aminocapronsäure mit Ammoniak ab.

Ciba AG, Basel:

344726 (56). Methacrylsäure-äthylenimid. Aus Methacrylsäurehalogeniden und Äthylenimin.

3. Peptidsynthesen

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

341168 (P 55). Umsetzung von Aminosäuren bzw. Peptiden mit freier Carboxyl- und blockierter Aminogruppe mit Aminosäuren oder Peptiden mit blockierter Carboxylgruppe und freier Aminosäure in Gegenwart von Äthinyläthern.

Uclaf (S.A.), Paris:

342579 (P 55). O-Peptide. Kondensation des Säurechlorids oder eines gemischten Anhydrids einer Aminosäure oder eines Peptids mit einer Oxy-aminosäure oder einem Oxy-peptid.

343407 (P 55). Peptide. Man setzt eine N-Tritylaminocarbonsäure in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid mit einem Aminocarbonsäure- oder Peptidester um, entfernt den entstandenen Dicyclohexylharnstoff und verseift.

344416 (P 57). N-Trityl-L-glutaminyl-L-asparaginyl-(S-trityl-L-cysteinyl)-L-prolyl-L-leucyl-glycinmethylester. Kondensation von N-Trityl-L-glutaminyl-L-asparagin mit (S-Trityl-L-cysteinyl)-L-prolyl-L-leucyl-glycinmethylester.

4. Verschiedenes

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

338848 (P 54). 1-Aryl-1-oxy-2-amino-3-alkoxy-propane. Man setzt einen α-Halogen-β-alkoxy-propionsäurealkylester mittels Zink mit einem aromatischen Aldehyd um, führt den erhaltenen α-Alkoxy-alkyl-β-aryl-β-oxy-propionsäureester über das Hydrazid in das entsprechende Oxazolidon über und verseift dieses.

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

341148 (56). Dioxopolyene. Man behandelt einen dihalogenierten Kohlenwasserstoff, dessen Halogenatome durch eine gegebenenfalls durch Methylgruppen substituierte und mindestens drei Mehrfachbindungen, wobei je eine Doppelbindung in α,β-Stellung zu den Halogenatomen steht, aufweisende Kohlenwasserstoffkette miteinander verbunden sind, mit einem Alkalisalz einer Nitronsäure.

342215 (55). 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1)-ol-(4) (Zwischenprodukt und Riechstoff). Man behandelt 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-on-(4) mit einer organischen Persäure, hydrolysiert, isomerisiert das erhaltene 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4) mit einem stark sauren Mittel zum 2,6,6-Trimethyl-cyclohexandion-(1,4) und reduziert die 4-Ketogruppe.

342947 (P 55). Ungesättigte Ketone der Formel

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CR''=CRR'$$

worin R Phenyl, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, R' Alkyl oder zusammen mit R das Pentamethylenradikal und R'' Wasserstoff oder Alkyl bedeuten (Zwischenprodukte und Riechstoffe). Man erhitzt Verbindungen der Formel

$$CH_3-CO-CH_2-CO-O-CRR'-CR''=CH_2$$

mit Aluminiumalkoholaten.

Metal & Thermit Corporation, Rahway und Carteret (USA):

341153 und **341825** (P 53 bzw. 54). Die Überführung von Arylchloriden bzw. von heterozyklischen Chloriden mit Magnesium in die entsprechenden Magnesiumchloride gelingt leichter, wenn man in Gegenwart von gegebenenfalls substituiertem Tetra- oder Pentamethylenoxyd arbeitet (es entstehen Komplexverbindungen der Arylmagnesiumchloride bzw. heterozyklischen Magnesiumchloride und der Polymethylenoxyde).

Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd., Osaka (Japan):

341170 (53). Lacton von (2-Keto-1,10-dimethyl-8-oxy-2,3,4,5,6,7,8,10-octahydro-naphthyl-7)-malonsäure oder -methylmalonsäure mit Transverknüpfung des Lactonringes (Dehydrosantoninderivate). Oxydation unter hydrolysierenden Bedingungen von (2-Acyloxy-1,10-dimethyl-3,4,5,6,7,10-hexahydro-naphthyl-7)-malonsäure oder -methylmalonsäure.

Ciba AG, Basel:

341502 (P 54). Deserpidinsäure. Verseifung von Deserpidinsäureestern mit freier Oxygruppe mit alkalischen Mitteln.

341503 (P 54). Derserpidinsäureester mit freier Oxygruppe. Verseifung von Deserpidin mit alkalischen Mitteln.

344046 (56). Orthophosphorsäureester von Oxycarbonsäureestern, -amiden oder -nitrilen. Behandlung der Oxycarbonsäureester usw. mit Polyphosphorsäuren oder Pyrophosphorsäure.

344402 (56). 2-Amino-aldehyde. Man setzt 1-Amino-2-ketone mit Ammoniak oder Aminen um und hydrolysiert die erhaltenen 1-Imino-Verbindungen.

345009 (56). Verbindungen der Formel R–NH–CH–CH–R', worin R einen *o*-Oxy-aryl-Rest und R' einen Aryloxazolyl-(2)-Rest bedeuten. Umsetzung von *o*-Oxy-arylaminen mit Thioäpfelsäure im Molverhältnis 2 : 1.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

341805 (P 53). Äther bzw. Thioäther aus Styroloxyd und mehrwertigen Alkoholen bzw. Thiolen.

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

341810 (P 54). Anilide der Formel

$$R-NH-CO-CH_2-CH(Am)-R'$$

worin R einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, R' einen Kohlenwasserstoffrest und Am einen Monoalkylamino- oder den Piperidinorest bedeuten. Reduktion der entsprechenden α,β-ungesättigten Verbindungen oder Iminoverbindungen mit Aluminiumamalgam.

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

341813 (P 54). α,β-ungesättigte Hydroxylverbindungen. Umsetzung von Ketolen mit Yliden des Phosphors.

342946 (P 54). Mehrere Doppelbindungen aufweisende Verbindungen. Man setzt Ylide des Phosphors mit ungesättigten Aldehyden oder Ketonen um, wobei eine weitere Doppelbindung entsteht.

342948 (P 55). Oxocarbonsäuren der Formel

$$R-CO-(CR=CR)_n-CR=CH-COOH$$

worin R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest und *n* 0, 1 oder 2 bedeuten. Umsetzung von Oxoverbindungen der Formel $R-CO-(CR=CR)_n-CH_2-R$ mit Glyoxylsäureestern in Gegenwart von basischen Katalysatoren.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342233 (P 54). 1,4-Thioxanthonchinone. Man behandelt 1,4-Dioxythioxanthone mit oxydierend wirkenden Halogenverbindungen.

342572 (P 54). Acylamino-amino-anthrachinone, deren Acylreste sich von heterozyklischen Carbonsäuren ableiten. Man acyliert Acylamino-amino-anthrachinone mit leicht abspaltbaren Acylresten mit heterozyklischen Carbonsäuren und verseift partiell.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

343398 (P 54). 3-(2'-Oxy-äthyl)-indole. Man behandelt 1-H-Indole mit einem Oxalylhalogenid und reduziert die erhaltenen Indolyl-(3)-glyoxylsäurehalogenide mit Lithiumaluminiumhydrid.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

343399 (55). 5-Keto-4-(N-alkyl-N-acetonyl-amino)-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-benz(cd)indole. Man oxydiert in entsprechenden 1-Acyl-5-oxy-Verbindungen die Oxy- zur Ketogruppe und hydrolysiert.

345007 (55). Im Acetonylrest ketalisierte 1-Acyl-5-keto-4-(N-alkyl-N-acetonyl-amino)-1,2,2a,3,4,5-hexahydro-benz(cd)indole. Oxydation der entsprechenden 5-Oxy-5-oxymethyl-Verbindungen.

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

343410 (56). In β-Stellung des Propionylrests außerdem durch einen Kohlenwasserstoff- oder heterozyklischen Rest substituiertes 3-(β-Phenyl-propionyl)-4-oxy-cumarin. Einwirkung von entspre-

chenden metallorganischen Verbindungen auf 3-Cinnamoyl-4-oxycumarin.

N. V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken, Hilversum (Niederlande): **344713** (P 54). δ-Keto-carbonsäuren der Formel

$$R-CO-(CH_2)_3-COOH$$

(R = Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 4 C-Atomen). Behandlung von Verbindungen der Formel

$$R-CO-C(CH_3CO,B)-(CH_2)_2-A$$

mit Alkali (A und B = durch Hydrolyse in Carboxylgruppen überführbare Reste).

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Sinagen-Lösungen 50 % ®. Die Firma Rohner AG bringt eine Reihe ihrer Sinagen-Farbstoffe nun auch als 50prozentige Lösungen in den Handel. Diese flüssigen Sinagene enthalten bereits die zur Herstellung der Druckfarben nötigen Chemikalien, so daß sich der Ansatz der Druckpasten außerordentlich einfach und sicher gestaltet. Neben den Einsparungen an Chemikalien und Arbeitszeit zählen das Wegfallen der Belästigung durch Staubentwicklung sowie die vorzügliche Haltbarkeit zu den Vorteilen der Sinagen-Lösungen. Die Entwicklung kann, wie für diese Farbstoffgruppe üblich, im Neutraldampf, Säuredampf oder Säurebad erfolgen. Alle mit F gekennzeichneten Marken genügen den Anforderungen der internationalen Echtheitsmarke Felisol. Das Zirkular C 2 enthält alle wissenswerten Einzelheiten und wird auf Verlangen gerne abgegeben.

Alizarinechtblau RFE der CIBA AG gibt auf Wolle, Naturseide und Polyamidfaserstoffen *besonders reine*, rotstichige Blautöne von guter Lichtechtheit und mittleren Naßechtheiten. Der gut egalisierende Farbstoff läßt sich nach allen Verfahren für Saure Wollfarbstoffe färben, eignet sich aber vor allem für das Essigsäure/Glaubersalz-Verfahren. Alizarinechtblau RFE ist in Färbung und Druck anwendbar und wird namentlich zur Herstellung von brillanten Blautönen auf Strickgarnen, Damenkleider- und Mantelstoffen sowie für Baby-Blaunuancen verwendet.

Gefriertrocknungsapparate für das Laboratorium

Die moderne Biologie und Biochemie führen uns unmittelbar zu den Quellen des Lebens, und der Experimentierende ist bestrebt, auch die empfindlichsten und unbeständigsten Substanzen zu isolieren. Ob es sich nun darum handelt, Extraktionsbedingungen zu verbessern oder einen in Lösung vorhandenen Körper wasserfrei darzustellen, so wird man immer die Gefriertrocknung zu Hilfe ziehen, welche in der Tat als einziges Verfahren geeignet ist, eine Substanz zu entwässern, ohne deren wesentliche Eigenschaften zu verändern. Soll die Gefriertrocknung im Laboratorium erfolgen, so wird von den Apparaten verlangt, daß sie leistungsfähig und einfach sind und wenig Raum beanspruchen. Bei Nichtgebrauch müssen sie mühelos versorgt werden können. Des weiteren erhält derjenige Apparat den Vorzug, der unzerbrechlich ist und die verschiedenartigsten Gefäße aufnehmen kann: Ampullen, Kolben, Petrischalen, u. a. m., mit einem Aufnahmevermögen bis zu 1000 cm² Lösung. Um diesen Anforderungen zu genügen und die bestehende Lücke zu schließen, hat die Firma Secfroid in Lausanne die Apparatenreihe *Lyolab* entwickelt; diese setzen sich aus Standardelementen (Baukastensystem) zusammen, welche die verschiedensten Kombinationen ermöglichen und allen Anforderungen genügen. Sie finden Verwendung sowohl als Rampen wie auch als Trocknungskammer. Diese *Lyolab*-Geräte bestehen aus rostfreien Stahlgefäßen mit Kondensator, ebenfalls aus rostfreiem Stahl, und einem Plexiglaszylinder, welcher die Benützung des Gefäßbodens als Trocknungskammer für das Trocknen *en vrac*, in Petrischalen oder in Flaschen und Ampullen gestattet. Die rationelle Art der Zusammenstellung der Elemente ermöglicht die Kombination dieser Einzelaggregate mit einer Diffusionspumpe oder mit einem Kälteaggregat, was dem Benützer die immer beschwerliche Arbeit der Trockeneisversorgung erspart. Alle *Lyolab*-Modelle sind auch auf Rolltisch montiert und mit eingebauter Vakuumpumpe lieferbar. Die obere Platte besteht aus rostfreiem, lösungsmittelbeständigem Stahlblech. Die Kondensatoren dienen fernerhin als Einfrierbad für das Gefrieren auf dem Boden oder an den Wänden der Behälter. Ein vollständiges Zubehörsortiment ergänzt die *Lyolab*-Serie, nämlich: Trockeneisbehälter für die Trocknung großer Produktmengen während der Nacht, ohne Erneuerung des Kältemittels; Zwischenkondensatoren, die vor allem die ballastlosen Pumpen vor dem Wasserdampfzustrom schützen; Rampen; Adaptoren für große Kolben oder Flaschen; Alveolenplatten u. a. m. Die *Lyolab*-Apparate können mit oder ohne Vakuumpumpe geliefert werden. Doch sind die gewählten Pumpen eigens für die Gefriertrocknung eingerichtet. Sie arbeiten lautlos, erschütterungsfrei, ohne Öldampfausströmung und sind mit einem Ventil gegen Luftrückströmung versehen, das sich bei Stromunterbruch automatisch schließt, sowie mit einer Luftballastvorrichtung. Für die Gefriertrocknung bedeutet es einen nennenswerten Vorteil, daß die Trocknung sich bei abgestellter Pumpe weiter vollzieht. Gegen Dämpfe sind diese sehr robusten Pumpen unempfindlich; sie sind mit einem thermischen Motorschutzschalter versehen, der den Motor gegen jede Überlastung sichert. Die Firma Secfroid, 2, rue du Crêt, Lausanne, erteilt gerne weitere Auskünfte.

® = registrierte Marke.

Ein neues elektrisches Laborwärmegerät

Aus der Erkenntnis heraus, daß elektrische Energie als Wärmequelle für jedes Laboratorium immer mehr an Bedeutung gewinnt, hat die Firma *Salvis AG, Luzern*, eine besondere Entwicklungsabteilung geschaffen zum Studium der verschiedenen Forschungsmethoden in analytischen, bakteriologischen, biologischen und metallurgischen Laboratorien, Verfahren, deren Versuchsablauf durch Wärmeerzeugung hervorgerufen wird.

In engem Kontakt mit Wissenschaftern und Forschern ist bereits eine namhafte Zahl von Wärmegeräten entwickelt worden, mit denen es gelang, die Forschungsmethoden zu verfeinern, zu vereinfachen und sie von allen durch mangelhafte Einrichtungen verursachten Störungen zu befreien.



Ganz besonders sei hier auf ein neuartiges Gerät hingewiesen: den *Infra-Brenner*, als Ersatz des Bunsenbrenners, zur Erwärmung von Reagenzgläsern (speziell für Mikroskopier-Reagenzien), kleinen Erlenmeyer-Kolben, Rundkolben, Schalen und Tiegeln für Abdampfungen; sodann für Destillationen, zum Erwärmen von Prozellan- oder Glasschalen, zum Schmelzen von Glyceringelatine, zum Schmelzen von Mikroskopiereinbettungsmitteln direkt auf dem Objektträger und zur Erwärmung von Mikropräparaten; ferner für die Trockendestillation von Kunstfasern in Glühröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas. Der Brenner kann durch ein Zusatzgerät in der Temperatur stufenlos geregelt werden. Der Anschlußwert beträgt nur 350 Watt. Der Gebrauch dieses praktisch und solid konstruierten Gerätes ist daher äußerst ökonomisch.

Ein Reihengerät, bestehend aus vier Infra-Brennern (als Standardmodell), ist besonders geeignet als Aufschlußgerät für die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL. Ferner liefert die Firma auch Einheiten mit zwei oder sechs Infra-Brennern, von denen jeder oder je zwei zusammen stufenlos geregelt werden können.

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 7 1960 Pag. 241–284

Laboratoriums- und  Meßtechnik in der Chemie

IV. ISOTOPENMETHODEN

Neutron Activation Analysis as an Analytical Tool

By D. Mapper

Analytical Chemistry Branch, A. E. R. E., Harwell

Zusammenfassung

In vielen Ländern werden heute Kernreaktoren zu Forschungszwecken erbaut. Diese Reaktoren geben dem Analytiker Mittel zur Durchführung außerordentlich empfindlicher Anylasenmethoden in die Hand. Die meisten Kernreaktoren stellen eine intensive Quelle thermischer Neutronen dar und können zur Aktivierung einer großen Zahl von Elementen durch die $(n\gamma)$-Reaktion verwendet werden. Die auf diese Weise gebildeten Radioelemente werden radiochemisch gereinigt, worauf die charakteristische Strahlung, die sie aussenden, gemessen werden kann. Einer allgemeinen Einführung, die noch andere Methoden der Aktivierung erwähnt, folgt eine Diskussion über die Prinzipien der Neutronenaktivierungsanalyse und der dabei praktisch verwendeten Schritte. Es werden besondere Vorteile, wie das Fehlen von «blank»-Beiträgen der Reagenzien, erwähnt und mögliche Fehlerquellen, vor allem nuklearen Ursprungs, sowie die große Präzision und Empfindlichkeit dieser Methode behandelt.

Die heute verwendeten Zählmethoden werden erwähnt, wobei besonders die γ-Spektrometrie hervorgehoben wird. Diese wichtige neue Technik wird sowohl zur Identifizierung als auch zur Messung von γ-strahlenden Radioelementen verwendet. Sie vermindert sehr oft die Anforderungen bei den radiochemischen Trennungen oder macht sie in günstigen Fällen sogar ganz überflüssig. Zur Illustration dieser Ausführungen werden schließlich aus den zahlreichen Gebieten, in denen Neutronenaktivierung erfolgreich verwendet wurde, einige Beispiele näher betrachtet und diskutiert.

Introduction

Neutron activation analysis was first used by Hevesy and Levi[1] in 1936, and since then it has been widely used in many fields of pure and applied research. Neutron activation is a particular case of the general method of radioactivation analysis. In the latter method, particles such as deuterons, protons and neutrons, or radiation such as γ-photons, can be used to bring about the activation; but the most widely used method is that utilising the slow or thermal neutrons produced in nuclear reactors. The post-war construction of high neutron flux nuclear reactors, has enabled the chemist to apply a highly sensitive and specific method of analysis for the determination of minute quantities of a large number of elements (e.g. 10^{-9} to 10^{-10} g As).

Numerous articles and reviews[2,3,4,5] have dealt with its applications and advantages, and indeed a recent symposium in Vienna, organised by the I.A.E.A., was devoted entirely to the field of 'Radioactivation Analysis'.[6] Its application in the biological field has been reviewed by Loveridge and Smales,[7] and the most recent general account is that by Atkins and Smales.[8] A detailed survey of neutron activation analysis in geochemistry is given by Mapper,[9] and particular geochemical applications have been reviewed by Reed.[10] A bibliography on radioactivation analysis has been published by Gibbons *et al.*,[11] but this only covers the literature to June, 1957.

The experimental facilities for the irradiation of samples in most research nuclear reactors are easily

[1] G. Hevesy and H. Levi, *Kgl. Danske Videnskab Selskab, Math.-Fys. Medd. 14* (1936) No. 5.

[2] G. E. Boyd, *Anal. Chem. 21* (1949) 335.

[3] A. A. Smales, in *Trace Analysis* (J. H. Yoe und H. J. Koch jr., Editors), Wiley, New York 1957, p. 518.

[4] E. N. Jenkins and A. A. Smales, *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London) *10* (1956) 83.

[5] U. Schindelwolf, *Angew. Chem. 70* (1958) 181.

[6] *I. A. E. A. Bull. 1* (1959) No. 2, p. 11.

[7] B. A. Loveridge and A. A. Smales, in *Methods of Biochemical Analysis* (D. Glick, Editor), Interscience, New York 1957, p. 225.

[8] D. H. F. Atkins and A. A. Smales, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Editors), Academic Press, New York 1959, p. 315.

[9] D. Mapper, in *Methods in Geochemistry* (A. A. Smales and L. Wager, Editors), Interscience, New York 1960, p. 297.

[10] G. W. Reed, in *Researches in Geochemistry* (P. H. Abelson, Editor), Wiley, New York 1959, p. 458.

[11] D. Gibbons, B. A. Loveridge and R. J. Millet, *A. E. R. E. Report I/R. 2208, U. K. A. E. A.* (1957).

available to all potential users. Irradiations can be carried out, for example, in nuclear reactors in the U.K., U.S.A., France, etc., and it is assumed that facilities will shortly be available in the 10 MW heavy-water cooled and moderated reactor being built at Würenlingen, Switzerland.

Outline of Method

Activation analysis is a method of determining elements; and for some elements, a particular isotope. In neutron activation analysis the amount of an element present in a sample is determined by irradiating the sample with neutrons, and then measuring the intensity of the characteristic radioactivity induced in the element. The intensity of this induced radioactivity is directly proportional, other factors remaining constant, to the amount of the element, irrespective of its state of chemical combination. The simplest and most important nuclear reaction which is utilised in activation analysis, is the (n,γ) reaction, brought about by thermal neutrons produced in nuclear reactors.

When an element is bombarded with neutrons, the rate of growth of the number of radioactive atoms, is given by the equation:

$$\frac{dN^*}{dt} = f\sigma N - \lambda N^*, \qquad (1)$$

where N = number of target atoms,
N^* = number of radioactive atoms formed,
f = constant neutron flux in neutrons/cm²/second,
σ = isotopic cross-section for the particular nuclear reaction and energy distribution of neutrons used, in cm²,
t = time in seconds,
λ = radioactive decay constant for the radioactive species formed.

The cross section, σ, of a nucleus can be regarded both as the 'target area' it presents to an approaching neutron, and as a measure of the probability that a neutron will strike and interact with the nucleus. Cross-sections are measured in square centimetres and the unit of magnitude is the 'barn', which is equal to 10^{-24} cm². For thermal neutrons the variation in cross section of different nuclides is very large,[12] e. g. the isotopic activation cross section for ^{23}Na is 0·53 barns and that for ^{115}In is 145 barns. Thermal neutron reaction cross sections are normally listed for 0·0253 eV neutrons, even though the actual measurements were usually made with neutrons of wide energy spread. Excitation curves, which show the variation of cross section with neutron energy for all the elements, have been collected in readily accessible form by HUGHES and SCHWARTZ.[13]

Equation (1) becomes on integration

$$\lambda N^* = f\sigma N\,(1 - e^{-\lambda t}). \qquad (2)$$

Hence the amount of radioactivity, A_t, in disintegrations per second exhibited by the atoms N^*, produced up to a time t, is given by

$$A_t = \lambda N^* = f\sigma N\,(1 - e^{-0{\cdot}693\,t/T}) \qquad (3)$$

since the half life, T, of the radionuclide formed is given by

$$\lambda = \frac{0{\cdot}693}{T}.$$

Hence for a weight W grams of an element of atomic weight M, where the particular isotope undergoing the (n,γ) reaction has a fractional abundance θ, we have:

$$A_t = 6{\cdot}02 \times 10^{23} f\sigma\theta \frac{W}{M}\,(1 - e^{-0{\cdot}693\,t/T}). \qquad (4)$$

The term in parentheses in equation (4), $(1 - e^{-0{\cdot}693\,t/T})$ is called the 'saturation factor' or 'growth factor', S. It is seen that for values of t very long compared with T, that $S = 1$, and when $t = T$, then $S = 0{\cdot}5$.

The maximum or saturation activity is obtained for an irradiation time of more than seven half lives, and is then A_∞, where

$$A_\infty = 6{\cdot}02 \times 10^{23} \times f\sigma\theta \frac{W}{M}. \qquad (5)$$

When the irradiation is stopped, the active species will decay with its own characteristic half-life, T.

From equation (4), it is seen that provided the magnitude of the flux, the activation cross section, the half-life and the time of the irradiation are known, a knowledge of the absolute disintegration rate should enable the mass of the element to be determined. In actual practice a comparative procedure is used, in which the sample, and a standard containing a known quantity of the element being determined, are carried together through the same irradiation, chemical separations and final counting.

Although activation is a tremendously sensitive method of trace analysis, there are no difficulties caused by working with minute amounts of trace elements. It is usual to add milligram quantities of the inactive element when the irradiated sample is being dissolved and this use of a 'carrier' simplifies the subsequent chemistry. It also avoids the necessity of quantitative recovery at each stage of the chemical separation, since the final determination of the 'yield' enables corrections to be made for any losses.

Practical Procedure

The following steps outline the procedure that is normally used:

(1) The samples and standards are weighed, separately, into silica ampoules, which are sealed, placed in aluminium containers, and then irradiated in the nuclear reactor for a suitable time.
(2) After irradiation, the samples are dissolved in the presence of known amounts of the inactive element (or elements) being determined.

[12] D. J. HUGHES, *Neutron Cross Sections*, Pergamon, London 1957.
[13] D. J. HUGHES and R. B. SCHWARTZ, *Neutron Cross Sections*, BNL-325, U.S. Govt. Printing Office, Washington (D.C.), 2nd ed. 1958.

(3) Chemical exchange between the active tracer and the inactive carrier is ensured and then a number of separations are carried out, in which the element, or usually some compound of the element, is isolated having been radiochemically purified.
(4) A convenient aliquot of the standard is also prepared in a similar way.
(5) The final precipitates from the samples and standards are mounted on weighed (aluminium) counting trays and the chemical yield is determined.
(6) The samples and standards are now counted under identical conditions in the appropriate counting equipment.
(7) Radiochemical purity is confirmed by measuring the half life of the particular nuclide, where possible, and by determining the energies of the β-particles or γ-rays that it emits.

The mass of the element X, is then calculated, using the equation:

$$\frac{\text{Mass of X in sample}}{\text{Mass of X in standard}} = \frac{\text{Total } \textit{corrected} \text{ activity produced by radionuclide in sample}}{\text{Total } \textit{corrected} \text{ activity produced by radionuclide in standard}}$$

An important advantage which activation analysis has over many other methods of trace analysis, is that it is unaffected by the normal 'blank' difficulties contributed by reagents and equipment. If any *inactive* trace amounts of the element being determined are picked up during the chemical operations, the quantity added is negligibly small compared with the milligram amounts of inactive carrier already present. This freedom from blank difficulties makes it all the more important, therefore, to avoid any possible contamination of the samples before their irradiation, and rigorous precautions to this end must be taken.[3]

Sources of Error

Provided the samples and standards are subjected to precisely the same irradiation conditions any *external* variation in the flux intensity or neutron spectrum will affect them equally. The position which the irradiation container occupies must not be one in which any significant flux gradient normally exists, since the samples and standards may often be 1 to 2 cm apart. It is usual to irradiate all samples and standards in duplicate, at least.

However, *internal* variations of the flux, within the samples and standards, caused by 'self-shielding' due to large cross sections or 'resonances' can introduce serious errors. Self-shielding occurs when excessive absorption of neutrons takes place, such that the effective neutron flux is no longer uniform throughout the combination of sample and standard.

Thus where a major constituent of the sample has a large cross section, the sample weight must be restricted to a minimum. If necessary, the samples can be diluted with relatively low cross section material such as alumina, magnesia or silica. It is usually more satisfactory that the standards should be in the form of dilute solutions, so that only microgram amounts of the elements being determined are irradiated.

A further effect which can cause self-shielding errors is that of 'resonance capture', where strongly selective absorption of neutrons takes place, at specific neutron energies. ^{115}In for example, has an activation cross section of 145 barns, but at a neutron energy of 1·46 eV, the cross section rises to a value of 3×10^4 barns. It is often overlooked that although many elements have a low total cross section for thermal neutrons, they may still possess large resonance peaks for neutrons of intermediate energy. The thermal neutrons in a nuclear reactor have a Maxwell-Boltzmann energy distribution. However, in addition to thermal neutrons, there are fast and intermediate energy neutrons, the fast neutrons having energies above 0·1 MeV.

PLUMB and LEWIS[14] have drawn attention to the resonance effect in the case of antimony. They noted that although the total cross section for antimony was only 6·4 barns, resonance peaks at neutron energies of 5, 15 and 21 eV caused self-shielding effects in solid standards of elemental antimony. A similar effect in the case of caesium was observed by CABELL and SMALES[15]. The large resonance for caesium at intermediate neutron energies, caused observable self-shielding effects, when solid standards of caesium chloride were irradiated. However, when dilute solutions of caesium chloride (up to 10 mg per g) were irradiated, self-shielding effects were negligible.

Any contribution to the total self-shielding by intermediate and fast neutrons will be reduced, if the irradiations are carried out in the thermal column of the reactor, but in this position the intensity of the thermal flux is much lower.

Radiochemical Techniques and Measurement of Radioactivity

Some samples become quite 'hot' during an irradiation and consequently may require cautions handling in the early stages of an analysis. However, once the initial separations of the elements being determined have been made, the intensity of radioactivity handled is at the tracer level only.

The method of dissolving the samples are those normally used in analytical chemistry, except that it is advisable to add the inactive carrier (or carriers, if more than one element is being determined) at the earliest possible stage of the dissolution, and to ensure that chemical exchange between the activated trace element and the inactive carrier has taken place. The particular radiochemical separation used will depend on the nature

[14] R.C. PLUMB and J.E. LEWIS, *Nucleonics 13* (1955) No. 8, p. 42.
[15] M.J. CABELL and A.A. SMALES, *Analyst 82* (1957) 390.

of the sample, but methods such as ion-exchange, solvent extraction, distillation and precipitation are all widely used, and in this respect activation analysis uses the same techniques as in normal radiochemistry.[16] The final radiochemically purified precipitate must be suitably mounted and prepared for counting. Liquid counting methods may also be used if necessary.

Since the essence of the activation method is comparison of the sample and standard under identical counting conditions, the measurement of the activity is consequently straightforward. It is not possible here to go into detail concerning the various types of β- and γ-counting equipment that are used in activation analysis, but it should be noted that only simple and comparatively inexpensive equipment is all that is required. CORNISH and GEISOW[17] have given an account of the instrumentation capable of dealing with all types of β- and γ-counting and they also discuss the use of automatic counting equipment, which considerably simplifies the task of counting.

In addition to counting the sample and standard, it is necessary to verify the characteristic properties of the radionuclide being measured. Usually this involves measuring the half-life, maximum β-energies and γ-energies. These values for all the radioactive nuclides are tabulated by STROMINGER *et al.*,[18] who also give valuable information on decay schemes.

The radiochemical purity of the final precipitates are checked by a series of decay measurements, providing the half-life is not prohibitively long. In certain cases the activity may be due to a mixture of isotopes e.g. irradiated germanium would give, when measured on an end-window β-counter, 82 minute $^{75}Ge(\beta^-)$, 12 hour $^{77}Ge(\beta^-, \gamma)$ and 11·4 day $^{71}Ge(e^-)$, in addition to 40 hour $^{77}As(\beta^-)$, which is formed from the decay of ^{77}Ge. In this case simple comparison of the decay curve obtained from the sample with that obtained from the standard is sufficient to confirm radiochemical purity.

Absorption measurements with aluminium absorbers and subsequent graphical analysis will enable the maximum β^--energy to be determined. DUNCAN and THOMAS[19] have compared three β^--absorption methods of measurment, indicating the relative value of each. Again, the most suitable technique in activation analysis is the direct comparison of the absorption curves obtained on the samples with that from the standard. The use of the γ-spectrometer to record the spectra of γ-emitters is also an invaluable aid in confirming radiochemical purity.

γ-Scintillation Spectroscopy

A discussion of the instrumentation and application of γ-scintillation spectroscopy in neutron activation has been given by CONALLY and LEBŒUF,[20] and CROUTHAMEL.[21] An outline of γ-ray spectroscopy as used in trace analysis has also been given by KOCH.[22] It will only be possible to deal with this subject briefly, but it is a technique of increasing importance in neutron activation. It is usual to use a single thallium-activated sodium iodide crystal, in conjunction with a photo-multiplier tube, and its associated electronic equipment. A single-channel pulse height analyser is usually used, but greater sensitivity and a considerable saving in time can be obtained by using the more expensive multi-channel pulse analysers (or 'kicksorters'), now commercially available.

In γ-spectroscopy a particular radionuclide, if it emits γ-radiation, can be identified and measured by its characteristic photopeak. An example of the spectrum produced by 12 hour ^{77}Ge is shown in Figure 1. HEATH[23] has catalogued the γ-ray spectra of numerous radionuclides. SALMON[24] has also given a tabular summary of nuclear data relevant to neutron activation, together with experimentally determined γ-ray spectra of radionuclides produced by neutron absorption. The latter author also discusses the interpretation of a gamma spectrum, originating from the photoelectric absorption. Compton scattering and pair production effects.

The most impressive use of the γ-spectrometer has been in the determination of a number of elements, by direct measurement on the irradiated sample, without any chemical treatment. The main difficulty is in eliminating interference caused by the presence of other

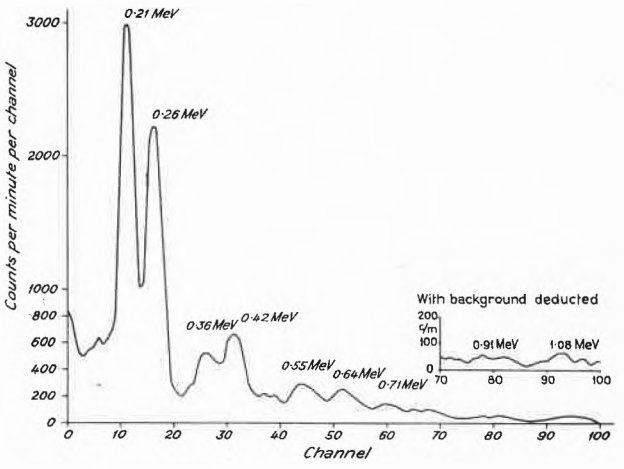


Fig. 1. Gamma-ray spectrum of 12 hour ^{77}Ge, using 3″ × 3″ NaI(Tl) crystal and 99-channel analyser

[16] P.C. STEVENSON and H.G. HICKS, in *Ann. Rev. Nuclear Sci. 3* (1953) 221 (J.G. BECKERLY, Editor).
[17] F.W. CORNISH and J.C.H. GEISOW, *Trans. Soc. Instr. Technol. 11* (1959) No. 2, p. 77.
[18] D. STROMINGER, J.M. HOLLANDER and G.T. SEABORG, *Rev. Mod. Physics 30* (1958) 585.
[19] J.F. DUNCAN and F.G. THOMAS, *Nucleonics 15* (1957) No. 10, p. 82.
[20] R.E. CONALLY and M.B. LEBŒUF, *Anal. Chem. 25* (1953) 1095.
[21] C.E. CROUTHAMEL, *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, Pergamon, London 1960.
[22] H.W. KOCH, in *Trace Analysis* (J.H. YOE and H.J. KOCH jr., Editors), Wiley, New York 1957, p. 413.
[23] R.L. HEATH, *A.E.C. Report IDO-16408, U.S.A.E.C.* (1957).
[24] L. SALMON, *A.E.R.E. Report AERE C/R 2377 (1), U.K.A.E.A.* (1959).

γ-emitting nuclides, produced in the sample during the activation process. In measuring long-lived nuclides, this difficulty can be eliminated to some extent by allowing the shorter lived γ-emitters to decay.

Half-life measurements should be made by following the decay of particular photopeaks. It is necessary to exercise care, however, when two radionuclides emitting γ-photons of nearly equal energy are present in the same relative intensity and also have comparable half-lives. Unless these photopeaks can be resolved by the crystal, then further radiochemistry is required in their separation.

The main application of this new technique has been in the determination of trace impurities in pure metals, and particularly in semi-conductor materials, such as very pure silicon. Examples of this work will be given later.

It is seen that there are two approaches to activation analysis: the chemical separation method and the direct spectrometric determination with little or no chemical pretreatment. Which method is chosen will depend on the nature of the sample being analysed, and the instrumentation available. Generally speaking the greater sensitivity is obtained using the chemical separation method, but it is, of course, more time consuming. Usually, a judicious combination of the two methods produces the best results, since γ-spectrometry often eliminates the need for the thoroughgoing radiochemical purification that total β- or total γ-counting demands.

Sensitivity

As a method of analysis for trace elements, neutron activation has a high sensitivity. The practical limits of detection for a large number of elements are the most favourable of all existing methods of trace analysis. The sensitivity of the method has been discussed by MEINKE,[25] and JENKINS and SMALES.[4] Table I, which shows the estimated sensitivity for a number of elements, has been adapted from the latter reference.

Table I: Estimated sensitivities for some selected elements, irradiated in a flux of 10^{12} neutrons/cm^2/second

Element	Activated Form	Half-life	Sensitivity in grams
Pb	^{209}Pb	3·3 hr.	5×10^{-6}
Fe	^{59}Fe	45 days	1×10^{-7}
Bi	^{210}Bi	5·0 days	5×10^{-8}
Ni	^{65}Ni	2·6 hr.	1×10^{-8}
Zn	^{69}Zn	52 min.	5×10^{-9}
Hg	^{203}Hg	48 days	1×10^{-9}
Co	^{60}Co	5·2 y.	5×10^{-10}
Cu	^{64}Cu	12·8 hr.	1×10^{-10}
As	^{78}As	26·8 hr.	5×10^{-11}
Mn	^{56}Mn	2·6 hr.	1×10^{-11}
Au	^{198}Au	2·7 days	5×10^{-12}
Dy	^{165}Dy	2·3 hr.	1×10^{-12}

[25] W. W. MEINKE, in *Trace Analysis* (J. H. YOE and H. J. KOCH, Editors), Wiley, New York 1957, p. 619.

From equation (4), using the published values for cross sections, it is possible to calculate the radioactivity induced in an element for any time of irradiation. A practical definition of sensitivity is taken as being the weight of an element, which on irradiation in a flux of 10^{12} neutrons/cm^2/second, to saturation or for one month (whichever is the shorter), followed by decay for two hours, will give a minimum counting rate of double the background on the most suitable counting instrument for the measurement of the induced activity. Allowing for the different counting efficiencies, this means in practice, 100 disintegrations/minute for β-emitters above 0·2 MeV, 1000 disintegrations/minute for β-particles of lower energy and for γ-emitters. Table I presents the absolute weights for some selected elements calculated on this basis.

Nuclear Limitations

The problems arising from self-shielding during the irradiation have been considered above. A further limitation which must be considered is that due to nuclear reactions, other than the predominant (n,γ) reaction, caused not only by thermal neutrons, but by fast neutrons and γ-radiation. This means, in practice, the possibility that the radionuclide which is being used to determine a particular element present in the sample, may in fact be formed by a nuclear process on a totally different element. The determination of arsenic in germanium, first reported by SMALES and PATE,[26] will be used as an illustration.

When arsenic is irradiated, it undergoes the reaction $^{75}\mathrm{As}(n,\gamma)^{76}\mathrm{As}$. It is possible for ^{76}As to be formed by several other reactions, starting with elements *other than arsenic*, thus:

(1) $^{76}_{34}\mathrm{Se} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{76}_{33}\mathrm{As} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$ [(n,p) reaction]

(2) $^{79}_{35}\mathrm{Br} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{76}_{33}\mathrm{As} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$ [(n,α) reaction]

(3) (a) $^{74}_{32}\mathrm{Ge} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{75}_{32}\mathrm{Ge} \rightarrow {}^{75}_{33}\mathrm{As} + \beta^-$ $T = 82$ min.

(b) $^{75}_{33}\mathrm{As} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{76}_{33}\mathrm{As}$ [(n,γ) followed by β-decay and (n,γ)]

(4) (a) $^{76}_{34}\mathrm{Se} + \gamma \rightarrow {}^{75}_{33}\mathrm{As} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$

(b) $^{75}_{33}\mathrm{As} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{76}_{33}\mathrm{As}$ [(γ,p) followed by (n,γ)]

(5) $^{77}_{34}\mathrm{Se} + \gamma \rightarrow {}^{76}_{33}\mathrm{As} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$ [(γ,p) reaction]

In the determination of arsenic in germanium, SMALES and PATE[26] showed that the production of 'spurious' ^{76}As is dependent both on the time of irradiation and the square of the neutron flux. By choosing the optimum time of irradiation, the 'spurious' arsenic is kept sufficiently low so that the arsenic can still be determined at the 0·01 p.p.m. level.

It will be observed that these interfering reactions arise from the presence of elements differing by one or two units of atomic number from the element to be

[26] A. A. SMALES and B. D. PATE, *Anal. Chem. 24* (1952) 717.

determined. In general, because of the low values for the cross sections of (n,p), (n,α) and (γ,p) reactions, these limitations only become apparent when trace elements are being determined in the presence of a very large excess of the adjacent elements. The use of the thermal column eliminates the (n,p) and (n,α) reactions, which are normally due to the fast neutron component of the reactor flux, but with loss of sensitivity.

Another type of complicating nuclear process can best be discussed by considering the determination of cobalt in steels containing large amounts of nickel.[27] The cobalt is measured by utilising the reaction $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$, and any spurious 5·2 y. ^{60}Co produced by $^{60}Ni(n,p)^{60}Co$ is not serious. However, the cross section for the reaction $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$, forming 27 day ^{58}Co is comparatively large, and since ^{58}Ni is present to the extent of 68% in naturally occurring nickel, ^{58}Co will be formed in addition to ^{60}Co.

If the final counting is made without energy discrimination (by using an end-window G.M. counter), then the 0·47 MeV β^+'s of ^{58}Co will be counted with the 0·31MeV β^-'s of ^{60}Co, and a spuriously high cobalt content will be obtained. For steels, in which the ratios of Ni/Co are often as high as 100, the error could be serious.

Since these isotopes, ^{60}Co and ^{58}Co, cannot be separated chemically, the final counting must be in a way which will differentiate between these two contributions. Thus, the γ-spectrometer could be used to distinguish between the 1·17 and 1·33 MeV γ-photons of ^{60}Co and the 0·51 and 0·81 MeV γ-photons of ^{58}Co. Or counting methods involving absorption measurements would distinguish the different energy β-particles.

Precision and Accuracy

Many methods of trace analysis possess high sensitivity, but 'blank' contributions often reduce their precision. Activation does not suffer from this disadvantage, and SEYFANG[28] has demonstrated that high precision can be achieved in activation analysis, in his work on the determination of ^{235}U in pure U_3O_8, of natural isotopic compositon. The ^{235}U content was determined with a coefficient of variation of only $\pm 0{\cdot}53\%$, of which the statistical errors in the counting rates accounted for $\pm 0{\cdot}44\%$. It is clear that activation analysis should give a coefficient of variation of no worse than 10% for a single determination, at the levels for the different elements listed in Table I.

The absolute accuracy of the activation method is best shown by analysing samples whose *trace* element content is accurately known. Such samples are, however, extremely difficult to obtain but where work has been carried out in this way the results obtained have been satisfactory. The results reported by SMALES, MAPPER and WOOD[27] on the determination of nickel, copper and cobalt in British Chemical Standard Steels confirm the accuracy of the activation method, and indeed the activation method for cobalt is now used as a referee method for testing the accuracy of conventional methods.[29]

Since the accuracy of activation analysis depends ultimately, as in all other comparative methods of analysis, on the validity of the standards, these must be prepared with the utmost care. The possibility of errors, such as self-shielding and conflicting nuclear reactions, have been mentioned earlier. Provided these errors are eliminated and no losses of trace element occur during the disolution, then the accuracy of the activation method is high.

Applications of Neutron Activation

It is impossible to cover all the numerous fields in which activation analysis has proved of value. The large number of papers published each year indicate the increasing application of the activation method in all branches of chemistry. The following is merely to indicate briefly some of the more important uses to which activation has been put.

A survey of neutron activation in analytical chemistry has been given by LEDDICOTTE *et al.*,[30] in which they discuss the work of the Oak Ridge National Laboratory, U.S.A., in this field. They have determined 70 elements in many different sample materials, over the last six years. JARVIS and MACKINTOSH[31] have discussed activation analyses of interest to atomic energy programmes as carried out in Canada. YAKOVLEV *et al.*[32] have reported on the Russian work in this field, describing the determination of trace impurities in pure materials such as silica, germanium, bismuth, antimony, silver, etc. ALBERT[33] has described in detail a chemical separation scheme for many elements in high purity materials such as aluminium.

Semi-conductor materials such as silicon and germanium, have attracted much attention because of their importance in the manufacture of transistors. Neutron activation has been successfully applied by numerous workers[26, 34, 35, 36, 37] in investigating the trace element content of these materials. Silicon is particularly suitable for direct spectrometric examination, since the half-life of ^{31}Si is only 2·6 hours. To achieve the lowest sensiti-

[27] A.A. SMALES, D. MAPPER and A.J. WOOD, *Analyst 82* (1957) 75.
[28] A.P. SEYFANG, *Analyst 80* (1955) 74.
[29] B.I.S.R.A. Report, *J. Iron Steel Inst. 191* (1959) 236.
[30] G.W. LEDDICOTTE *et al.*, *Proceedings of the Second U.N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 28* (1958) 478.
[31] R.E. JARVIS and W.D. MACKINTOSH, *Proceedings of the Second U.N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 28* (1958) 470.
[32] Y.V. YAKOVLEV *et al.*, *Proceedings of the Second U.N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 28* (1958) 496.
[33] P. ALBERT, *Rev. Ind. Nationale 1959* (Juillet) p. 49.
[34] G.H. MORRISON and J.F. COSGROVE, *Anal. Chem. 27* (1955) 810.
[35] G.H. MORRISON and J.F. COSGROVE, *Anal. Chem. 28* (1956) 320.
[36] A.A. SMALES, D. MAPPER, A.J. WOOD and L. SALMON, *A.E.R.E. Report, AERE C/R 2254, U.K.A.E.A.* (1957).
[37] B.A. THOMPSON, B.M. STRAUSE and M.B. LEBŒUF, *Anal. Chem. 30* (1958) 1023.

vities, however, chemical separations are required, and it is usual to employ a combination of radiochemical separations and γ-spectrometry.

Table II: The arsenic, copper and antimony contents of very pure silicon samples

Sample	As p.p.m.	Cu p.p.m.	Sb p.p.m.
H	0·005 0·005 0·002	0·001 0·003	0·006 0·002 0·006
I	0·004 0·003 0·002 0·002	0·003 0·003	0·002 0·002 0·001 0·009
J	0·004 0·002 0·004 0·003	0·009 0·009 0·006 0·009	0·003 0·001 0·001 0·001

The arsenic, copper and antimony contents of some very pure silicon samples, obtained by SMALES *et al.*,[36] are shown in Table II. These elements were separated radiochemically and β-counted, whereas the results for tantalum, zinc, and copper, shown in Table III, were obtained by direct γ-spectrometric determination, using either single or multi-channel kicksorters.

Table III: The tantalum, zinc and copper contents of three silicon samples by direct determination on the γ-spectrometer

Sample	Ta p.p.m.	Zn p.p.m.	Cu p.p.m.
D	–	106	3·1
E	28	–	–
J	–	3·0	*very low*

LOVERIDGE and SMALES[7] have reviewed the applications of activation analysis in biochemistry. An example of some biological work is the determination of arsenic in hair, tissue, blood, etc. by SMALES and PATE.[38] STONE and REIFFEL[39] have determined sodium, potassium and phosphorus in milligram samples of human muscles.

An interesting example of the use that can be made of secondary reactions is provided by the work of OSMOND and SMALES[40] in the determination of oxygen in beryllium. The metal powder is mixed with pure lithium fluoride and irradiated in the reactor, when the following reactions occur:

(a) $^{6}Li\,(n,\alpha)\,^{3}H$,
(b) $^{16}O\,(^{3}H,n)\,^{18}F$.

The secondary tritons are used to form 1·87 hour ^{18}F from the oxygen present in the metal. The fluorine is chemically separated as lead chlorofluoride, and the 0·65 MeV positrons are counted. A further development in this determination is that reported by COLEMAN and PERKIN,[41] in which the beryllium metal was irradiated with 14·5 MeV neutrons and they measured the 7·4 second ^{16}N activity produced in the reaction $^{16}O\,(n,p)\,^{16}N$. The fast neutrons were produced by bombarding a tritiated zirconium target with 500 KeV deuterons, and fluxes of 10^{10} neutrons/second were obtained. Oxygen contents in the range 0·01 to 2·0% were measured.

GEBAUHR and MARTIN[42] have determined trace contaminants in pure phosphorus by activation and LELIAERT, HOSTE and EECKHAUT[43] have reported on activation analysis using an internal standard.

Activation methods are being extensively used in geochemistry, and references[9, 10] should be consulted for greater detail of this research. The earliest example of activation work to geochemical problems, is that of BROWN and GOLDBERG[44] in 1949, who determined the gallium and palladium content of iron meteorites. HUMMEL and SMALES[45] have used both isotope dilution and activation methods to determine the concentration of strontium in North Atlantic sea-water.

Important recent work on trace elements in meteoritic material is that reported by EHMANN and HUIZENGA[46] on the determination of bismuth, thallium and mercury in stone meteorites, and that by REED *et al.*[47] on determining bismuth, lead and thallium in stone meteorites. The lead was determined by utilising the $^{204}Pb\,(n,2n)\,^{203}Pb$ reaction, brought about by the fast neutron flux in an enriched fuel rod of the Argonne Heavy Water Pile, CP-5.

SMALES *et al.*[48] have determined the trace elements, copper, arsenic, antimony, germanium and chromium in iron meteorites, using chemical separations and γ-spectrometry. SMALES, MAPPER and WOOD[27] have also determined copper, nickel, and cobalt in rocks, meteorites and marine sediments, and on the basis of these results were able to refute the suggestion that the high nickel content of cores taken from deep-sea sediments, was due to a meteoritic origin.[49]

[38] A. A. SMALES and B. D. PATE, *Analyst 77* (1952) 196.
[39] C. A. STONE and L. REIFFEL, *Lab. Clin. Med. 49* (1957) 286.
[40] R. C. OSMOND and A. A. SMALES, *Anal. Chim. Acta 10* (1954) 117.
[41] R. F. COLEMAN und J. L. PERKIN, *Analyst 84* (1959) 233.
[42] W. GEBAUHR and J. MARTIN, *Int. J. Appl. Radiation Isotopes 4* (1959) 173.
[43] G. LELIAERT, J. HOSTE and Z. EECKHAUT, *Nature 182* (1958) 600.
[44] H. BROWN and E. D. GOLDBERG, *Science 109* (1949) 347.
[45] R. W. HUMMEL and A. A. SMALES, *Analyst 81* (1956) 110.
[46] W. D. EHMANN and J. R. HUIZENGA, *Geochim. Cosmochim. Acta 17* (1959) 125.
[47] G. W. REED, K. KIGOSHI and A. TURKEVICH, *Proceedings of the Second U. N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 28* (1958) 486.
[48] A. A. SMALES, D. MAPPER, J. W. MORGAN, R. K. WEBSTER and A. J. WOOD, *Proceedings of the Second U. N. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy 2* (1958) 242.
[49] A. A. SMALES and J. D. H. WISEMAN, *Nature 175* (1955) 464.

A further extension of this work has been reported by SMALES, MAPPER and WOOD[50] in the investigation of the possible 'cosmic origin' of black magnetic spherules obtained from deep sea-cores, and from other terrestrial sources. The extremely sensitive activation method enabled a few micrograms only of these spherules to be analysed for their nickel, copper and cobalt content, and a clear distinction could thus be drawn between spherules closely similar in chemical composition to iron meteorites and those in which no such similarity existed. As little as 0·03 μg of nickel, 0·0006 μg of copper and 0·01 μg of cobalt were determined in some of the spherule samples.

Conclusions

The present review has been devoted to neutron activation, as carried out in nuclear reactors, but it should be remembered that other radioactivation methods, utilising protons, deuterons, high energy γ-photons, and high energy neutrons, can often be used for those elements, for which ordinary activation is unsuitable. ATKINS and SMALES[8] review this aspect of activation analysis and a recent paper by GILL[51] deals with the proton activation analysis of microgram amounts of boron in silicon.

The limitations, as well as the advantages, of activation analysis have been dealt with, but it should be quite clear that activation analysis is an outstanding addition to modern methods of trace element analysis. Its chief advantages are very high sensitivity, freedom from reagent 'blank' difficulties, high specificity, and comparatively simple radiochemical operations not requiring quantitative separations. It has already played an important part in many branches of chemistry and with the greater availability of nuclear reactors and the extension of facilities for their experimental use, the applications of the activation method will clearly increase.

[50] A. A. SMALES, D. MAPPER and A. J. WOOD, *Geochim. Cosmochim. Acta 13* (1958) 123.

[51] R. A. GILL, *A.E.R.E. Report, AERE C/R 2758, U.K.A.E.A.* (1958).

Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie[1]

Von H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Zusammenfassung

Das Ziel einer Untersuchung von Reaktionsmechanismen besteht in der Schaffung eines detaillierten Bildes einer Reaktion, das die relative Lage aller beteiligten Atome als Funktion der Zeit und soweit es das Unbestimmtheitsprinzip erlaubt, das Verhalten der Elektronen wiedergibt. Erste und zurzeit häufig allein lösbare Aufgabe ist die Ermittlung des Schicksals von individuellen Atomen oder Atomgruppierungen während einer Reaktion. Die Eigenschaft von Isotopen, sich in physikalischen Merkmalen voneinander zu unterscheiden, in chemischer Hinsicht aber praktisch äquivalent zu sein, ermöglicht nun ihren Einsatz als «tracer» zur Lösung dieser Aufgabe. Der «tracer» dient also als Markierung, anhand deren gleiche Atome oder Atomgruppen verschiedenen Ursprungs differenziert werden können. Prinzipiell können als solche Indikatoren sowohl radioaktive als auch stabile Isotope eingesetzt werden. Die Fülle des Materials erfordert aber eine Beschränkung der Diskussion auf die Anwendung radioaktiver Nuclide (Tritium, Kohlenstoff-14, radioaktive Halogene). Anhand von Beispielen wird die Leistungsfähigkeit der Tracermethode bei der Untersuchung von in der organischen Chemie wichtigen Austausch- bzw. Substitutionsreaktionen, von Eliminierungsreaktionen und von für derartige Studien besonders geeigneten, mit einer Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes einhergehenden Umsetzungen aufgezeigt. Gleichzeitig wird auf einige für die Darstellung von markierten Verbindungen wichtige Punkte eingegangen und die Methode der radioaktiven Verdünnungsanalyse kurz gestreift.

Die chemische Äquivalenz der Isotope, die Grundlage der Tracermethode, ist nur qualitativ erfüllt. Der Ersatz eines bestimmten Atoms in einem Molekül durch ein Isotop kann einen beträchtlichen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit oder der Lage eines Gleichgewichtes bewirken, wenn bei der betreffenden chemischen Reaktion die zum Isotop führende Bindung gebrochen oder neu geschaffen wird. Die Existenz eines solchen «Isotopieeffektes», dessen Größe vom Massenunterschied der Isotope abhängt und der in der Regel eine langsamere Reaktion des «schwereren» Moleküls bewirkt, kann ebenfalls, wie anhand einiger Reaktionen (Decarbonylierungen, aromatische Substitutionen) gezeigt wird, wichtige Aussagen über den Reaktionsablauf vermitteln.

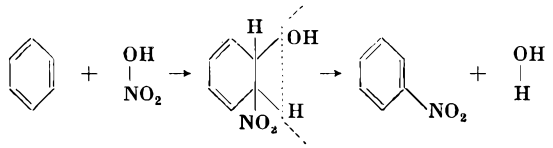
I. Einleitung

Die organische Chemie war, was ihren präparativen Zweig anbelangt, bereits um die Wende des vergangenen Jahrhunderts weit entwickelt. Die Organiker kannten einen großen Teil der heute gebräuchlichen Methoden; sie wußten, welche Ausgangsmaterialien unter welchen Bedingungen zur Gewinnung eines gewünschten Produktes umzusetzen waren. Obwohl damals der Bau der Atome und somit auch die Natur der Kräfte, welche die Atome in den Molekeln zusammenhalten, unbekannt waren, stellten die Organiker für ihre Verbindungen

[1] Zusammenfassende Artikel z. B.: F. WEYGAND und H. GRISEBACH, Die Anwendungen von Isotopen in der organischen Chemie, *Fortschr. chem. Forsch. 3* (1954) 108; P. BÉVILLARD, *Bull. Soc. Chim. France 1954*, D. 40, D. 55.–; J. G. BURR, *Tracer Applications for the Study of Organic Reactions*, Interscience Publishers, New York 1957.

Strukturformeln, d. h. Modelle von Molekelstrukturen, auf; sie stützten sich dabei im wesentlichen nur auf die durch Analysen zugänglichen empirischen Formeln, gewisse Valenzregeln und stereochemische Prinzipien. Wir wissen alle, daß sich diese Vorstellungen der alten Organiker nicht nur ausgezeichnet bewährt, sondern durch die mit neu entwickelten physikalischen Methoden vorvorgenommenen Strukturaufklärungen eine glänzende Bestätigung gefunden haben.

Die alte Strukturlehre war aber beim Fehlen einer physikalisch begründeten Theorie der chemischen Bindung nicht in der Lage, die physikalischen Eigenschaften der Molekeln und ihre Fähigkeit, sich zu zersetzen, umzulagern und sich mit andern Molekeln zu vereinigen, abzuleiten. Wohl wußte man, daß eine Äthylenbindung die Fähigkeit zu Additionsreaktionen, ein Halogenid zu Substitutionen zeigt, usw.; das Wie und Warum mußte unbeantwortet bleiben. In der Regel war man befriedigt, wenn sich für eine Reaktionsfolge eine Serie von Strukturformeln schreiben ließ, die einen stabilen Reaktanden mit einem stabilen Produkt unter Wahrung des Prinzips der möglichst geringen Strukturänderung verbinden. Die Kenntnis der Bedeutung von radikalischen oder geladenen organischen Molekeln fehlte noch, und so wurden hypothetische Zwischenprodukte meist als neutrale, den damaligen Valenzvorstellungen gehorchende Molekel formuliert. Die Existenz vermuteter Zwischenprodukte hat man manchmal durch Abfangreaktionen nach Zugabe eines Reagens «bewiesen». Die Reaktion wird aber oft durch das hinzugefügte Reagens in andere Bahnen geleitet, und die abgefangene Verbindung stellt nicht ein Reaktionszwischenprodukt, sondern ein Nebenprodukt dar. Die Existenz nicht nachweisbarer Zwischenprodukte wurde häufig auf Grund von Analogien zu Reaktionen verwandt angesehener Systeme, die mit dem betreffenden Reagens zu einem stabilen Produkt führen, pustuliert und ihre Nichtisolierbarkeit durch sehr geringe Stabilität erklärt. So hat man um 1920 für die Nitrierung von Benzol als Beispiel einer aromatischen Substitutionsreaktion, basierend auf der Analogie zu Additionsreaktionen von Olefinen, den folgenden Mechanismus vorgeschlagen:



Irgendein Beweis für die Existenz des Zwischenproduktes ließ sich nie erbringen.

Im Laufe der letzten Dezennien haben nun die Grundlagen für Untersuchungen der Mechanismen organischer Reaktionen eine wesentliche Verbesserung erfahren. Einmal haben Quantentheorie und neue atomphysikalische Vorstellungen zu einer recht kompletten Beschreibung der Moleküle und der chemischen Bindung geführt. Obwohl sich wegen mathematischer Schwierigkeiten nur die Eigenschaften einfachster Moleküle vollständig berechnen lassen, hat die halb quantitative und qualitative Anwendung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse auch bei komplizierten organischen Molekeln zu einem recht befriedigenden Verständnis der Molekelstruktur geführt. Weniger gut ist es mit den für chemische Reaktionen wichtigen «Übergangszuständen» bestellt, jenen energiereichen Zuständen, die Reaktanden auf ihrem Weg zu Produkten passieren müssen; sie sind ihrer außerordentlich komplizierten Strukturverhältnisse wegen einer theoretischen Untersuchung noch schwieriger zugänglich.

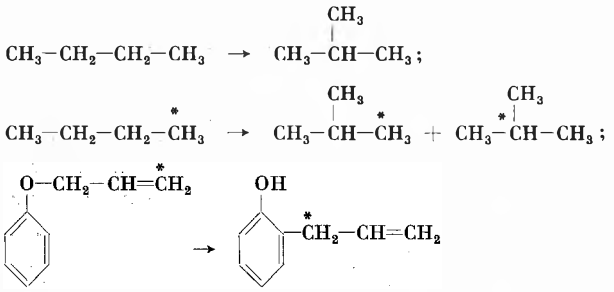
Auf der anderen Seite haben neue experimentelle Methoden dem Chemiker die Möglichkeit gegeben und ihn teilweise auch veranlaßt, sich in steigendem Maße der experimentellen Untersuchung von Reaktionsmechanismen zuzuwenden. Moderne physikalische Trenn- und Analysenverfahren führen zu einer in qualitativer und quantitativer Hinsicht viel genaueren Analyse der bei einer Reaktion auftretenden Produkte und damit zu einer weitgehenden, für die Formulierung von Mechanismen entscheidenden Klärung der strukturellen Beziehungen Reaktand–Produkt.

Die Kinetik auch komplizierterer organischer Reaktionen kann nun gemessen werden; sie ist für die Bestimmung des Mechanismus der Reaktion von größter Bedeutung und vermittelt, zusammen mit der detaillierten Stereochemie einer Reaktion, wichtige Aufschlüsse über die Übergangszustände. Die Isotope können die sich oft stellende Frage nach dem Schicksal von individuellen Atomen oder Atomgruppierungen während einer Reaktion lösen. Das Ziel all dieser Untersuchungen liegt endlich in der Schaffung eines detaillierten Bildes einer Reaktion, der die relative Lage aller beteiligten Atome der Reaktanden als Funktion der Zeit und, soweit es das Unbestimmtheitsprinzip erlaubt, das Verhalten der Elektronen wiedergibt. Dieses Ziel ist bisher wohl bei keiner organischen Reaktion ganz erreicht worden; man muß sich vorläufig mit einem mehr oder weniger groben Modell für einen Mechanismus begnügen, das in anschaulicher Weise die experimentell bestimmten Fakten zu «erklären» vermag. Mit der Zeit werden aber unsere Vorstellungen über Reaktionsabläufe verfeinert werden, ihr erkenntnistheoretischer Wert wird zunehmen, und sie werden in steigendem Maße mithelfen, die Ausbeuten bei bekannten Reaktionen zu verbessern, neue Umsetzungen aufzufinden und Synthesen «nach Maß» zu ermöglichen.

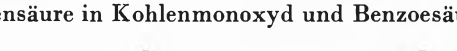
II. Die Tracer-Methode

Isotope haben bekanntlich die Eigenschaft, sich in physikalischen Merkmalen zu unterscheiden, in chemischer Beziehung aber praktisch äquivalent zu sein. Dies ermöglicht ihren qualitativen Gebrauch als «tracer» zum Studium von Mechanismen; der «tracer» dient also als Markierung, anhand deren gleiche Atome oder Atomgruppierungen verschiedenen Ursprungs differenziert

werden können, d. h. er vermittelt eine für die Aufstellung von Reaktionsmechanismen unbedingt notwendige, komplette strukturelle Beziehung zwischen Reaktand und Produkt. Folgende Beispiele mögen dies erläutern: *n*-Butan gibt bei der Isomerisierung Isobutan, Phenylallyläther bei der Claisen-Umlagerung 2-Allylphenol; *n*-Butan-1-^{14}C wird aber zu einem Gemisch von zwei isotopisomeren Isobutanen isomerisiert, und bei der Umlagerung von markiertem Allyläther wird ersichtlich, daß die Allylgruppe vom Sauerstoff an das *o*-C-Atom unter Inversion wandert:



Bei vielen organischen Reaktionen sind die Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Endprodukt klar, so daß auf eine Markierung überhaupt verzichtet werden kann. Bei andern kommt man mit Substituentenmarkierung aus, also Äthyl- statt Methyl-, Crotyl- statt Allyl-, Anisyl- oder Tolyl- statt Phenyl- usw. Allerdings besteht dabei die Gefahr, daß die Substituenten durch ihre elektronischen und sterischen Effekte die Reaktion beeinflussen oder gar selbst an der Reaktion teilnehmen. Für Wasserstoff schließlich existiert überhaupt kein Ersatz mit ungefähr denselben Eigenschaften, und Chlor oder Jod sind sicher kein guter Ersatz für Brom. Isotopenmarkierung vermeidet praktisch all diese Schwierigkeiten, abgesehen davon, daß es immer gut ist, möglichst einfache Systeme zu untersuchen. Und schließlich gibt es eine Anzahl von Reaktionen, wo die strukturelle Beziehung zwischen Reaktand und Produkt überhaupt nur durch Isotopenmarkierung hergestellt werden kann, wie bei der säurekatalytischen Spaltung von Benzoylameisensäure in Kohlenmonoxyd und Benzoesäure:



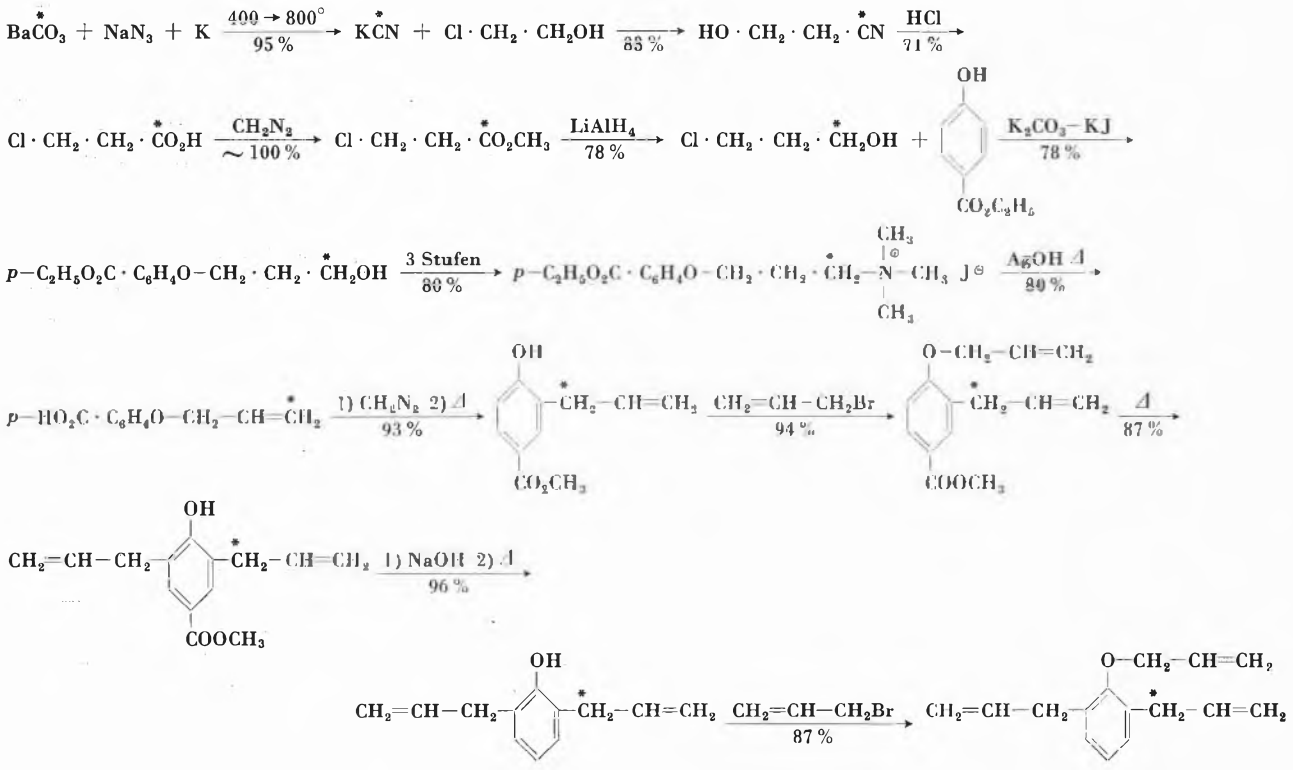
Sollen jedoch sterische und elektronische Beeinflussung der betreffenden Reaktionen studiert werden, so ist selbstverständlich die Methode der Substituentenmarkierung zu verwenden.

Tracer-Studien erfordern die *Synthese*[2] spezifisch markierter organischer Verbindungen.

Die Wahl des Tracers – sofern eine solche überhaupt möglich ist – hängt von Faktoren wie Zugänglichkeit, Halbwertszeit (im Falle von radioaktiven Isotopen), Stabilität der Markierung, notwendige Verdünnung, zur Verfügung stehende Meßmethode usw. ab. Die Synthese selbst, die sich in erster Linie nach dem Ort der Markierung zu richten hat, sollte so einfach und kurz

[2] Vgl. H. R. V. Arnstein und R. Bentley, *Quart. Rev.* *4* (1950) 172; S. L. Thomas und H. S. Turner, *ibid.* *7* (1953) 407; A. Murray und D. L. Williams, *Organic Syntheses with Isotopes*, Parts I, II, Interscience Publishers, New York 1958; F. Weygand und H. Simon in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band IV/2, S. 539, Verlag Thieme, Stuttgart 1955.

Synthese von 2-[a-^{14}C]-6-Diallylphenyl-allyl-äther



wie möglich sein und nur eindeutige, womöglich schon isotopisch getestete und mit guten Ausbeuten verlaufende Stufen einschließen. Da die Synthesen meistens im mikropräparativen Maßstab (mM-Skala) ausgeführt werden, ist die experimentelle Technik zu verfeinern und sind häufig neue Reagenzien und unorthodoxe Methoden zu verwenden; gasförmige Stoffe werden in Hochvakuumapparaturen manipuliert. Isotoper Kohlenstoff liegt meistens als $BaCO_3$ vor. Seine Umwandlung in nutzvolle isotopensubstituierte Zwischenprodukte, wie KCN, CH_3J, CH_3OH, HCOOH, CH≡CH, CH_3COOH u.a.m., stellten für den Organiker reizvolle Probleme dar, die inzwischen gelöst worden sind. Methanol z. B. wird durch $LiAlH_4$-Reduktion von $*CO_2$ und Essigsäure durch Carboxylierung von Methylmagnesiumbromid hergestellt. Manchmal erfordert aber die Herstellung eines geeigneten isotopensubstituierten Ausgangsmaterials viel Arbeit, wie die nachfolgende 17stufige Synthese des für die Untersuchung der *p*-Claisen-Umlagerung benötigten 2-[α-^{14}C]-6-Diallyl-phenyl-allyläthers[3] zeigt.

Bei solch langen Synthesen wird man auf möglichst hohe radiochemische Ausbeuten achten. Die radiochemische Ausbeute läßt sich erhöhen, wenn jede Stufe mit nichtmarkiertem Material «ausgewaschen» wird. Die markierte Verbindung wird allerdings dadurch isotopisch verdünnt. Bei der Planung der Synthese ist darauf Rücksicht zu nehmen und mit einer geeignet hohen Isotopenkonzentration zu beginnen. Für mechanistische Untersuchungen dürfen ausschließlich nicht nur chemisch, sondern auch isotopisch reine Verbindungen verwendet werden. Der Isotopengehalt muß also konstant bleiben, wenn die markierte Verbindung multiplen Trennprozessen (fraktionierte Destillation und Kristallisation, Chromatographie, Papierchromatographie, Gegenstromverteilung usw.) unterworfen wird.

Häufig wird es notwendig sein, zur Lokalisierung des Isotops (und Reinheitsprüfung) die synthetisierte Substanz abzubauen. Die Zuverlässigkeit der *Abbaureaktionen* soll bekannt sein oder ist experimentell gesondert zu überprüfen.

Zur Lokalisierung der Isotopenverteilung in den Reaktionsprodukten sind diese ebenfalls in isotopisch reiner Form zu gewinnen und nachher abzubauen. Zu achten ist auf aufgehende Isotopenbilanz, d. h. die Summe der Isotopengehalte der Fragmente soll innerhalb der Fehlergrenze mit demjenigen der ganzen Verbindung übereinstimmen. Beispiele für Abbaureaktionen werden später gegeben.

Beachtet man die erwähnten Punkte und vergewissert man sich von der Konstanz der Isotopensubstitution im Reaktanden (keine unerwünschten Austausch- oder Verteilungsreaktionen), so liefert die Tracer-Methode sehr zuverlässige Resultate, wenn zugleich allfällige Isotopie-Effekte berücksichtigt werden (siehe Abschnitt IV).

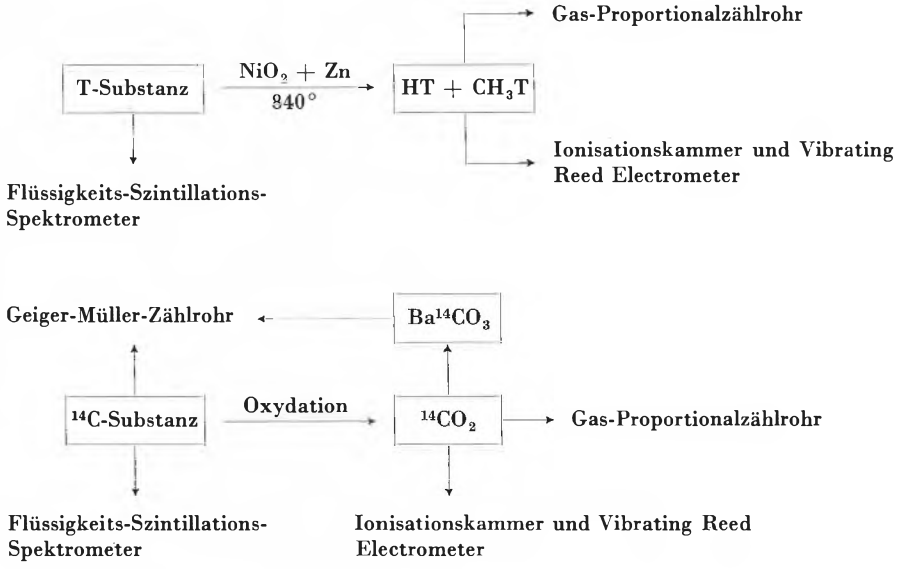
III. Radioaktive Tracer

Als Tracer werden sowohl stabile wie radioaktive Isotope eingesetzt. Der Hauptunterschied besteht in der verschiedenen Meßmethodik; im übrigen ergänzen sie sich ausgezeichnet. Die folgenden Ausführungen müssen sich der Fülle des Materials wegen im wesentlichen auf die radioaktiven Nuclide beschränken.

Die nachfolgende Zusammenstellung orientiert über die wichtigsten radioaktiven Tracer-Elemente und ihre Eigenschaften.

Isotop	Halbwertszeit	Strahlenart	Maximale β-Energie in MeV	γ-Energie in MeV
$^{3}_{1}H$ (T)	12 y	β^-	0,018	–
$^{14}_{6}C$	5568 y	β^-	0,155	–
$^{35}_{16}S$	87,1 d	β^-	0,167	–
$^{36}_{17}Cl$	$4 \cdot 10^5$ y	β^-	0,714	–
$^{82}_{35}Br$	35,9 h	β^-,γ	0,465	0,5 bis 1,3
$^{131}_{53}J$	8,0 d	β^-,γ	0,25 bis 0,8	0,3 bis 0,6

Die beiden für die organische Chemie wichtigsten Isotope, ^{14}C und T, sind durch sehr große Halbwertszeiten charakterisiert, senden aber sehr weiche β-Strahlung aus, was ihre analytische Bestimmung erschwert; die



[3] W. Haegele und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 657.

mit der Messung zusammenhängenden Probleme dürfen aber heute, auch für relativ kleine Aktivitäten, als gelöst betrachtet werden. Die wichtigsten Meßmethoden sind nachstehend aufgeführt; bezüglich Einzelheiten muß auf die umfangreiche Spezialliteratur verwiesen werden[4].

^{35}S-haltige Substanzen werden entweder direkt durch Flüssigkeits-Spektrometrie oder nach Umwandlung in $Ba^{35}SO_4$ unter einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die Szintillations-Spektrometrie übertrifft in der Empfindlichkeit alle Gaszählverfahren, die in dieser Hinsicht den andern Methoden sehr stark überlegen sind. Die Messungder radioaktives Halogen enthaltenden Verbindungen bietet ihrer durchdringenden Strahlung zufolge keine Schwierigkeiten.

IV. Isotopie-Effekte[5]

Wenn in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion eine Bindung gelöst wird, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, sobald an der betreffenden Bindung ein schwereres Isotop beteiligt ist. Der Effekt ist um so größer, je mehr das Massenverhältnis des Isotops von 1 verschieden ist. Man bezeichnet dieses Phänomen als primären Isotopie-Effekt und unterscheidet zwischen einem *intermolekularen* oder *kinetischen* und einem *intramolekularen* Effekt, die z. B. in den nachfolgenden irreversiblen Reaktionssystemen wie folgt definiert sind (k, k^*: spezifische Geschwindigkeiten erster Ordnung):

$$\begin{array}{lll} A - B \xrightarrow{k} A + B & A^* > A \text{ kinetischer Isotopie-} & \\ A^* - B \xrightarrow{k^*} A^* + B & \text{Effekt} = \dfrac{k^*}{k} < 1 & (1) \\ N_1 \quad\quad N_2 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} A^* - B - A \begin{array}{l} \xrightarrow{k^*} A - B + A^* \\ \xrightarrow{k} A^* - B + A \end{array} & \text{Intramolekularer Isotopie-Effekt} = \dfrac{k^*}{k} < 1 & (2) \\ N_1 \quad\quad N_2 \quad N_3 & & \end{array}$$

Zur Bestimmung des intramolekularen Effektes wird die Reaktion bis zur Vollständigkeit ausgeführt. Wenn $N_{1\,(0)}$ die molare Radioaktivität des Ausgangsmaterials zur Zeit 0 und $N_{2\,(\infty)}$, $N_{3\,(\infty)}$ die molaren Aktivitäten der betreffenden Molekelspezies nach vollständigem Umsatz ($t \to \infty$) bedeuten, so folgt:

$$\frac{k^*}{k} = \frac{N_{3\,(\infty)}}{N_{2\,(\infty)}} = \frac{N_{1\,(0)}}{N_{2\,(\infty)}} - 1 = \frac{N_{3\,(\infty)}}{N_{1\,(0)} - N_{3\,(\infty)}}.$$

Bei ^{12}C–^{14}C-Bindungen beträgt der intramolekulare Isotopie-Effekt $\sim 0{,}96$.

Der intermolekulare Isotopeneffekt für das Reaktionssystem (1) läßt sich wie folgt bestimmen[6]: Für die homokompetitiven Reaktionen erster Ordnung in (1) erhält man ohne weiteres

$f = 1 - e^{-kt}$ = zur Zeit t umgesetzter Bruchteil der nicht radioaktiven Moleküle;

$f^* = 1 - e^{-k^*t}$ = zur Zeit t umgesetzter Bruchteil der radioaktiven Moleküle.

Da das markierte Material in sehr kleiner Konzentration vorliegt, folgt:

$$R = \frac{1 - e^{-k^*t}}{1 - e^{-kt}} = \frac{N_{2\,(t)}}{N_{1\,(0)}}, \qquad (3)$$

wobei $N_{1\,(0)}$ die molare Aktivität des Reaktanden zur Zeit $t = 0$ und $N_{2\,(t)}$ die molare Aktivität des kumulativen Produktes zur Zeit $t = t$ bedeuten. In Abb. 1 ist

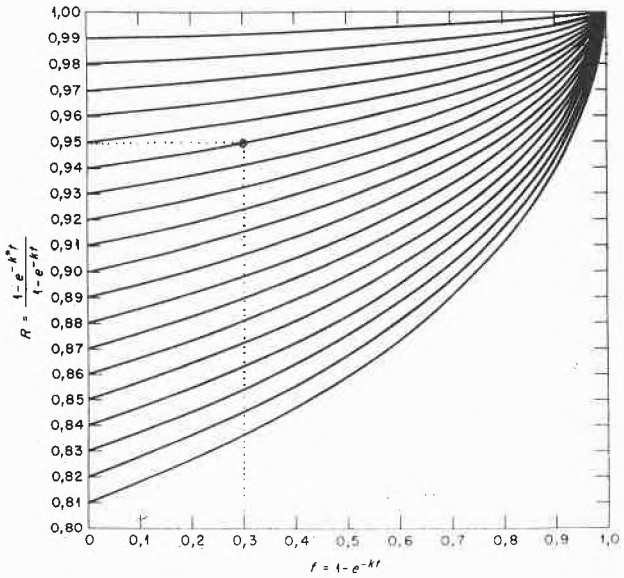


Abb. 1

R gegen f für $\frac{k^*}{k}$-Werte von 0,81 bis 0,99, den ^{14}C-Isotopie-Effekt-Bereich, aufgetragen. Bei einem Umsatz z. B. von 30% und einem ermittelten $R = 0{,}95$ erhält man für den intermolaren Effekt $\frac{k^*}{k} = 0{,}94$, d. h. eine ^{14}C-Bindung reagiert nur um wenige Prozent langsamer als eine ^{12}C-Bindung. In Abb. 2 ist R gegen 99,0 bis 99,9% Umsatz für große Isotopeneffekte aufgetragen. Man erkennt daraus, daß bei einem für T charakteristischen Isotopie-Effekt von 0,05, nachdem 99,9% aller inaktiven Moleküle reagiert haben, ($f = 0{,}999$) nur 29% der Tritium-markierten Molekeln abreagiert haben; ein sehr deutliches «Nachhinken» der markierten Verbindung! Bei Tracer-Reaktionen, besonders bei Ab-

[4] z. B. H. Simon, H. Daniel und J. F. Klebe, *Angew. Chem. 71* (1959) 303; H. W. Scharpenseel, *ibid. 71* (1959) 640, und die dort angegebene Literatur.

[5] J. Bigeleisen, *Science 110* (1949) 14, 149; *J. Chem. Physics 17* (1949) 675; *Ann. Rev. Nuclear Sci. 2* (1953) 221; L. Melander, *Ark. Kemi 2* (1950) 211; K. B. Wiberg, *Chem. Rev. 55* (1955) 713; G. A. Ropp, *Nucleonics 10*, Nr. 10 (1952) 22; V. Gold und D. P. N. Satchell, *Quart. Rev. 9* (1955) 51.

[6] C. J. Collins und M. H. Lietzke: Herrn Dr. Collins sei für die Zusendung des noch nicht veröffentlichten Manuskriptes bestens gedankt. Anmerkung bei der Korrektur: Die Arbeit ist inzwischen in *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5379 erschienen.

baureaktionen, ist daher stets ein vollständiger Umsatz des Substrats anzustreben.

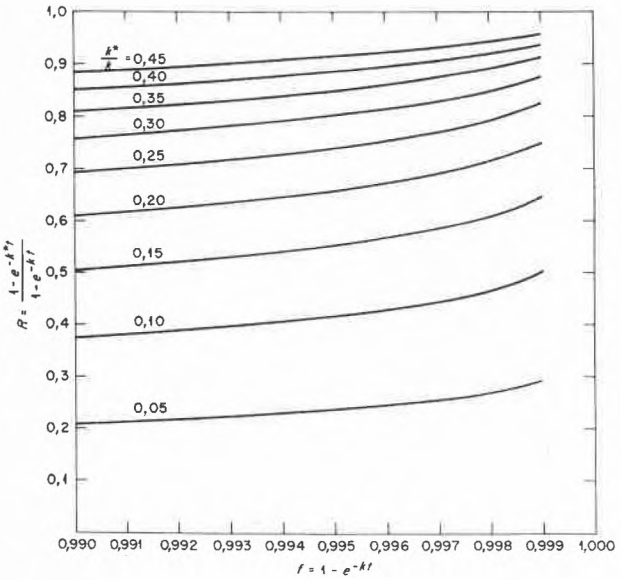


Abb. 2

Die Gleichung (3) gilt für Reaktionen erster Ordnung; für beliebige Reaktionen wird zur Bestimmung des kinetischen Isotopie-Effektes meistens die Formel von BIGELEISEN[5] verwendet.

$$\frac{k^*}{k} = \frac{\log(1-\lambda)}{\log(1-f)} \qquad \lambda = f \cdot \frac{N_{2\,(t)}}{N_{1\,(0)}}$$

f = umgesetzter Bruchteil des (inaktiven) Substrates.

Von den physikalischen Ursachen des Isotopie-Effektes ist die wichtigste die Differenz der Nullpunktsenergien der «leichten» und «schweren» Bindung. Die leichtere Bindung hat die größere Nullpunktsenergie. Nach

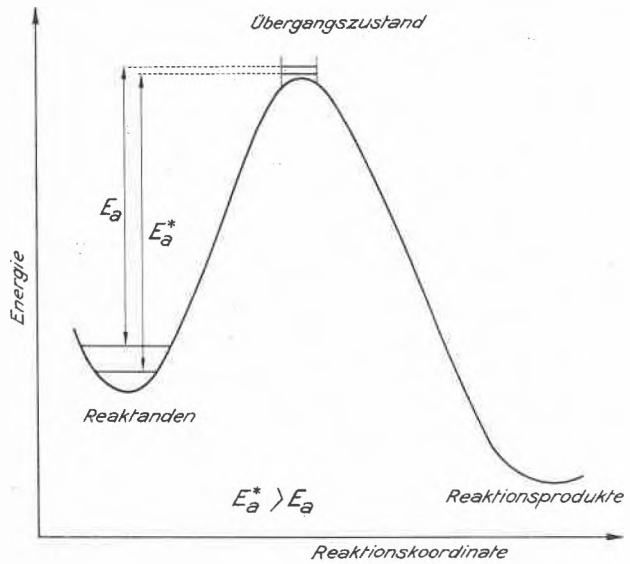


Abb. 3

der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit wird die Aktivierungsenergie für das Molekül mit dem schwereren Isotop größer sein als diejenige für das leichte Molekül, d. h. das erstere wird langsamer reagieren als das letztere (vgl. Abb. 3). Auf Grund dieser Theorie lassen sich die Isotopie-Effekte auch berechnen.

Bei einer über verschiedene instabile Zwischenprodukte verlaufenden Reaktion wird ein kinetischer Isotopie-Effekt natürlich nur dann beobachtet, wenn die isotopensubstituierte Bindung in einem geschwindigkeitsbestimmenden, d. h. langsamen Schritt zur Reaktion gelangt. Umgekehrt erlauben Auftreten oder Nichtauftreten eines kinetischen Isotopie-Effektes Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion.

In der letzten Zeit sind neben den erwähnten primären Isotopie-Effekten auch kinetische Effekte bei isotopensubstituierten Verbindungen beobachtet worden, obwohl bei der Reaktion die zum Isotop führende Bindung nicht betroffen wird. Diese *sekundären* Isotopeneffekte sind allerdings viel kleiner als die primären.

So zeigen in α-Stellung deuterierte Tosylate und Halogenide bei Solvolysen vom S_N1-Typus $\frac{k_H}{k_D}$ Werte von 1,1 bis 1,2, während diese Verbindungen bei bimolekularen Substitutionsreaktionen (S_N2-Typ) keine oder schwach negative Isotopie-Effekte geben[7,8]. Schwache, inverse Isotopie-Effekte treten auch bei Additionen an deuterierte und nichtdeuterierte Olefine auf[9]. Schon längere Zeit ist bekannt, daß der Ersatz von H gegen D oder T in β-Stellung zu einem reagierenden Zentrum (Hyperkonjugationsstellung) bei Reaktionen, die über Carboniumionen ablaufen, zu einer deutlich meßbaren Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit führt[10,11]. So ist k_H/k_D für die Solvolyse von $CH_3-CD_2-C(Cl)(CH_3)_2$ in 80prozentigem Alkohol = 1,40, für die Acetolyse von *cis*-Cyclopentyl-2-D-toluolsulfonat = 1,22.

Auch diese sekundären kinetischen Isotopie-Effekte werden für das Studium von Reaktionsmechanismen eine große Bedeutung erlangen.

V. Inter- oder intramolekulare Natur einer Reaktion Isotopenverdünnungsanalyse

Die mechanistisch wichtige Frage nach der *inter-* oder *intra*molekularen Natur einer Reaktion läßt sich manchmal durch sogenannte «Kreuzreaktionen» beantworten. Das Vorgehen sei am spezifischen Beispiel der *para*-Claisen-Umlagerung[12] erläutert:

[7] K. MISLOW, S. BORČIĆ und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2477.

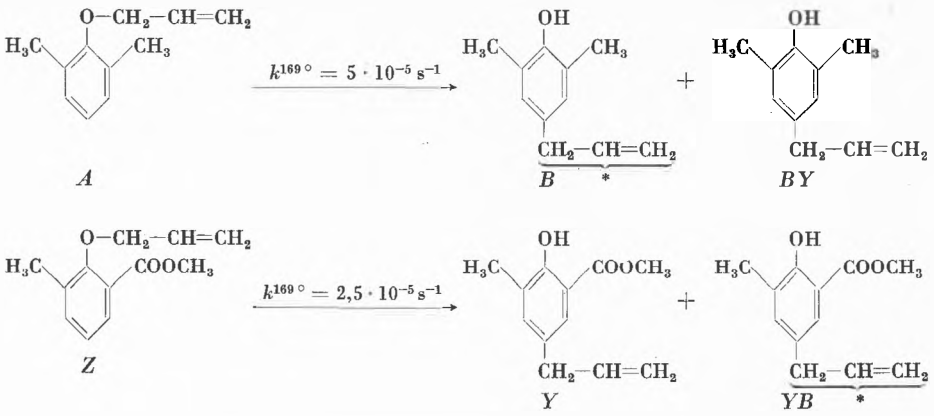
[8] A. STREITWIESER, R. H. JAGOW, R. C. FAHEY und S. SUZUKI, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2326.

[9] D. B. DENNEY und N. TUNKEL, *Chem. & Ind. 1959*, 1383 (dort weitere Literatur).

[10] E. S. LEWIS, *Tetrahedron 5* (1959) 143.

[11] V. J. SHINER, *ibid. 5* (1959) 243.

[12] H. SCHMID und K. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 1879, *36* (1953) 489.



Die Allyläther *A* und *Z*, von denen sich jeder nach demselben Mechanismus und mit ähnlicher Geschwindigkeit umlagern muß, werden gemeinsam thermisch umgelagert. Die Produkte einer *intra*-molekularen Reaktion sind *B* und *Y*; bei *inter*molekularer Reaktion würden daneben noch die Kreuzprodukte *BY* und *YB* gebildet, von denen das erstere chemisch mit *B* und das letztere mit *Y* identisch ist. Man braucht daher nur *Y* zu isolieren und ohne Rücksicht auf die Ausbeute rigoros zu reinigen. Die in *Y* enthaltene Aktivität, die sich auf keine Weise entfernen läßt, stellt dann ein Maß für die Menge des gebildeten Kreuzproduktes *YB*, d. h. der *inter*molekularen Reaktion, dar. (Bei «klassischen» Kreuzversuchen können vier ähnlich gebaute Produkte auftreten, deren Nachweis u. U. Schwierigkeiten bereiten und damit den Wert des Versuches in Frage stellen kann; vgl.[13].) Bei dem oben angeführten Kreuzexperiment wurde *YB* höchstens in Spuren gebildet, d. h. die *para*-Claisen-Umlagerung stellt eine intramolekular verlaufende Umlagerungsreaktion dar.

Auf ähnliche Weise läßt sich auch die An- oder Abwesenheit einer Beteiligung von Lösungsmittelmolekeln an einer Reaktion entdecken (Verwendung von isotopen-substituierten Lösungsmitteln).

Schließlich sei noch die *Isotopen-Verdünnungsanalyse*[14] erwähnt, die die Bestimmung einer komplexen Mischung von schwer trennbaren radioaktiv indizierten Reaktionsprodukten bekannter spezifischer Aktivität erlaubt: Man setzt einer gemessenen Menge des Produktgemisches einen gemessenen Überschuß einer bekannten oder vermuteten Komponente des Gemisches in inaktiver Form zu. Re-Isolierung und peinlichste Reinigung der zugefügten Komponente gestalten sich nun relativ einfach. Aus der spezifischen Aktivität der zurückisolierten Komponente und der durch die bekannte Aktivität des Reaktanden gegebenen spezifischen Aktivität des Produktes läßt sich seine Menge nach folgender Formel berechnen:

$$a = \frac{b}{z - 1},$$

a = mg der zu bestimmenden radioaktiven Komponente;
b = mg der zugesetzten inaktiven Komponente;
z = spezifische Aktivität der zu bestimmenden Komponente (berechnet aus der Aktivität des Reaktanden), dividiert durch die spezifische Aktivität der zurückisolierten Komponente.

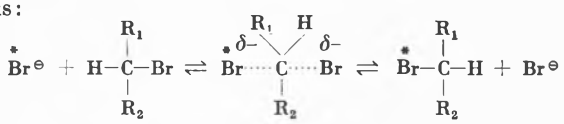
[13] H. Schmid und K. Banholzer, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1706.
[14] z. B. S. Aronoff, *Techniques of Radiobiochemistry*, The Iowa State College Press, Iowa 1956.

Mit Hilfe dieser Methode wurde z. B. das Isomerenverhältnis bei der Substitution von Benzolderivaten analysiert.

VI. Anwendungsbeispiele

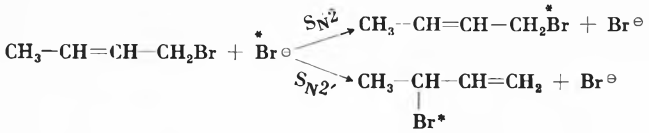
Die Anzahl der mit Hilfe von Tracern bisher ausgeführten reaktionsmechanistischen Untersuchungen ist so groß, daß hier nur wenige Illustrationsbeispiele gegeben werden können.

Zunächst seien einige *Austauschreaktionen* erwähnt, die, obwohl vor mehr als zwei Dezennien ausgeführt, in charakteristischer Weise zeigen, was hier getan werden kann. Zu dieser Zeit begann sich die Theorie der bimolekularen S_N2-Substitutionen herauszuschälen. Man hatte gefunden, daß optisch aktive Halogenide durch Halogenionen racemisiert werden, und als Ursache hierfür einen Halogenaustausch unter gleichzeitiger Waldenscher Umkehr angesehen. Um den kausalen Zusammenhang zwischen Austausch, d. h. Substitution, und Racemisierung, d. h. Inversion, zu beweisen, hat man einmal die Racemisierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem α-Phenyläthylbromid und α-Brompropionsäure[15] bei Gegenwart von LiBr und anderseits die Geschwindigkeit des Halogenaustausches mit LiBr* gemessen. Man fand für die Racemisierung und den Austausch innerhalb der Fehlergrenze gleiche Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung; eine starke Stütze für den S_N2-Mechanismus:



Gewisse Allylhalogenide zeigen neben den Substitutionsreaktionen vom S_N2-Typ noch solche, die unter gleichzeitiger Allylumlagerung verlaufen (S_N2'-Mechanismus). Da erstere viel rascher ablaufen, werden letztere häufig überdeckt. Die Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn für die S_N2-Substitution eine Reaktion gewählt wird, die das Allylbromid chemisch unverändert läßt[16]:

[15] E. D. Hughes, F. Juliusburger, A. D. Scott, B. Topley und J. Weiss, *J. Chem. Soc. 1936*, 1173; W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, T. P. Nevell und C. L. Wilson, *ibid. 1938*, 209.
[16] B. D. England und E. D. Hughes, *Nature 168* (1951) 1002.

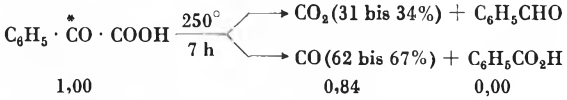


Radio-Lithiumbromid wandelt Crotylbromid in Aceton in einer Reaktion zweiter Ordnung in das Gleichgewichtsgemisch von Crotyl- und α-Methylallylbromid um, deren Geschwindigkeit der S_N2'-Reaktion entspricht; die Geschwindigkeit der S_N2-Reaktion folgt aus der Austauschgeschwindigkeit mit $Br^{*\ominus}$. Man fand, daß der bimolekulare Bromaustausch (S_N2) gegenüber der bimolekularen Isomerisierung (S_N2') um 28000 mal rascher abläuft.

Aus der Reihe der *Eliminationsreaktionen* seien Decarbonylierungen von α-Ketocarbonsäuren und ihren Estern besprochen. Die sich hiebei primär stellende Frage nach der Quelle des Kohlenmonoxyds läßt sich *nur* mit Hilfe markierter Ester lösen. Man unterscheidet thermische und säurekatalysierte Decarbonylierungen.

Den ersteren gilt ein fast «klassisches» ^{14}C-Experiment von CALVIN und LEMMON[17] (aus dem Jahre 1947), das zeigt, daß Brenztraubensäure-[α-^{14}C] und ihr Äthylester bei 110 bis 130° inaktives CO abspalten, welches somit der Carboxyl- bzw. Carbäthoxygruppierung entstammt; die Säure liefert daneben etwa 15% CO_2. Diese Versuche ließen sich aber nicht verifizieren: Nach FREY[18] geben nämlich Brenztraubensäure, Brenztraubensäure-äthyl- und -*n*-butylester beim Erhitzen unter verschiedensten Bedingungen praktisch nur CO_2 ab. Andere α-Ketoester, wie Benzoylameisensäuremethylester, sind bis zu Temperaturen von 250° und darüber stabil. Die freie Benzoylameisensäure liefert hingegen beim Erhitzen in siedendem Diphenyläther hauptsächlich CO_2; ohne Lösungsmittel resultierte CO und CO_2 im Verhältnis 2:1; bei Verwendung von Benzoylameisensäure-[1-^{14}C] enthält das CO 84,4% der molaren Aktivität der Säure, entstammt also zu etwa 85% der Carboxyl- und zu etwa 15% der α-Ketogruppierung. Die bei der Decarbonylierung gebildete Benzoesäure ist inaktiv[19].

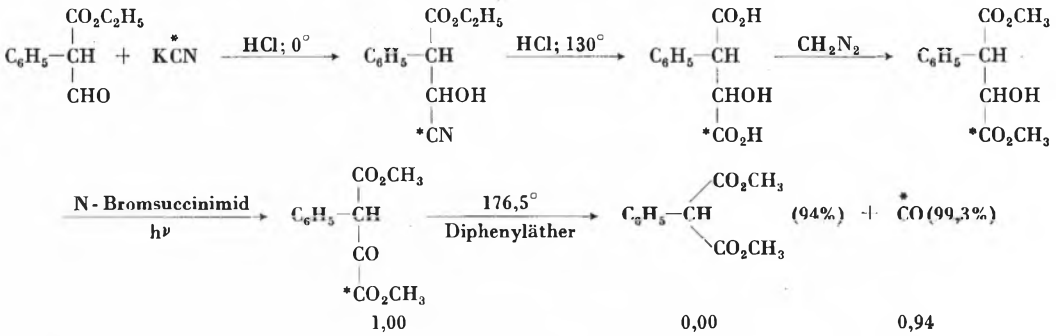
Thermische Decarbonylierung von Benzoylameisensäure-[1-^{14}C]:



Die Reaktion verläuft daher mechanistisch uneinheitlich; vermutlich sind Radikalreaktionen dafür verantwortlich.

Ein einheitliches Verhalten bei der Decarbonylierung ist von monosubstituierten Oxalessigestern zu erwarten; diese Ester sind durch Claisen-Kondensation von Oxalestern und Carbonsäureestern $R \cdot CH_2 \cdot COOR'$ leicht zugänglich und liefern schon bei Temperaturen von 150 bis 180° neben CO monosubstituierte Malonester[20] in häufig sehr guter Ausbeute. Im nachfolgenden Schema ist die Synthese von Phenyl-oxalessigsäure-1-^{14}C-dimethylester verzeichnet[21]; die übliche Oxalestersynthese kommt für die Bereitung der nur am C_1 markierten Verbindung nicht in Frage. Bei der Thermolyse des Esters bildet sich nun inaktiver Phenylmalonester und aktives CO, das somit ausschließlich vom C_1 herrührt.

Herstellung und Decarbonylierung von Phenyloxalessigsäure-1-^{14}C-dimethylester:



Die Decarbonylierungsreaktion zeigt ferner einen kinetischen Isotopie-Effekt $\frac{k^{14}}{k^{12}} = 0{,}93 \pm 0{,}02$ bei 151°; d. h. die Spaltung der ^{14}C–O und/oder ^{14}C–$^{12}C_2$-Bindung muß in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion vorkommen. Auf Grund dieser und weiterer Beobachtungen (Kinetik erster Ordnung[22]; Thermostabilität von substituierten Oxalessigestern und von Enolmethyläthern monosubstituierter Oxalessigsäureester u. a. m.) läßt sich der folgende Mechanismus zur Diskussion stellen[22], der die Auffassung von *Z* als Zwischenprodukt impliziert:

[17] M. CALVIN und R. M. LEMMON, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 1232.

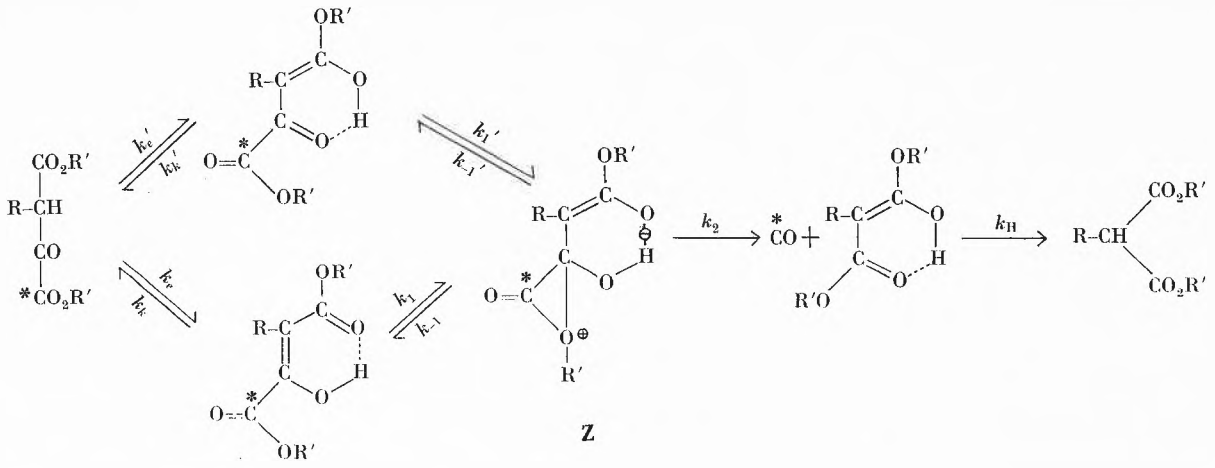
[18] H. M. FREY, *Thermal Decomposition of Pyruric Acid and its Esters Leading to CO_2*, UCRL-3358, April 1956.

[19] K. BANHOLZER und H. SCHMID, *Angew. Chem. 69* (1957) 483.

[20] W. WISLICENUS, *Chem. Ber. 27* (1894) 792; H. HENECKA, *Chemie der beta-Dicarbonylverbindungen*, S. 103ff., Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950.

[21] K. BANHOLZER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 2584.

[22] D. L. WATSON, *Proc. Roy. Soc. (London) A 58* (1925) 132.



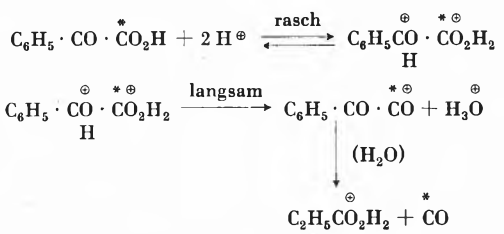
Z

Dieses Reaktionssystem läßt sich durch die folgende kinetische Gleichung erfassen:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \frac{Ke\,k_1 + Ke'k_1'}{1 + Ke + Ke'} = \frac{k_2}{k_{-1} + k_{-1}'} \cdot [\text{Oxalylester}],$$

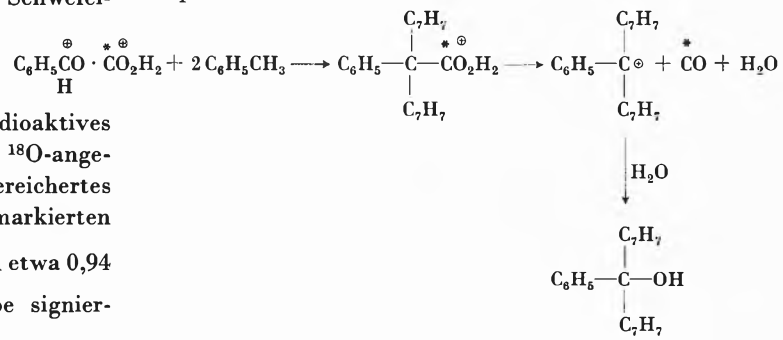
wenn $Ke = \frac{k_e}{k_k}$; $Ke' = \frac{k_e'}{k_k'}$; $(k_e + k_k)$, $(k_e' + k_k')$ sowie k_H groß, $\frac{d[Z]}{dt} = 0$ und $(k_{-1} + k_{-1}') \gg k_2$ sind; die Geschwindigkeit der Decarbonylierung ist von erster Ordnung in bezug auf den Ester und linear proportional k_2, der spezifischen Geschwindigkeit derjenigen Stufe, die mit einem Isotopeneffekt verbunden ist.

In bezug auf die Kohlenmonoxydabspaltung einheitlich ist auch die durch 94- bis 98prozentige Schwefelsäure bei 20° verlaufende säurekatalysierte Decarbonylierung von Benzoylameisensäure; die mit dem radioaktiven Kohlenstoff am C_1 markierte Säure liefert dabei radioaktives CO und inaktive Benzoesäure[23]. Mit an ^{18}O-angereicherter Schwefelsäure wird nicht angereichertes CO gebildet[24]. Ferner hat man mit der C_1-markierten Säure einen kinetischen Isotopeneffekt $\frac{k^{14}}{k^{12}}$ von etwa 0,94 bis 0,97[25] und mit der in der α-Ketogruppe signierten einen solchen von etwa 0,965[24] beobachtet. Diese Befunde zusammen mit den erhaltenen kinetischen Daten lassen auf den vorstehenden Mechanismus schließen[26].



Der erste Isotopie-Effekt beruht auf der Lösung der ^{14}C–O-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der zweite vielleicht auf der Beeinflussung der Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts.

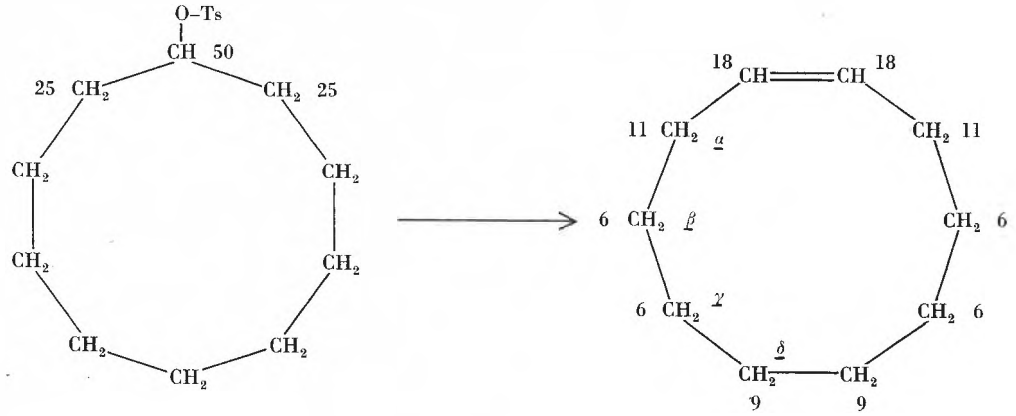
Die Geschwindigkeit der Kohlenmonoxydabspaltung wird durch Zugabe von Toluol erhöht: Die protonisierte Benzoylameisensäure wird hierbei durch Reaktion mit Toluol[27] abgefangen; die resultierende Di-*p*-tolyl-phenylessigsäure verliert dann relativ rasch CO. Umlagerungen treten nicht ein; das CO kommt ausschließlich vom C_1[28]:



Einen schönen Beweis für die Existenz von *transannularen* Eliminationen bietet das Studium der Solvolyse von Cyclodecyl-tosylat-^{14}C[29]. Dabei bildet sich u. a. *cis*-Cyclodecen, bei dem an der Doppelbindung nicht nur das C-Atom, an dem ursprünglich der Substituent haftete, sondern auch die auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes stehenden Kohlenstoffatome beteiligt sind.

[23] K. Banholzer und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 548.
[24] G. A. Ropp, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6691.
[25] B. Fingerman und R. M. Lemmon, *The Isotope Effect in the Decarbonylation of Benzoylformic Acid*, Radiation Laboratory of the University of California, Berkeley (Calif.), UCRL-8731, April 1959.
[26] W. W. Elliott und D. L. Hammick, *J. Chem. Soc. 1951*, 3402.
[27] S. Patai und S. Dayagi, *J. Chem. Soc. 1958*, 3058.
[28] K. Banholzer und H. Schmid, unveröffentlichte Versuche.
[29] H. J. Urech und V. Prelog, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 477.

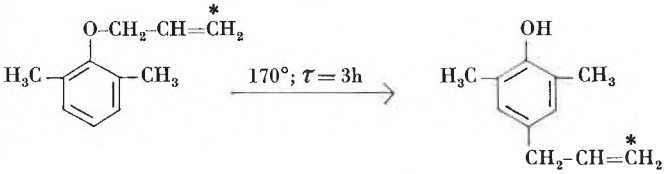
Solvolyse von Cyclodecyl-tosylat-^{14}C in Eisessig bei 50°:



Bei klassischem Reaktionsverlauf müßten die C-Atome der Doppelbindung je 37,5, die α-C-Atome je 12,5% der Radioaktivität besitzen. Das Minimum der Aktivität bei den β- und γ-C-Atomen zeigt, daß bei der Solvolysereaktion transannulare 1,5- und 1,6-Hydridverbindungen eine wesentliche Rolle spielen.

Besonders geeignet ist die Tracer-Methode zum Studium von *Umlagerungsmechanismen*, die das Kohlenstoffgerüst betreffen. Instruktive Beispiele hierfür stellen die schon erwähnten Claisen-Umlagerungen dar. Die Umlagerungsreaktionen sind kinetisch von erster Ordnung und – wie wir gesehen haben – intramolekular; bei der *ortho*-Umlagerung wandert der Allylrest vom Sauerstoff an die *ortho*-Stellen des Phenoxylkernes unter Umklappen[30], bei der *para*-Umlagerung hingegen an die 4-Stellung[30, 30a] ohne Inversion. Die *ortho*-Umlagerung läßt sich nicht nur thermisch, sondern auch durch BCl_3-Katalyse bei tiefer Temperatur realisieren: das radiochemische Resultat ist dasselbe, obwohl die Geschwindigkeit der Reaktion um Größenordnungen verschieden ist[31].

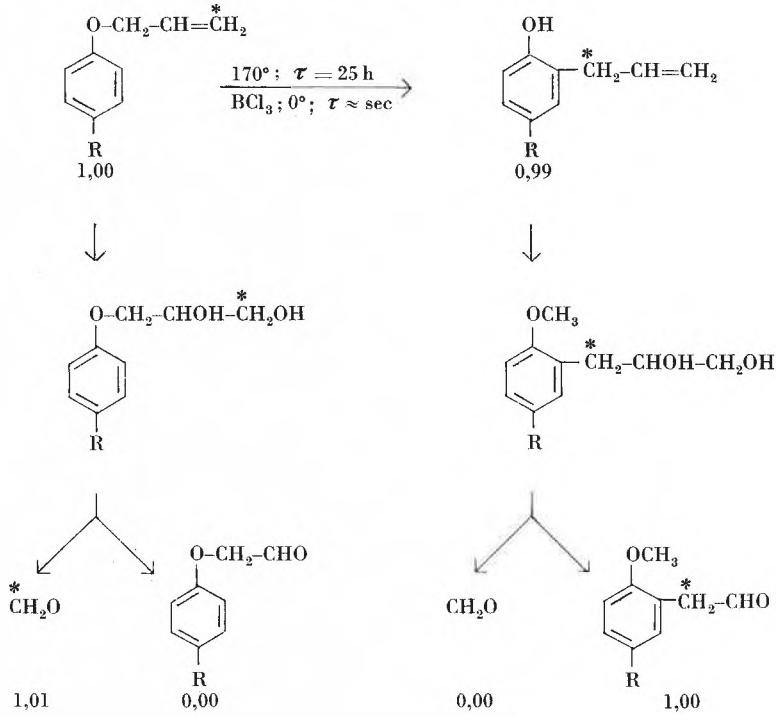
p-Claisen-Umlagerung:

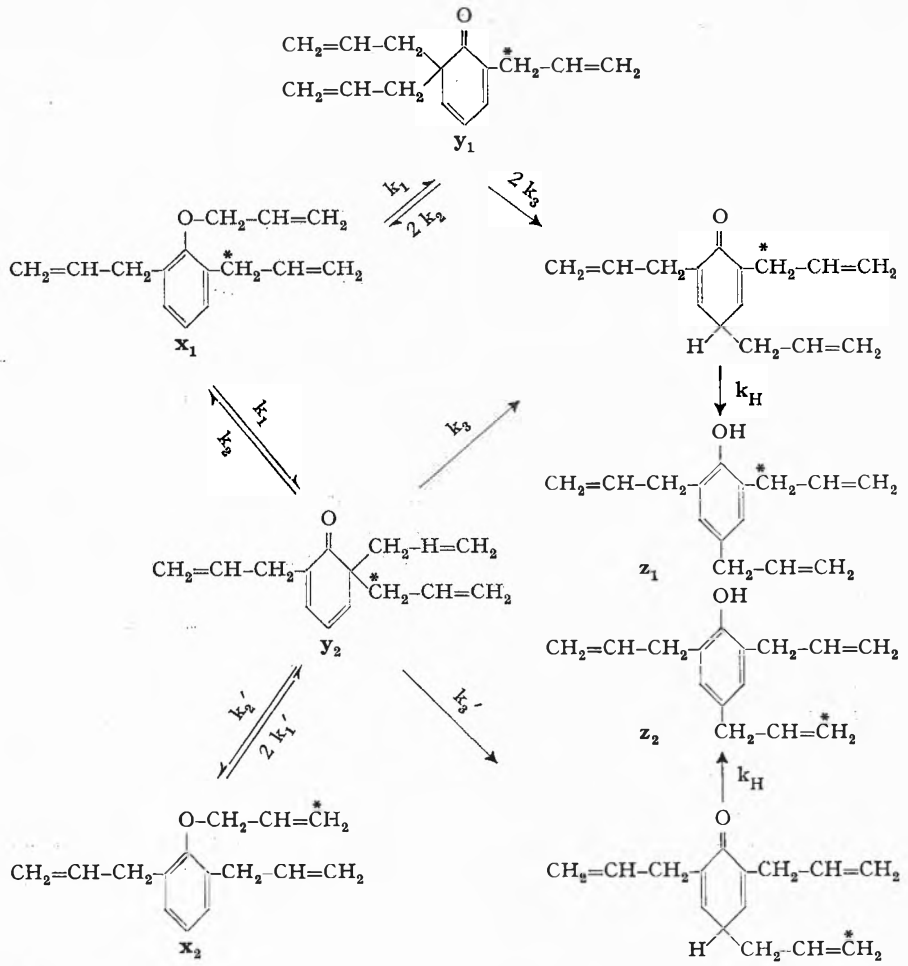


Umlagerung von 2-[α-^{14}C]-6-Diallylphenylallyläther (siehe nächste Seite):

[30] J. P. Ryan und P. R. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5866; H. Schmid und K. Schmid, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 1879.
[30a] H. Schmid und K. Schmid, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 489.
[31] P. Fahrni und H. Schmid, unveröffentlichte Versuche.

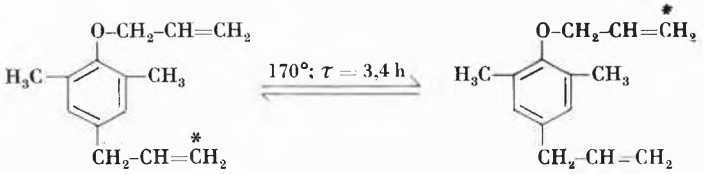
o-Claisen-Umlagerung:





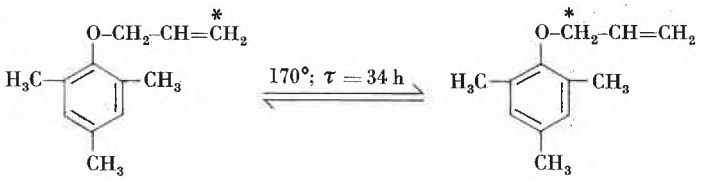
Entscheidende Informationen über den Mechanismus der *para*-Claisen-Umlagerung erhielt man mit dem früher schon erwähnten 2-[α-^{14}C]-6-Diallylphenylallyläther (x_1): Beim Erhitzen wandert – wie bei der *ortho*-Umlagerung – der O-Allylrest unter Inversion an die *ortho*-Stellung, wobei die instabilen Cyclohexadienon-Zwischenprodukte y_1 und y_2 im Verhältnis 1:1 entstehen. Durch nochmalige Umlagerung der Allylgruppe, wieder unter Inversion, entsteht aus y_1 über ein Cyclohexa-2,5-dien-1-on-Zwischenprodukt, gefolgt von rascher Enolisierung das stabile Phenol z_1 mit inaktivem 4-ständigem Allylrest, während aus y_2 sowohl z_1 wie z_2, letzteres mit einem γ-^{14}C-Atom im 4-ständigen Allylrest, gebildet werden. Wenn der oben aufgeführte Mechanismus quantitativ gilt, so muß bei $t \to 0$ unter Berücksichtigung des theoretisch zu erwartenden intramolekularen Isotopieeffektes $\frac{k_3'}{k_3} = 0{,}96$ das Verhältnis $\frac{z_2}{z_1 + z_2} = 0{,}24$ betragen; dieser Wert wurde auch gefunden. Weiter wurde festgestellt, daß während der Umlagerung von x_1 sich allmählich der mit x_1 isotopisomere Allyläther x_2 bildet, maximal bis zu 4% des ursprünglich eingesetzten x_1, um dann mit dem Fortschreiten der Reaktion, wie x_1, wieder zu verschwinden. Mit andern Worten: die *o*-Claisen-Umlagerung ist reversibel, sobald an den *ortho*-Stellen keine H-Atome stehen. Da x_2 bei der Vorwärtsreaktion nur y_2 liefert, muß das Verhältnis $\frac{z_2}{z_1 + z_2}$ mit steigendem Umsatz etwas größer als 0,24 werden, was experimentell ebenfalls gefunden wurde. Durch mühevolle Arbeit ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Gleichgewichtseinstellung $x_1 \leftrightharpoons x_2$, ferner k_1, $\frac{k_3}{k_2}$ und damit die zeitliche Zunahme von $\frac{z_2}{z_1 + z_2}$ bestimmen. Eine Diskussion der kinetischen Resultate würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Wir wollen noch erwähnen, daß bei Phenylallyläthern, in denen sowohl die *o*- als auch die *p*-Stellungen substituiert sind, die Umlagerung vollständig reversibel wird[32].

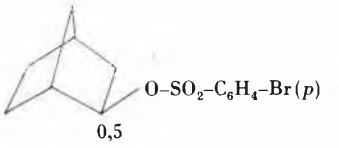


[32] F. KALBERER, K. SCHMID und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 555; F. KALBERER und H. SCHMID, *ibid. 40* (1957) 13, 255.

Ein solches reversibles System demaskiert noch eine weitere Umlagerungsmöglichkeit: Mesityl-allyläther-γ-^{14}C lagert sich beim langen Erhitzen in ein Gleichgewichtsgemisch aus dem γ-^{14}C- und dem α-^{14}C-Allyläther um[33]:



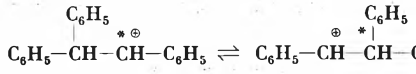
Der Allylrest wandert zuerst unter Umklappen an eine *ortho*-Stellung, von dort wieder unter Umklappen an die andere *ortho*-Stellung und schließlich unter nochmaliger Inversion zurück an den Sauerstoff. Da die spezifische Geschwindigkeit dieser *o-o'*-Umlagerung sehr viel kleiner ist als k_2 und k_3, wird diese Art der Isomerisierung bei irreversibel reagierenden Phenylallyläthern nicht beobachtet.



Besonders geeignet für Tracer-Untersuchungen sind Umlagerungen, die über *Carboniumionen*verlaufen. Das bei der Desaminierung von 2-Amino-3-phenylbutan-1-^{14}C erhaltene radiochemische Resultat macht sehr wahrscheinlich, daß als instabiles Zwischenprodukt ein symmetrisches Phenoniumion auftritt[33a].

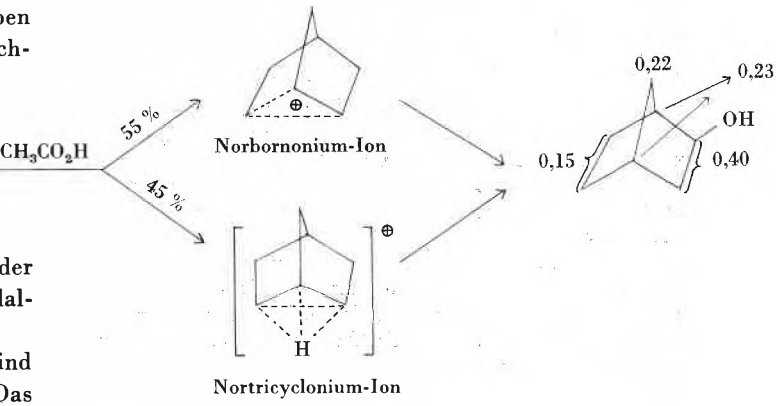
Die Tracer-Methode ist zum Nachweis solcher symmetrischer Zwischenprodukte (oder Übergangszustände) berufen.

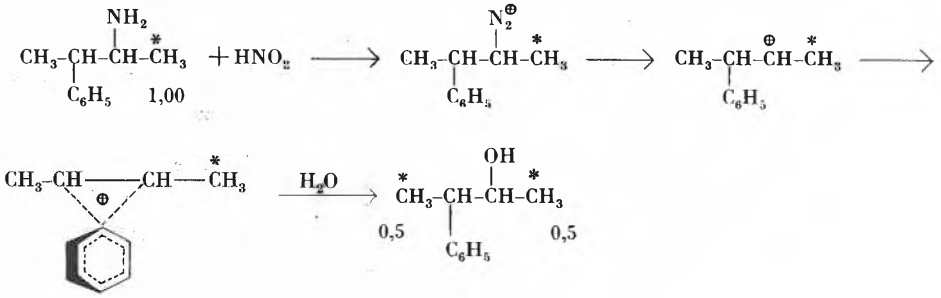
Ähnliche Studien über die Desaminierung von 1,2,2-Triphenyl-äthylamin und die Solvolyse von Estern des 1,2,2-Triphenyläthanols, welche in der Kette oder in einem Ring ^{14}C substituiert sind, geben aber keine Hinweise auf die Existenz solcher Phenoniumionen; die Resultate lassen sich mit dem alleinigen Dazwischentreten von im Gleichgewicht sich befindenden «klassischen» Carboniumionen



deuten[34].

Anderseits ist die Isotopenverteilung in dem bei der Solvolyse von exo-Norbornyl-2,3-^{14}C-*p*-brombenzolsulfonat erhaltenen exo-Norborneol suggestiv für das intermediäre Auftreten eines symmetrischen «Nortricyclonium»-Ions[35]:





Als weiteres Beispiel unter den molekularen Umlagerungsreaktionen sei die *Isomerisierung von Alkylbenzolen* unter der Einwirkung von $AlCl_3$ diskutiert. Bekanntlich liefert *n*-Propylhalogenid bei der Friedel-Craftsschen Alkylierung von Benzol ein Gemisch aus *n*- und iso-Propylbenzol. Auf der andern Seite bleibt bei den mit Friedel-Crafts-Katalysatoren bewirkten Disproportionierungen die *n*-Propylgruppe erhalten: Aus *n*-Propylbenzol entsteht mit $AlCl_3$ bei 100° ein Gemisch aus

[33] P. Fahrni und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1102.

[33a] W. A. Bonner und D. D. Tanner, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1447.

[34] W. A. Bonner und C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5372, 5379, *77* (1955) 92, 99, 6725, *78* (1956) 5587; C. J. Collins, W. A. Bonner und Ch. T. Lester, *ibid. 81* (1959) 466.

[35] J. D. Roberts, C. C. Lee und W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4501.

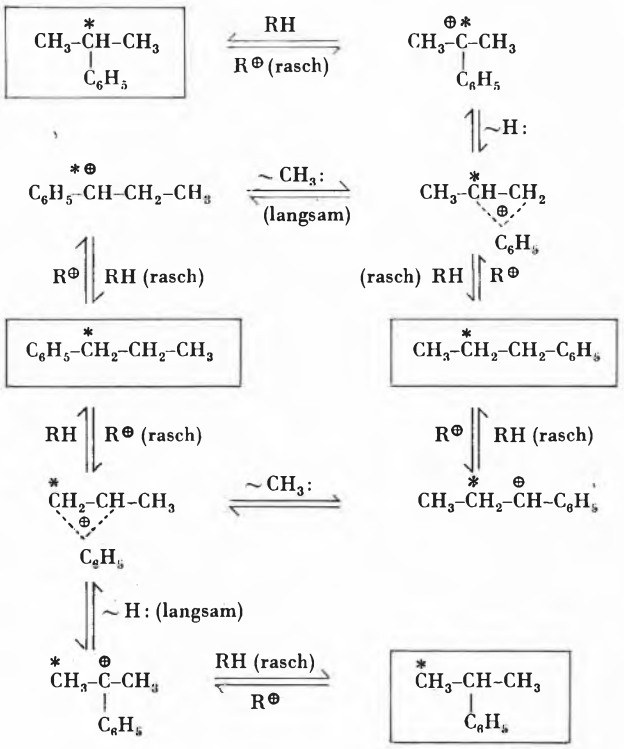
Mono- und Di-*n*-propylbenzol[36]; *p*-Di-*n*-propylbenzol liefert ein Gemisch aus *n*-Propylbenzol, *m*-Di-*n*-propylbenzol und 1,3,5-Tri-*n*-propylbenzol[37]. Die *n*-Propylgruppe erfährt hierbei scheinbar keine Veränderung. Daß dabei doch eine Umlagerung des Seitenrestes eintritt, zeigen die nachfolgenden Versuche mit markiertem *n*-Propylbenzol[38,39]:

Umlagerung von *n*-[α-^{14}C]-Propylbenzol mit $AlCl_3$ (H_2O) bei 100°:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \xrightarrow{6{,}5\ h} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\ (\sim 19\%) + C_6H_5\cdot CH(CH_3)_2\ (\sim 1\%) + m\text{-}C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2 + \text{Benzol und Tri-propylbenzol}$$

%14C	100	0	0		67	33	0		31	69		~	67	—	—
	67	33	0		52	48	0		49	51		~	52	—	—

Nach 6½ stündigem Erhitzen besitzen die α- und β-C-Atome des zu etwa 19% noch vorhandenen *n*-Propylbenzols ⅔ bzw. ⅓ der Aktivität; das γ-C-Atom ist inaktiv; derselbe Wert für die α-C-Atome wird auch in der Di-propylfraktion gefunden; neben den *n*-Verbindungen bildet sich in allerdings sehr geringer Ausbeute Iso-propylbenzol mit 31% Aktivität im α- und 69% Aktivität in den β-C-Atomen; der Stoff wurde nach der Isotopenverdünnungsmethode isoliert. Bei nochmaliger $AlCl_3$-Behandlung des teilweise äquilibrierten *n*-Propylbenzols resultiert schließlich *n*-Propylbenzol, in dem die α- und β-C-Atome praktisch vollkommen äquilibriert sind; dasselbe trifft für das α-C-Atom und ein β-C-Atom des Iso-propylbenzols zu. ROBERTS stellt den folgenden Mechanismus für die Umlagerung zur Diskussion[39], die durch Abstraktion eines β-H-Atoms als Hydrid mit anchimerer Beteiligung des Phenylkerns eingeleitet wird:



R⊕: im Initialstadium H⊕, später ein Carbonium-Ion

Die Befunde an anderen Alkylbenzolen[40–44] sowie die beobachtete Stabilität von Äthyl [β-^{14}C]-benzol[43,44] stehen damit in Einklang.

Zum Schluß sei noch kurz auf die *aromatische Substitution*[45] zurückgekommen. Es ist evident geworden, daß der eingangs erwähnte einfache Additionsmechanismus nicht zutreffen kann. Bei den üblichen Substitutionen (Nitrierung, Sulfonierung, Halogenierung usw.) handelt es sich um elektrophile Prozesse, denen häufig ein das elektrophile Agens betreffendes Gleichgewicht vorgelagert ist, bei der Nitrierung mit HNO_3–H_2SO_4 z. B.: $HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{\oplus}{NO_2} + \overset{\oplus}{H_3O} + 2\,\overset{\ominus}{HSO_4}$. Das Nitronium-Ion – nicht die Salpetersäure – ist die Partikel, die die eigentliche Substitution bewirkt. Für letztere hat man einen Einstufen-(*A*)- und einen Zweistufen-(*B*)-Mechanismus diskutiert, untenstehend für die Nitrierung von 6-T-*p*-Nitrotoluol formuliert; ein Zwischenprodukt läßt sich – wie gesagt – direkt nicht nachweisen.

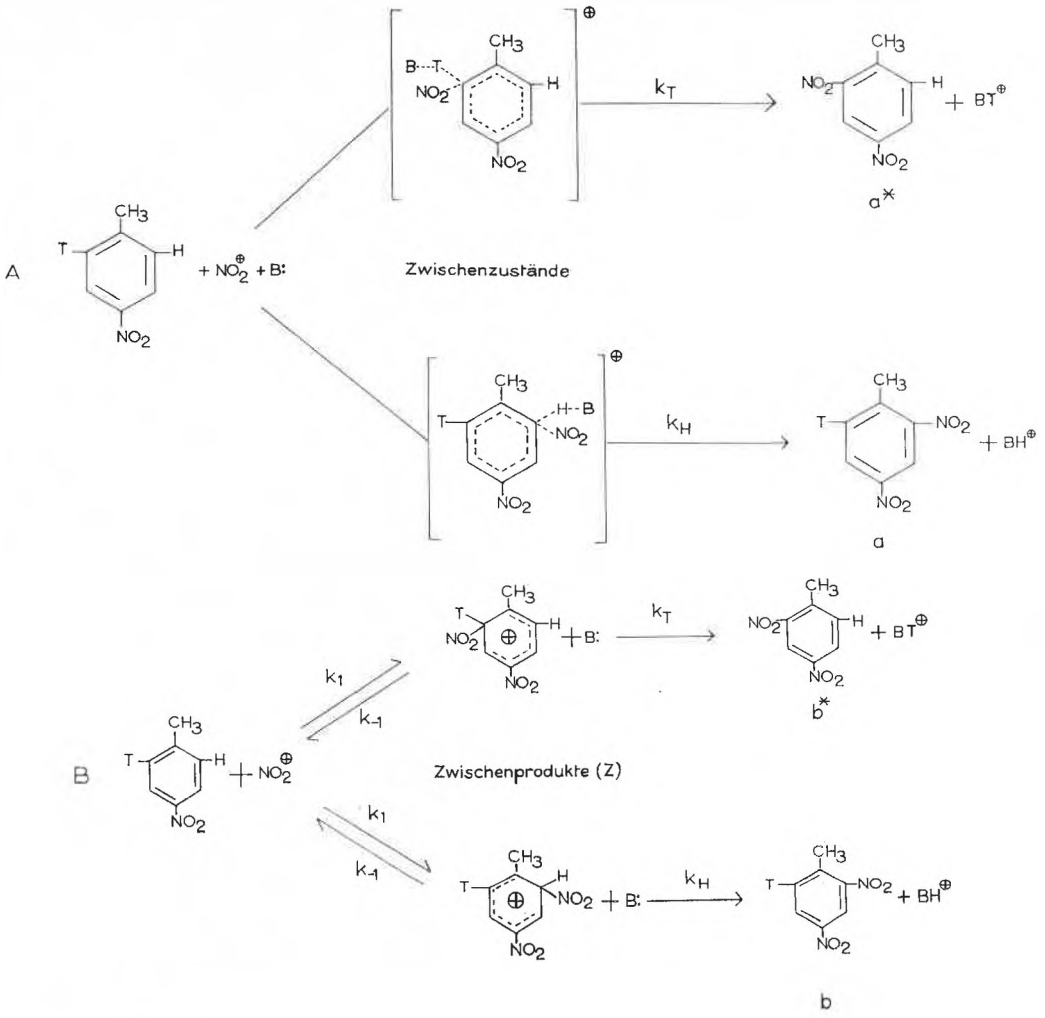
Im Falle *A* müßte wegen des großen Isotopie-Effektes $\left(\frac{k_T}{k_H} \sim 0{,}05\right)$ im T-*p*-Nitrotoluol vorzugsweise das H substituiert werden, und die molare Aktivität des gebildeten Dinitrotoluols müßte nur wenig verschieden sein von derjenigen des eingesetzten T-*p*-Nitrotoluols, da ja die T-Verbindungen in Tracer-Konzentrationen vorkommen.

Die Bildungsgeschwindigkeit für b^* und b im System *B* sind durch folgende Gleichungen gegeben $\left(\frac{d[Z]}{dt} = 0\right)$:

$$\frac{d[b^*]}{dt} = k_1 \frac{k_T[B:]}{k_{-1} + k_T[B:]} [\overset{\oplus}{NO_2}][\text{T-Nitrotoluol}]; \text{falls } k_T[B:] \gg k_{-1}:$$

$$\frac{d[b^*]}{dt} = k_1\,[\overset{\oplus}{NO_2}]\,[\text{T-Nitrotoluol}]$$

[36] R. HEISE und A. TÖHL, *Liebigs Ann. Chem. 270* (1892) 155.
[37] G. BADDELEY und J. KENNER, *J. Chem. Soc. 1935*, 303.
[38] R. M. ROBERTS und ST. G. BRANDENBERGER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5484.
[39] R. M. ROBERTS und J. E. DOUGLASS, *Chem. & Ind. 1958, 1557, 1959*, 926.
[40] C. D. NENITZESCU, I. NECŞOIU, A. GLATZ und M. ZALMAN, *Chem. Ber. 92* (1959) 10.
[41] R. M. ROBERTS, Y. W. HAN, C. H. SCHMID und D. A. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 640.
[42] R. M. ROBERTS und Y. W. HAN, *Tetrahedron Letters 6* (1959) 5.
[43] R. M. ROBERTS, G. A. ROPP und O. K. NEVILLE, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1764.
[44] R. M. ROBERTS, S. G. BRANDENBERGER und S. G. PANAYIDES, *ibid. 80* (1958) 2507.
[45] Vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, S. 221, Cornell University Press, Ithaca 1953.



$$\frac{d[b]}{dt} = k_1 \frac{k_A[B:]}{k_{-1} + k_H[B:]}[NO_2^{\oplus}][\text{T-Nitrotoluol}]; \text{ falls } k_H[B:] \gg k_{-1}:$$

$$\frac{d[b]}{dt} = k_1\,[NO_2^{\oplus}]\,[\text{T-Nitrotoluol}]$$

Im Falle sehr rascher Protonen-(Tritiumionen)-Abstraktion oder eines sehr kleinen k_{-1} wird also $\frac{d[b^*]}{dt} = \frac{d[b]}{dt}$, d. h. nur die Hälfte des T-Nitrotoluols gibt aktives Dinitrotuol, und die molare Aktivität des gebildeten Dinitrotoluols muß deshalb halb so groß sein wie diejenige des eingesetzten Nitrotoluols. Genau diesen Wert hat MELANDER[46] gefunden und damit den Zweistufenmechanismus für die Nitrierung bewiesen. Bei anderen elektrophilen aromatischen Substitutionen, z. B. der Sulfonierung und der Azokupplung, wurden aber deutliche Isotopie-Effekte beobachtet.

Auch diese Reaktionen folgen, wie vor allem ZOLLINGER[47] gezeigt hat, dem Zweistufenmechanismus, nur ist jetzt – die obigen Symbole sinngemäß angewandt – k_{-1} mit $k_H(B)$ bzw. $k_T(B)$ vergleichbar und somit die H-Abstraktion kinetisch nicht mehr insignifikant, die Substitutionsgeschwindigkeit proportional k_H bzw. k_T $\left(\frac{d[b^*]}{dt} < \frac{d[b]}{dt}\right)$. Die Gültigkeit des allgemeinen Mechanismus B für die aromatischen S_E-Substitutionen wurde durch eine große Zahl weiterer Beobachtungen erhärtet.

Die wenigen, aus einer Fülle von Material recht willkürlich ausgewählten Beispiele mögen zur Dokumentierung der Leistungsfähigkeit der Tracer-Technik in der Untersuchung organischer Reaktionsmechanismen genügen. Der Anwendungsbereich der jungen, verfeinerungsfähigen Methode ist nicht annähernd ausgeschöpft, und vermutlich sind noch gar nicht alle ihr innewohnenden Möglichkeiten erkannt worden; sie wird daher auch in Zukunft ein unentbehrliches Mittel zur Erforschung der dynamischen Aspekte in der organischen Chemie darstellen.

[46] L. MELANDER, *Nature 163* (1949) 599; *Acta Chem. Scand. 3* (1949) 95; *Ark. Kemi 2* (1950) 211.
[47] H. ZOLLINGER, *Experientia 12* (1956) 165.

Séparation des produits de fission

Par A. Raggenbass
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Zusammenfassung

Die Rückstände von der Aufarbeitung nuklearer Brennstoffe stellen einen bedeutenden Vorrat von radioaktiven Produkten dar, der mit der Zahl der in Betrieb genommenen Reaktoren immer größer werden wird.

Die Möglichkeit einer Verwendung dieser Strahlungsreserve hat zu zahlreichen Studien über die verschiedenen Kernspaltungsprodukte in diesen Rückstandslösungen geführt.

Ihre charakteristischen Eigenschaften, wie Art der Strahlung, Zerfallsperiode, chemische Eigenschaften usw., ergeben in der Tat die verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten:

Caesium 137: Gammagraphie, Teletherapie, industrielle Verwertung der γ-Strahlung (Polymerisation, Vernetzung).
Strontium 90: Dicken-Eichmasse.
Promethium 147: Phosphoreszierende Produkte, elektrische Batterien.
Krypton 85: Beleuchtungskörper.
Cerium 144: Wärmequellen.

Es wurden deshalb Trennungsmethoden für diese verschiedenen Produkte ausgearbeitet und Installationen entwickelt, die erlauben, intensive Strahlenquellen unter dem notwendigen Strahlenschutz für Mensch und Material zu handhaben. Die hier freiwerdenden, sehr beträchtlichen Strahlungsenergien stellen auch den Chemiker vor neue Probleme, wie das der Zerstörung der Reagenzien und Lösungsmittel, die Phänomene der Oxydo-Reduktion und andere mehr. Diese radioaktiven Produkte kommen in der Mehrzahl in Form versiegelter Strahlungsquellen zur Anwendung, deren Herstellung, Kontrolle und Handhabung gewisse technologische Voraussetzungen erfordern. Die Entwicklungspläne für die Gewinnung nuklearer Energie lassen voraussehen, daß in nicht allzuferner Zeit außerordentlich große Mengen von Kernspaltungsprodukten vorhanden sein werden, die in nicht zu unterschätzender Weise auf die Gestehungskosten der Kernenergie einwirken werden (Lagerung, Konditionierung). Schon jetzt existieren Schätzungen, die eine Behandlung der sich aus Lagerung und Verbrauch solcher Produkte ergebenden Probleme auf weite Sicht erlauben.

La découverte de la fission du noyau d'uranium s'insère logiquement dans la remarquable suite de découvertes qui, entre 1930 et 1945, ont jeté les bases de l'énergie nucléaire :

1932 : découverte de l'eau lourde par Urey, découverte du neutron par Chadwick et Joliot.

Janvier 1934 : découverte de la radioactivité artificielle par les rayons α, puis par les neutrons.

Fermi eut l'idée d'essayer de former des transuraniens par action des neutrons sur le dernier élément connu de la classification de Mendelew. Dans cette voie, Hahn et Strassman en 1934, puis Joliot, L. Meitner et Frisch mirent clairement en évidence un phénomène : la rupture du noyau de l'uranium suivant immédiatement la capture d'un neutron. Joliot, Halban et Kowarski montrèrent que cette rupture libère des neutrons, et qu'il y avait alors possibilité théorique d'une réaction en chaîne.

En 1940, Nier isolant les premiers microgrammes d'uranium 235 montra que s'était cet isotope de l'uranium qui était responsable de la fission.

Les bases théoriques de l'énergie atomique étaient établies et il s'en suivit le développement que nous connaissons tous.

La fission

L'uranium comprend pratiquement deux isotopes : l'isotope 238 dont l'abondance relative est de 99,2%, l'isotope 235 seul responsable de la réaction de fission dont l'abondance relative est de 0,7%.

Les neutrons émis dans la fission ont une énergie de quelques MeV. Si on les ralentit jusqu'à une vitesse de l'ordre de 0,01 à 0,1 MeV, ils acquièrent une affinité beaucoup plus grande pour l'uranium 235 et la pile peut alors diverger.

Chaque noyau d'uranium 235 captant un neutron :

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{236}_{92}\mathrm{U} \begin{matrix} \nearrow \mathrm{A} \\ \searrow \mathrm{B} \end{matrix} + \text{env. } 2{,}5\ ^{1}_{0}n + 200\ \text{MeV}$$

la probabilité de formation de A (et par conséquent de B) n'est pas la même suivant la masse de A.

La fission est préférentiellement dissymétrique, ainsi que l'indique le cliché, et les proportions les plus grandes

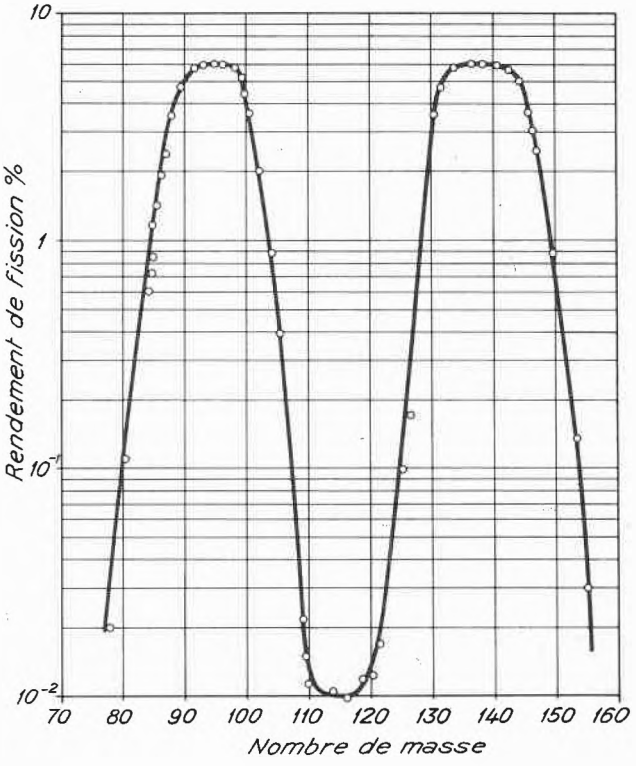


Fig. 1

fournies par une masse A, sont de 6,5% (nombre A formé pour 100 noyaux d'uranium 235 détruits).

La stabilité du noyau atomique est assurée par la proportion neutron/proton et l'on sait que ce rapport passe de 1, pour les éléments les plus légers, à 1,6 pour l'élément le plus lourd, c'est-à-dire l'uranium.

Les deux fragments formés par la fission vont donc présenter un excès de neutrons, donc seront instables, donc radioactifs. Ils vont tendre vers une stabilité plus grande par désintégration successive béta (en effet, une désintégration béta équivaut à la transformation d'un neutron en proton) :

$$n_0^1 \rightarrow {}^0_1e + {}^1_{+1}P$$

pour chaque type de fission possible, il y aura donc 2 chaînes ou familles d'éléments radioactifs : chaînes plus ou moins longues se terminant, soit par un isotope stable, soit par un corps radioactif de période longue.

Ce qu'il se passe pratiquement dans une pile

Très rapidement, les différentes chaînes radioactives de fission se mettent à l'équilibre, sauf pour les corps de période longue et les corps stables qui s'accumuleront dans le temps.

Lorsqu'on laisse refroidir des éléments combustibles, très rapidement les corps de période courte disparaissent et il ne reste, soit que les corps stables, soit des corps de période suffisamment longue pour exister encore après le retraitement des éléments combustibles.

Examinons ces derniers produits de fission

Ce sont pratiquement tous les corps radioactifs de période supérieure à 1 mois (tableau 1).

Ajoutons à cette liste le *krypton 85*, gaz rare de période 10,6 an qui fournit un rayonnement béta pur de 0,67 MeV.

Les produits de fission et les piles

Au bout d'un certain temps de marche et avant que l'uranium 235 soit entièrement consommé, il est nécessaire actuellement d'arrêter les piles et de traiter les éléments combustibles.

En effet, l'accumulation de produits de fission de forte section de capture diminue la réactivité ; en outre, l'action combinée de différents facteurs (fluage, effet de désorganisation des cristaux par le rayonnement, gonflement du métal sous l'effet des gaz de fission accumulés) limite la vie des éléments combustibles.

Tous les traitements consistent en une dissolution des éléments combustibles, puis une extraction par solvants permettant de récupérer l'uranium et le plutonium formé.

Au cours de ce traitement, les produits de fission sont soit dégagés, comme les gaz rares de fission (krypton 85 et xénon), soit restés dans les solutions épuisées de leur uranium. Ces solutions sont concentrées et stockées.

Quantités de produits de fission disponibles

Le tableau 2 donne les quantités de produits de fission radioactifs fournis par la désintégration d'un kilo d'uranium 235 (énumération des produits).

Tableau 1: Caractéristiques radioactives des produits de fission à vie longue

Radioélément	Période	Corps en équilibre	Période	Rayonnement des deux		Poids du curie	Poids du curie total M + isotope stable
				β	γ		
^{137}Cs	33 ans	^{137}Ba	2,6 min	0,53 95% 1,19 5%	0,66	12,7 mg	31,7 mg
^{87}Rb	$6{,}3 \cdot 10^{10}$ ans			0,13			
^{90}Sr	20 ans	^{90}Y	62 h	0,6 MeV 2,2 MeV	pas de γ	5,1 mg	9,5 mg
^{144}Ce	290 jours	^{144}Pr	17 min	0,35	0,2 1,2	0,3 mg	2 mg
^{147}Pm	4,4 ans	^{147}Sm	stable	0,22	pas de γ	1,1 mg	1,1 mg
^{155}Eu	2 ans	^{155}Go	stable			0,87 mg	5 mg
^{106}Ru	1 an	^{106}Rh	30 sec	2,3 18% 3,55 82%	051 17% 073 17%	0,3 mg	26 mg
^{99}Tc	10^6 ans			0,3 MeV	pas de γ	280 g	280 g

Tableau 2: Rendement de fission et limite de tolérance des principaux produits de fission

Quantité de P.F. provenant de 1 kg de ^{235}U			Rayonnement γ utilisable en Watt	Limite de tolérance en μc/ml	
	en grammes	en curies		air	eau
^{137}Cs	96 g	$3{,}02 \cdot 10^3$ C	9 W	$2 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
^{90}Sr	35 g	$3{,}7 \cdot 10^3$ C		$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-7}$
^{144}Ce	102 g	$51 \cdot 10^3$ C	40 W	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-3}$
^{147}Pm	16,2 g	$1{,}5 \cdot 10^3$ C		$2 \cdot 10^{-7}$	1
^{155}Eu	1,19 g	$0{,}23 \cdot 10^3$ C			
^{106}Ru	57,2 g	$2{,}2 \cdot 10^3$ C	2,2 W	$3 \cdot 10^{-8}$	0,1
^{99}Tc	29 g	90 C			

Figurent en regard les limites de tolérence admissibles dans l'eau et dans l'air des mêmes produits de fission.

Pour connaître les quantités de produits de fission fournis par l'emploi de l'énergie nucléaire en Europe, prenons pour base de calcul les prévisions en besoins d'uranium européen fournies par l'O. E. C. E. pour l'année 1965.

Ce sont :

5000 tonnes d'uranium naturel représentant 35 tonnes de ^{235}U,

500 tonnes d'uranium enrichi à 2% représentant 10 tonnes de ^{235}U.

Cet uranium 235 sera brûlé à 50%, ce qui représente une consommation annuelle d'environ 20 tonnes d'uranium 235 et donne, vers 1965, une production annuelle multipliant par 20000 les chiffres du tableau.

Ces produits de fission par l'obligation qu'ils créent d'un stockage onéreux sont une charge additionnelle au coût de l'énergie nucléaire.

Il serait donc très intéressant de les utiliser afin de les valoriser (tableau 3 et 4).

Utilisations possibles de ces produits de fission

Distinguons les applications existantes des applications espérées dans l'avenir.

Césium 137: émetteur gamma de 0,66 MeV, peut concurrencer le ^{60}Co dans ses applications ; actuellement, il est employé en gammagraphie et un certain nombre d'unités de téléthérapie au césium 137 utilisant des sources de plusieurs milliers de curies ont été construites dans les pays anglo-saxons.

Les atouts du césium par rapport au cobalt 60 sont une période plus grande (33 ans contre 5 ans) et un rayonnement plus mou nécessitant une protection plus faible, mais exigeant par contre une plus grande quantité de curies de césium pour produire le même effet que le cobalt.

Ses applications possibles dans l'avenir sont les applications industrielles du rayonnement gamma (stérilisation, polymérisation et greffage des matières plastiques, cracking...).

Krypton 85 – Prométhéum 147: émetteurs béta pur de rayonnement assez mou, peuvent fournir des applications importantes dans le domaine de la luminescence ; le krypton 85, particulièrement intéressant en raison de sa faible toxicité relative (des lampes au krypton pour balisage existent à l'heure actuelle).

Strontium 90: émetteur béta pur d'une énergie de 2,2 MeV, permet actuellement un certain nombre d'applications intéressantes dans le domaine de la mesure industrielle (jauges d'épaisseur, etc...). Malheureusement ces applications utilisent de faibles quantités de strontium.

On peut espérer que l'utilisation du rayonnement X de freinage, provenant du rayonnement béta du strontium, fournira de nouveaux débouchés.

Il est possible que, dans certains cas, des utilisations en radiochimie (greffage des matières plastiques) soient possibles à l'aide du rayonnement béta (communication à la Conférence de Varsovie sur les applications industrielles du rayonnement).

Tableau 3: Emetteurs gamma existant dans les solutions de produits de fission disponibles à Marcoule

Nuclide	Activités en curies disponibls à différents moments après sortie de l'usine plutonium									
	$t = 0$		$t = 1$ an		$t = 2$ ans		$t = 5$ ans		$t = 10$ ans	
	total	%	total	%	total	%	total	%	total	%
^{95}Zr	$3{,}6 \cdot 10^5$	0	$7{,}2 \cdot 10^3$							
^{95}Nb	$7 \cdot 10^5$	9	$1{,}4 \cdot 10^4$	1						
^{106}Rh	$3{,}1 \cdot 10^5$	9	$1{,}5 \cdot 10^5$	11	$7{,}5 \cdot 10^4$	11	$5{,}7 \cdot 10^4$	12	$3{,}1 \cdot 10^2$	
^{137}Ba	$2{,}8 \cdot 10^5$	8	$2{,}7 \cdot 10^5$	22	$2{,}6 \cdot 10^5$	39	$2{,}5 \cdot 10^5$	80	$2{,}2 \cdot 10^5$	100
^{144}Pr	$1{,}9 \cdot 10^6$	4	$8 \cdot 10^5$	66	$3{,}4 \cdot 10^5$	50	$2{,}5 \cdot 10^4$	8	$3{,}4 \cdot 10^2$	
Total	$3{,}6 \cdot 10^6$		$1{,}2 \cdot 10^6$		$6{,}7 \cdot 10^5$		$5{,}1 \cdot 10^5$		$2{,}2 \cdot 10^5$	

Tableau 4: Puissance dissipée sous forme de rayonnement dans les solutions de produits de fission disponibles à Marcoule

Nuclide	Puissance γ disponible en watts à différents moments après sortie de l'usine plutonium									
	$t = 0$		$t = 1$ an		$t = 2$ ans		$t = 5$ ans		$t = 10$ ans	
	total	%	total	%	total	%	total	%	total	%
^{106}Rh	160	4	70	3	37	3	18	2		
^{137}Ba	1010	30	980	49	940	68	900	95	790	100
^{144}Pr	2300	66	960	48	410	29	30	3		
Total	3470		2010		1387		948		790	

Méthodes chimiques de séparation des produits de fission

A. Séparation du césium 137

Cinq méthodes principales ont été décrites :

1° – Séparation du césium et du strontium mélangés par précipitation des autres corps en solution

par précipitation des hydroxydes des autres P.F.
soit en ajoutant de l'ammoniaque,
soit par passage sur une colonne de résine anion,
soit par élimination de l'acide nitrique par électrolyse à travers une membrane anion;

par calcination à 300° des résidus secs des solutions de fission. Seuls, les hydroxydes de césium 137 et de strontium 90 restent solubles dans l'eau et on récupère de 90 à 98% du ^{137}Cs et de 60 à 80% par lavage à l'eau.

2° – Syncristallisation d'alun de césium

L'alun de césium étant plus insoluble que les aluns de potassium et d'ammonium, la cristallisation d'une solution saturée de ces derniers entraînent de façon quantitative la quasi totalité (99%) du césium 137. Cette opération doit être effectuée entre 2 et 5 comme *p*H.

Par opérations successives, on enrichit progressivement les cristaux d'alun de césium fin. Toujours par cristallisation, on réduit la masse des cristaux et on peut parvenir à éliminer le rubidium 85 et 87 de fission qui réduisait l'activité spécifique du césium 137. Il faut ensuite éliminer les ions So_4, Al et NH_4 ou bien K. Cette méthode est d'emploi facile ; un peu longue, elle fournit un bon rendement et une très bonne décontamination ; elle exige malheureusement un milieu peu acide.

3° – Précipitation par le tétraphényl de bore

Ce réactif doit être employé entre 0,2 et 0,5 N, la solution étant froide. Ce réactif étant fragile, la séparation doit être effectuée en moins d'une heure. Le précipité obtenu est très fin et difficile à filtrer. Le rendement est excellent (99,5%). La fragilité du réactif permet d'obtenir le sel de césium désiré en chauffant avec l'acide correspondant.

4° – Précipitation par un ferrocyanure

On précipite par un ferrocyanure de nickel ou un ferrocyanure alcalin. Le rendement est d'autant meilleur qu'il y a un excès de réactif et que l'acidité de la solution à traiter est plus basse.

Tableau 5: Rendement de la précipitation en ^{137}Cs

Normalité de la solution NO_3H	Léger excès de réactif	Grand excès de réactif
1 N	70%	92%
4 N	50%	75%
8 N	10%	25%

Cette méthode est intéressante car elle permet de traiter des solutions à fortes teneurs en nitrate d'aluminium (et la présence de cet aluminium empêche la précipitation de ferrocyanure férrique avec le fer, impureté en solution).

5° – Précipitation par l'acide phosphotungstique

Le césium est précipité en milieu acide jusqu'à 10N par l'acide phosphotungstique avec un excellent rendement (99%). On précipite en même temps le rubidium et l'ammonium. Ce précipité très fin, peu facile à filtrer mais décantant bien, fournit une assez bonne décontamination alpha (contamination physique du précipité). Le césium est ensuite remis en solution en repassant en milieu alcalin dans lequel l'acide phosphotungstique n'est pas stable.

Diverses méthodes ont été décrites pour ramener ensuite le césium à l'état de sel neutre :

dissolution du précipité par la soude, séparation sodium-césium sur résine cationique (Carter 4).

dissolution du précipité par l'ammoniaque, séparation de l'acide phosphotungstique sur résine anion, élimination de l'ammoniaque par distillation (Warner 5) (fig. 2).

Description de notre méthode

Cette méthode à l'acide phosphotungstique a été très étudiée car c'est la seule qui permet de récupérer directement le cesium 137 de solutions fortement acides.

B. Séparation du strontium 90

1" – Des méthodes décrites précédemment pour la récupération du strontium et du césium mélangés, il faut noter toutefois que tant que dans la précipitation des hydroxides, que dans la calcination à 300° le rendement de la récupération du strontium 90 est moins bon.

2° – Précipitation par acide nitrique

C'est la seule précipitation d'un sel insoluble alcalino-terreux que l'on puisse faire en milieu acide concentré avec un bon rendement.

Nitrate	NO_3H 15 N	17 N	19 N
Strontium	40	6	1,8
Baryum	12	1	0,4
Plomb	200	25	7
Aluminium	1430	880	210

Il faut donc malgré tout traiter des solutions concentrées pour avoir un bon rendement d'une part, et pour éviter la consommation de grandes quantités d'acide nitrique fumant, d'autre part ; la principale impureté chimique qui risque de précipiter est l'aluminium. Gluckauf et Healy ont évité cette précipitation de l'aluminium en précipitant à 50 — 60°. La principale impureté radiochimique est le cérium 144. Le baryum et le plomb coprécipitent avec le strontium 90. D'autre part, des impuretés comme le fer et l'uranium favorisent la précipitation du nitrate et améliorent son rendement par l'effet d'ion commun.

C. Séparation du ruthénium 106

La séparation du ruthénium 106, de loin la plus utilisée, est l'utilisation du tetraoxyde de ruthénium que

l'on peut faire distiller en milieu nitrique ou sulfurique en oxydant par le bromate, le bismuthate ou le permanganate. Il est recueilli en milieu chlorhydrique ou nitrique additionné d'eau oxygénée pour réduire le ruthénium à la valance 3.

D. Séparation du cérium 144

Le cérium 144 peut être séparé de tous les autres produits de fission en solution nitrique concentrée 6 N–9 N par le tributylphosphate en présence de bromate de sodium pour avoir le cérium à la valence 4. On le réextrait ensuite par une solution aqueuse d'eau oxygénée. Si le cérium 144 est à l'état de traces, l'extraction par solvant est d'autant plus complète que l'acidité de la solution est plus grande. Dans ce cas, une simple réextraction à l'eau suffit.

Les Américains, pour séparer le cérium des autres terres rares, après séparation du césium, du strontium et du ruthénium, le précipitent sous forme de phosphate cérique à *p*H contrôlé. Ils se débarassent ensuite du phosphate par précipitation de l'hydroxyde céreux.

E. Séparation des terres rares ^{147}Pm et ^{155}Eu

Après la séparation du cérium 144, la solution résiduelle des produits de fission contenant les autres terres rares est beaucoup plus facile à manier, car elle n'émet ni des rayons gamma ni des rayons béta durs ; on peut alors effectuer la séparation Eu–Pm sur résine cation. De nombreux éluants ont été essayés : acide citrique EDTA, acide lactique, acide alpha-isobutyrique.

Nous avons effectué des séparations Eu–Pm excellentes sur Dowex 50 en employant une colonne chauffée à 80° et l'acide lactique comme éluant. L'acide alpha-isobutyrique donnerait aussi d'excellents résultats.

Les schémas de traitement

Américain. – Les Américains ont publié à Genève en 1955 un schéma de traitement très complet comprenant les extractions de presque tous les produits de fission à longue période. Voici succintement ce schéma :

Les solutions de fission, après concentration, subissent une précipitation fractionnée des hydroxydes à *p*H 2,5, ce qui laisse dans le filtrat de césium, le strontium et les terres rares et dans le précipité le ruthénium et le technécium.

Le technécium est séparé sous forme de pertechnetate de triphénylarsenium et purifié en précipitant le sulfure. Le ruthénium est purifié par distillation du tetroxyde en présence de permanganate.

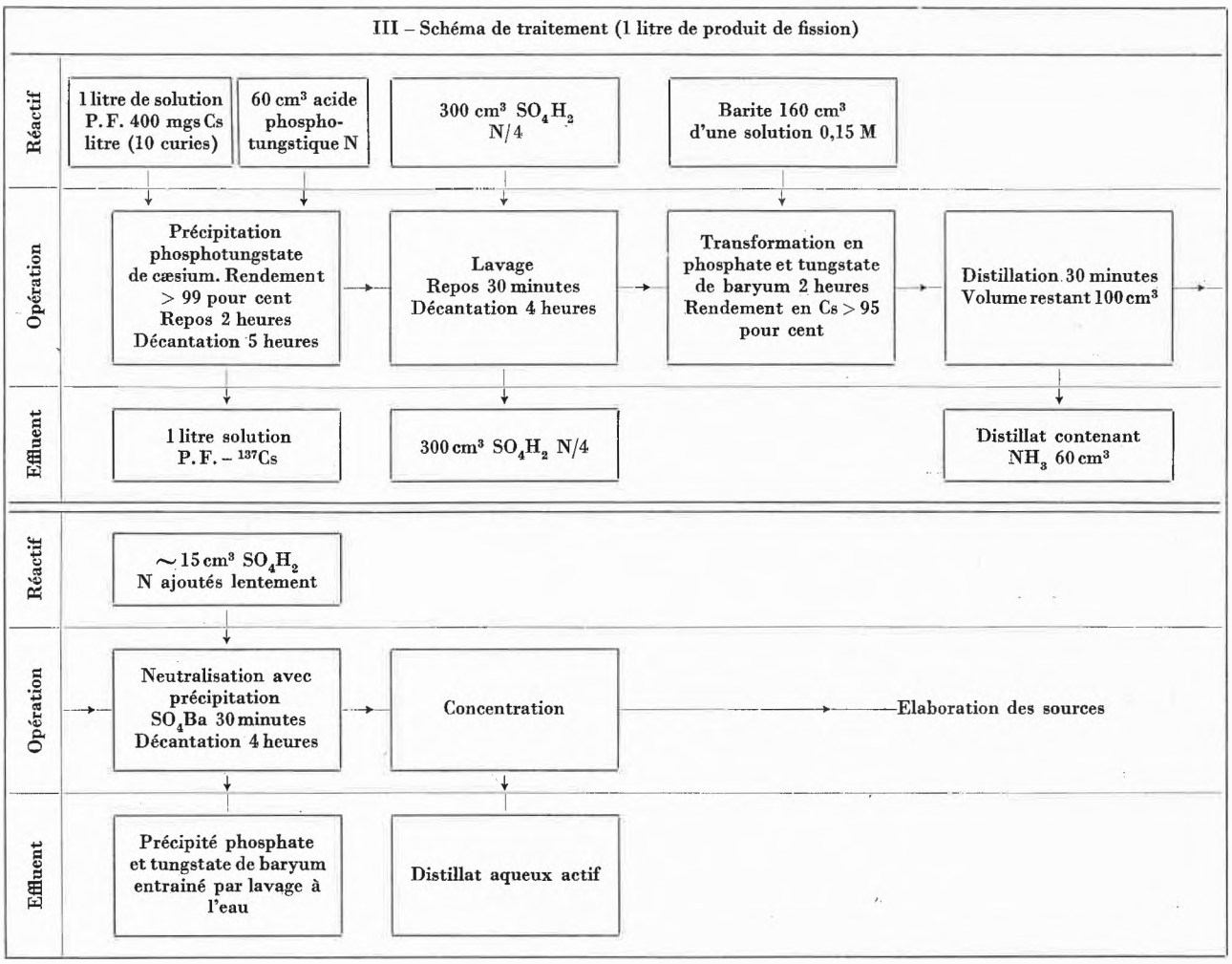


Fig. 2. Description de notre méthode

Les terres rares sont séparées du césium et du strontium par précipitation des hydroxydes, puis le césium du strontium par la carbonate de sodium.

Le césium est alors purifié par cristallisation en alun d'ammonium, séparé du rubidium par cristallisation fractionnée, débarrassé de l'aluminium par précipitation par l'ammoniaque, débarrassé des ions sulfate par échange d'ion, et de l'ammoniaque par distillation.

Le strontium est purifié par précipitation par l'acide nitrique fumant et séparé du baryum inactif par précipitation du chlorure.

Les terres rares peuvent être ensuite séparées, le cérium d'abord, par précipitation ménagée du phosphate cérique.

L'europium est séparé du prométhéum par réduction électrolytique de l'europium à la valence 2, suivie d'une précipitation des sulfates en utilisant comme entraîneur le strontium.

Le traitement a surtout été prévu pour le césium. Il est toujours possible d'effectuer la préparation d'une quantité déterminée d'un produit de fission moins demandé.

Le procédé a été récemment modifié sur les points suivants :

- dans le traitement, remplacement de l'échange d'ions par une précipitation de chloroplatinate, l'échangeur d'ions ayant été le siège de trop de dégradations radiolytiques.
- le cérium est précipité à l'arséniate au lieu de phosphate.
- l'élimination de l'américium qui souillait le prométhéum a été réalisée.

Anglais. – Un schéma de traitement des produits de fission a été publié par les Anglais au cours du Congrès de Chimie Industrielle qui a eu lieu à Paris en 1956. Le schéma n'a pas uniquement pour but de préparer des produits de fission séparés, mais il a aussi été conçu pour résoudre le problème des énormes quantités de résidus radioactifs que fourniront normalement les centrales électriques utilisant l'énergie atomique. Nous reviendrons plus loin sur cet aspect important de la question.

Après avoir concentré au centième la solution initiale, on précipite le strontium 90 par l'acide nitrique fumant, ce qui fournit 95 % de strontium 90 en solution. On précipite une deuxième fois après avoir ajouté du strontium entraîneur pour enlever le strontium 90 restant, puis on concentre en réduisant l'acide nitrique par le formol. A la solution concentrée qui est 2 N nitrique environ, on ajoute de l'acide phosphotungstique, ce qui permet de récupérer 99,5 % du césium 137 présent. De la solution résiduelle, on peut récupérer du cérium 144 ou du ruthénium 106 si on le désire.

Russes. – Les Russes ont publié à Génève en 1958 une méthode de traitement : « partant apparemment d'une solution neutre contenant du fer et un peu de calcium, on sépare tout d'abord les produits de fission en deux groupes par une précipitation d'oxalate de calcium à *p*H 5. L'yttrium, le strontium et les terres rares précipitent. Le zirconium, le niobium et le ruthénium restent en solution.

» Le précipité d'oxalate de calcium est redissout dans l'acide nitrique ; on détruit l'acide nitrique par chauffage et le cérium est extrait par le nitrométhane après avoir été amené à la valence 4 par l'ozone.

» Le strontium est ensuite coprécipité avec le nitrate de calcium par l'acide nitrique concentré, puis séparé du calcium par l'acide nitrique fumant.

» Les terres rares et l'yttrium sont extraits par solvant dans une série de mélangeurs décanteurs en utilisant comme solvant organique le phosphate de tributyle. » Les auteurs ont obtenu par cette méthode : yttrium 91, prométhéum 147 et europium 155.

De la solution primitive, les auteurs ont extrait : le zirconium–niobium par coprécipitation par l'hydroxyde de fer (redissolution dans l'acide nitrique et extraction en contrecourant par le phosphate de tributyle).

On réextrait :

- par l'eau oxygénée : le niobium.
- par l'acide nitrique dilué : l'yttrium restant.
- par l'acide oxalique : le zirconium.

Enfin, le ruthénium est coprécipité par un sulfure de nickel, puis extrait sous forme de nitrosocomposé, par le phosphate de trybutyle.

Les installations existantes

Les Américains ont consacré 2 millions de dollars à la construction d'une unité pilote pouvant produire 300 000 curies de césium 137 et 7 autres produits de fission principaux. Cette unité a été mise en service au début de l'année 1959.

Les Anglais possèdent une unité pouvant fournir quelques milliers de curies de césium 137 et des quantités moindres de strontium 90. Il envisagent la possibilité d'une installation produisant 1 million de curies de césium 137 par an.

Les Russes ont certainement des installations de production de produits de fission.

Nous disposerons pour 1960 d'une installation pouvant fournir quelques milliers de curies par an de césium 137. Nous envisagerons ensuite la possibilité d'une installation fournissant quelques centaines de milliers de curies par an.

Aspect à long terme du traitement des produits de fission

Le but principal des recherches nucléaires est la production d'énergie et, à l'heure actuelle, plusieurs pays, dont l'Angleterre et la France, ont un programme d'équipement nucléaire pour produire de l'électricité industrielle.

Les produits de fission apparaissent alors comme des sous-produits gênants de la production d'énergie. En effet, si dans quelques dizaines d'années la France a

remplacé $60 \cdot 10^6$ tonnes de charbon par de l'uranium, cela équivaut à une consommation annuelle de 20 tonnes d'uranium 235. Cette consommation d'uranium fournira par an :

$60 \cdot 10^6$ curies de césium 137 soit 180 kW utilisables
$60 \cdot 10^6$ curies de strontium 90
$300 \cdot 10^6$ curies de cérium 144
$60 \cdot 10^6$ curies de ruthénium 106
$60 \cdot 10^6$ curies de zirconium 95, etc...

contenues dans des dizaines de milliers de m^3 de solutions très radioactives. Ces quantités sont à multiplier par un facteur 50 pour obtenir un chiffre de consommation mondiale.

De telles quantités de radioéléments sont-elles utilisables?

Une estimation américaine des besoins en sources de radiations donnait pour 1965 :

	an 1965	an 2000
Radiographie, téléthérapie	50 kW	250 kW
Stérilisations médicales ...	100	500
Chimie sous radiation	1000	5000
Stérilisation de nourriture en général polymérisation	30000	100000

Cette estimation hasardeuse représente les besoins totaux en radiations qui peuvent être également fournies par les appareils de rayons X, les générateurs électrostatiques, le cobalt 60, les cuves de refroidissements des barreaux d'uranium, etc... Or, pour le seul césium 137 la production mondiale fournira 12000 kW de rayonnement utilisable en l'an 2000. La quantité de produits de fission créée par les besoins énergétiques sera donc très probablement largement excédentaire sur les besoins en radiations.

Il y a très probablement un autre intérêt à traiter les solutions de fission pour en extraire certains produits. En effet, suivant le schéma de traitement que propose GLUCKAUF, la récupération poussée du césium 137 et du strontium 90 peut faciliter considérablement la solution du problème de ces grandes quantités de déchets radioactifs.

GLUCKAUF propose de traiter les solutions pour récupérer le césium 137 et le strontium 90 puis de laisser la solution restante décroître pendant 20 ans. On aura au bout de 20 ans :

le $1/10^6$ du ^{144}Ce initial
le $1/10^6$ du ^{106}Ru initial
le 1/16 du ^{147}Pm initial
le $1/10^{40}$ du ^{95}Zr initial
le $1/10^3$ du ^{155}Eu initial

Le césium et le strontium, seraient, soit utilisés comme sources de rayonnement, soit comme sources de chaleur, et au bout de vingt ans, les solutions stockées seraient traitées pour récupérer les produit de fission stables particulièrement précieux comme le ruthénium, le rhodium, le palladium.

En effet, par tonne d'uranium 235 consommé, il y a dans les solutions de fission :

Ru 38 kg valant 380000 francs le kg
Rh 16 kg valant 680000 francs le kg
Pd 7 kg valant 128000 francs le kg
Tc 31 kg

Conclusion

Les produits de fission ont un double aspect : intéressants comme sources de rayonnement, ce sont eux cependant qui augmentent le prix de revient de l'énergie nucléaire à cause de la protection et de la télécommande des réacteurs et des usines de traitement du stockage des solutions résiduelles.

Les utilisations éventuelles, en valorisant les produits de fission, peuvent contribuer à baisser ce prix de revient.

Ainsi, les Américains ont publié qu'ils estimaient rentable de consacrer deux à trois millions de dollars pour créer une installation destinée à la séparation des produits de fission.

De nombreuses incertitudes quantitatives telles que les concentrations possibles des solutions résiduelles, liées à l'évolution rapide de la technique des réacteurs (utilisation d'alliages d'uranium, par exemple), empêchent malheureusement à l'heure actuelle de se faire une idée très exacte sur ce problème important.

Chronique Chronik Cronaca

Robert Käppeli 60jährig

Am 21. Juli feiert Dr. Dr. h. c. ROBERT KÄPPELI seinen 60. Geburtstag. Aus einfachen Verhältnissen stammend, ist der nun 60jährige Präsident der CIBA-Aktiengesellschaft auf einem der verantwortungsvollsten Posten der schweizerischen Industrie. Seine wirtschaftliche Erfahrung und Intelligenz finden nicht nur im CIBA-Konzern ihre Würdigung, sondern führten auch zur Berufung in die leitenden Organe anderer Unternehmen von wirtschaftlicher Bedeutung, so der Sulzer-Aktiengesellschaft in Winterthur, des Schweizerischen Bankvereins und der Winterthurer Unfall- und Lebensversicherungsgesellschaft.

Dr. KÄPPELI wurde in Luzern geboren und erwarb an der dortigen Kantonsschule das Reifezeugnis. Die erste kaufmännische Ausbildung holte er sich nach der Rekrutenschule in Brescia und in Bellinzona, um anschließend in der Kantonalbank Sarnen auch das Bankfach gründlich kennenzulernen. Dadurch erwarb er sich die finanziellen Grundlagen für ein Nationalökonomiestudium, das er bei LANDMANN in Basel mit dem Prädikat *summa cum laude* abschloß. Mit seinem Lehrer, der einer neuen Berufung stattgab, siedelte er nach Kiel über. Der Mitarbeit am dortigen «Institut für Weltwirtschaft und Seeverkehr» folgte ein Sekretariatsposten bei der obersten Leitung der Warburgbank in Hamburg, eine einzigartige Gelegenheit, mit internationalen Wirtschaftsproblemen in Kontakt zu kommen und bleibende Eindrücke durch einige hervorragende Leiter dieses Unternehmens zu erhalten.

In der CIBA, in die Dr. KÄPPELI 1934 eintrat, zeigte sich als Frucht eines großen, eigenwilligen und originellen Einsatzes ein steiler Aufstieg vom Sekretär des Verwaltungsrates zum

Vorsitzenden des Direktionskomitees und Mitglied des Verwaltungsrates. Seine Wahl zum Delegierten des Verwaltungsrates, 1946, fiel in eine Zeit, in der die technische und wirtschaftliche Führung des CIBA-Konzerns von alten, überlebten Methoden zu befreien und grundlegend neu zu gestalten war. Dr. KÄPPELI hat diese Reorganisation meist in persönlichen Kontakten auch mit den Auslandwerken meisterhaft durchgeführt. Nebst wirtschaftlichen Fragen galt und gilt sein Hauptinteresse der Förderung der Forschung im eigenen Unternehmen wie an den Universitäten und insbesondere an der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Dieses Wirken ist 1955 durch die Ernennung zum Ehrendoktor der Eidgenössischen Technischen Hochschule auch für einen breiteren Kreis sichtbar geworden.

Recht eigentlich seine Schöpfung ist auch die CIBA Foundation in London, einer unabhängigen Körperschaft, vor etwas mehr als zehn Jahren zur Pflege internationaler wissenschaftlicher Beziehungen gegründet.

Die 1956 erfolgte Wahl zum Präsidenten des Verwaltungsrates der CIBA war nur die äußere Bestätigung des im Innern des Unternehmens sichtbaren Wirkens.

Von seltener Vielseitigkeit sprechen auch die privaten Liebhabereien Dr. KÄPPELIS. Erwähnen wir aus der großen Fülle das Aquarellieren, den seit frühesten Jahren gepflegten Berg- und Skisport, das Jagen oder seine Kunstsammlung, die, in ihrer Anlage die Antike bevorzugend, den Kunstkenner verrät, dessen Urteil Geltung hat. *M.*

Universität Basel. Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat Prof. Dr. phil. EUGEN BAUMGARTNER, Inhaber eines Lehrauftrages für Kernphysik, Titel und Rechte eines ordentlichen Professors *ad personam* an der Universität Basel verliehen.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern hat Dr. phil. HERMANN SCHALTEGGER zum Privatdozenten ernannt mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über synthetische organische Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Dr. K. STEIGER, a.o. Professor für Arzneiforschung und Arzneizubereitung an der ETH, unter Verdankung der geleisteten Dienste auf den 1. Oktober 1960 entsprochen.

Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern. Ein in den Jahren 1958/59 an Behörden, Banken, Handel, Industrie, Gewerbe und Verkehr gerichteter Appell um Unterstützung des Betriebsfonds der Hochschulstiftung ergab die Summe von rund einer halben Million Franken, womit der Stiftung die Möglichkeit gegeben ist, ihrer Aufgabe gegenüber der Forschung und Lehrtätigkeit an der Universität Bern noch besser gerecht zu werden.

Ehrung. Am Ende einer dreißigjährigen, erfolgreichen Tätigkeit auf dem Gebiete der industriellen Forschung und des Lehrwesens in Belgien wurde Dr. PAUL FERRERO vom König der Belgier zum «Officier de l'Ordre de la Couronne» ernannt und von der Belgischen Chemischen Gesellschaft mit einer Goldmedaille ausgezeichnet. Dr. FERRERO wird demnächst in die Schweiz zurückkehren.

Ein Pauli-Saal im Cern. Im europäischen Kernforschungszentrum (Cern) wurde ein «Pauli-Saal» eröffnet, in welchem die Bibliothek des 1958 verstorbenen Nobelpreisträgers für Physik, Professor WOLFGANG PAULI, untergebracht werden soll. Der «Pauli-Saal», der zur Cern-Bibliothek gehört, wird allen Interessenten offenstehen.

40 Jahre Angst & Pfister AG. Die Firma Angst & Pfister AG, Handelshaus für Gummi, Asbest, Kunststoffe und moderne Antriebselemente mit Hauptsitz in Zürich, kann auf ihr 40jähriges Bestehen zurückblicken.

Tretex AG. Als Gemeinschaftsgründung der drei Firmen Textilwerke F. M. Haemmerle (Dornbirn), Cotonificio Legler S.p.A. (Ponte San Pietro) und Stoffel & Co. (St. Gallen) wurde eine Firma für textile Forschung und Entwicklung, vor allem auf dem Gebiete der Veredlungschemie, die Tretex AG, mit Sitz in Zürich, ins Leben gerufen. Die neue Firma soll eine Koordination und Kapazitätserweiterung der Forschung für die beteiligten Firmen ermöglichen.

Informations Informationen Notizie

Zweite ILMAC. Auf Grund des großen Erfolges der ILMAC, Internationalen Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die im November 1959 in Basel stattfand, hat das Organisationskomitee einstimmig beschlossen, die Veranstaltung zu wiederholen. Die zweite ILMAC wird als Fachmesse, verbunden mit Fachtagungen, vom 15. bis 20. Oktober 1962 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchgeführt.

140. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft wird vom 23. bis 25. September 1960 im Kanton Aargau ihre 140. Jahresversammlung abhalten. Alle Anfragen sind an den Jahrespräsidenten, Dr. K. BAESCHLIN, Kirschgartenweg 5, Aarau, zu richten.

3. Weltkongreß für grenzflächenaktive Stoffe. Dieser internationale Kongreß wird vom 29. August bis 3. September 1960 in Köln durchgeführt. Für Auskunft wende man sich an den Deutschen Ausschuß für grenzflächenaktive Stoffe, Verband der chemischen Industrie, Karlsstraße 21, Frankfurt am Main.

5. Generalversammlung der International Union of Crystallography. Die International Union of Crystallography wird vom 15. bis 24. August 1960 in Cambridge ihre 5. Generalversammlung durchführen. Auskünfte erteilt Dr. W. H. TAYLOR, Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge (England).

Kongreß für analytische Chemie und angewandte Spektroskopie. Zum zwölftenmal wird vom 27. Februar bis 3. März 1961 The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy veranstaltet. In Verbindung mit dem Kongreß soll ein Symposium mit dem Titel «New Frontiers in Optics and Spectroscopy» abgehalten werden. Bis zum 15. Oktober 1960 können Zusammenfassungen von Originalarbeiten aus diesen Fachgebieten eingereicht werden. Alle weiteren Auskünfte erteilt: Dr. WILLIAM F. HARRIS, Program Chairman, The Twelfth Annual Pittsburgh Conference, Research Laboratories, Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh 35 (Pennsylvania, USA).

Leipziger Herbstmesse 1960. Für die Leipziger Herbstmesse 1960, die vom 4. bis 11. September durchgeführt wird, sind Aussteller aus rund vierzig Staaten angemeldet.

Jahresbericht 1959 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion. Dieser Jahresbericht, der in der Zeitschrift *Werkstoffe und Korrosion 1960*, Heft 5 (Mai), veröffentlicht wurde, ist als Sonderdruck erschienen und – soweit die Auflage ausreicht – bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach, kostenlos erhältlich. Es wird darin im ersten Teil über die Entwicklung der Arbeitsgemeinschaft Korrosion berichtet, im zweiten Teil folgen die Tätigkeitsberichte der Fachgruppen der Mitgliedvereine und im dritten die Tätigkeitsberichte der Vereine, welche der Arbeitsgemeinschaft Korrosion nicht angehören. Der Bericht ver-

mittelt einen Überblick über die auf diesem Gebiete geleistete Arbeit und gibt Hinweise, an welche Stellen man sich gegebenenfalls mit Fragen über Probleme der Korrosion wenden kann.

Analytical Biochemistry. Die Academic Press, New York/London, hat ab Mai 1960 mit der Herausgabe einer neuen internationalen Zeitschrift, betitelt *Analytical Biochemistry*, begonnen. Sie soll als zentrale, internationale Informationsquelle für neue und bewährte Methoden in der Biochemie, Biophysik und verwandten Gebieten dienen. Als Redaktor zeichnet Dr. ALVIN NASON, McCollum-Pratt Institute, The John Hopkins University, Baltimore. Der Preis für Band I (1960), 6 Nummern, beträgt $ 15.00.

Neue IBM-Kleinlochkarten-Anlage. Kürzlich bot die Schweizer Vertretung der International Business Machines (IBM, Zürich) der Fachpresse und einem weiteren Interessentenkreis Gelegenheit, sich mit der neuen IBM-Kleinlochkartenanlage bekanntzumachen. Das vorgeführte Lochkartenaggregat zeichnet sich gegenüber den bisherigen Lochkartenmaschinen durch auffallend geringen Raumbedarf aus. Es beansprucht weniger Platz als drei gewöhnliche Schreibtische. Dies ist dadurch möglich geworden, daß das Lochkartenformat von 187 × 82 mm (Normalformat) auf 105 × 67 mm reduziert worden ist bei gleichviel Kolonnen und Lochungsmöglichkeiten wie bisher. Die Anlage besteht aus einer kombinierten Loch- und Prüfmaschine, einer Sortiermaschine und einem kombinierten Schreib-, Rechen- und Stanzaggregat. Als Novum wird der relativ niedrige Preis von rund Fr. 75 000.– angegeben. Als Anwendungsbereich werden praktisch alle Arbeiten genannt, welche auf den konventionellen Lochkartenmaschinen möglich sind (z. B. Fakturierung, Verkaufsabrechnung, Verkaufsstatistik, Lagerkontrolle, Lohn- und Gehaltsabrechnung usw.). IBM 3000 ist in erster Linie für mittlere und kleinere Betriebe gedacht, die sich bis jetzt noch nicht für eine automatische oder halbautomatische Fakturiermaschine usw. entschließen konnten. Zur Dokumentation z. B. von wissenschaftlicher Literatur, Spektrendaten usw. ist die Anlage indessen nicht geeignet, da die Sortiermaschine nur nach wenigen Gesichtspunkten aussortieren kann. Andrerseits ist für reine Dokumentationszwecke kein Rechenaggregat notwendig. Es ist aber naheliegend, daß eine solche Kleinlochkartenmaschine, die den besonderen Bedürfnissen von Bibliotheken und Dokumentationsstellen angepaßt würde, zu einem überaus wertvollen und nicht überdimensionierten Hilfsmittel des Dokumentalisten werden könnte.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

† *Anton Bieler*

Am 29. Mai 1960 verstarb in Zürich nach längerer Krankheit im Alter von 63 Jahren Prof. Dr. ANTON BIELER. Der Verstorbene war anschließend an seine Studien während zehn Jahren in industriellen Betrieben der Tschechoslowakei und Deutschlands tätig. Nach seiner Rückkehr an die ETH im Jahre 1932 widmete er sich intensiv dem Gebiet der Gaschemie und vor allem der katalytischen Hochdruckreaktionen. A. BIELER habilitierte sich denn auch auf diesem Spezialgebiet. Als Forscher war er an der technischen Realisation einer Reihe neuer Prozesse beteiligt, und beachtenswerte Publikationen in Fachzeitschriften, z. B. über katalytische Reduktionen und Reaktionen mit Ammoniak zur Erzeugung von Aminen und Amiden, zeugen von seiner fachlichen Tätigkeit. Dem akademischen Lehrer war eine glückliche Verbindung von Wissenschaft und Technik eigen, und sein sprachlicher Stil als klarer Ausdruck seines logischen Denkens fand allgemein Beachtung. An der Leitung von über hundert Dissertationen des Technisch-Chemischen Institutes hatte der Verstorbene maßgeblichen Anteil. Neben seiner großen Hilfsbereitschaft wurde ANTON BIELER nie müde, die jungen Akademiker auch menschlich in schweizerischem Geiste zu erziehen. In Anerkennung seiner großen Verdienste um die Hochschule wurde ihm im Jahre 1957 der Titel eines Professors verliehen. Während vieler Jahre hat der Verstorbene seine Arbeitskraft auch stets als sehr geschätzter und zuverlässiger Mitarbeiter für die *Chimia* eingesetzt. Alle, die Professor BIELER kannten, werden ihm als einem Manne vornehmer Haltung und lauteren Charakters ein dankbares Andenken bewahren.

Wer interessiert sich für eine Studienreise nach den USA im Jahre 1961?

Für Gruppenreisen nach den USA bestehen neuerdings stark verbilligte Flugtarife. Dem SChV sind für eine solche Reise, welche als *Studienreise für Schweizer Chemiker* ausgestaltet werden könnte, Offerten unterbreitet worden, welche mit Kosten von etwa Fr. 2500.– bis 3000.– pro Teilnehmer für eine 17tägige Reisedauer rechnen.

Wegen der mit einer solchen Studienreise erforderlichen Vorbereitungen könnte als Zeitpunkt voraussichtlich erst das Frühjahr 1961 in Frage kommen.

Zur Abklärung der Frage, ob voraussichtlich mit einer ausreichenden Beteiligung (von wenigstens 10 bis 15 Personen) gerechnet werden könnte, bitten wir alle Interessenten, sich *unverbindlich* baldmöglichst bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, zu melden.

Neue Mitglieder

Hammer Markus, stud. chem., Grünernstraße 384, Langendorf SO

Lerch Pierre Prof. Dr., Institut de Radiophysique appliquée, Hôpital Cantonal, Lausanne

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

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut in Frankfurt am Main. Hauptredaktor: H. E. PIETSCH. Verlag Chemie, Weinheim 1958.

System-Nr. 42: *Zirkonium.* XXXVII + 448 Seiten. Kartoniert DM 266.–. – Die Reingewinnung von Zirkonium wurde im Zusammenhang mit Projekten der Gewinnung von Atomenergie aktuell. Zirkoniummetall zeigt eine sehr geringe Neutronenabsorption als Behältermaterial für Uran und ist aus diesem Grunde viel verwendet worden. Eine große Ausdehnung erfuhr in den letzten zehn Jahren auch die Verwendung von Zirkoniumhydrid in der Hochvakuumröhren- und Elektronikindustrie. Es ist daher einerseits zu begrüßen, daß durch das Erscheinen des Gmelin-Handbuches *Zirkonium* die

bekannten Daten in der von GMELIN gewählten, bewährten Systematik gesammelt vorliegen, anderseits ist die Vollständigkeit begrenzt, indem die Literatur mit dem Datum vom 31. Dezember 1949 abschließt und damit den beinahe stürmischen Zuwachs der Kenntnisse der letzten zehn Jahre nicht mehr erfaßt. Die bewährte Gliederung des Stoffes in Geschichtliches, Vorkommen, Gewinnung aus Erzen, Darstellung im Laboratorium und in der Technik von Zirkonium, dessen physikalische, chemische und elektrochemische Eigenschaften und chemische Reaktionen ergibt ein vorzügliches Bild des Standes der Technik. Die folgenden Kapitel behandeln Legierungen und Verbindungen des Zirkoniums. Besondere praktische Bedeutung haben Zirkoniumsilizide, -sulfate, -phosphate, -dioxyde, -peroxyde, -nitride, -nitrate, -hydride, -halogenide, -carbonate, -acetate und -acetylacetonate. Erwähnenswert sind noch die Eigenschaften der Alkali- und Erdalkalizirkonate, da sie die Temperaturabhängigkeit des Dielektrikums beeinflussen. Die steigende Bedeutung von Zirkonium und Zirkoniumverbindungen wird dem vorliegenden Band Nr. 42 des «Gmelin» eine berechtigte Verbreitung in verschiedenen Gebieten der Technik sichern. Wünschenswert wäre nur, wenn in nächster Zukunft auch die neuesten Daten der letzten zehn Jahre in einer weitern Gmelin-Publikation zusammengefaßt würden.

System-Nr. 43: *Hafnium*, Ergänzungsband. II + 23 Seiten. Kartoniert DM 17.–. – Hafnium kommt in Zirkoniummineralien in Mengen von 0,5 bis 3% der Zirkoniummenge vor. Nach Schätzungen beträgt der Gehalt in der Erdrinde 4×10^{-4}%. Hafnium ist also durchaus nicht selten, sondern etwa ebenso häufig wie Bor. Neuere Entwicklungen im Atomenergiesektor erforderten die Herstellung von reinem Zirkonium. Diese Entwicklung erforderte die genaue Abtrennung der begleitenden Hafniumverbindungen. Die dabei anfallenden beträchtlichen Mengen von Rückständen lieferten eine willkommene Quelle für Hafnium und Hafniumverbindungen. Der vorliegende Ergänzungsband umfaßt die Literatur der Jahre 1940 bis 1949. Behandelt werden gemäß der «Gmelin»-üblichen Anordnung Vorkommen, Gewinnung von Hafniumverbindungen, wobei hier besonders die neuere Trennungstechnik von Zirkonium eingehend behandelt wird. Die Gegenüberstellung der Methoden ergibt ein vorzügliches Bild über die technische Anwendung neuerer Verfahren, die in der Analytik entwickelt wurden und anschließend zur Reinherstellung eingesetzt werden. Weiter werden behandelt: Verwendung des Hafniums und seiner Verbindungen, physikalische Eigenschaften, elektrochemisches Verhalten des Elementes, Nachweis und Bestimmung, Verbindungen des Hafniums. Von den Verbindungen verdienen heute Hafniumcarbid, Hafniumchlorid, Hafniumnitrid, Hafniumoxychlorid, Hafniumoxyd und Hafniumsulfat bereits ein gewisses Interesse. Über die Verwendung von Hafniumverbindungen in Atomenergieanlagen und deren Bedeutung ist bis heute noch nicht ausführlich publiziert worden. Die Ausführungen des Gmelin-Bandes geben jedoch die Grundlage, auf der die Weiterentwicklung erfolgen kann.

System-Nr. 45: *Germanium*, Ergänzungsband. XXXXIV + 576 Seiten. Kartoniert DM 332.–. – Die steigende Bedeutung der selteneren Elemente im speziellen und das steigende Interesse für Germanium und dessen Verbindungen macht das Erscheinen dieses Gmelin-Ergänzungsbandes um so erwünschter. Der vorliegende Ergänzungsband Germanium stellt die Fortsetzung zu dem 1931 erschienenen Band Germanium dar. Während damals das Element noch sehr wenig Beachtung fand, sind in der Zwischenzeit sehr viele Interessen für dieses Element geweckt worden. Der Ergänzungsband umfaßt die Forschungsergebnisse der Jahre 1931 bis 1953. In diesen Zeitraum fällt bekanntlich die unvergleichlich erfolgreiche Entwicklung der Halbleiterdioden, Transistoren und Phototransistoren. Neben der üblichen, für «Gmelin» zur Selbstverständlichkeit und Verpflichtung gewordenen ausgezeichneten Darstellung der Kapitel: Vorkommen, Gewinnung von Germaniumverbindungen, das Element Germanium, physikalische Eigenschaften, elektrochemisches Verhalten, physiologische Schädigung, Nachweis und Bestimmung, Legierungen des Germaniums, werden darauf ausführlich die Kapitel elektrische Eigenschaften und lichtelektrische Eigenschaften behandelt, welche ein ausführliches und ausgezeichnetes Bild über die Bedeutung dieses Stoffes in der neuen Technik der Transistoren und Phototransistoren geben. Die Ausführungen dieses Bandes stellen daher nicht nur für den Chemiker ein wertvolles Wissensgut dar, auch sämtlichen Fachleuten der Übermittlungstechnik sind die grundlegenden Ausführungen dieses Bandes zu empfehlen.

H. Suter

Organic Syntheses, Vol. 38. Von J. C. SHEEHAN. VII + 120 Seiten. John Wiley & Sons, New York/Chapman & Hall, London 1958. Gebunden $ 4.–. – Die bekannte und für das organisch-synthetische Laboratorium so nützliche Reihe von gut ausgearbeiteten und überprüften Herstellungsvorschriften für weitere 31 organische Verbindungen wird mit diesem Bande fortgesetzt. Wie in den vorangehenden Bänden eignen sich auch hier wieder zahlreiche Verbindungen als wertvolle Zwischenprodukte für weitere Umsetzungen.

H. Schaltegger

Organic Syntheses, Vol. 39. Von M. TISHLER. VII + 114 Seiten. John Wiley & Sons, New York/Chapman & Hall, London 1959. Gebunden $ 4.–. – Im vorliegenden Band ist die Bereitung von 29 Präparaten beschrieben. Was diese Bandreihe u. a. so wertvoll macht, ist die Möglichkeit, ähnliche Verbindungen (Analoge und Homologe) nach diesen sorgfältig ausgearbeiteten Methoden herzustellen.

H. Schaltegger

Biochemical Preparations, Band 7. Von H. A. LARDY. X + 102 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 5.25. – Die Bände dieser bemerkenswerten Serie enthalten überprüfte Darstellungsvorschriften für zahlreiche biochemisch wichtige Verbindungen, die von führenden Forschern der Biochemie sorgfältig ausgearbeitet wurden. Die Anlage dieser Buchreihe ist ähnlich gehalten wie die bekannten «Organic Syntheses». Der vorliegende Band enthält die Herstellungsvorschriften für 20 Verbindungen, so unter anderem z. B. von Adenosintriphosphat-^{32}P, S-Palmityl-Coenzym A, Flawin-Adenindinucleotid, Dihydroxyacetonphosphat, Hydroxy-brenz-traubensäurephosphat.

H. Schaltegger

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 11. Band: *Kunststoffe bis Lithium.* Herausgegeben von W. FOERST. XII + 798 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1960. Gebunden DM 128.–. – Die Darstellung der technischen Chemie im weiteren Sinne, wie sie der Ullmann vermittelt, wird dadurch erschwert, daß sich die Fronten des Fortschritts ständig in Bewegung finden und somit die Weiterentwicklung zu keinem Abschluß gelangen kann. Der Leser erwartet vom Autor jedes Beitrages, daß er dank seines fachlichen Einfühlungsvermögens in der Lage sei, einen charakteristischen *Querschnitt* durch sein Arbeitsgebiet zu entwerfen, der dem derzeitigen Stande der Technik Rechnung trägt. Auch Band 11 der Encyklopädie erfüllt voll und ganz die an ihn gestellten Erwartungen. Trotz der Vielschichtigkeit der behandelten 19 Themata bleibt die Einheitlichkeit des Gesamtwerkes erhalten. Die Hauptbetonung des vorliegenden Bandes liegt auf den vier Stichworten: Kunststoffe, Kupfer, Lacke und Lebensmittel, welche mit je etwa 130 Seiten zusammen rund zwei Drittel des verfügbaren Gesamtraumes in Anspruch nehmen. Unter dem Stichwort *Kunststoffe* wird der Leser über Eigenschaften, Verarbeitung, Färben, Oberflächenbehandlung, Prüfung und Analyse informiert. Wie sehr gerade die Kunststoffchemie und -technologie sich in stürmischer Weiterentwicklung befinden, kommt in der lebendigen und übersichtlichen, mit Tabellen und Figuren vorteilhaft ergänzten Abhandlung zum Ausdruck. Der Abschnitt *Lacke und Anstrichmittel* orientiert ausführlich über die Technologie der Lackherstellung, physikalisch und chemisch trocknende Überzüge, ebenso über Färben, Verarbeitung, Prüfung und Analyse. Das Kapitel *Lebensmittel* tritt insbesondere auf die Frage der Konservierung ein, aber auch auf das Färben, die Lebensmitteluntersuchung und -verpackung. Die Kapitel *Leder und Gerbung* sowie *Leim und Gelatine* zeigen eindrücklich, in welchem Ausmaße der technische Fortschritt mit den letzten Erkenntnissen der Naturwissenschaften verknüpft ist, aber auch in welchem Umfang die Empirie in den althergebrachten Arbeitsmethoden noch immer dominiert. Die enge Beziehung der Physik zur Chemie tritt in dem Beitrag *Lichterzeugung und Lichtmessung* deutlich zutage. Die lichttechnischen Grundlagen, die Lichtquellen, die Technik des Lampenbaus und die Beleuchtungstechnik werden erörtert. – Kupferkunstseide und -spinnfaser, Lävulinsäure, Lagerwerkstoffe, Lecithin und andere Phosphatide, Lederaustauschstoff (Kunstleder), Leuchtstoffe, Leukoküpenfarbstoffester, Lignin, Lipoide und Lithium sind die übrigen Haupttitel des neuen Bandes. Der vorbildlich redigierte neue Ullmann-Band ist eine wertvolle Ergänzung des geschätzten Standardwerkes.

H. Ammann

Fluoreszenz-Mikroskopie. Von M. HAITINGER. 2., erweiterte Auflage, bearbeitet von J. EISENBRAND und G. WERTH. VIII + 168 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 22.–. – Ein Werk, das die fluoreszenz-mikroskopischen Methoden kritisch darlegt und klar herausstellt, wo deren Anwendung sinnvoll ist und wo ihre Grenzen liegen, kommt dem an biologischen Fragen interessierten Chemiker gleich gelegen wie den Forschern auf dem Gebiete der normalen und der pathologischen Histologie; auch seitens der Physiologen wird es Beachtung finden, denn gerade bei Lebendbeobachtungen erwies die Fluoreszenzmikroskopie

ihre praktische Brauchbarkeit. Zu beachten ist, daß in der neuen Bearbeitung speziell die Anwendungen in der Biologie und der Medizin berücksichtigt sind; der analytisch arbeitende Chemiker kann deshalb kaum Neues erwarten, da keine bedeutenden Fortschritte bezüglich der Spezifität der primären und der sekundären Fluoreszenz erzielt wurden. Erste Ansätze dazu liegen jedoch vor; sie lassen hoffen, daß mit dem weiteren Ausbau der Methodik eindeutige Resultate möglich werden. In enger Anlehnung an die ursprüngliche Darstellung HAITINGERS werden behandelt: die Fluoreszenz (Allgemeines und technische Hilfsmittel), die physikalisch-chemischen Voraussetzungen der Fluoreszenzmikroskopie, insbesondere Eigenfluoreszenz und Anwendung von Fluorochromen, es folgen Beispiele für die Darstellung einiger Zellbestandteile und Gewebsarten, endlich sind die Fortschritte der Fluoreszenzmikroskopie, die während der letzten zwanzig Jahre in der Botanik, der Zoologie, der Pathologie und der Bakteriologie erzielt wurden, zusammengestellt. Verständlicherweise können bei 413 Literaturnummern daraus keine Einzelangaben referiert werden; ein ausführliches Sachverzeichnis macht die Befunde leicht zugänglich. Über vierzig Abbildungen, davon etwa ein Viertel nach Farbmikrophotographien, Tabellen und Diagramme machen auch dem Anfänger die Darlegungen verständlich, so daß das Buch sehr gut als Einführung in die Fluoreszenzmikroskopie geeignet erscheint. *E. Hintzsche*

Nouveau traité de chimie minérale, tome VII (2 volumes): *Scandium, Yttrium, Eléments des terres rares, Actinium.* Par P. PASCAL. XXXIV + 1473 pages. Masson & Cie, Paris 1959. Relié NF 200.–. – Le développement de la chimie se fait avec une telle rapidité, les sources bibliographiques sont si nombreuses, la matière si considérable qu'il est impossible, lorsqu'on a établi le plan d'un ouvrage, de rester dans les cadres préalablement fixés. C'est pourquoi les auteurs de cet ouvrage ont été contraints de couper le tome VII, qui a pour objet une grande partie du groupe III, soit les terres rares, le scandium, l'yttrium et l'actinium, en deux fascicules. Les auteurs en sont MM. TROMBE et LORIERS, Mme GAUME-MAHN, Mlle HENRY LA BLANCHETAIS et M. BOUISSIÈRES. – L'introduction aux terres rares, par laquelle débute ce tome est l'œuvre des quatre premiers auteurs cités, chapitre fort bien conçu donnant une vue d'ensemble extrêmement claire de ces lanthanides qui s'étendent du cérium au luthécium. On y trouve un tableau périodique selon ZIMEN avec la distribution des électrons et la répartition des niveaux d'énergie, la spectroscopie des terres rares, les propriétés magnétiques, les moments théoriques et expérimentaux, le volume moléculaire, les rayons ioniques et le volume atomique, les valences et les caractères électropositifs de chaque élément et, pour terminer, un historique. Plus loin, entre autres, un chapitre fort bien présenté sur les minéraux des terres rares et un remarquable exposé sur le difficile problème de la séparation des éléments de ce groupe pour laquelle la plupart des méthodes modernes ont été mises en œuvre. Citons encore la métallurgie avec les diverses techniques de préparation des lanthanides. – Le fascicule 2 est réservé à l'étude des combinaisons des terres rares et, dérogation exceptionnelle au plan général, à l'étude des alliages fournis par les éléments de ce groupe. – Le tome VII se termine par un chapitre concernant l'application des terres rares au domaine de l'énergie nucléaire et par 33 pages consacrées à l'actinium et à ses composés. – Ouvrage de qualité, bien présenté, clair, concis et remarquablement illustré. *D. Monnier*

Rheology. Theory and Applications, Vol. III. Von F. R. EIRICH. XVI + 680 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 21.00. – Der vorliegende dritte Band der *Rheology* von EIRICH behandelt die praktische Anwendung. Nach drei einleitenden Kapiteln über die Prinzipien der Rheometrie und die Viskosität von Suspensionen wird die Rheologie des Latex, der Druckfarben, der Tone und Gläser sowie des Zements behandelt. Weitere Kapitel behandeln die Deformation von Polymeren, die Viskosität und Plastizität von Zwischenschichten, die Rheologie von Schmiermitteln, Klebstoffen, Kunststoffen und des Spinnprozesses. Am Schluß wird die Theorie der Kunststoffverarbeitung anhand der Strangpresse behandelt. Mit dem dritten Band ist das Gesamtwerk über Rheologie abgeschlossen. Damit liegt eine ausgezeichnete Zusammenfassung unserer heutigen Kenntnisse auf diesem wichtigen Gebiet vor, die als eine wertvolle Bereicherung des einschlägigen Schrifttums bezeichnet und allen Fachgenossen auf das beste empfohlen werden kann. *H. Hopff*

Chemische Technologie. 2., neubearbeitete Auflage. Band 3: *Organische Technologie I.* Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. XX + 912 Seiten. Verlag Hanser, München 1959. Gebunden DM 98.–. – Die *Chemische Technologie* von WINNACKER-WEINGAERTNER gehört zu den besten Standardwerken dieses Fachgebietes, und es ist nicht erstaunlich, daß seit der ersten Auflage 1952 eine Neuauflage von Band 3 erscheint, die von WINNACKER und KÜCHLER herausgegeben wird. Die Anlage des Buches ist im wesentlichen unverändert geblieben, doch sind einige Autoren durch andere ersetzt und die betreffenden Kapitel neu bearbeitet worden. Die Auswahl dieser Mitarbeiter als erstklassige Kenner der betreffenden Spezialgebiete bürgt dafür, daß der Stoff von hoher Warte behandelt wurde. – Bei manchen Kapiteln vermißt der Referent einige moderne Verfahren. So ist auf Seite 770 bei ε-Caprolactam nur die Herstellung durch Umlagerung des Cyclohexanonoxims angegeben. Hier sollten die neueren Verfahren, ausgehend vom Nitrocyclohexan, erwähnt werden. Außerdem wäre es wünschenswert, hier auch die ω-Aminoundecansäure als Ausgangspunkt für Rilsan aufzuführen. – Sonst ist das Werk durchwegs auf den neuesten Stand gebracht. Die Ausstattung der Neuauflage ist vorzüglich; insbesondere sind der klare Druck und die scharfe Wiedergabe der Apparaturschemata hervorzuheben. Nach jedem Kapitel ist ein Verzeichnis der einschlägigen Spezialwerke, einschließlich der wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patente, eingefügt. Alle großtechnischen Prozesse sind durch reaktionskinetische Daten, verfahrenstechnische Unterlagen und Produktionsstatistiken erläutert. – Der neue Band der *Organischen Technologie* wird bei den Fachgenossen dieselbe gute Aufnahme finden wie die vorgängige Auflage und kann jedem, der sich für das Gebiet interessiert, wärmstens empfohlen werden. *H. Hopff*

Anorganische Chemie, Band 1. Von I. NÁRAY-SZABÓ. 664 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1959. Gebunden. – Es handelt sich um den 1. Band eines dreibändig geplanten Werkes mittleren Umfanges. Die chemische Literatur ist nicht arm an guten Lehrbüchern der anorganischen Chemie. Dennoch kann das Erscheinen dieses neuartig aufgebauten Lehrbuches von NÁRAY-SZABÓ begrüßt werden: Der in gedrängtem Stil geschriebene Text enthält alle für Chemiker, Mineralogen, Geologen, Biologen, Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte wichtigen physikalischen und chemischen Tatsachen, welche über die Elemente und ihre Verbindungen vorliegen, wobei auf die vollständige Erfassung der physikalischen Konstanten besonderes Gewicht gelegt wurde. Theoretische und physikalisch-chemische Erörterungen sind auf den ersten 150 Seiten kurz (leider etwas zu kurz) zusammengefaßt. Dann folgt die Besprechung nichtmetallischer Elemente und ihrer Verbindungen: Wasserstoff und Isotope; Halogene; Sauerstoffgruppe und Hydride dieser Gruppe; Stickstoffgruppe; Kohlenstoffgruppe (inklusive Zinn und Blei); Bor. Ein gut dotiertes Sach- und Formelregister bildet den Abschluß. Die einzelnen Elemente und Verbindungen sind sehr ausführlich behandelt. Das gemeinsame oder unterschiedliche Verhalten innerhalb der behandelten Gruppen wird deutlich auseinandergehalten. Die zwei weiteren Bände dieser als Lehrbuch und Nachschlagewerk dienenden *Anorganischen Chemie* können mit Spannung erwartet werden. *E. Rey*

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. 2. Band: *Der Stoffwechsel*, zweiter Teil, Bandteil c. Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER † und E. LEHNARTZ. VII + 886 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 168.–. – Das einzige in deutscher Sprache verfaßte Handbuch, welches das Gesamtgebiet der physiologischen Chemie umfaßt, liegt nun bald vollständig vor. Aus dem Hammarstenschen Lehrbuch, welches in seiner 2. Auflage (1891) ganze 425 Seiten umfaßte, ist nunmehr ein theoretisch 2bändiges, faktisch aber ein 7 Bände umfassendes Werk geworden. Dieser Vergleich bringt nicht nur die außerordentliche Breitenentwicklung dieses Faches zum Ausdruck, sondern er gibt auch Anlaß, zur folgenden, heute oft aufgeworfenen Frage Stellung zu nehmen: Ist es einem Autor, angesichts des fast unüberblickbaren Schrifttums und der zunehmenden Spezialisierung, überhaupt noch möglich, relativ weitgesteckte Kapitel, wie sie in diesem Handbuch abgehandelt werden, umfassend und unter Berücksichtigung des neuesten Standes des Wissens darzustellen? Diese Frage stellt man sich besonders beim Durchgehen des ersten Kapitels, in welchem die allgemeinen und die biochemischen Aspekte von «Fortpflanzung und Wachstum» abgehandelt werden. Dieses von H. DRUCKREY (Freiburg im Breisgau) verfaßte Kapitel enthält darüber hinaus Abschnitte über Vererbung, Entwicklung, die Biochemie der Entzündung sowie über den Krebs; darin wird vor allem der experimentellen Krebserzeugung breiter Raum eingeräumt. Das Kapitel wird ergänzt durch einen Beitrag von W. WEIDEL über die Biochemie genetisch aktiver Substanzen. Obwohl dieses Kapitel als Ganzes – besonders in Würdigung des überaus umfangreichen Schrifttums, das darin verarbeitet worden ist – eine bemerkenswerte Fleißleistung darstellt, kann man sich des oben geäußerten Gedankens nicht ganz erwehren. Eine wertvolle

Ergänzung des im ersten Kapitel über den Krebs Gesagten stellt der Beitrag von H. DANNENBERG über die Biochemie der Tumoren dar. Die gegenseitige Überschneidung geht gelegentlich etwas weit, speziell bei den (hieher gehörenden!) Cancerogenen. Besonders wertvoll und aktuell ist die vom Autor gegebene Übersicht über die in den verschiedenen Geschwulstzellen zu beobachtenden Stoffwechselveränderungen. Der Zeitpunkt des Manuskriptabschlusses ist wohl schuld daran, daß die 1957 von WARBURG geäußerte Auffassung von der Bedeutung der Katalase bzw. H_2O_2 für die Strahlenempfindlichkeit der Tumoren nur mit einem kurzen Hinweis erwähnt wird. – Die weiteren drei Kapitel dieses Bandteiles behandeln «das Ei» (M. TOMITA), den «Gesamtstoffwechsel und Ernährung» (H. KRAUT und H. ZIMMERMANN) und ferner – als erster Beitrag zum Abschnitt über vergleichende physiologische Chemie – die physiologische Chemie der Viren. Diesem letzten von M. WIEDEMANN verfaßten Kapitel dürfte auf Grund der Aktualität seines Themas und wegen seiner eher knappen und prägnanten Darstellungsweise und der reichlichen Illustration wohl das größte Interesse entgegengebracht werden. Zusammen mit dem am Schluß befindlichen Namen- und Sachverzeichnis (250 Seiten!) sind die zum vorliegenden Bandteil zusammengefaßten Übersichten bestens dazu angetan, dem Leser einen Einblick in das jeweilige Spezialgebiet zu geben und ihm den Weg zu den Originalarbeiten zu weisen. *H. Aebi*

Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band I, Teil 2: *Waagen und Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse. – Waagen und Wägung.* Von A. A. BENEDETTI-PICHLER. – *Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse.* Von F. HECHT. – LV + 307 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1959. Gebunden Fr. 81.90. – Die Namen beider Autoren sind dem Mikrochemiker längst wohlbekannt. Der Teil Waagen und Wägung bringt anregende theoretische Abschnitte allgemeiner Art sowie kritische Ausführungen über Behandlung und Verwendung der verschiedenen Waagentypen. Unter «Präzisionshebelwaagen» sind Analysenwaagen, mikrochemische Waagen und Probierwaagen zu verstehen, während «Mikrowaagen» hochempfindliche, meist aus Quarz hergestellte Geräte sind, mit welchen 10^{-2} bis 10^{-7} mg gewogen werden. Der Autor rechnet damit, daß diese Instrumente noch häufig von Forschern selbst gebaut werden. Seine Darstellungen sind dementsprechend sorgfältig und ausführlich und werden auch bei selbst vorzunehmenden Reparaturen gute Dienste leisten. In diesem Zusammenhang sei noch die Tabelle mit den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Baustoffe erwähnt. – In der zweiten Hälfte des Bandes werden wir mit einer Fülle sinnvoller Geräte vertraut gemacht, die nicht nur den Mikroanalytiker, sondern allgemein jeden Chemiker interessieren sollten. Hervorgehoben seien hier nur der Mikro-Hochdruck-Schwefelwasserstoffentwickler, die Mikrospritzflasche zum Entnehmen reproduzierbarer Flüssigkeitsmengen und die Mikrozentrifuge für 2000 bis 3000 Umdrehungen je Minute. Zum Abtrennen der Niederschläge sind besonders das von EMICH erdachte Filterstäbchen und der durch DONAU daraus entwickelte Filterbecher bemerkenswert. Diese «umgekehrte Filtration» verdient es, Allgemeingut der Chemiker zu werden. – Doch nicht nur die Geräte, auch die Grundoperationen der mikrogravimetrischen Arbeitstechnik werden sorgfältig beschrieben, während die Mikroelektrolyse sowie die Bestimmungsverfahren der einzelnen Elemente und Ionen an anderer Stelle des Handbuchs folgen. – Den Abschluß bilden die Autoren- und Sachregister nicht nur des vorliegenden zweiten, sondern auch des früher erschienenen ersten Bandteils (organisch-präparative und mikroskopische Methoden). Der Band schließt sich in jeder Hinsicht empfehlenswert an die bisher erschienenen Teile des Handbuchs an. *Gertrud Bußmann*

Gas-Chromatographie. Theorie, Apparaturen, Anwendung. Par R. KAISER. X + 223 pages. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1960. Relié DM 32.–. – De par sa nature et les quantités de substances à analyser mises en jeu, la chromatographie en phase gazeuse est liée à un appareillage assez conséquent et coûteux. Il existe plusieurs types d'appareils que l'on peut se procurer dans le commerce. Toutefois, il est rare qu'un appareil réponde à toutes les conditions qu'exigent certains travaux particuliers. Et c'est à ce moment là que se pose pour le chimiste toute une série de questions d'ordre pratique et matériel. En écrivant son ouvrage, KAISER s'est proposé de leur donner une réponse. En effet, le livre entier est conçu de telle sorte que le praticien puisse y trouver, sans grandes recherches, les indications pratiques dont il a besoin pour son travail. – Si pour une étude approfondie de la théorie il faut s'adresser à d'autres ouvrages plus complets sous ce rapport-là, on trouvera par contre dans la partie intitulée «Appareillage» une foule de détails judicieux, de figures, de diagrammes, voire des plans permettant la construction de certaines parties de l'appareillage. – Traitée avec beaucoup de systématique, cette partie décrit la colonne de séparation en détail; elle présente ensuite les différents systèmes de mesure du débit gazeux en mentionnant clairement les avantages et désavantages de chaque système. Il en est de même pour les détecteurs, les systèmes d'introduction, les enregistreurs et les autres parties principales d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse. – La troisième et dernière partie du livre est consacrée aux différentes méthodes d'appréciation des résultats, aussi bien qualitatives que quantitatives. Aucun des procédés cités n'est particulièrement recommandé, mais chacun d'eux est décrit de façon succincte et objective. Un certain nombre de tables complète cet ouvrage qui est appelé à trouver sa place dans bon nombre de laboratoires. *M. Potterat*

Handbook of Electrochemical Constants. Von R. PARSONS. 110 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 30 s. – In über hundert Tabellen hat der Verfasser Zahlenwerte aus allen möglichen Gebieten der Elektrochemie gesammelt (Eigenschaften von Ionen, Salzen und Lösungsmitteln, Zahlenwerte für einige Funktionen der Elektrolyttheorie, Aktivitätskoeffizienten, theoretische Daten von Elektrolyten, Gleichgewichtskonstanten in Lösung, Molvolumina von Elektrolyten, Daten über geschmolzene Salze, Elektrodengleichgewichte, Viskosität und Diffusion, Leitfähigkeit, Elektrodenkinetik, Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstanten, Brechungsexponenten). Wohl im Interesse der Raumersparnis hat der Verfasser bei den meisten Tabellen auf die Quellenangabe verzichtet. Vielfach bedeutet das keinen Nachteil, indem die mitgeteilten Daten weitgehend gesichert sind. In anderen Fällen dagegen sollten die Quellen angegeben werden, da die Daten sehr unterschiedliche Genauigkeit beanspruchen können. Wir denken hier etwa an die Leitfähigkeit geschmolzener Salze, wo der Verfasser offensichtlich neben neuester Literatur auch ältere mitberücksichtigt. Wenn nur Autor und Jahrzahl zitiert würden, wäre dem Kundigen schon sehr gedient. Aber auch so wird der Elektrochemiker das handliche Tabellenwerk gerne zum täglichen Gebrauch auf seinen Schreibtisch stellen. *K. Huber*

Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures. Von H. MAURAS. 150 Seiten. Masson et Cie, éditeur, Paris 1959. – Broschiert fr.fr. 1650.–. – Der Verfasser hat für die chemischen Elemente und für eine große Zahl anorganischer und auch organischer Verbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, für einen Temperaturbereich von 400 bis 2400 °K, zum Teil bis 4000 °K, in Intervallen von 200°, die Werte Φ_T berechnet, die der «Facteurs composants d'équilibre» nennt und durch die Gleichung $\Phi_T = -\frac{[\Delta H_f]_T}{T} \cdot \frac{1}{4{,}575\,T} + \frac{S_T}{4{,}575}$ (wo $[\Delta H_f]_T = \Delta H_{f,298} + \int_{298}^{T} C_p\,dT$; $\Delta H_{f,298}$ = Bildungsenthalpie bei 25 °C) definiert. Für jeden Wert ist die Literatur angegeben, auf welche der Verfasser abstellt. – Der Vorteil dieser Art der Präsentierung thermodynamischer Daten liegt darin, daß sich log K (K = Gleichgewichtskonstante) additiv aus den Φ_T-Werten berechnen läßt. – Anschließend bringt der Verfasser eine Anzahl Graphika, die für Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, gestatten, aus der Gleichgewichtskonstante und dem Gesamtdruck den Umsetzungsgrad zu berechnen. – Einleitend wird gezeigt, wie die tabellierten Werte berechnet werden, und am Schluß gibt der Verfasser Beispiele für die Auswertung (Reduktion von Eisenoxiden mit CO oder H_2, Reaktionen von Kohlewasserstoffen, Dissoziation der Verbrennungsprodukte bei Raketentreibstoffen). Wer auch nur ein wenig Übung erworben hat, ist auf Grund der vorliegenden Tabellen in der Lage, für Reaktionen, an denen keine kondensierenden Mischphasen beteiligt sind, Gleichgewichtskonstante und Ausbeute in wenigen Minuten zu errechnen, sofern – und dieser Vorbehalt trifft nicht den Verfasser – die nötigen thermodynamischen Unterlagen überhaupt und mit der nötigen Genauigkeit bekannt sind, was eben häufig noch nicht der Fall ist. *K. Huber*

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 8., neubearbeitete Auflage. Von J. EGGERT, L. HOCK und G.-M. SCHWAB. XII + 891 Seiten. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1960. Gebunden DM 72.–. – Angehende Physikochemiker stellen des öftern die Frage, welches Lehrbuch sie sich anschaffen sollen. Um sie richtig beantworten zu können, sollte man beides, die geistige Struktur des Fragenden und die Art der Darstellung der einschlägigen Lehrbücher, kennen. – In der letztgenannten Hinsicht ist die neueste Auflage des «Eggert», für welche als Autor neben den bisherigen J. EGGERT und L. HOCK erstmals auch G.-M. SCHWAB zeichnet, den bewährten früheren Auflagen treu geblieben. Das Lehrbuch wendet sich eher an

eine chemische als an eine mathematische Denkweise. Überall wird das Bestreben nach möglichster Anschaulichkeit sichtbar, und wo immer wünschenswert und angängig, werden die Erscheinungen und die sie beherrschenden Gesetze an Beispielen erläutert, während auf umständlichere Ableitung von Beziehungen oftmals verzichtet wird (z.B. Theorie der starken Elektrolyte). Der Text liefert den Beweis, daß es nicht nur mit Formeln, sondern auch mit Worten gelingt, physikalisch-chemische Sachverhalte genau wiederzugeben. Darum findet sicher auch die achte Auflage des «Eggert» wiederum gerade unter den Chemikern Anhänger in großer Zahl. – Die neue Bearbeitung berücksichtigt auch Ergebnisse aus jüngster Zeit. Aber sie verfällt dank dem langjährigen Miterleben und Mitschaffen der Autoren nicht einer Überbewertung des Neuesten, sondern läßt auch die Großen vergangener Jahrzehnte zu ihrem Rechte kommen. Spezialisten im einen oder andern Gebiet mögen daher zunächst finden, die Darstellung gehe in der von ihnen gepflegten Richtung zu wenig weit. Bei genauer Prüfung werden sie aber zugeben müssen, daß ein anderes Vorgehen kaum möglich war, sollte nicht der Umfang bei weitem gesprengt werden, der einem Lehrbuch zuzubilligen ist, das doch, da die Darstellung das Beiwort elementar beansprucht, als Einführung gelten und monographische Literatur nicht überflüssig machen will. Besonders begrüßen wird man unter den Neuerungen die Abschnitte über chemische Themodynamik, die in einer Weise dargeboten wird, wie sie dem heutigen Lehrgang wohl meistens entspricht und den Bedürfnissen des Chemikers am besten gerecht wird. – Daß sich in einem Werke von der Spannweite des vorliegenden da und dort kleine Unebenheiten einschleichen, ist wohl unvermeidlich und tut dem Ganzen keinen Abbruch; es sei daher gestattet, auf einige hinzuweisen, die beim Durchblättern aufgefallen sind: S. 562: Soll man wirklich die anodische Sauerstoffentladung unter Zuhilfenahme des entladenen Sulfations formulieren ($SO_4'' = SO_4 + 2e$; $SO_4 + H_2O = SO_4'' + 2H^+ + O$)? S. 623: Würde es sich nicht doch empfehlen, bei der Erläuterung des *p*H, einer der wichtigsten Meßgrößen in wäßrigen Elektrolytlösungen, zu diskutieren, daß man das, was man gerne möchte, gar nicht exakt messen kann (Standardisierung der *p*H-Skala usw.)? S. 649: Wäre es nicht angezeigt, beim Anschreiben der Spannungsreihe die nun auch von der IUPAC empfohlene, sogenannte europäische Vorzeichengebung anzuwenden? S. 730: Der Satz «Die Verbrauchsgeschwindigkeit ... ist die ... Geschwindigkeitsabnahme ...» steht in früheren Auflagen richtig. *K. Huber*

Polarographische Arbeitsmethoden. Von M. v. Stackelberg. 478 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Gebunden DM 38.–. – Das Buch stellt einen unveränderten Nachdruck des 1950 herausgekommenen, bestbekannten und bewährten Werkes dar. Angesichts der immer breiteren Entwicklung polarographischer Methoden wird man die Frage aufwerfen, ob ein solcher noch gerechtfertigt war. Sicherlich darf das Buch auch heute als didaktisch geschickte und durch große praktische Erfahrung getragene Anleitung für die klassische Polarographie (Kapitel I und II) und als zuverlässige Einführung in deren theoretische Grundlagen (Kapitel VI) gelten. In den speziellen Analysenvorschriften (Kapitel III, siehe auch Literaturverzeichnis Kapitel VII) sind seither Fortschritte erzielt worden. Sie sind zwar, mindestens anorganische Stoffe betreffend, nicht einmal so groß, wie man zunächst annehmen möchte, immerhin existieren hier gute Zusammenstellungen jüngeren Datums. Neuerungen sind auch zu verzeichnen in apparativer Hinsicht (vgl. Kapitel V), werden doch z.B. heute wohl allgemein Polarographen mit Tintenschreiber bevorzugt. Jeder, der sich eingehender mit Polarographie beschäftigt, wird das Werk besitzen wollen, wäre es auch nur, weil dieses einen markanten Meilenstein in der Entwicklung der Polarographie darstellt. Besonders begrüßen würde er es natürlich, wenn sich der Verfasser entschließen könnte, eine Neubearbeitung in derselben hohen Qualität herauszubringen. *K. Huber*

Advances in Fluorine Chemistry I. Von M. Stacey, J.C. Tatlow und A.G. Sharpe. VIII + 203 Seiten. Butterworth Scientific Publications, London 1960. Gebunden 45 s. – Es ist ein Zeichen der Zeit, daß es selbst Spezialisten auf ihrem Gebiet nicht mehr gelingen will, die Flut der Arbeiten über die Chemie auch nur eines einzelnen Elementes in eine monographische Darstellung zu zwingen. So schreibt M. Stacey im Vorwort zum vorliegenden Band: "For some years now my collegues and I have been desperately trying to write a textbook of fluorine chemistry with special reference to organic fluorine compounds. The output of original communications in the field from scientists all over the world has now reached such remarkable proportions that the situation changes almost daily and we have found the task beyond us at present. Accordingly we have decided to follow the policy adopted in other branches of chemistry ... and launch this series of *Advances in Fluorine Chemistry*." – Der vorliegende erste Band enthält fünf zusammenfassende Aufsätze. In einem ersten gibt W.K.R. Musgrave einen Überblick über Herstellung und Reaktionsweise der Fluoride von Jod, Brom und Chlor. Ein zweiter, verfaßt von A.G. Sharpe, betrifft Darstellungsmethoden und Eigenschaften (insbesondere auch die Struktur) einfacher und komplexer Fluoride der Übergangsmetalle. (Soweit der Rezensent auf diesem Gebiete Erfahrung hat, konnte er feststellen, daß auch neueste Arbeiten vollumfänglich berücksichtigt sind.) In einem dritten Aufsatz behandelt D.W.A. Sharp die Fluoroborsäuren und ihre Salze, im vierten besprechen J. Burdon und J.C. Tatlow die elektrochemische Fluorierung organischer Verbindungen, bei welcher in flüssigem Fluorwasserstoff suspendierte oder gelöste Stoffe anodisch entwickeltem Fluor ausgesetzt werden, und im letzten M. Stacey und J.C. Tatlow die erschöpfende Fluorierung organischer Verbindungen mit Hilfe von Metallfluoriden höherer Wertigkeitsstufen (insbesondere CoF_3). Jeder der Aufsätze ist reichlich mit Literaturzitaten, großenteils aus jüngster Zeit, dotiert (85 bzw. 251, 412, 85, 135 Zitate). Ein sich auf alle fünf Aufsätze beziehendes Substanzverzeichnis beschließt das Buch, das dem Leser einen imposanten Einblick in die Entwicklung der Fluorchemie seit der Zeit des letzten Krieges vermittelt. *K. Huber*

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. VI. Von R.H.F. Manske. XII + 442 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 14.00. – Die fünf Bände, betitelt *The Alkaloids. Chemistry and Physiology*, die von R.H.F. Manske und H.L. Holmes als Buchfolge während der Jahre 1950 bis 1955 herausgegeben worden sind, bilden für den Alkaloidchemiker ein unentbehrliches Nachschlagewerk. Da aber die ersten Bände dieses Werkes die Literatur größtenteils nur bis zum Jahre 1950 berücksichtigen, ist eine Ergänzung notwendig geworden. Diese hat sich um so mehr aufgedrängt, als die Zeit der Herausgabe gerade in eine Periode höchster Aktivität auf verschiedenen Alkaloidgebieten fiel. Es wurden eine größere Anzahl zum Teil medizinisch wertvoller Alkaloide neu entdeckt, zahlreiche interessante Konstitutionsermittlungen noch wenig bekannter Basen durchgeführt und Synthesen kompliziertester Ringsysteme realisiert. In dem anfangs 1960 von R.H.F. Manske herausgegebenen Ergänzungsband VI der «Alkaloide» werden einige der am stärksten bearbeiteten Alkaloidgruppen von erstklassigen Fachbearbeitern auf den gegenwärtigen Stand der chemischen Forschung gebracht, und es ist dabei auf geschickte Weise gelungen, die neusten Entwicklungen mit dem Inhalt des Originalwerkes eng zu verbinden. Das Bestreben nach Koordination äußert sich u. a. darin, daß sich im Band VI die Inhaltsübersichten und die Numerierungen der Formelbilder und Literaturreferenzen in der Regel an die früheren Beschreibungen direkt anschließen. Die starke Beachtung, welche heute den biochemischen Fragestellungen geschenkt wird, findet ihren Niederschlag in einer ganzen Reihe von Formelfolgen zur Biogenese verschiedener Alkaloide und im Kapitel über «Alkaloide der Pflanze». Dort wird betont, daß uns die neuen Arbeitsmethoden, wie Papierchromatographie, radioaktiv markierte Substanzen usw. einen vertieften Einblick in die Biosynthese, Ontogenese und Vererbungsverhältnisse der Pflanzenbasen erlauben. Die nachfolgende Zusammenstellung der behandelten Stoffgruppen mit den jeweiligen Autoren des Ergänzungsbandes und des Originalwerkes (in Klammern) möge zur besseren Übersicht beitragen und als Hinweis auf die durch die Persönlichkeiten der Verfasser gewährleistete Qualität der Ergänzungskapitel dienen. 1. Kapitel: Alkaloids in the Plant, K. Mothes (W.O. James); 2. Kapitel: The Pyrrolidine Alkaloids, L. Marion (L. Marion); 3. Kapitel: Senecio Alkaloids, N.J. Leonard (N.J. Leonard); 4. Kapitel: The Pyridine Alkaloids, L. Marion (L. Marion); 5. Kapitel: The Tropane Alkaloids, G. Fodor (H.L. Holmes); 6. Kapitel: The Strychnos Alkaloids, J.B. Hendrickson (H.L. Holmes); 7. Kapitel: The Morphine Alkaloids, G. Stork (H.L. Holmes, G. Stork); 8. Kapitel: Colchicine and Related Compounds, W.C. Wildman (J.W. Cook, J.D. Loudon); 9. Kapitel: Alkaloids of Amaryllidaceae, W.C. Wildman (J.W. Cook, J.D. Loudon). – Sehr vorteilhaft fallen dem Betrachter die übersichtlichen Formelbilder auf, welche auch die neusten Erkenntnisse der Strukturchemie im Sinne der Konformationslehre und der Darstellung von Reaktionsmechanismen klar zum Ausdruck bringen. Die Literatur ist in der Regel bis zum Jahre 1957 zusammengestellt; in einzelnen Fällen werden auch neuere Resultate berücksichtigt. Hoffen wir, daß auch die noch fehlenden Kapitel der ersten beiden Bände, wie z.B. die in den letzten Jahren so bedeutungsvoll gewordene Gruppe der Indolalkaloide und die im angekündigten Band VII zusammengefaßten späteren Bände eine gleicherweise wertvolle Ergänzung erfahren werden. *J.M. Müller*

Dechema-Monographien, Band 35: *Meß- und Regeltechnik*. 327 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 39.40. – Der Band umfaßt 28 Vorträge, gehalten im Rahmen des europäischen Treffens für chemische Technik anläßlich der Achema-Tagung 1958 und des II. Kongresses der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen 1958 in Frankfurt am Main. Die abgedruckten Vorträge behandeln einerseits allgemeine und spezielle Fragen der Automation, wobei Professor E. VELANDER, Stockholm, einleitend auf 42 Seiten auf originelle Weise die grundsätzlichen technischen, wirtschaftlichen und psychologischen Probleme der Automation darstellt. In andern Vorträgen werden einzelne Regelverfahren und Regelapparate beschrieben, wobei vor allem Sachverständige von Apparatebaufirmen zum Worte kommen. An einzelnen Regel- und Prüfverfahren werden unter anderem behandelt: elektrohydraulische Fern- und Programmsteuerungen, Kleinformregler, kontinuierliche Gas-Chromatographie, industrielle Anwendung der Potentiometrie, elektrochemische Sauerstoffmessung, Sauerstoffregistriergeräte, kontinuierliche Farb- und Trübungsmessungen, Temperaturmessung mit Thermoelementen, Feuchtigkeitsmessung in Gasströmen, Dosierpumpen, pneumatische Durchflußtransmitter, Membranmanometer für Druckmessungen, dielektrische Meßverfahren für zerstörungsfreie Prüfung von Massengütern. Schließlich werden Infrarotspektrographen, Spektralphotometer und Flammenphotometer bekannter Marken näher beschrieben. Die Texte sind mit sehr gut wiedergegebenen Strichzeichnungen, Diagrammen und Abbildungen versehen. Jedem Vortrag ist eine kurze Biographie des Verfassers vorangestellt. Die letzten 40 Seiten enthalten je eine englische und französische Zusammenfassung der Vorträge sowie ein Sachregister.

F. Aebi

Dechema-Monographien, Band 36: *Werkstofftechnik*. 280 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1959. Broschiert DM 32.50. – Der Band umfaßt 20 Vorträge, gehalten im Rahmen des europäischen Treffens für chemische Technik anläßlich der Achema-Tagung 1958 und des II. Kongresses der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen 1958 in Frankfurt am Main. Die Themen der vorliegenden 20 Vorträge gliedern sich in solche, welche die Werkstoffeigenschaften und- verwendung behandeln, wobei 3 Vorträge allgemeine Verfahren der Werkstoffuntersuchung, 7 Vorträge Probleme metallischer Werkstoffe einschließlich Korrosion und Oberflächenschutz, 1 Vortrag Überzüge auf Gläsern und 9 Vorträge Prüfung und Verwendung von Kunststoffen zum Gegenstande haben. An erster Stelle steht auf 34 Seiten eine ausführliche Arbeit von Professor R. HOSEMANN, Berlin, über «Neue Beispiele für die Anwendung der Röntgenstrukturanalyse», welche für den strukturell orientierten Chemiker interessant ist. Sie behandelt anhand von Beispielen die Anwendung der Beugungs- und Elektronenmikroskopie, Probleme der Elektronendichteverteilung im NaCl-Kristall, Fragen der Parakristalle, die Kleinwinkelstreuung von Kolloiden, Untersuchungen über die Realstruktur der Kristalle sowie die Technik der Untersuchung von Kristallpulvern mit der Kamera nach GUINIER-JAGODZINSKI. Jeder Vortrag wird durch eine kurze Biographie des Verfassers eingeleitet. Die zum Verständnis wesentlichen Tabellen, Diagramme und Abbildungen sowie ein Literaturverzeichnis sind in klarer und ansprechender Art dem meist kurzgefaßten Text beigegeben. Die letzten 30 Seiten enthalten je eine englische und französische Zusammenfassung aller Vorträge sowie ein Sachregister. *F. Aebi*

Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen. 2. Auflage. Von H. E. FREY. VIII + 169 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 19.80. – Mit diesem Werk ist dem in der Kautschukindustrie tätigen Analytiker ein wertvolles Arbeitsinstrument in die Hand gegeben, da es ihm das oft mühsame Nachsuchen in sehr umfangreicher Literatur erspart. Der erste Teil dieses Buches ist gegenüber der ersten Auflage ziemlich unverändert und beschreibt die verschiedenen Bestimmungsmethoden für mineralische Bestandteile, für Ruß, Schwefel und organische Bestandteile in Gummimischungen. Im weitern werden noch Angaben gemacht über die Untersuchung von Ausblühung, von Füllstoffnestern, über die Bestimmung von Kupfer und Mangan und von Selen und Tellur. Angenehm sind die in jedem Kapitel befindlichen sehr eingehenden Literaturangaben. Daneben stützt sich der Autor auch auf umfangreiche eigene Arbeiten. Im letzten Teil der zweiten Auflage ist neu ein Kapitel von K. E. KRESS über die Absorptionsspektroskopie als Hilfsmittel für die Kautschukanalyse aufgenommen. Leider befaßt sich dieses Kapitel zur Hauptsache nur mit Methoden im ultravioletten und sichtbaren Licht. Das in den letzten Jahren immer wichtiger gewordene Infrarotgebiet wird fast vollständig vernachlässigt, der Autor beschränkt sich auf eine kurze Streifung dieser Probleme. *B. Bieri*

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Von L. M. JACKMAN. 134 Seiten. Pergamon Press, London/Oxford/New York/Paris 1959. Gebunden 35 s. – Die hervorragende Eignung der Kernresonanzspektroskopie für Strukturaufklärungen in der organischen Chemie ist seit Jahren offensichtlich, ebensosehr aber auch der Mangel einer für den Organiker geeigneten Einführung in diese Methodik. Zusammen mit der Tatsache, daß viele ausgezeichneten empirische Daten nicht allgemein zugänglich sind, führte dies zu der unbefriedigenden Situation, daß eine erfolgversprechende Interpretation von Kernresonanzspektren für den Nichtspezialisten kaum möglich war. Es ist zu hoffen, daß das vorliegende speziell für den Chemiker geschriebene Buch diese Situation ändern wird. Die Diskussion der Prinzipien der Kernresonanz und die experimentelle Methodik (Kapitel 2 und 3) ist auf ein Minimum reduziert, dagegen wird den für den Chemiker wichtigen Fragen der empirischen Korrelation von *chemical shift* und Molekülstruktur ein breiter Raum eingeräumt (Kapitel 4 und 5). Die Interpretation der Spektren komplizierterer Moleküle wird in einer vereinfachten, aber für die Praxis oft hinreichenden Weise diskutiert (Kapitel 6). Ein anregendes Kapitel über die diamagnetische Anisotropie und damit zusammenhängende stereochemische Fragen beschließt das Werk. Die Hauptvorzüge dieses Buches liegen in der guten Darstellung der empirischen Zusammenhänge von Molekülstruktur und Kernresonanzspektren. Es ist dies die einzige zurzeit verfügbare Einführung, die ausgiebig die modernen (meist unpublizierten) empirischen Daten benützt. Dagegen vermißt man eine Darstellung der in der Praxis wichtigen Lösungsmitteleffekte; ebenso wäre eine genaue Diskussion der Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Integration von Kernresonanzspektren von großem Nutzen gewesen. Zur theoretischen Erläuterung der Kernresonanzspektroskopie benützt JACKMAN das Kreiselmodell der klassischen Mechanik. Dem Chemiker wäre eine einfache quantentheoretische Erklärung, wie sie ihm von der UV- und IR-Spektroskopie her vertraut ist, sicherlich wesentlich leichter verständlich. Trotzdem ist ohne Zweifel JACKMANS Einführung dasjenige Buch, das man heute einem Chemiker zur Einarbeitung in die Kernresonanzspektroskopie empfehlen wird.

H. Primas

Crystal Growth. Discussion of the Faraday Society No. 5, 1949. 366 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1959. Gebunden 60 s. – Nachdem dieses 1949 erstmals erschienene Werk lange vergriffen war, wurde es nun auf vielfachen Wunsch hin nachgedruckt. Es stellt eine Sammlung von etwa 45 Referaten dar, welche im Rahmen einer Tagung über Kristallwachstum gehalten wurden (12. bis 14. April 1949, Department of Physics, Bristol University). Viele der von erstklassigen Spezialisten aus der ganzen Welt gehaltenen Referate sind seither geradezu klassisch geworden und haben nichts von ihrer Aktualität eingebüßt. Die einzelnen Beiträge sind zu vier Gruppen zusammengefaßt («Theory of Crystal Growth», «Nucleation and Normal Growth», «Abnormal and Modified Growth» und «Mineral Synthesis and Technical Aspects»), denen jeweils ein einleitendes Referat vorangestellt ist. Den Schluß der einzelnen Kapitel bilden wertvolle Diskussionsbeiträge. Das Buch ist sehr gepflegt ausgestattet und durch zahlreiche gelungene Wiedergaben von Photographien und Figuren bereichert. Es kann allen, die an Problemen des Kristallwachstums interessiert sind, warm empfohlen werden. *H. R. Oswald*

Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy. Von A. D. CROSS. VIII + 80 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Broschiert 17/6d. – Die Infrarot (IR)-Spektroskopie hat sich für gewisse Zweige der Chemie als unentbehrliches Hilfsmittel, für andere als sehr nützlich erwiesen und findet immer neue Anwendungen. Seit einigen Jahren bleiben IR-Spektrographen nicht mehr wenigen Speziallaboratorien vorbehalten. Der Handel bietet leistungsfähige, relativ billige Geräte an, die von jedem Chemiker bedient werden können. Damit rückt die IR-Spektroskopie in den Bereich zahlreicher Industrie- und Forschungsbetriebe und muß in der Ausbildung des Chemikers berücksichtigt werden. Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Einführung in die praktische IR-Spektroskopie. Nach einem knappen Abschnitt über die Entstehung der IR-Absorptionsspektren und einigen typischen Anwendungsbeispielen werden die einfachen IR-Spektrographen mit ihren wesentlichen Elementen besprochen. Wertvoll für die Auswahl eines geeigneten Gerätes ist die tabellarische Zusammenstellung der technischen Daten und der Leistung der handelsüblichen IR-Spektrographen. Die Wahl des Aggregatzustandes und die Zubereitung der Proben ist ausführlich besprochen. Sie beeinflußt maßgebend die Qualität der Spektren. Kurz wird auf die noch beschränkten quantitativen Anwendungsmöglichkeiten verwiesen. Die zweite Hälfte befaßt sich mit der Interpreta-

tion der Spektren. Im Rahmen des vorliegenden Buches ist eine ausführliche Behandlung der Deutung der Spektren nicht möglich. Sie ist aber neben den bestehenden Spezialwerken, wie die von BRÜGEL und BELLAMY kein Bedürfnis. Dagegen sind eine Reihe von übersichtlichen Tabellen zusammengestellt, welche die Absorptionsbanden bestimmten Atomgruppen zuordnen und bei der praktischen Deutung von Spektren nützlich sein werden. Das Buch kann Chemikern, Studenten und Laboranten als Einführung in die praktische IR-Spektroskopie, die das Wesentliche enthält, bestens empfohlen werden. Wer sich weiter in das Gebiet vertiefen will, findet im Buch von CROSS eine sorgfältige Auswahl von Literaturzitaten über grundlegende IR-Arbeiten und Standard-Werke. *P. v. Tavel*

Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band 2. 9. Auflage. Von H. RÉMY. XXIV + 1018 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1959. Gebunden DM 32.–. – Der zweite Band dieses Lehrbuches mit Handbuchcharakter ist, wie Band 1 (vgl. *Chimia 12* [1958] 225), vollständig neu bearbeitet worden. Er behandelt die Nebengruppen des periodischen Systems, die Lanthaniden und die Transurane. Neben dieser systematischen Behandlung der Elemente und ihrer Verbindungen sind auch in diesem Band einige Kapitel mehr theoretischen Inhaltes eingestreut. So werden die Metalle und intermetallischen Phasen, die Radioaktivität und Isotopie, die künstliche Atomumwandlung (Kernchemie), die Kolloidlehre und Grenzflächenchemie, die Katalyse und Reaktionskinetik, Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen und Reaktionen fester Stoffe in besonderen Kapiteln dargestellt. – In einem Anhang sind die Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen, wie sie die Internationale Union für reine und angewandte Chemie 1957 formuliert hat, in gekürzter Fassung wiedergegeben. Die Elemente Protactinium, Technetium und Promethium werden in der neuen Auflage nun auch systematisch behandelt. Der Kernchemie und den technisch wichtigen Kernspaltungen ist ein umfangreiches Kapitel gewidmet, wobei auch die Kernreaktoren und die Kernbrennstoffe in knapper und klarer Fassung weitgehend Berücksichtigung finden. – Der Umfang des Werkes hat sich gegenüber der 8. Auflage um rund 150 Seiten vermehrt. Dank den mit großer Sorgfalt angelegten Sach- und Namenregistern kann das Werk nicht nur Studierenden der Chemie als Lehrbuch, sondern auch Chemikern, Physikern, Biologen, Geologen und Ingenieuren als handliches Nachschlagewerk bestens empfohlen werden. *H. Abrecht*

Optical Rotatory Dispersion. Application to Organic Chemistry. Von C. DJERASSI. XIV + 293 Seiten. McGraw-Hill Book Company Inc., New York/Toronto/London 1960. Gebunden 74 s. – Die Heranziehung der Rotationsdispersion zur Abklärung von Fragen der absoluten Konfiguration optisch aktiver, organischer Substanzen wurde durch zahlreiche Arbeiten, insbesondere solcher von C. DJERASSI, in nur wenigen Jahren zu einem weitern und äußerst interessanten Hilfsmittel für den organischen Chemiker und Biochemiker. – Das Buch von DJERASSI gibt, nebst einer umfangreichen, wenn auch nicht vollständigen Bibliographie, einen ausgezeichneten Überblick über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischem Verhalten im polarisierten Licht. Anhand von sehr zahlreichen Rotationsdispersionskurven von Steroiden, bizyklischen Ketonen und Triterpenen wird der Leser mit der Meßmethode überzeugend vertraut gemacht, um sich dann in den nächsten, von A. MOSCOWITZ verfaßten Kapiteln über die theoretischen Zusammenhänge, insbesondere über die Harvard-Octant-Rule, informieren zu lassen. Anschließend an diesen theoretischen Abstecher behandelt DJERASSI, teilweise zusammen mit E. R. BLOUT, das spektropolarimetrische Verhalten von optisch aktiven Alkoholen, α-Hydroxycarbonsäuren, Aminosäuren, Polypeptiden und Proteinen. – Jeder Chemiker, der sich mit stereochemischen Problemen auseinandersetzen muß, findet in diesem Werk entweder eine höchst willkommene Gelegenheit, sich in die Methode der Rotationsdispersion einzuarbeiten, oder der bereits Vertraute eine Basis, auf die er bei der Bearbeitung neuer stereochemischer Fragen mit Erfolg zurückgreifen kann. *H. G. Leemann*

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Dritter Teil: *Quantitative Analyse*, Band VIb α: *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.–. – Mit dem vorliegenden Band ist nun auch die umfangreiche Literatur über die quantitative Bestimmung des Chroms zusammengestellt. Wie bisher sind die ausführlich wiedergegebenen Vorschriften nach einzelnen Bestimmungsmethoden geordnet. Nach einem kurzen Abschnitt über die (heute meist überholten) gravimetrischen Methoden werden die gebräuchlichen maßanalytischen Verfahren in ihren durch das Untersuchungsmaterial bedingten Varianten wiedergegeben. Ein ziemlicher Umfang wird den kolorimetrischen und photometrischen Bestimmungsmethoden eingeräumt. Ferner wird die Polarographie und die Spektralanalyse erwähnt. In einem speziellen Kapitel werden Trennungsmethoden beschrieben, wobei das Hauptgewicht auf der Abtrennung des Chroms zwecks Bestimmung der in Lösung verbleibenden Elemente liegt, zumal es heute genügend Methoden gibt, um das Chrom ungestört neben anderen Metallen zu erfassen. Um die Übersichtlichkeit des Werkes zu fördern, wird am Schluß eine Zusammenstellung über die vorteilhaftesten Verfahren bei gegebenem Untersuchungsmaterial geboten. – Der in seiner Anlage sehr gut geratene Band wird leider durch begriffliche Unklarheiten gelegentlich beeinträchtigt, z. B.: «Durch Phosphorsäure wird das Eisen (III) in ein lösliches saures Phosphat übergeführt. Unter Zurückdrängung der Dissoziation tritt eine saure Komplexbildung ein» (S. 53). Konzentrationsangaben ermangeln öfters der nötigen Präzision: «Salzsäure (1 + 1)», «Salpetersäure (1 + 10)» (S. 57); «KJ-Lösung (1 + 15)» (S. 59), usw. – Der Referent würde es ferner begrüßen, wenn in die Einleitung eine kurze Zusammenstellung über das Verhalten der Chromverbindungen in wässeriger Lösung (Säurekonstanten, Komplexbildungskonstanten, Normalpotentiale, Löslichkeitsprodukte) aufgenommen würde. Der nötige Raum könnte durch Weglassen gewisser überholter Arbeitsvorschriften gewonnen werden. *P. Schindler*

X-Ray Spectrochemical Analysis. Vol. 11 der «Chemical Analysis». Von L. S. BIRKS. XII + 138 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York/London 1959. Gebunden $ 5.75. – Das Buch behandelt zwei verschiedene Techniken mit ihren entsprechenden Apparaturen: a) die eigentliche Röntgenfluoreszenzanalyse (Anregung der charakteristischen Strahlung eines Elementes durch harte Röntgenstrahlen einer speziellen Anregungsröhre, Zerlegung der charakteristischen Strahlungen der in einer Probe enthaltenen verschiedenen Elemente mittels eines analysierenden Kristalles, Messung deren Intensität durch geeignete Zählrohre, graphische Aufzeichnung im Recorder) und b) die Elektron-Mikroanalyse (Anregung der charakteristischen Strahlung der in einer Mikroprobe enthaltenen Elemente durch einen äußerst fein ausgeblendeten Elektronenstrahl, Messung dieser Strahlung nach Zerlegung durch einen Kristall mittels geeigneter Zählrohre, Verstärkung und graphische Aufzeichnung); der Hauptteil (97 Seiten) ist a) gewidmet. In knapper und klarer Weise werden Anregung der Röntgenspektren, Dispersion und Geometrie, Detektoren und Messung, Technik der quantitativen Analyse und Anwendungen beschrieben. Diese Anwendungen sind sehr vielseitig, kann die Probe doch in kristallisierter oder flüssiger Form vorliegen (Metalle, Legierungen, Mineralien, keramische Produkte und Gläser). – Besonders aussichtsreich erscheint dem Referenten aber der «Electron Probe Microanalyzer», der in der Lage ist, Spuren von 10^{-13} bis 10^{-14} Gramm eines Elementes nachzuweisen oder chemische Analysen an Flächen von 1 μ^2 auszuführen. *W. Nowacki*

Das Glas im chemischen Laboratorium. 3., verbesserte Auflage. Von J. FRIEDRICHS. VIII + 154 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 18.–. – Die dritte Auflage des 1951 erstmals erschienenen Büchleins, die nach dem Tode des Verfassers durch seinen Bruder überarbeitet wurde, weicht nicht wesentlich von den früheren ab. Wiederum behandelt ein erster Teil die «Allgemeine Technologie der Glasverarbeitung», wobei besonders eingehend die Normung der Geräte und der Schliffsysteme besprochen wird. In einem zweiten Teil («Spezielle Technologie der Fertigung von Laboratoriumsgeräten») werden die Arbeitsmethoden beschrieben: Glasmachen, Glasblasen, Schleifen, Justieren. Besonders das Kapitel «Der Apparateglasbläser» wird auch die Chemiker und Laboranten interessieren, die in der Lage sein müssen, kleine glasbläserische Arbeiten selber auszuführen. – Der dritte Teil («Glasapparatekunde») gibt eine Übersicht über die wichtigsten in den Laboratorien verwendeten Glasgeräte. Das Buch enthält viele Angaben aus der großen Erfahrung der Verfasser, die nicht nur dem Glasverarbeiter, sondern auch dem Verbraucher nützlich sein können. *W. Meier*

The Foundations of Chemical Kinetics. Von S. W. BENSON. XVII + 703 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London, 1960. £ 5 s 4 d 6. – Die chemische Kinetik bildet heute ein sehr ausgedehntes Gebiet. Sie umfaßt verschiedene Arbeitsfelder, die in den experimentellen Methoden, den anzuwendenden theoretischen Hilfsmitteln und den Zielsetzungen zum Teil ziemlich stark voneinander abweichen. Das vorliegende Werk bezweckt eine Darstellung der Grundlagen des gesamten Gebietes der chemischen Kinetik auf breiter Basis. – Die ersten neun Kapitel sind vorwiegend einführen-

der Natur. Sie behandeln die Aufstellung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen (auch für verwickelte, mehrstufige Reaktionen), experimentelle Methoden sowie die Grundlagen der kinetischen und der statistischen Theorie. Dabei wird jedoch an vielen Stellen über das Elementare hinausgegangen und auf moderne Entwicklungen hingewiesen. Das Buch ist daher eher dem Fortgeschrittenen zu empfehlen. Dieser wird es unter anderem sehr schätzen, daß er alle für das vollständige Verständnis der wichtigsten grundlegenden Theorien der Kinetik notwendigen Ableitungen dort zusammengefaßt findet und sie nicht erst aus Werken der theoretischen Physik oder sogar aus der Originalliteratur unter viel Zeitaufwand zusammensuchen muß. Das gilt besonders auch für die weitergehenden Kapitel 10 bis 12, in denen die Theorien der homogenen Gasreaktionen eingehend besprochen werden (107 Seiten). Der Abschnitt über unimolekulare Reaktionen enthält unter anderem eine ziemlich ausführliche Wiedergabe der Theorie von L. KASSEL. Für die bi- und termolekularen Reaktionen werden die Stoßtheorie und die Theorie des Übergangszustandes gemeinsam behandelt. Mit Hilfe der letzteren werden für einige einfachere Beispiele vollständige Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. des Häufigkeitsfaktors) durchgeführt. Es folgen ein ausgedehntes Kapitel über verwickelte Gasreaktionen (106 Seiten), dem speziellen Arbeitsgebiet des Autors, und ein Kapitel (64 Seiten) über nicht stationäre Systeme (Explosionen, Flammen, Schockwellen). Am Schluß stehen zwei Kapitel über homogene Reaktionen in Lösungen (123 Seiten) und ein Kapitel über heterogene Reaktionen (42 Seiten). – Das Buch füllt sicher eine wesentliche Lücke aus. Es ist das einzige umfassende, moderne Werk in diesem Gebiet, das von den Grundlagen ausgeht und den Leser bis zu aktuellen Problemen der Forschung führt. Es kann jedem bestens empfohlen werden, der von irgendeinem Gesichtspunkt aus sich für das Gebiet der Kinetik besonders interessiert. *A. V. Willi*

The Chemical Analysis of Air Pollutants. Par B. MORRIS et PH. D. JACOBS. XVIII + 430 pages. Interscience Publishers, New-York/London 1960. Relié $ 13.50. – Cet ouvrage fait partie de la série «Chemical Analysis», publiée par Interscience Publishers et qui comprend à ce jour onze volumes, de divers auteurs, traitant chacun d'un domaine particulier de l'analyse. Dans le volume X, dont il s'agit ici, l'auteur a rassemblé et commenté des méthodes utilisées pour l'identification et la détermination quantitative des matières et des composés chimiques qui contaminent l'atmosphère. Lorsqu'il n'entre pas dans le détail des modes opératoires, l'auteur cite la bibliographie correspondante. Les vapeurs de la plupart des solvants organiques utilisés dans l'industrie moderne ne sont pas prises en considération. Les 17 chapitres qui composent le livre peuvent être divisés en trois groupes où sont respectivement exposés: 1) les méthodes générales de prélèvement et de mesure de l'air et des gaz (Sampling, Measurement of Gas Volume, Quantity and Velocity); 2) l'analyse des dépôts et des poussières en suspension dans l'air (Sootfall and Dustfall Analysis, Atmospheric Dust Evaluation, Suspended Particulate Matter, Smoke Density and Smoke Shade, Stack Sampling and Analysis); 3) l'analyse des gaz et des vapeurs qui contaminent l'atmosphère (Sulfur- and Halogen-Bearing Air Pollutants, Nitrogen Compounds and Ozone, Carbon Oxides, Cyanides and Phosgene, Organic Compounds, Radiochemical Determination, Incinerator Flue Gas Analysis, Motor Vehicle Exhaust Gas Analysis). Bien qu'elle ne soit due que partiellement à des gaz, la pollution de l'air par les éléments radioactifs, libérés lors de la fission des éléments lourds notamment (bombes atomiques, réacteurs nucléaires), est rattachée à ce groupe. – Les deux derniers chapitres sont: Odor Analysis et Air Contaminant Monitoring Instruments. On peut regretter qu'il ne soit pas fait mention dans ce dernier chapitre de la méthode de dosage de l'oxyde de carbone par catalyse (micro-calorimétrie) qui est répandue. – Un appendice fournissant des données sur les teneurs en divers polluants recontrés dans l'air termine l'ouvrage. Une table des matières et un index alphabétique facilitent la recherche. Le livre dans son ensemble est bien conçu; il apporte à ceux que le problème de la pollution de l'atmosphère intéresse une vaste documentation et une bibliographie (anglo-saxonne) abondante. *A. Miserez*

Lipide Chemistry. Von J. HANAHAN. IX + 330 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 10.00. – Auf verhältnismäßig knappem Raum wird unter Mitwirkung von FRANK R. N. GURD (New York) und IRVING ZABIN (Los Angeles) eine klare Darstellung dieses stark im Fluß befindlichen Gebietes gegeben. Die einzelnen Kapitel umfassen Isolierung und Reinigung der Lipide, die Phosphoglyceride, die Phosphoinositide, die Sphingolipide, einfache Phospholipide (Phosphatidsäuren), einfache Lipide, Assoziationen der Lipide mit Eiweiß und schließlich natürlich vorkommende Lipoproteien Systeme. In bezug auf die Nomenklatur halten sich die Verfasser an die Vorschläge von FOLCH, SPERRY, BAER. Ausgedehnte Literaturnachweise erhöhen den Wert der Darstellungen, die durchwegs dem modernen Stande der Forschung entsprechen. Das Buch darf daher als wertvoll und nützlich empfohlen werden. *K. Bernhard*

Das schweizerische Patentrecht. Von R. E. BLUM und M. M. PEDRAZZINI. Kommentar zum Bundesgesetz vom 25. Juni 1954 betreffend die Erfindungspatente, Band II (Artikel 17–48). 750 Seiten, Verlag Stämpfli & Co., Bern 1959. Fr. 95.–. – Seit 1954 hat die Schweiz ein neues Patentgesetz, welches in einem zweibändigen Werk von R. E. BLUM und M. M. PEDRAZZINI unter Berücksichtigung der heutigen Gesetzgebung und namentlich auch des heutigen Standes der Technik eingehend kommentiert wird. Der erste Band, welcher die Artikel 1 bis 16 umfaßt, ist 1957 erschienen (vgl. *Chimia 13* [1959] 175). Nun ist auch der zweite Band zugänglich geworden (Artikel 17 bis 48), in welchem sich die Autoren mit Fragen des *Prioritätsrechtes*, der *Nichtigkeitsklage*, des *Patentkaufes* und der *Patentlizenz* sowie der *Patentausübung*, der *Gebühren-* und *Zahlungsfristen* beschäftigen. Auch dieser Teil des Kommentars ist für den Techniker leicht verständlich, so daß er ebenfalls für Nicht-Patentfachleute ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel darstellt. Sowohl für den Forschungs- als auch den Betriebschemiker und Ingenieur dürfte dieses Werk eine wertvolle Bereicherung der Literatur darstellen. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß sich die beiden Autoren nicht nur mit der Kommentierung des eigentlichen Gesetztextes begnügen, sondern immer wieder auch Nachbargebiete mit einbeziehen. Als Beispiel soll die Ausführlichkeit, mit welcher die Fragen über *Patentverwertungsverträge* (insbesondere Lizenzverträge) behandelt werden, dienen. Von Bedeutung ist ferner, daß auch in diesem zweiten Band auf Grund eingehender Studien zum Teil neue Schlußfolgerungen gezogen werden (wie z. B. bei den Ausführungen über Patentnichtigkeit), die nicht nur wohl begründet sind, sondern auch den Bedürfnissen Rechnung tragen, welche die Industrie von einer vernünftigen Anwendung des Rechtsschutzes erwartet. *H. Heußer*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

The Alkaloids. Chemistry and Physiology, Vol. 7: *Supplementum to Volumes 2, 3, 4 and 5.* Von R. H. F. MANSKE. XIV + 559 Seiten. Academic Press, New York 1960. Gebunden $ 17.00.

Semiconductor Abstracts, Vol. V, Ausgabe 1957. Zusammengestellt vom Battelle Memorial Institute, C. S. PEEL. 450 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 12.00.

Introduction to Solids. Von L. V. AZÁROFF. XIV + 460 Seiten. McGraw-Hill Book Company, London 1960. Gebunden 74 s.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. HOLLEMANN und F. RICHTER. 35. und 36. Auflage. XII + 646 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Gebunden DM 28.–.

Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen. Von O. NEUNHOEFFER. XII + 116 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Gebunden DM 18.–.

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. 8. Auflage. Von A. F. HOLLEMANN und L. SCHULER. XX + 172 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Broschiert DM 9.80.

X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. Von R. W. M. D'EYE und E. WAIT. VIII + 222 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 45 s.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1960. Nr. 3006: *The Radiochemistry of Americium and Curium.* Nr. 3008: *The Radiochemistry of Rhodium.* Nr. 3009: *The Radiochemistry of Molybdenum.* Broschiert $ 0.50 bis 0.75 pro Heft.

Kolloidchemie. Von J. STAUFF. VIII + 744 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 69.–.

Physical Methods of Organic Chemistry, Band I, Teil II. 3., neubearbeitete und erweiterte Ausgabe. XII + 924 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 24.50.

The Harvey Lectures, Series 54, 1958–1959. Delivered under the Auspices of the Harvey Society of New York. XVI + 312 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. $ 7.50.

Enzyklopädie der elektrischen Isolierstoffe. Klassifikation, Vergleichstabellen, Übersichtsblätter. 84 Seiten. Herausgegeben vom Schweizerischen Elektrotechnischen Verein (SEV), Zürich 1960. Broschiert Fr. 22.–.

The Nature of the Chemical Bond. 3. Auflage. Von L. PAULING. XX + 644 Seiten. Cornell University Press, Ithaca (New York) 1960. Gebunden $ 8.85.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat April bzw. in den ersten vier Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	April	Total Januar bis April
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 450	10 570
Organische chemische Erzeugnisse	29	36 289	136 483
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	27 766	106 922
Düngemittel	31	153	348
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	34 301	137 729
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 274	16 408
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 079	13 271
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	561	2 311
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	75	256
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	23	49
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	12 991	45 210
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 085	35 581
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 400	9 507
Total		133 447	514 645

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat April bzw. in den Monaten Januar bis April 1960

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	April	Total Januar bis April
Maschinen und Apparate	143 151	548 228
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	34 671	135 695
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	25 511	96 783
Diverse Fahrzeuge	4 259	20 176
Diverse Metalle	33 886	131 880
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	16 163	59 040
Uhren	95 250	344 096
Chemische Erzeugnisse	133 447	514 645
Textilien	82 381	341 275
Erzeugnisse übriger Industrien	75 002	295 914
Total	643 721	2 487 732

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat April bzw. in den ersten vier Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	April	Total Januar bis April
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	9 131	34 430
Organische chemische Erzeugnisse	29	25 676	106 195
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	4 555	16 050
Düngemittel	31	461	10 226
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	6 365	21 335
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	1 889	6 666
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	1 712	5 294
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	929	2 943
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	147	400
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	144	620
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	3 959	13 363
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	14 652	59 224
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	8 024	30 810
Total		77 644	307 556

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat April bzw. in den Monaten Januar bis April 1960

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	April	Total Januar bis April
Maschinen und Apparate	77 061	265 545
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	27 387	101 525
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	10 349	38 648
Diverse Fahrzeuge	80 880	301 838
Diverse Metalle	103 859	374 680
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	23 955	65 211
Uhren	2 573	7 813
Chemische Erzeugnisse	77 644	307 556
Textilien	76 088	310 244
Erzeugnisse übriger Industrien	295 299	1 157 666
Total	775 095	2 930 726

GATT

Anläßlich der kürzlich beendigten 16. Session des GATT gaben Portugal und Spanien ihren Wunsch bekannt, der Welthandelsorganisation beizutreten. Diese beiden Länder möchten auch an den im Januar 1961 beginnenden Zollverhandlungen im Rahmen des GATT teilnehmen. In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweisen, daß Spanien kürzlich einen neuen Zolltarif verabschiedet hat, der wesentlich erhöhte Ansätze aufweist und zudem auf dem Wertzollsystem beruht.

Peru

Durch Dekret vom 16. Mai 1960 hat die peruanische Regierung die Devisengesetzgebung abgeändert. Um die nötigen Zahlungsmittel auf dem freien Markt zu beschaffen, bedurfte es bisher eines Devisenzertifikates. Mit der nunmehr erfolgten Liberalisierung des Zahlungsverkehrs fallen diese Devisenzertifikate weg.

Spanien

Die spanischen Behörden haben nun im Rahmen des Kontingentes Nr. 27 für das zweite Semester 1960 250000 Dollar freigegeben.

Ungarn

Für den weiteren Ausbau der pharmazeutischen Industrie soll kürzlich ein 15-Jahres-Plan ausgearbeitet worden sein. Besonders gefördert werden soll die Herstellung von Antibiotika sowie von Medikamenten gegen Zirkulationsstörungen, Tuberkulose und Zuckerkrankheit. Die Produktion auf diesem Gebiete soll im Rahmen der Abwicklung des Planes verdreifacht werden.

Norwegen

Art. 10 Ziff. 5 des EFTA-Vertrages sieht eine sukzessive Erhöhung der noch bestehenden Kontingente vor. In Nachachtung dieser Vorschrift hat Norwegen für die Periode vom 1. Juli 1960 bis 1. Juli 1961 neue Globalkontingente fixiert. In dem zum größten Teil liberalisierten Sektor Chemie sind davon namentlich gewisse Kunststoffe, Farben und Kosmetika sowie ferner auch Wichsen betroffen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und Hormone und verwandte Stoffe (ohne Steroide)

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341830 (P 55). Schwerlösliche kristalline Salze aus Vitamin B_1 und im Kern aliphatische, hydroaromatische oder aromatische Substituenten aufweisenden *o*-Oxy-benzoesäuren.

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

344405 (P 55). Vitamin-A-Acetat. Man acetyliert 3,7-Dimethyl-9-(2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-nonatrien-(2,4,7)-diol-(1,6) mit Isopropenylacetat und spaltet Wasser bzw. Säure ab.

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

344718 (P 55). Dehydrovitamin-A-Äther oder -Ester. Man behandelt eine Verbindung der Formel

$$X{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}O{-}R$$

(X = Halogen, R = Alkyl oder Acyl) mit einem Triarylphosphin, führt das gebildete quartäre Phosphoniumhalogenid mit einer stark basischen Verbindung in das entsprechende Phosphoniumylid über und setzt dieses mit β-Jonon um.

Hommel AG, Adliswil:

345643 (59). Hydrazone aus 2-Methyl-1,4-naphthochinon und Nikotinsäure- oder Isonicotinsäurehydrazid; Keuchhustenmittel.

2. Steroide

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

341818, 341821/2 (P 52). Einführung einer Oxygruppe in Stellung 14α in Testosteron, 10-Normethyl-testosteron, 11-Desoxycorticosteron bzw. Progesteron durch Einwirkung von Kulturen von Pilzen der Gattung Mucor bzw. Helicostylum oder von entsprechenden Enzymen.

342217 (P 53). 11α-Oxy-16,17-oxido-progesteron. Einwirkung von Rhizopus-Kulturen oder entsprechenden Enzymen auf 16,17-Oxido-progesteron.

Scherico, Ltd., Luzern:

341820 (P 54). Mindestens in den Stellungen 1 und 4 ungesättigte und in mindestens einer der Stellungen 11, 17α, 20 und 21 eine Sauerstoffunktion aufweisende 3-Keto-steroide der Pregnanreihe. Einwirkung von Kulturen von dehydrierend wirkenden Mikroorganismen auf die entsprechenden 5(6)-ungesättigten 3-Oxy-steroide.

Organon Laboratories Ltd., London:

342568 (P 55) Ester aus 19-Nor-testosteron und β-Phenylpropionsäure.

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

342571 (P 54). In 17-Stellung gegebenenfalls durch einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest substituiertes 4-Östren-3,17-diol und seine von Benzoesäure oder aliphatischen Carbonsäuren mit bis 8 C-Atomen abgeleiteten 17-Ester; regen den Aufbaustoffwechsel des Stickstoffs an. Reduktion der entsprechenden 3-Keto-Verbindungen.

344719 (P 54). 17α-Alkyl-19-nortestosterone; begünstigen die Retention von Stickstoff bei nur sehr geringer androgener Wirkung. Behandlung von 3-Keto-17α-alkyl-5(10)-östren-17-olen mit die Verschiebung der Doppelbindung in die 4(5)-Stellung bewirkenden Mitteln, z. B. Säuren oder Basen.

Ciba AG, Basel:

342952 (55). 3,20-Diketo-11β-oxy-12α-fluor- oder -chlorpregnane und -pregnene; Wirkung auf pathogene Gewebsfunktionen. Aus entsprechenden 11,12β-Epoxyden und Fluor- oder Chlorwasserstoff.

343393/4 (54). Gesättigte und ungesättigte 20-Oxo-pregnan-21-ale, die außerdem Oxy-bzw. Oxogruppen in den Stellungen 3 und 18 aufweisen. Oxydation entsprechender Pregnan-21-ole bzw. Behandlung entsprechender Pregnanyl-21-ammoniumverbindungen mit organischen Nitrosoverbindungen und Freisetzung der Aldehyde aus den erhaltenen Nitronen.

345337 (54). 14-Ungesättigte Steroide mit normaler Konfiguration in 17-Stellung, wie z. B. 14-Dehydro-progesteron (progestativ wirksam). Hydrierung von Steroid-14,16-dienen mit naszierendem Wasserstoff.

345338 (54). Gesättigte und ungesättigte 9α-Halogen-11β-oxy-pregnane mit je einer Oxy- oder Oxogruppe in den Stellungen 3, 18 und 20. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die entsprechenden 9,11β-Epoxyde.

Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Basel:

343391 (54). Aldosteron. Reduktion des entsprechenden 18,11-Lactons mit komplexen Leichtmetallhydriden.

343392 (54). Gesättigte und ungesättigte 3,20-Dioxo-11-oxy-21-acyloxy-pregnane, die anstelle der Methylgruppe in Stellung 13 eine Carbinol-, Formyl- oder Carboxylgruppe aufweisen, z. B. Aldosteron-ester. Man behandelt Halogenide entsprechender Ätiosäuren mit Diazomethan und die erhaltenen Diazoketone mit wasserfreien organischen Säuren.

Ravizza S. A., Lausanne:

343396 (59). 3-Methyläther von 16α-Chlor-östron. Einwirkung von Chlor auf das Enolacetat des 3-Methyläthers von Östron.

American Cyanamid Company, New York (USA):

344057 (P 54). 5α,11β,17α,21-Tetroxy-3,20-diketo-pregnan; cortisonartige Wirkung. Aus 3,20-Bis-alkylenketalen von 11β,17α,21-Trioxy-3,20-diketo-5α,6α-epoxy-pregnan-21-estern durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und Hydrolyse.

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

344058 (55). $\Delta^{1,3,5}$-3,16β-Dioxy-östratrien. Reduktion der entsprechenden 16-Keto-Verbindung (Isomeres des Östrons).

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

344720 (P 54). 3,20-Diketo-9α-halogen-17α-oxy-allopregnane, die außerdem in 11-Stellung eine Oxy- oder Oxogruppe und in 21-Stellung gegebenenfalls eine freie oder veresterte Oxygruppe aufweisen. Reduktion der entsprechenden 4-Pregnene.

344721 (P 55), 3,11,20-Triketo-17α-oxy- oder 3,20-Diketo-11,17α-dioxy-1,4-pregnadien-21-aldehyd, in 9-Stellung gegebenenfalls durch Halogen substituiert. Behandlung der 21-Oxy-Verbindungen mit Kupferacetat.

345647 (P 57). 16-Methyl-1,4-pregnadien-17α-ol-3,20-dione, insbesondere mit einer Oxy- oder Oxogruppe in Stellung 11 und Fluor in Stellung 9; stark entzündungshemmend. Aus den entsprechenden Pregnanen oder 4-Pregnenen.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

345001 (P 53). In 3- und 11-Stellung Ketogruppen aufweisende 4-ungesättigte 9-Halogen-steroide mit einem 5- oder 6-gliedrigen D-Ring. Einwirkung von unterhalogeniger Säure auf entsprechende 9-Halogen-11β-oxy- oder 9(11)-ungesättigte Steroide.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

345003 (P 55). Prednisolonacetat. Man wandelt 17α-Oxy-21-acetoxy-pregnan-3,11,20-trion in das 3,20-Disemicarbazon um, reduziert die 11-Keto- zur Oxygruppe, hydrolysiert, bromiert das erhaltene 11β,17α-Dioxy-21-acetoxy-pregnen-3,20-dion und spaltet aus der 2,4-Dibrom-Verbindung Bromwasserstoff ab.

American Syntex Incorporated, Mexico City:

345646 (P 51). Δ^4-19-Nor-17α-äthinyl-17β-oxy-3-keto-androsten; progestativ wirksam. Man läßt auf Alkyläther des Östrons ein Alkalimetall in flüssigem Ammoniak einwirken, hydrolysiert, oxydiert, führt das gebildete Δ^4-19-Norandrosten-3,17-dion in einen 3-Enoläther über, setzt mit Acetylen um und hydrolysiert.

3. *Auf das Nervensystem wirkende Mittel*

a) Lokalanästhetika

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342210 (P 54). 2-Methyl-6-äthyl-diäthylaminoacetanilid.

Recherches et Techniques Appliquées, Casablanca (Marokko):

342559 (P 55). *p*-Tertiäraminoalkoxy-phenylcarbaminsäurealkyl-, -benzyl- oder -phenyläthyl-ester.

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

343389 (56). Aminoalkylcarbaminsäureester von 2,6-Dialkylphenolen mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe, die gegebenenfalls außerdem in 4-Stellung durch Alkyl oder Alkenyl substituiert sind.

Siegfried AG, Zofingen:

344054 (56). Ester aus Dicyclopentylessigsäure und Aminoalkoholen mit tertiärer Aminogruppe; Lokalanästhetika und Spasmolytika.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

345004 (55). 1-Benzamido-1-phenyl-3-piperidino-propan. Lokalanästhetikum. Umsetzung von 1-Phenyl-3-piperidino-propanol mit Benzonitril in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

b) Phenothiazinderivate, welche die Wirkung von Narkotika, Analgetika und Hypnotika potenzieren

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

342956 (P 55). 10-Aminoalkyl-3-chlor-phenothiazine mit tertiärer Aminogruppe. Umsetzung von 3-Chlor-phenothiazin mit Phosgen, Veresterung des erhaltenen 3-Chlor-phenothiazin-10-carbonsäurechlorids mit einem Aminoalkohol, Abspaltung von CO_2.

Sandoz AG, Basel:

344725 (55). N-Äthyl-2-(3′-chlor-phenothiazinyl-10′-äthyl)-piperidin.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

344409, 344411, 345648/9, 345651 (P 55 bzw. 56). 10-Aminoalkyl-phenothiazine mit primärer, sekundärer oder tertiärer Aminogruppe und ihre S-Mono- oder -Dioxyde.

345012 (P 55). 1-Aminoalkyl-4-(phenothiazinyl-10′-alkyl)-piperazine, mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe.

c) Spasmolytisch bzw. antikonvulsiv wirkende Mittel

Ciba AG, Basel:

342219–21 (55). α-(*p*-Amino-phenyl)-α-äthyl-glutarimid (Aminoglutethimid); hypnotisch und besonders antikonvulsiv wirksam. Reduktion der *p*-Nitro- oder *p*-Nitroso-Verbindung bzw. Hydrolyse von in der Aminogruppe substituierten Derivaten bzw. Zyklisierung von entsprechend substituierten Glutarmonoamiden, -amidnitrilen usw.

R. Charonnat, P. Lechat, A. Boime, Paris, und J. Chareton, Noisy-le-Sec:

342224 (P 55). 4-Methyl-5-(β-halogen-äthyl)-thiazole; antikonvulsiv wirksam. Chlorierung der 5-Oxyäthyl-Verbindung.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

342565 (P 54). Äther der Formel R–CHR′–O–Alkylen–Am, worin R den 2,5-Endomethylen-cyclohexyl- oder -Δ^3-cyclohexenyl-Rest, R′ dasselbe wie R oder Pyridyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Am eine tertiäre Aminogruppe bedeuten; Spasmolytika mit muskulotroper, neurotroper und histaminolytischer Komponente.

344075 und **344417–9** (P 54–56). Verbindungen der Formel Aryl–X–CHAm–Y, worin Aryl einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, X eine direkte Bindung oder Alkylen, Am eine tertiäre Aminogruppe und Y Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten; Spasmolytika mit vorwiegend muskulotropem Angriff, zum Teil auch vaso- und coronardilatorisch sowie blutdrucksenkend wirksam. Aus Aryl–X–CHAm–CN und Y–Mg–Halogen.

Sandoz AG, Basel:

342574 (56). N-Phenyl-N-(N′-methyl-piperidyl-2′-äthyl)-3-alkoxy-aniline; Spasmolytika. Aus N-Phenyl-3-alkoxy-anilinen und N-Methyl-piperidyl-(2)-äthylchlorid.

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

343388 (56). Amide der Formel

$$R_2\text{–CHAr–CHAr–NR}_1\text{–CO–Alkylen–Am},$$

worin Ar gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, R_1 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl, R_2 Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy oder Aralkoxy und Am eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bedeuten; Antikonvulsantien.

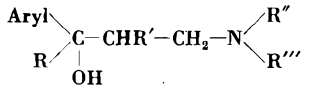
345011 (55). In den beiden Benzolringen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substitutierte N-Aminoalkyl-2-(2′-aminobenzoyl)-benzoesäure-lactame mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe; Spasmolytika ohne anticholinergische Nebenwirkung. Einwirkung von reaktionsfähigen Estern von Aminoalkoholen auf die N-unsubstituierten Lactame.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

344410 und **345650** (P 55). 10-Diaminoalkyl-phenothiazine mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen und entsprechende S-Mono- oder -Dioxyde; Ganglioplegika, Lokalanästhetika und vor allem Spasmolytika.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345350 (P 55). Aminopropanole der Formel



worin R, R′ und R″ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl oder R′ und R″ auch H und R‴ H oder Alkyl bedeuten; Spasmolytika. Man lagert R′–CH_2–CN an Aryl–CO–R an, hydriert das erhaltene Oxypropionsäurenitril zum Aminopropanol und substituiert gegebenenfalls die Aminogruppe.

d) Vorwiegend auf das autonome Nervensystem wirkende Mittel

Cilag-Chemie AG, Schaffhausen:

341829 (55). N-Aminoalkyl-1-aza-(2,3; 5,6)-dibenzocycloheptadiene mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe; Antihistaminika, außerdem psychotrope Eigenschaften. Aus den N-unsubstituierten Verbindungen und reaktionsfähigen Estern von Aminoalkoholen.

Österreichische Stickstoffwerke AG, Linz/Donau:

342211 (P 54). Diquartäre Diammoniumverbindungen aus Biscarbaminsäureestern der Formel $(Z\text{–O–CO–NA–})_2B$, worin A Alkyl,

Alkenyl, Phenyl oder Benzyl, B eine Polymethylenkette oder einen Phenylenrest und Z einen eine tertiäre Aminogruppe enthaltenden Rest bedeuten; Cholinesterase-Hemmung.

Ciba AG, Basel:

342573 (56). Diquartäre 1-Ammoniumalkyl-4-aryl-piperidiniumsalze; hemmende Wirkung auf das autonome und Zentralnervensystem, insbesondere auch Ganglienblocker.

345342 (54). In den beiden Benzolringen gegebenenfalls substituierte 10-Tertiäraminoalkyl-11-oxo-dibenzo-(*b,f*)-thia-(1)-aza-(4)-cycloheptadiene-(2,6); Antihistaminika. Aus den 10-unsubstituierten Verbindungen und reaktionsfähigen Estern entsprechender Alkanole.

Schering Corporation, Bloomfield (USA):

342950 (P 53). Di-R-(3- oder 4-dialkylamino-cyclohexyl)-carbinole, wobei die R zyklische Reste bedeuten; antispasmodisch wirksam (Parasympathikus). Man behandelt ein N,N-Dialkyl-anilin mit Phosgen, wandelt das erhaltene Dialkylaminobenzoesäurechlorid in einen Ester um, hydriert zum Cyclohexanderivat und setzt mit R-Mg-Hal um.

Irwin, Neisler & Co., Decatur (USA):

342961 (P 53). Diammoniumsalze aus Diaminen der Formel RR'N–Alkylen–NRR', worin R Wasserstoff oder Alkyl und R' Alkyl oder RR'N– einen heterozyklischen Rest bedeuten, und 9-Halogen- oder 9-Halogenalkyl-fluoren oder N-Halogenalkyl-carbazol; Curaremimetika.

Sandoz AG, Basel:

344060 (55). N-(N'-Alkyl-piperidyl)- und N-(N'-Alkyl-piperidyl-alkyl)-N-(2-thenyl)-aniline; Antihistaminika. Aus N-Thenyl-anilinen und N-Alkyl-C-halogen-piperidinen bzw. N-Alkyl-C-halogen-alkylpiperidinen.

344731 (56). In 1-Stellung durch Methyl, Äthyl, Allyl oder Benzyl substituierte Lyserg- und Dihydrolysergsäureester und -amide. Man behandelt die in 1-Stellung unsubstituierten Verbindungen in flüssigem Ammoniak mit Alkaliamid und sodann die erhaltenen Alkaliverbindungen im gleichen Lösungsmittel mit einem Methyl- usw. -halogenid.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

344415 (P 54). In 10-Stellung durch einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest substituierte 4-Aza-phenothiazine; Antiallergika, Sedativa, Narkotika, Sympathikolytika usw.

e) Weitere auf das Nervensystem wirkende Mittel

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

341827 (P 54). 3-(2-Amino-äthyl)-indole (Tryptamine). Reduktion von Indolyl-(3)-glyoxylsäureamiden oder -glykolsäureamiden mit $LiAlH_4$.

J. R. Geigy AG, Basel:

342223 (56). β-(5-Oxy-indolyl-2)-α-amino-propionsäure (5-Oxy-isotryptophan); neurophysiologische Eigenschaften. Man reduziert ein 5-Benzyloxy-2-carbonsäure-dialkylamid zum entsprechenden 2-Dialkylaminomethyl-Derivat, quaterniert mit einem Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat, kondensiert die quartäre Ammoniumverbindung mit einem Acylamino-malonsäure-dialkylester, hydrolysiert mindestens eine Carbalkoxygruppe des erhaltenen 5-Benzyloxy-α-acylamino-α-carbalkoxy-indolyl-(2)-propionsäureesters, decarboxyliert, hydrolysiert die allenfalls noch vorhandene Carbalkoxygruppe und spaltet den Benzylrest ab.

342580 (56). N,N'-Tetraacetyl-mucyl-bis-aminomonocarbonsäure-dialkylester oder -aminodicarbonsäure-tetraalkylester; antiphlogistisch wirksam. Aus Tetraacetylschleimsäuredichlorid oder -dibromid und 2 Mol Aminomonocarbonsäurealkylester oder Aminodicarbonsäuredialkylester mit primärer oder sekundärer Aminogruppe.

342955 (56). 2-(β-Amino-äthyl)-5-oxy-indol (Isoserotonin); neurophysiologische Eigenschaften. Man reduziert 5-Benzyloxyindol-2-carbonsäuredialkylamide mit Alkalimetall-erdmetallhydriden zu den 2-Dialkylaminomethyl-Verbindungen, quaterniert mit einem Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat, setzt die quartären Verbindungen mit Alkalicyanid um und reduziert das erhaltene 5-Benzyloxy-indolyl-(2)-acetonitril.

344063 und **344065** (56). In 4-Stellung durch einen gegebenenfalls in 1'- bzw. 6'-Stellung alkylierten 2',5'-Endomethylen-cyclohexyl-Rest oder 2',5'-Endomethylen-cyclohexyl-alkyl-Rest und in 1- und 2-Stellung gegebenenfalls durch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste substituierte 3,5-Dioxo-pyrazolidine; analgetische, antipyretische und antiphlogistische Wirkung. Aus entsprechenden Malonsäurederivaten und Hydrazinen bzw. aus entsprechenden 3'(4')-ungesättigten Verbindungen durch Hydrierung.

Parke, Davis & Co., Detroit (USA):

342575 (P 55). N-Methyl-α-phenyl-succinimid; Antiepileptikum («petit mal»). Man setzt Methylamin mit Phenylmaleinsäureanhydrid um, reduziert die Doppelbindung des erhaltenen Phenylmaleinsäuremethylamids und erhitzt das gebildete Phenylbernsteinsäuremethylamid.

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

342576 (55). 4-Amino-5-R-3-isoxazolidone (R = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl); Sedativa und Chemotherapeutika. Aus Hydroxylamin und R–CHHal–$CHNH_2$–COOAlkyl.

Sandoz AG, Basel:

342578 (56). 1-(N-R_1-Piperidyl-4)-2-R_2-3-R_3-4-R_4-5-pyrazolone (R_1, R_2 = H, Alkyl; R_3, R_4 = H, Alkyl oder Aryl); Analgetika, Antipyretika. Aus 1-(N-R_1-Piperidyl-4)-2-R_2-hydrazinen und Säuren der Formel R_3–CO–CHR_4–COOH oder ihren Estern.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

342945 (P 55). Carbonsäureamide der Formel

$$R–CH(OH)–CH(NH_2)–CO–NR'R'',$$

worin R Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, R' Wasserstoff oder Alkyl und R'' gegebenenfalls durch Alkoxy oder Carbalkoxy substituiertes Phenyl oder R' und R'' zusammen mit dem N einen heterozyklischen Ring bedeuten; analgetisch, antipyretisch und antiphlogistisch wirksam. Man behandelt R–CO–CH_2–CO–NR'R'' mit salpetriger Säure und reduziert das erhaltene Isonitrosoketon.

344076 (P 55). Ketone der Formel Aryl–CRR'–CO–R'', worin Aryl einen unsubstituierten oder durch Alkoxy substituierten Phenylrest, R einen verzweigten aliphatischen Rest, R' eine basisch substituierte Alkylgruppe und R'' einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet; hustenstillende Mittel. Aus Aryl–CRR'–CN und R''–Mg–Hal.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

342958 (P 55). In 5-Stellung durch R–CH_2– (R = tertiäre Alkylgruppe mit höchstens 7 C-Atomen) sowie mit CH_2=CR'–CH_2– (R' = H oder Halogen) und in 1-Stellung gegebenenfalls durch Alkyl substituierte Barbitursäure; insbesondere antiepileptische Wirkung. Umsetzung von CH_2=CR'–CH_2–Halogen mit der entsprechenden 5-monosubstituierten Barbitursäure.

Irwin, Neisler & Co., Decatur (USA):

343408 (P 55). Verbindung aus D-Amphetamin und Tannin; schwerlöslich, protrahierte Wirkung.

Dipl. Ing. Henri Morren, Forest-Brüssel:

343409 (P 55). 4,4'-Di-tertiäramino-2-phenyl-isovaleriansäureester; Analgetika. Man kondensiert ein 1,3-Di-tertiäramino-2-halogen-propan mit C_6H_5–CHNa–CN, verseift und verestert.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

344067 (P 55). In 9-Stellung durch einen aliphatischen oder aromatischen Rest substituiertes 9-Oxy-7-methyl-Δ^{10}-ergolen; Wirkung auf das Zentralnervensystem, für das Studium von Geisteskrankheiten geeignet. Aus 9-Keto-7-methyl-Δ^{10}-ergolen und aliphatischen oder aromatischen Magnesiumhalogeniden.

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

344068 (P 55). 2-Phenyl-4-tertiäramino-6-äthyl-pyridazone-(3); analgetische, antiphlogistische und spasmolytische Wirkung. Man setzt β-Propionyl-propionsäure mit Phenylhydrazin um, dehydriert und halogeniert das erhaltene 2-Phenyl-6-äthyl-pyridazinon-(3) und behandelt das gebildete 4-Halogen-2-phenyl-6-äthyl-pyridazon-(3) mit einem sekundären Amin.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

344414 (P 54). 4-Aza-phenothiazine; Sedativa, Narkotika, Vermizide. Aus Phenylpyridylaminen und Schwefel oder Schwefelverbindungen.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

344420 (P 54). 1,2-Diphenyl-1-dimethylamino-äthan, gegebenenfalls in den beiden *p*-Stellungen durch Hydroxy, Methoxy, Methyl- oder Isopropyl substituiert; Analgetika. Aus entsprechenden α-Dimethylamino-α-phenyl-acetonitrilen und Benzylmagnesiumhalogeniden.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande):

344425 (P 54). 1-(3,4-Dioxy-phenyl)-2-(mono- oder dioxyphenyl-alkylamino)-äthanol-(1); broncholytisch wirksam. Reduktion entsprechender Aminoacetophenone.

Ciba AG, Basel:

344724 (56). Isochinoline, welche in 1-Stellung eine mit einem 4 bis 20 unsubstituierte oder mit einem Alkyl- oder Alkoxyalkylrest substituierte Äthylenreste enthaltenden Polyäthylenglykol verätherte Oxygruppe aufweisen; Anästhetika, Hustenmittel.

Allen & Hanburys Ltd., London:

344729 (P 55). 5-Isobutyl-5-äthyl-1-methyl-thiobarbitursäure; Narkotikum. Aus Isobutyl-äthyl-malonsäuredialkylestern oder Isobuthyl-äthyl-cyanessigsäurealkylestern und N-Methylthioharnstoff in einer Lösung eines Alkalialkoholates.

4. Chemotherapeutika, Desinfektionsmittel

a) Antibiotika und verwandte Stoffe

Bristol Laboratories Inc., East Syracuse (USA):

342332 (P 54). Anlagerungsverbindung aus Tetracyclin und $CaCl_2$ (Molverhältnis 4 : 1); in wässeriger Suspension stabil.

343065 (56). Salze aus Streptomycin und Inositphosphorsäure; schwerlöslich.

344812 (56). Salze aus Streptomycin, Oxystreptomycin, Dihydrostreptomycin oder Streptomycyliden-isonicotinylhydrazin und an den beiden α-C-Atomen gegebenenfalls substituierter Lävopimar-6,8 a-*cis*- oder -*trans*-bernsteinsäure und entsprechenden Monocarbonsäuren; schwerlöslich.

345419 (P 56). Komplexverbindung aus Tetracyclin oder seinen Salzen und Hexametaphosphorsäure oder ihren Metallsalzen.

Parke, Davis & Co., Detroit (USA):

344070 (P 55). *p*-Nitro-phenylserin und Chinolylserine; Chemotherapeutika. Man setzt Glykokoll mit Glyoxylsäure zur Schiffschen Base um, kondensiert diese in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden mit *p*-Nitro-benzaldehyd bzw. Chinolinaldehyden und zerlegt die Kondensationsprodukte mit verdünnter Säure.

C. H. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof:

344521 (P 55). 3-Monoester oder Diester von Chloramphenikol und α-Acyloxy-carbonsäuren; im Gegensatz zum Chloramphenikol praktisch geschmacklos.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345019 und **345351** (P 55). Threo-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-azido-acetylaminopropan-1,3-diol; Breitspektrumantibiotikum ohne nachteilige Wirkung auf die Darmflora. Aus 1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-propan-1,3-diol und Azidoessigsäure bzw. aus den 2-Halogenacetyl-amino-Verbindungen und Alkali- oder Erdalkaliaziden.

b) Mittel gegen Schistosomen-Infektionen

Ciba AG, Basel:

343401 und **345010** (56). 1-Aza-2,9-dialkyl- und -2,4,9-trialkyl-6-tertiäraminoalkylamino-thioxanthone (insbesondere die Dimethyl- und Trimethylverbindungen); auch gegen Amöben wirksam.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

344421 und **344732** (P 54). 2-Aminoalkylamino-1,3,5-trimethyl-4-halogen-benzole mit primärer, sekundärer oder tertiärer Aminogruppe.

May & Baker Ltd., Dagenham (Großbritannien):

345015, 17 und **18** P 54). Amide bzw. Imide aus Aminen der Formel (*p*) RR'N-C_4H_6-O-A-NHR'' (worin R und R' Alkyl, Mono- oder Polyoxyalkyl oder Alkoxyalkyl, A einen gesättigten oder ungesättigten zweiwertigen Kohlenwasserst ffrest und R'' Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten) und Mono- oder Dicarbonsäuren; u. a. gegen Bilharziose wirksam.

c) Sulfonamide

Selectochimica Lautenberg S.A., Locarno:

341812 (56). N-(*p*-Amino-phenylsulfonyl)-N'-alkyl-harnstoffe. Aus Alkylurethanen und Alkalisalzen des Sulfanilamids.

Ciba AG, Basel:

344413 (56). 3-Sulfanilamido-2-phenyl-pyrazol; gegen Streptokokken-Infektionen wirksam.

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

345346 (55). 5-Sulfanilamido-2,4-dimethyl-pyrimidin; besonders gegen Pneumokokken und Streptokokken wirksam.

VEB Farbenfabriken Wolfen, Wolfen (Deutschland):

345642 (56). Sulfanilylthioharnstoff. Umsetzung von Acylsulfanilylcyanamiden mit Alkali- oder Erdalkalithiosulfaten bei mindestens 100° in wässeriger Lösung.

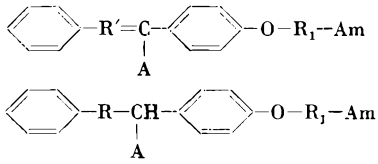
d) Mittel gegen Pilzinfektionen

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

341836 (P 54). 2-Halogen-5-oxy-benzoesäure-halogenalkylester; insbesondere gegen durch *Epidermophyton rubrum* verursachte Infektionen wirksam.

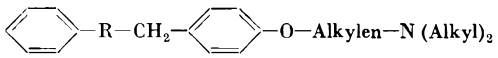
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

341837 und **343411** (P 55). Verbindungen der Formeln



worin R und R_1 Alkylen, R' einen dem Rest R entsprechenden dreiwertigen Rest, A Alkyl, Aralkyl oder Aryl und Am einen Dialkylaminorest bedeuten; Mittel gegen Pilz- und Protozoen-Infektionen. Umsetzung von C_6H_5-R-CO-C_6H_4-O-R_1-Am mit einer Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-metallverbindung, Wasserabspaltung und gegebenenfalls Hydrierung der dabei entstandenen Doppelbindung.

342582 (P 55). Verbindungen der Formel



worin R Alkylen oder Alkenylen bedeutet; Mittel gegen Pilz- und Protozoen-Infektionen. Reduktion entsprechender Ketone (CO anstelle von CH_2).

Sandoz AG, Basel:

343397 (56). N-(*m*-Alkylmercapto-phenyl)-N-(N'-methyl-piperidyl-2'-äthyl)-aniline. Aus *m*-Alkylmercapto-diphenylamin und N-Methyl-2-chloräthyl-piperidin.

J. R. Geigy AG, Basel:

343404 (56). 2-X-6-Y-4-R_1-5-R_2-pyrimidine, wobei R_1 Alkyl, R_2 Wasserstoff oder Alkyl oder R_1 zusammen mit R_2 den Tri- oder Tetramethylenrest und von den Resten X und Y mindestens der eine Cl_3C-S-S- oder Cl_3C-S-O- und der andere Alkoxy oder Alkylthio oder Y auch Wasserstoff oder Hydroxyl bedeuten. Aus entsprechenden in 2- bzw. 6-Stellung durch -OH oder -S-Alkalimetall substituierten Pyrimidinen und Trichlormethylmercaptan.

Rohm & Haas & Co., Philadelphia (USA):

345349 (P 55). Quartäre Ammoniumsalze aus Tris-dimethylamino-methyl-phenol und 1 bis 3 Mol eines Quaternisierungsmittels mit einem organischen Rest mit 10 bis 21 C-Atomen; auch bakterizid wirksam.

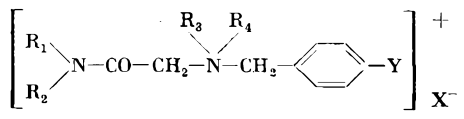
e) Weitere Chemotherapeutika

Ciba AG, Basel:

341806 (56). N- oder N- und O-acylierte Aminozucker; gegen Tuberkelbazillen und Amöben wirksam. Acylierung von gegebenenfalls O-acylierten Aminozuckern mit mindestens ein N-Atom enthaltenden sechsgliedrigen heterozyklischen Carbonsäuren.

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

341811 (P 55). Verbindungen der Formel



worin R_1 Wasserstoff oder wie R_2 bis R_4 Alkyl oder R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 zusammen mit dem betreffenden N-Atom einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterozyklischen Rest, Y eine Nitrogrup e oder Halogen und X Halogen bedeuten; gegen pathogene Würmer und Amöben wirksam. Man kondensiert R_1R_2N-CO-CH_2-Hal mit R_3-NH-R_4 und quaternisiert mit einem *p*-Nitro- oder *p*-Halogenbenzylhalogenid.

Gohei Tanabe & Co., Ltd., Osaka (Japan):

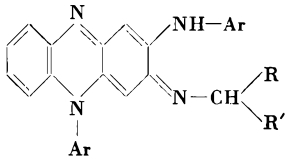
342581 (P 55). *p*-Amino-salicylsäure-Aluminium-Calcium-Komplex (2 : 1 : 1); schwerlöslich, protrahierte Wirkung.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342951 (P 55). Guanylhydrazone aus Aminoguanidinen und Anlagerungsprodukten von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen an *p*-Benzo- oder -Naphthochinone (z.B. 5,8-Dioxo-1,4-methylen-1,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin); bakteriostatische Wirkung, vor allem gegen Diphtheriebakterien.

J.R.Geigy AG, Basel:

344061 (56). Phenazinderivate der Formel



worin Ar einen gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy substituierten Phenylrest und R und R′ Alkyl bedeuten; tuberkulostatische Wirkung. Man oxydiert N-Ar-Diphenylamine in Gegenwart von Ketonen der Formel R–CO–R′ mittels *p*-Benzochinon zu den entsprechenden 2,5-Dihydro-imidazolo-(4,5-b)-phenazinen, hydriert und oxydiert.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

344404 (P 55). Biguanide der Formel

$$[A\text{-}X\text{-}NR\text{-}C(=NH)\text{-}NH\text{-}C(=NH)\text{-}NH]_2Q$$

worin A Phenyl, X Alkylen mit nicht mehr als 3 C-Atomen, R Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und Q eine gegebenenfalls durch Sauerstoffatome oder Arylenrest unterbrochene Polymethylenkette mit 2 bis 12 Methylengruppen bedeuten; antibakteriell wirksam.

American Cyanamid Company, New York:

345345 (P 55). In 2- und 6-Stellung gegebenenfalls alkylierte 1-Monohalogenacetyl- oder 1-Dihalogenacetyl-4-aryl-piperidine; Mittel gegen Ankylostomiasis.

5. *Auf die Kreislauforgane und das Blut wirkende Mittel*

Ciba AG, Basel:

342957 (P 58). 2-Heptamethyleniminoäthyl-guanidin; blutdrucksenkend.

Chemische Fabrik Schweizerhall, Basel:

344717 (56). Cholinsalz von N_1-(*p*-Amino- oder -alkyl-benzolsulfonyl)-N_2-*n*-butyl-harnstoff; senken den Blutzuckerspiegel.

Spofa, spojené farmaceutické závody, národní podnik, Prag:

344734 (56). 4-Oxy-cumarinyl-(3)-chromonyl-(3′)-alkyl- oder -aralkyl- oder -furyl-methane; blutgerinnungshemmend. Zyklisierung von 3-(2′-Salicylyl-1′-alkyl- oder -aralkyl- oder -furyl-äthyl)-4-oxy-cumarinen mit Natrium und Ameisensäureestern.

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

345005 (56). N-Methyl-1,4,5,6-tetrahydro-nicotinsäureamid; wirkt blutdrucksenkend und wachstumsfördernd. Partielle Hydrierung von Dihydro-N-methyl-cyan-nicotinsäureamid, wie es durch Umsetzung von Nicotinsäureamid-halogenmethylat mit Alkalicyanid erhältlich ist.

345006 (P 55). 2,6-Bis-piperidinomethyl-4-alkyl- und -4-aralkyl-phenole; chinidinähnliche Wirkung, Mittel gegen Herzvorhofflimmern. Aus 4-Alkyl- bzw. 4-Aralkyl-phenolen, Formaldehyd und Piperidin.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß:

345013 (P 54). 8,10-Dioxy- und 8-Thio-10-oxy-7,9-pyrimidino-pyrimidine-(1,3) bzw. 8,10-Dioxo- und 8-Thioketo-10-oxo-7,8,9,10-tetrahydro-7,9-pyrimidino-pyrimidine-(1,3), gegebenenfalls in 9-Stellung durch Alkyl, Aryl oder Aralkyl (= R) substituiert («Homopurine»); coronaerweiternde Wirkung. Aus 5-Amino-pyrimidin-4-carbonsäuren und gegebenenfalls R-substituierten Harnstoffen oder Thioharnstoffen.

6. *Mittel gegen Tumoren*

National Research Development Corporation, London:

342232 und **345348** (P 54). *p*-[Bis-(2-chlor-äthyl)-amino]-L-phenylalanin. Man spaltet N-Acetyl-*p*-nitro-DL-phenylalanin durch fraktionierte Kristallisation der Brucinsalze in die optisch aktiven Verbindungen, spaltet aus der L-Verbindung die Acetylgruppe ab, verestert die Carboxylgruppe, führt den Ester in das N-Phthaloyl-Derivat über, reduziert die Nitro- zur Aminogruppe, behandelt mit Äthylenoxyd und sodann mit Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid und verseift; bzw.: man trennt *p*-Nitro-N-phthaloyl-DL-phenylalanin durch fraktionierte Kristallisation der Cinchonidinsalze in die D- und L-Form, reduziert in der letzteren die Nitro- zur Aminogruppe, behandelt mit Äthylenoxyd, chloriert das Oxyäthylderivat und spaltet die Phthaloylgruppe ab.

Yoshitomi Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka (Japan):

342942 (P 53). Amide der Formel

$$H_2N\text{-}CO\text{-}CHR\text{-}N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl)_2,$$

worin R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeutet. Aus entsprechenden Aminosäurenitrilen durch Hydrolyse.

Ciba AG, Basel:

343402/3 (56). 2,5-Bis-äthylenimino-3,6-diacylamino-*p*-benzochinone; auch gegen Amöben und Bakterien wirksam. Umsetzung der 2,5-Dihalogenide mit Äthylenimin oder der 3,6-Dihalogenide mit N-Metallverbindungen von Carbonsäureamiden.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345652 (P 55). Alkyleniminohydrochinone. Reduktion entsprechender Alkyleniminochinone.

7. *Verschiedenes*

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

341816 (P 54). 2-Halogen- und 2-Methyl-benzoesäure-4-sulfonamide; verzögern die Ausscheidung des Penicillins. Aus den entsprechenden Sulfohalogeniden und Aminen.

UCLAF (S.A.), Paris:

341831 (P 55). N-Glycoside von Desacetylthiocolchicinen; wasserlösliche Substanzen mit Colchicinwirkung.

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

342222 (56). 2-(1′,2′,3′,4′,5′,6′,7′,8′-Octahydro-isochinolyl-1′-methyl)-3-äthyl-9,10-dimethoxy-1,4,6,7-tetrahydrobenz(a)chinolizin; wirkt expektorationsfördernd und außerdem amöbizid. Man verseift und decarboxyliert 2-Dicyanmethyliden-3-äthyl-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-benz(a)chinolizin, kondensiert die gebildete Carbonsäure mit Cyclohexen-(1)-yläthylamin zum entsprechenden Säureamid, zyklisiert und hydriert.

Ravensberg GmbH, chemische Fabrik, Konstanz:

342577 (P 54). Wasserlösliche Salze aus Tetrahydro-1,4-oxazinen und Theophyllin oder 8-Halogen-theophyllinen; Mittel gegen Hypotonie und Adipositas, ferner milder psycho-analeptischer Effekt.

Dr. Bernhard Joos, Zürich:

342963 (55). Äther aus Polyoxyflavanoiden und Chlorhydrinen; in Wasser mit neutraler Reaktion löslich.

Ciba AG, Basel:

343405 (56). 4,6-Dimercapto-5-amino-, 4,6-Dimercapto-2,5-diamino- und 2,4,6-Trimercapto-5-amino-pyrimidin; gegen Störungen im Zellstoffwechsel. Aus den entsprechenden 4,6-Dioxy-Verbindungen.

Società Farmaceutici Italia, Mailand:

345016 (P 55). Amide aus gegebenenfalls durch Oxy- oder Nitrogruppen substituierter Benzoesäure, Zimtsäure oder α-Phenyl-buttersäure und *p*-Oxy-anilin; choleretische Wirkung.

W. Hemmeler

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 8 1960 Pag. 285 – 300

Über Silicagel*

Von H. W. KOHLSCHÜTTER

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

1

Das Handelspräparat Silicagel kennt jeder Chemiker aus eigener Anschauung. Systematische Untersuchungen an diesem gleichzeitig harten und porösen Stoff haben vor etwa siebzig Jahren begonnen. Bis in die Gegenwart hat Silicagel immer wieder Anlaß gegeben zu neuen wissenschaftlichen Fragestellungen oder zur Anwendung neuer Methoden.

FARADAY benutzte einmal die brennende Kerze als Ausgangspunkt für eine nach vielen Richtungen sich ausdehnende naturkundliche Betrachtung. Beinahe könnte das Thema Silicagel zu einem ähnlichen Versuch verleiten. Silicagel erscheint im natürlichen Kreislauf der Kieselsäure. Dieser Kreislauf beginnt an der Silicatkruste der Erde. Er führt durch weite Bereiche der unbelebten und der belebten Natur. Er endet wieder bei der Verkieselung. Angeschlossen an diesen Kreislauf ist die künstliche Chemie der Siliciumverbindungen und des elementaren Siliciums mit ihren für die gesamte Technik wichtigen Anwendungen.

In diesem Vortrag wird die Betrachtung über Silicagel nicht ausgeweitet. Sie wird eng begrenzt. Das erhärtete Präparat, das sogenannte Xerogel, wird als gegeben angenommen. Es wird in seinem fertigen Zustand beschrieben. Aber auch dazu werden nur einige wenige Untersuchungen herangezogen, die auf dem von vielen Forschern begangenen Weg liegen.

2

Silicagel kann als hochmolekulare Substanz beschrieben werden: Es entsteht durch Kondensation von Kieselsäuren. Silicagel kann aber auch als disperse Substanz beschrieben werden: Es bildet eine weitgehend aufgeteilte feste Phase. Beide Betrachtungsweisen gehen ineinander über, wenn festgestellt wird: Silicagel enthält eine *Gerüstsubstanz* und ein entsprechendes *Hohlraumsystem;* die *Oberfläche* der Gerüstsubstanz ist über das Hohlraumsystem zugänglich; da die spezifische Oberfläche (m^2 je g Substanz) groß ist, kommen auch schon in den Eigenschaften der Oberfläche wesentliche Eigenschaften der Gerüstsubstanz zur Geltung.

G. KÄMPF[1] hat an einem Korn eines gereinigten engporigen Silicagelpräparates sowohl in direkter Präparation (nach Mahlung) als auch über Ultramikrotomschnitte elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Bei exakter Fokussierung entstanden kontrastarme Aufnahmen. Kontrastreiche Aufnahmen wurden durch Defokussierung erhalten, wenn die Breite der entstehenden Fresnel-Säume dem Durchmesser der Poren entsprach. Aus Fokussierungsserien zwischen fokussierten und defokussierten Bildern konnte der Porenradius ermittelt werden. Er betrug etwa 14 Å. (Abb. 1).

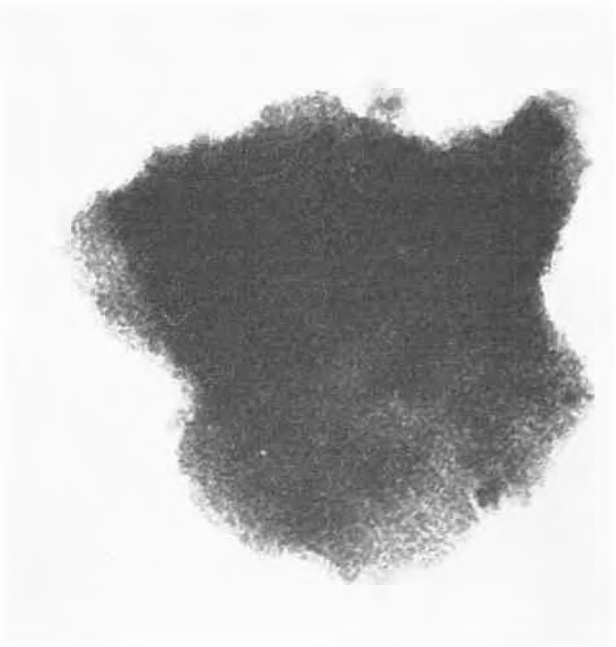


Abb. 1

Charakteristisch für den Festkörper Silicagel ist die sich immer wieder bestätigende Erfahrung, daß Untersuchungen, die von der Frage nach der Gerüstsubstanz oder von der Frage nach dem Hohlraumsystem oder von der Frage nach der Oberfläche ausgehen, ineinandergreifen. Die Grundfrage, die anfangs an Silicagel gestellt werden mußte, war natürlich die Frage nach der Zu-

* Vortrag, gehalten in der Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 9. Dezember 1959.

[1] G. KÄMPF, *Vierter Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie*, Berlin 1958.

sammensetzung der Gerüstsubstanz, d.h. nach dem analytischen Verhältnis von Siliciumdioxid zu chemisch gebundenem Wasser. Schon bei den ersten Versuchen zur Beantwortung dieser Frage entstand die Schwierigkeit, das chemisch gebundene Wasser in der Gerüstsubstanz von dem Wasser im Hohlraumsystem genau zu unterscheiden. Dampfdruckmessungen gaben die ersten Aufschlüsse über das Hohlraumsystem. Das Prinzip für die molekulare Struktur der Gerüstsubstanz wurde später erkannt. Heute steht im Vordergrund des Interesses die Erfahrung, daß die Oberfläche der Gerüstsubstanz SiOH-Gruppen enthält und daß auf den Funktionen dieser oberflächenständigen SiOH-Gruppen viele der praktisch wichtigen Anwendungen von Silicagel beruhen.

3

Der Nachweis der oberflächenständigen SiOH-Gruppen wurde mit physikalischen und mit chemischen Methoden geführt[2].

McDONALD[2] hat an Silicagelpräparaten mit verschiedener Vorgeschichte IR-Absorptionsspektren aufgenommen. Er hat diese Spektren möglichst genau ausgemessen und eine Liste der durch geringe Differenzen ihrer Frequenzlage unterscheidbaren SiOH-Gruppen aufgestellt. SiOH-Gruppen, deren Frequenzlage durch Adsorption inerter Gase an Silicagel beeinflußt wurde, erschienen als Bestandteile der für die Gase zugänglichen Oberfläche der Gerüstsubstanz. McDONALD hat seine Einzelbeobachtungen durch die Bemerkung zusammengefaßt: "In contrast to standard methods of surface chemistry, which usually measure average properties of the collection of chemical functional groups at interfaces, infrared techniques measure directly specific properties of individual types of functional groups." Zu den vielen Untersuchungen, bei denen sich Eigenschaften (im Sinne von McDONALD «mittlere» Eigenschaften) von SiOH-Gruppen auswirken, gehören auch Messungen des Hohlraumvolumens von engporigen Silicagelpräparaten mit Wasser und Messungen der Umsetzung von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid.

Zur Messung des Hohlraumvolumens[3]*:* Gereinigtes Silicagel wurde im Hochvakuum entgast, bei konstanter Temperatur über den Druckbereich $p/p_0 = 0$ bis 1 mit Wasserdampf beladen und wieder entladen. Dabei gab in üblicher Weise p_0 den Wasserdampfdruck über einer freien Oberfläche von flüssigem Wasser, p den Wasserdampfdruck über dem Wasser des Hohlraumsystems an. Bei dem Wert $p/p_0 = 1$ wurde der Endpunkt der Adsorptionsisotherme erreicht. Dieser Punkt zeigte an, welche Menge Wasser vom Silicagel bis zur vollständigen Füllung seines Hohlraumsystems mit flüssigem Wasser aufgenommen worden war. Diese Wassermenge ließ sich als ein Wasservolumen ausdrücken. Nach überlieferten Vorstellungen sollte dieses Wasservolumen dem Volumen des Hohlraumsystems entsprechen. Berechnungen des Hohlraumvolumens, die andere experimentelle Grundlagen, z.B. die Oberfläche der Gerüstsubstanz und den Radius der Poren, benutzten, führten jedoch zu abweichenden Ergebnissen. Übereinstimmung konnte erst durch die Einführung eines Strukturbildes erreicht werden, das sich auf die erste Adsorptionsschicht von Wassermolekülen an der Oberfläche des Silicagels bezog. In diesem Strukturbild wurde jeder oberflächenständigen SiOH-Gruppe je ein H_2O-Molekül zugeordnet:

$$SiOH \ldots\ldots OH_2$$

Für dieses H_2O-Molekül mußte also das Flächenäquivalent gleich sein dem Flächenäquivalent einer SiOH-Gruppe. Das letztere konnte aus der Struktur der kristallisierten SiO_2-Modifikationen abgeleitet werden. Auf diesem Wege ergab sich für die H_2O-Moleküle der ersten Adsorptionsschicht eine Packung, die weniger dicht ist als die Packung der H_2O-Moleküle in der flüssigen Phase Wasser, die sich schließlich bei der Füllung des Hohlraumsystems ausbildet. Bei einem engporigen Silicagelpräparat mußte den Unterschieden der Packung der H_2O-Moleküle offenbar durch eine Korrektur Rechnung getragen werden. Es schien nicht zulässig zu sein, das Wasservolumen am Endpunkt der Adsorptionsisotherme unmittelbar dem Hohlraumvolumen gleichzusetzen. Bei einem weitporigen Silicagelpräparat trat die Notwendigkeit einer solchen Korrektur nicht so deutlich in Erscheinung.

Für ein Silicagelpräparat mit dem ziemlich einheitlichen Porenradius von etwa 15 Å wurde ein Durchmesser des H_2O-Moleküls in der ersten Adsorptionsschicht von etwa 22 Å ermittelt. Dieser Durchmesser war größer als 12 Å, der für flüssiges Wasser angenommen werden darf.

In Tabelle 1 sind die physikalischen und die chemischen Meßmethoden zusammengestellt, die auf ein gemeinsames Standardpräparat von Silicagel angewandt wurden und insgesamt zur experimentellen Begründung des kurz geschilderten Strukturbildes beitrugen. In Klammern sind die Eigenschaften des Systems Silicagel/Wasser genannt, die mit diesen Methoden bestimmt wurden.

Diese Tabelle kann die ausführliche Beschreibung des Verfahrens nicht ersetzen. Sie illustriert jedoch noch einmal die folgende allgemeine Erfahrung: Es bedeutet immer eine Förderung der Kenntnisse über Silicagel, wenn verschiedenartige Meßmethoden (z.B. Nr. 1 bis 7 in Tabelle 1) auf ein gemeinsames Standardpräparat angewandt und wenn die Messungen an Sinterungsstufen wiederholt werden können, die durch einfache systematisch variierte Operationen aus dem Standardpräparat hergestellt wurden (z.B. einstündiges Erhitzen kleiner

[2] P. C. CARMAN, *Trans. Faraday Soc. 36* (1940) 964. M. LIEFLÄNDER und W. STÖBER, *Z. Naturforsch. 15b* (1960) 411. R.S. McDONALD, *J. Physic. Chem. 62* (1958) 1168.

[3] H.W. KOHLSCHÜTTER und G. KÄMPF, *Z. anorg. allg. Chem. 292* (1957) 298. G. KÄMPF und H.W. KOHLSCHÜTTER, *Z. Elektrochem. 62* (1958) 958. G. KÄMPF und H.W. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. allg. Chem. 294* (1958) 10.

Tabelle 1: Messungen an einem engporigen Standardpräparat von Silicagel und seinen Sinterungsstufen (Vorerhitzung im Hochvakuum bei 100, 400, 700, 1000 °C)

1. Adsorptionsisotherme (Sättigungsvolumen des Hohlraumsystems)
2. Desorptionsisotherme (mittlerer Porenradius des Hohlraumsystems; Wasserabspaltung aus SiOH-Gruppen; Rückbildung von SiOH-Gruppen)
3. Elektronenmikroskopische Abbildung (mittlerer Porenradius und Porenform des Hohlraumsystems)
4. BET/N_2 (spezifische Oberfläche der Gerüstsubstanz)
5. BET/H_2O (Menge des Wassers in der ersten Adsorptionsschicht)
6. Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel tg δ (Beiträge des Wassergehaltes zu dielektrischen Eigenschaften
   a) durch Atom- und Elektronenpolarisation,
   b) durch Orientierungspolarisation der H_2O-Moleküle; qualitative Änderungen der Bindungsfestigkeit der H_2O-Moleküle an die Oberfläche der Gerüstsubstanz bei zunehmender Wasserbeladung)
7. Umsetzung mit $(CH_3)_3SiCl$ (Aufteilung des Gesamtwassergehaltes in chemisch gebundenes Wasser und Kapillarwasser; Wasserabspaltung aus SiOH-Gruppen; Rückbildung von SiOH-Gruppen)

Mengen im Hochvakuum bei 100, 400, 700, 1000 °C). Wenn diese präparative Voraussetzung erfüllt ist, können Ergebnisse verschiedenartiger Meßmethoden miteinander in Beziehung gebracht und die nachteiligen Einflüsse der speziellen Vorgeschichte von Silicagelpräparaten auf ihre Eigenschaften zumindest teilweise ausgeschaltet werden.

Bei der Messung der dielektrischen Eigenschaften (Nr. 6 in Tabelle 1) wurde ein sprunghafter Übergang von sogenanntem chemisch gebundenem Wasser zu sogenanntem freiem Wasser nicht erkannt. Bei der Anwendung der chemischen Methode (Nr. 7 in Tabelle 1) wurde das Ziel verfolgt, chemisch gebundenes und freies Wasser durch chemische Definition zu unterscheiden.

Zur Umsetzung von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid[4]: Für den Versuch, chemisch gebundenes und freies Wasser zu unterscheiden, beanspruchen chemische Reaktionen Interesse, von denen erwartet werden darf, daß sie mit unterscheidbaren Reaktionsprodukten einerseits das chemisch gebundene Wasser, andererseits das freie Wasser erfassen. Setzt man bei Raumtemperatur Silicagel mit einem großen Überschuß von flüssigem Trimethylsiliciummonochlorid um, dann reagieren SiOH-Gruppen nach

$$SiOH + ClSi(CH_3)_3 \longrightarrow SiOSi(CH_3)_3 + HCl$$

unter Bildung neuer SiOSi-Brücken an der Oberfläche,

freie Wassermoleküle nach

$$H_2O + 2\,ClSi(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3 + 2\,HCl$$

unter Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte.

[4] H. W. Kohlschütter, P. Best und G. Wirzing, *Z. anorg. allg. Chem. 285* (1956) 236. Dissertation G. Wirzing, Technische Hochschule Darmstadt, D 17 (1957).

Beide Reaktionen lassen sich durch vollständige chemische Analyse der Reaktionsprodukte verfolgen. Ihre Anwendung auf ein engporiges Standardpräparat (vgl. Tabelle 1), das vor der Umsetzung zunächst im Hochvakuum auf 100, 400, 700, 1000 °C erhitzt worden war und dessen Hohlraumsystem vor der Umsetzung nicht mehr oder aber bei Raumtemperatur wieder mit Wasser gefüllt worden war, lieferte zwei Ergebnisse:

1. Während der Herstellung der Sinterungsstufen bei 400, 700, 1000 °C war Wasser aus SiOH-Gruppen abgespalten worden. Während der Wiederbeladung der auf Raumtemperatur abgekühlten Sinterungsstufen mit Wasser bildeten sich SiOH-Gruppen zurück. Diese Vorgänge können formal durch die Gleichungen

$$2\,SiOH \rightleftharpoons Si_2O + H_2O$$

beschrieben werden. Sie fehlten bei der auf nur 100 °C vorerhitzten Sinterungsstufe fast vollständig. Die Vernichtung von SiOH-Gruppen nahm bei dem Übergang zu den immer höher vorerhitzten Sinterungsstufen natürlich zu. Die Rückbildung von SiOH-Gruppen erreichte bei den auf mittlere Temperaturen (400, 700 °C) vorerhitzten Sinterungsstufen den relativ größten Umfang.

2. Die Umsetzung der auf 100° vorerhitzten Sinterungsstufe mit Trimethylsiliciummonochlorid verlief nicht vollständig. Sie ermöglichte jedoch eine quantitative Bilanz für den Wassergehalt, wenn die chemische Analyse des festen Reaktionsproduktes auf die Bestandteile Si, C, H, Cl ausgedehnt wurde. Es konnten unterschieden werden:

Kapillarwasser, das nicht in Form von SiOH-Gruppen vorlag ($H_2O/SiO_2 = 0{,}9$).
Chemisch gebundenes Wasser, das in Form von SiOH-Gruppen vorlag und von $(CH_3)_3SiCl$ erfaßt wurde ($H_2O/SiO_2 = 0{,}0507$).
Chemisch gebundenes Wasser, das in Form von SiOH-Gruppen vorlag, aber von $(CH_3)_3SiCl$ nicht erfaßt wurde ($H_2O/SiO_2 = 0{,}1262$).
Die verschiedenen Anteile des Wassergehaltes wurden einheitlich auf das analytische Molverhältnis H_2O/SiO_2 umgerechnet.

Beide Ergebnisse machen anschaulich, welche Aufschlüsse die Umsetzung mit Trimethylsiliciummonochlorid für Silicagel lieferte und welche Grenzen einer Auswertung dieser Umsetzung gezogen sind. Dadurch, daß die Umsetzung an vier Sinterungsstufen eines gemeinsamen Standardpräparates ausgeführt wurde, konnten die Vorgänge der Vernichtung und der Rückbildung von SiOH-Gruppen erkannt werden. Dies hatte Bedeutung für die Interpretation der Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Wasser, die an denselben Präparaten aufgenommen worden waren:

Die Desorptionsisotherme der auf 100 °C vorerhitzten Sinterungsstufe erreichte den Ausgangspunkt der Adsorptionsisotherme. Das adsorbierte Wasser konnte bei gleicher Temperatur quantitativ desorbiert werden. Die Adsorption von Wasser hatte an einer Oberfläche stattgefunden, deren SiOH-

Gruppen noch erhalten waren und an der kein adsorbiertes Wasser für die Rückbildung von SiOH-Gruppen verbraucht wurde.

Die Desorptionsisothermen der auf 400, 700, 1000 °C vorerhitzten Sinterungsstufen erreichten den Ausgangspunkt der Adsorptionsisothermen nicht mehr. Adsorbiertes Wasser konnte bei gleicher Temperatur nicht mehr quantitativ desorbiert werden. Die Adsorption hatte an einer Oberfläche stattgefunden, deren SiOH-Gruppen während der Vorerhitzung teilweise vernichtet worden waren und an der während der Adsorption eine Rückbildung von SiOH-Gruppen stattfand. Ein Teil des molekular adsorbierten Wassers wurde chemisch in SiOH-Gruppen gebunden.

Der Nachweis, daß Trimethylisiliciummonochlorid nicht alle SiOH-Gruppen erfaßte, war für das eingesetzte engporige Silicagelpräparat charakteristisch. Er bedeutete aber auch, daß die Umsetzung mit Trimethylsiliciummonochlorid keine isolierte analytische Methode ist, die ohne *zusätzliche Untersuchungen* auf beliebige andere Silicagelpräparate zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von SiOH-Gruppen übertragen werden kann. Diesem analytischen Problem haben sich Noll und Damm[5] unter Anwendung der Karl-Fischer-Titration von Wasser gewidmet.

Durch die partielle Umwandlung oberflächenständiger SiOH-Gruppen in $SiOSi(CH_3)_3$-Gruppen wird das hydrophile Silicagel hydrophob. Die Reaktion von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid hat deswegen gleichzeitig Aufschlüsse über das hydrophile und über das hydrophobe Silicagel geliefert. Obschon bisher keine Erscheinungen auftraten, die im Widerspruch zu der Formulierung der Reaktion stehen, muß diese als Oberflächenreaktion eines festen Stoffes besonders kritisch betrachtet werden. Einfacher liegen die Verhältnisse bei der analogen Umsetzung niedermolekularer und kristallisierter Silanole. Hier können die Ausgangs- und die Endprodukte nicht nur durch chemische Analyse, sondern auch durch Molekulargewichtsbestimmungen und durch Kristallstrukturbestimmungen kontrolliert werden. Die Reaktion

$$(C_6H_5)_3SiOH + ClSi(CH_3)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3 + HCl$$

bestätigte die Erfahrungen über die Reaktionsweise von SiOH-Gruppen an Silicagel.

4

Mit Funktionen der oberflächenständigen SiOH-Gruppen muß auch bei der Adsorption gelöster Stoffe an Silicagel aus wäßrigen Lösungen gerechnet werden. Eine besondere Erscheinung im Rahmen der hierzu bekannten Adsorptionseffekte ist die Adsorption von Kationen aus sauren Lösungen hydrolysierender Metallsalze.

Kautsky und Wesslau[6] hatten beim Durchfluß gepufferter Thoriumnitratlösungen (*p*H etwa 3) durch eine Silicagelsäule festgestellt, daß Thoriumionen in der Säule zurückgehalten werden und mit starker Säure (*p*H < 3) wieder von Silicagel abgelöst werden können. Sie formulierten diese Beobachtung mit einer Gleichung, die einen einfachen Ionenaustausch an SiOH-Gruppen vermuten ließ:

$$SiOH + Th^{4+} \rightleftharpoons SiOTH^{+3} + H^+$$

Systematische Untersuchungen[7] über

- die Art der Kationen, für die starke Adsorptionseffekte beobachtet werden können,
- die spezielle Chemie der Lösungen, aus denen Kationen adsorbiert werden,
- die Bedingungen, unter denen Adsorption eintritt bzw. ausbleibt,

führten zu einem Schema, durch welches die Vorgänge in den Systemen Silicagel/wäßrige Metallsalzlösungen etwas umständlicher, aber auch etwas vorsichtiger beschrieben werden:

Hydrolyse	$Me^{(x)+} + H_2O \longrightarrow Me(OH)^{(x-1)+} + H^+$
Adsorption	$SiOH + Me(OH)^{(x-1)+} \longrightarrow SiOH/HOMe^{(x-1)+}$
Kondensation	$SiOH/(HO)Me^{(x-1)+} \longrightarrow SiOMe^{(x-1)+} + H_2O$
«Ionenaustausch»	$Me^{(x)+} + HOSi \longrightarrow SiOMe^{(x-1)+} + H^+$

Dieses Schema soll folgendes zum Ausdruck bringen: Aus sauren Metallsalzlösungen adsorbiert Silicagel solche Kationen, für die bekannt ist, daß sie in der Lösung als primäre lösliche Hydrolyseprodukte Hydroxo-Komplexe bilden. Die Bedingungen, unter denen die Adsorption stattfindet, fallen zusammen mit den Bedingungen, unter denen in der Lösung Hydroxo-Komplexe entstehen. Bei dem sogenannten Adsorptionsvorgang wird Säure frei. Ob sich eine Kondensation anschließt, ob Adsorption der Hydroxo-Komplexe und Kondensation unterschieden werden können, ist noch unbekannt. Sicher ist, daß die Bruttoreaktion für starke Adsorptionseffekte nicht den Charakter eines einfachen Ionenaustauschs hat. Adsorption von Hydroxo-Komplexen an SiOH-Gruppen könnte analog der Adsorption von Ammino-Komplexen an SiOH-Gruppen auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Lösungen hydrolysierender Metallsalze auf Silicagel die *Hydrolyse ein Teilvorgang im gesamten Adsorptionsvorgang* ist, ergibt bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen in geschlossenen Systemen (Silicagel als Bodenkörper, überstehende Lösungen verschiedener Konzentration) sehr oft einen komplizierten Kurvenverlauf. Das ist verständlich. Man ändert ja mit der Konzentration die stofflichen Bestandteile und den *p*H-Wert der Lösungen, verursacht also Vorgänge in der Lösung, die sich u. U. gegenläufig auf die Adsorption an Silicagel auswirken können. Vgl. dazu Abb. 2. Die Aufklärung solcher Erscheinungen wird wesentlich erleichtert, wenn man bei der apparativen Anordnung vom geschlossenen System zum offenen System übergeht, d.h. Metallsalzlösungen nicht über Silicagel stehen, sondern durch eine Silicagel-

[5] K. Damm und W. Noll, *Kolloid-Z. 169* (1960) 18.
[6] H. Kautsky und H. Wesslau, *Z. Naturforsch. 9b* (1954) 569.
[7] H. W. Kohlschütter, *Z. analyt. Chem. 166* (1959) 262, *167* (1959) 264.

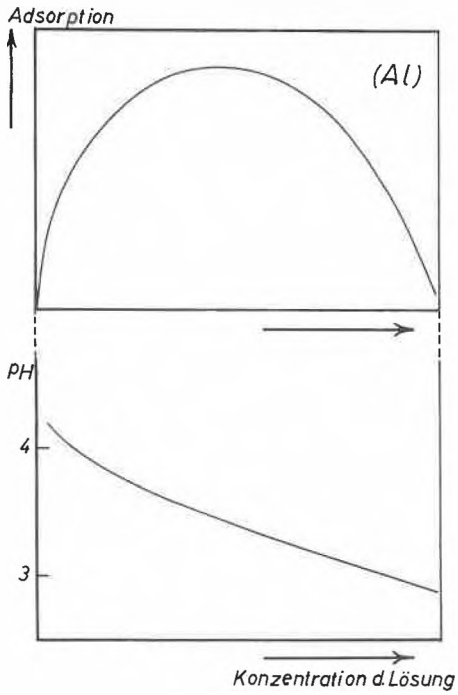


Abb. 2

säule fließen läßt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind insgesamt ein gutes Beispiel für die Vorzüge der Säulentechnik. Man orientiert sich zweckmäßig nach den Typen der an der Säule möglichen Meßmethoden.

Adsorptionstest

Das einfachste und schnell auf viele Metallsalzlösungen übertragbare Verfahren ist die Aufnahme eines Diagramms, das als Adsorptionstest bezeichnet werden kann. Hergestellt werden Lösungen eines einzelnen Metallsalzes mit immer gleichem Metallgehalt. Variiert wird nur der Hydrolysegrad des gelösten Salzes durch Zusätze von Säure oder Lauge. Auf genormte Silicagelsäulen werden immer gleiche Volumina der Lösungen aufgegeben. Bestimmt wird für jeden Ansatz der in der Säule zurückgehaltene Anteil des Metalls in Prozenten und der mit Wasser auswaschbare Anteil des Metalls in Prozenten. So entstanden z.B. für 0,1-*m* Berylliumchloridlösungen und für 0,1-*m* Eisen(III)-Nitratlösungen die Kurven der Abb. 3a und b. Auf den Abszissen wurde das analytische Verhältnis Mol Salz (gelöst) : Mol Säure oder Lauge (zugesetzt) aufgetragen. Durch die Variationen dieses Verhältnisses war der Hydrolysegrad des gelösten Salzes geändert worden. Auf den Ordinaten wurde der prozentuale Anteil des von der Säule zurückgehaltenen Metallgehaltes aufgetragen.

Zu Abb. 3a: Mit zunehmendem Hydrolysegrad des gelösten Salzes nimmt der Adsorptionseffekt für das Metall stetig zu (Be).

Zu Abb. 3b: Mit zunehmendem Hydrolysegrad des gelösten Salzes nimmt der Adsorptionseffekt für das Metall im Bereich der geringeren Hydrolysegrade zu, im

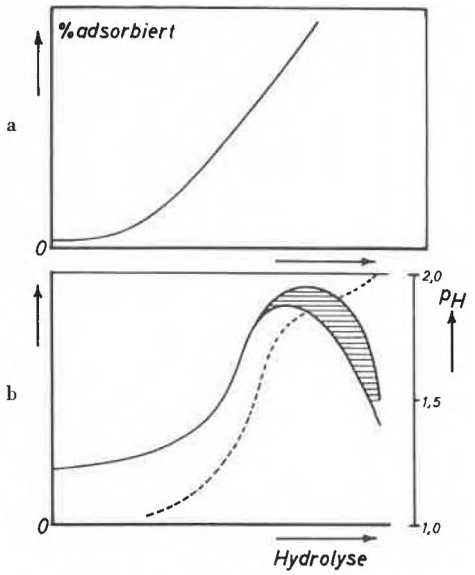


Abb. 3

Bereich der höheren Hydrolysegrade wieder ab. Im Bereich der höheren Hydrolysegrade nimmt der Adsorptionseffekt ohne äußere Eingriffe in die Zusammensetzung der Lösung mit der Zeit ab. In diesem Bereich «altern» die Lösungen. Die primären und an Silicagel adsorbierbaren Hydrolyseprodukte verändern sich durch sekundäre Vorgänge; sie gehen in weniger bzw. nicht adsorbierbare Produkte über. Der Bereich, in dem diese Alterung auftritt, ist schraffiert gezeichnet. Diese Abbildung enthält noch einen weiteren wichtigen Hinweis. Die gestrichelte Kurve gibt die *p*H-Werte der auf die Säule aufgegebenen Lösungen an. Mit zunehmendem Hydrolysegrad ändert sich der *p*H-Wert nur in einer Richtung. In deutlichem Gegensatz dazu zeigt die Abhängigkeit des Adsorptionseffektes vom Hydrolysegrad eine Umkehr. Man sieht daraus, daß keine einfache Beziehung zwischen dem *p*H-Wert der aufgegebenen Lösungen und dem Adsorptionseffekt besteht. Änderungen des *p*H-Wertes haben offensichtlich nur einen indirekten Einfluß auf den Adsorptionseffekt. Die eigentlichen Ursachen für die Besonderheiten des Adsorptionseffektes müssen in den stofflichen Bestandteilen der Lösungen gesucht werden (Fe).

Adsorptionsteste wurden aufgenommen für Be-, Al-, Fe^{III}-, Cr^{III}-, Ti^{III}-, Bi-, UO_2-, Th-, Zr-Salze. Jedem Diagramm wurden die Kenntnisse zugeordnet, die über die Art der löslichen Hydrolyseprodukte vorliegen. Für keines der genannten Salze enthält die Literatur endgültige Aussagen über die löslichen Hydrolyseprodukte. Aber für alle diese Salze sind einige allgemeine Aussagen experimentell begründet worden:

Primäre Hydrolyseprodukte sind Kationen-Hydroxo-Komplexe.

Die Hydroxo-Komplexe können ein- oder mehrkernig sein.

An primären Hydrolyseprodukten können sich sekundäre Vorgänge, etwa im Sinn von Kondensationsreaktionen, abspielen.

Wendet man nur diese allgemeinen Aussagen auf die Diagramme des Adsorptionstestes an, dann ergibt sich widerspruchslos:

Jede Veränderung an der Zusammensetzung der Metallsalzlösungen, die Hydrolyse und damit Bildung von Kationen-Hydroxo-Komplexen begünstigt, erhöht die Adsorptionseffekte.

Jede Veränderung der Metallsalzlösungen, die auf sekundären Vorgängen in den primären Hydrolyseprodukten (etwa im Sinne von Kondensationsreaktionen) beruht, erniedrigt die Adsorptionseffekte.

An Silicagel adsorbierbar sind ein- und mehrkernige (nieder- und höhermolekulare) Hydroxokomplexe, aber nicht beliebig hochmolekulare Hydrolyseprodukte.

Vollständige Hydrolyse unter Bildung kolloider Hydrolyseprodukte führt in vielen Fällen zu sehr geringen Adsorptionseffekten; Silicagel wirkt dabei nicht als Filter für kolloide Produkte.

Der Adsorptionstest spricht, wenn er unter genormten Bedingungen ausgeführt wird, empfindlich auf Hydrolyse der gelösten Metallsalze sowie auf die Überlagerung primärer und sekundärer Vorgänge bei fortschreitender Hydrolyse an. Die stofflichen Verhältnisse werden beim Übergang von 2- zu 3- und schließlich zu 4-wertigen Metallen immer komplizierter. Selbst bei den letzteren (z.B. bei Zr-Salzen) machte diese einfache Ausführung des Adsorptionstestes die Überlagerung der primären und der sekundären Vorgänge noch anschaulich.

Da Konstitutionsformeln für die löslichen Hydrolyseprodukte nicht bekannt sind, muß man sich mit schematischen Formulierungen begnügen. Das ist für das Beispiel der Fe^{III}-Salzlösungen etwa in der Weise möglich:

$Fe(OH)^{++}$	niedermolekularer (ein-kerniger) Typ eines Hydroxo-Komplexes, an Silicagel adsorbierbar.
$HOFe(OFe)_xOFeOH$	höhermolekularer (mehr-kerniger) Typ eines Hydroxo-Komplexes. Bei kleinen Werten für x noch an Silicagel adsorbierbar, bei größeren Werten für x nicht mehr adsorbierbar.

Für das Beispiel der Be-Salzlösungen kann auf den von SILLÉN beschriebenen trimeren Hydroxo-Komplex $(BeOH)_3^{3+}$ verwiesen werden.

Elutionsdiagramme

Unabhängig von den Ergebnissen des Adsorptionstestes sind Messungen der Transportgeschwindigkeit für Kationen über die Länge der Silicagelsäule. Auch diese Messungen liefern Aufschlüsse über die Bedingungen, unter denen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Silicagel auftreten. Aus einem großen Vorratsgefäß fließt das reine Lösungsmittel (Wasser oder eine Pufferlösung) mit konstanter Geschwindigkeit durch die Säule. In den konstanten Strom des Lösungsmittels wird ein kleines Volumen der Metallsalzlösung eingeführt. Gemessen wird die Konzentration der Kationen in der aus der Säule abfließenden Lösung. Vgl. dazu Abb. 4. Die

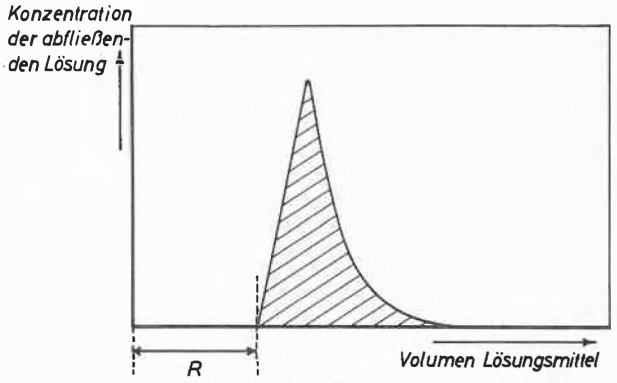


Abb. 4

Strecke R gibt das Volumen Lösungsmittel an, das vom Eintritt des Kations in die Säule bis zum ersten Austritt des Kations aus der Säule durch die Säule floß. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels kann diese Strecke R auch durch eine Zeitangabe beschrieben werden. Kationen, für die bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels verschiedene R-Werte gemessen werden, unterscheiden sich durch ihre Transportgeschwindigkeit; ihre Unterschiede der Transportgeschwindigkeit beruhen auf Unterschieden ihrer Wechselwirkung mit der Silicageloberfläche der Säule.

Der *peak*, der sich in der Elutionskurve an die Strecke R anschließt, charakterisiert den Transport des Kations noch etwas vollständiger. Er ist schmal und symmetrisch, wenn zwischen Kation und Silicagel keine Wechselwirkung stattfand; in diesem Fall entspricht die Strecke R dem Leervolumen der Säule. Der *peak* ist verzerrt und schließt sich erst an eine längere Strecke R an, wenn Wechselwirkungen zwischen Kation und Silicagel den Transport des Kations durch die Säule verzögern. Solche Messungen ergaben:

Die Silicagelsäule differenziert beim Durchfluß von Metallsalzlösungen Kationen, nicht Anionen.

Die R-Werte für Cl^- und SO_4^{--} (mit dem Gegenion Na^+) sind praktisch gleich und unabhängig vom *p*H-Wert des Lösungsmittels.

Die R-Werte für Kationen hydrolysierender Salze sind vom *p*H-Wert des Lösungsmittels abhängig, in gewissen *p*H-Bereichen so stark voneinander verschieden, daß sich beim Durchfluß von Mischlösungen durch die Silicagelsäule eine Trennung der Kationen vollzieht.

Tabelle 2 enthält relative R-Werte für die Anionen Cl^-, SO_4^{--} und für die Kationen Fe^{+++}, Zn^{++}, Cu^{++}. Die R-Werte für die am schnellsten transportierten Anionen wurden hier gleich 1 gesetzt. R-Werte gleich 0 bedeuten,

daß die Kationen quantitativ in der Säule zurückgehalten wurden.

Tabelle 2: Relative *R*-Werte für Anionen und Kationen und deren Abhängigkeit vom *p*H-Wert des Lösungsmittels

*p*H der Transportflüssigkeit	Chlorid	Sulfat	Eisen (III)	Zink	Kupfer
3,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4,5	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
5,5	1,0	1,0	0	1,0	1,0
6,5	1,0	1,0	0	0,4	0,9
7,3	1,0	1,0	0	0	0,4

Würde man nur auf die Beziehungen zwischen *R*-Werten und *p*H-Werten achten, dann würde die Wechselwirkung von Kationen mit Silicagel nur als eine Funktion der *p*H-Werte der Lösungen erscheinen. Die vollständigen Elutionskurven bestätigten jedoch die Erfahrungen, die mit Hilfe des Adsorptionstestes gemacht wurden. *Mit dem pH-Wert der Lösungen hydrolysierender Salze ändern sich die stofflichen Bestandteile in der Lösung.* Die Aufnahme von Elutionskurven ist ein chromatographisches Verfahren. Mit diesem Verfahren können nicht nur verschiedenartige Kationen einer Mischlösung, sondern auch verschiedenartige Hydrolyseprodukte eines und desselben Kations differenziert werden. Elutionskurven für Fe^{III}-Salzlösungen lieferten eine unabhängige Erklärung für den Adsorptionstest der Fe^{III}-Lösungen: Im Bereich der geringeren Hydrolysegrade lagen Hydrolyseprodukte vor, die stärker mit Silicagel in Wechselwirkung traten; im Bereich der höheren Hydrolysegrade bildeten sich stoffliche Bestandteile, die mit Silicagel weniger bzw. gar nicht mehr in Wechselwirkung traten.

Arbeitsdiagramme für analytische Zwecke

Die bei der Adsorption von Kationen-Hydroxo-Komplexen freiwerdende Säure kompliziert die Vorgänge beim Durchfluß der Metallsalzlösungen durch die Silicagelsäule. In der nachfließenden Lösung werden Hydroxo-Komplexe durch die Säure stufenweise bis zu Aquo-Komplexen abgebaut; die letzteren werden von Silicagel nicht mehr adsorbiert.

Schematisch:

$$Me(OH)_2^{+} \xrightarrow{+\,H^+} Me(OH)^{++} \xrightarrow{+\,H^+} Me^{+++}$$

Adsorption möglich — keine Adsorption

Wenn eine solche Reaktionsfolge in der strömenden Lösung möglich ist, dann ist die Adsorption des betreffenden Kations in der Säule nicht quantitativ. Wird jedoch die freiwerdende Säure durch eine Pufferlösung abgefangen, dann unterbleibt der Abbau der Hydroxo-Komplexe. Dann können Kationen, die bei gegebenem *p*H-Wert der Lösung Hydroxo-Komplexe bilden, quantitativ von Kationen getrennt werden, die bei diesem *p*H-Wert immer noch als Aquo-Komplexe vorliegen. Die Aquo-Komplexe werden aus der Säule ausgewaschen. Die adsorbierten Kationen werden nachträglich mit Säure vom Silicagel abgelöst. Die getrennten Kationen werden maßanalytisch bestimmt.

Bei der Auswahl der Pufferlösung muß darauf geachtet werden, daß die Anionen der Puffersubstanzen die Bildung von Kationen-Hydroxo-Komplexen nicht vollständig unterdrücken. In acetat-gepufferten Lösungen entstehen Hydroxo-Acetato-Komplexe. Die Hydroxo-Gruppe dieser Komplexe bewirkt die Adsorption an Silicagel. Die Acetato-Gruppe des adsorbierten Komplexes kann nachträglich abhydrolysiert werden, ohne daß dabei das Metall in der Säule wandert. Diese Vorgänge sind bei Fe^{III}- oder Ti^{III}-Salzlösungen unmittelbar sichtbar. Für die Fe^{III}-Salzlösungen gilt:

Hydroxo-Acetato-Komplex, gelöst	rot
Hydroxo-Acetato-Komplex, adsorbiert	bräunlich, von Eisenhydroxyd verschieden
Adsorptionszone mit kaltem Wasser ausgewaschen	farblos bis schwach gelblich
Adsorptionszone mit heißem Wasser ausgewaschen	braun, Eisenhydroxydfarbe

Um zu zuverlässigen Arbeitsvorschriften für quantitative Trennungen von Kationenpaaren (*A*/*B*) an der Silicagelsäule zu gelangen, nimmt man Arbeitsdiagramme auf. Die Silicagelsäule wird mit einer Standardpufferlösung (Beispiel *p*H = 5,7) gefüllt. Eine Lösung des Kations *A*, die 100 mg Metall enthält, wird auf verschiedene *p*H-Werte gebracht, auf die Säule gegeben, mit der Standardpufferlösung und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Ermittelt wird der *p*H-Wert der Lösung, der zu einer quantitativen Adsorption des Metallgehaltes in der Säule führt. Analog wird mit der Lösung des Kations *B* verfahren. Ermittelt wird der *p*H-Wert der Lösung, bei dem Adsorption des Metalls in der Säule beginnt. Die Differenz beider *p*H-Werte ist der *p*H-Bereich, der für die Mischlösung *A*/*B* eingehalten werden muß. In diesem *p*H-Bereich trennt die Silicagelsäule die Kationen *A* und *B* quantitativ. Vgl. dazu Abb. 5.

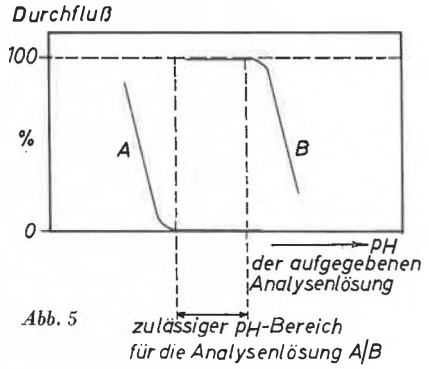


Abb. 5

5

Die Anwendung der Säulentechnik in der Chemie des Silicagels ermöglicht das Studium einer großen Zahl von Oberflächenreaktionen und von Transportvorgängen.

Sie läßt sich dadurch erweitern, daß Silicagel zunächst durch Adsorption von Hydroxo-Komplexen aus sauren wäßrigen Lösungen mit Kationen beladen und anschließend beim Durchfluß von Salzlösungen auch zur Differenzierung von Anionen benutzt wird. Transportvorgänge für lebenswichtige Kationen und Anionen haben in der Bodenchemie Bedeutung. Das Abfangen von Ionen aus hoch verdünnten Lösungen durch Oberflächenreaktionen ist eine Aufgabe, die bei der Reinigung radioaktiver Abwässer entsteht.

Chronique Chronik Cronaca

Paul-Karrer-Medaille. Die im letzten Jahr gegründete Stiftung für Paul-Karrer-Vorlesungen verlieh die mit der Abhaltung einer Vorlesung an der Universität Zürich verbundene goldene Paul-Karrer-Medaille an Professor Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Cl. Schöpf, Direktor des Instituts für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt. Professor Schöpf sprach über seine neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Alkaloide.

Goldene Medaille der Society of Dyers and Colourists. Die älteste textilchemische Vereinigung Europas, die britische Society of Dyers and Colourists, hat Herrn Dr. Heinrich Ris, Leiter der Coloristischen Abteilung der J. R. Geigy AG, Basel, die goldene Medaille für das Jahr 1959 verliehen. Diese für einen Nichtengländer außerordentlich seltene Ehrung erfolgte auf Grund der Verdienste, die sich Herr Dr. Ris um den Wiederaufbau der internationalen Föderation textilchemischer Vereine erworben hat, sowie als Anerkennung für seine Bemühungen um die Standardisierung der Echtheitsprüfungen auf internationaler Ebene.

Röntgenpreis. J. B. Adams, Generaldirektor *ad interim* des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) und Leiter der Synchrotron-Abteilung des CERN, hat als Vertreter einer Gruppe von Wissenschaftern den Röntgenpreis zugesprochen erhalten. Der Gruppe gelang unter Leitung Adams' die Konstruktion und das rasche Funktionieren eines Protonenbeschleunigers für 25 000 Mega-Elektronenvolt, was eine große Leistung auf dem Gebiete der europäischen Zusammenarbeit bedeutet.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern wählte PD Dr. med. Eugen Läuppi, Basel, als ordentlichen Professor für Gerichtsmedizin und Direktor des Gerichtsmedizinischen Instituts der Universität Bern. Professor Dr. E. C. G. Stueckelberg, Genf, wurde mit einem dreistündigen Lehrauftrag für theoretische Physik betraut, und Dr. Rudolf Hüsser, Oberassistent am Institut für angewandte Mathematik zum Oberassistenten-Lektor befördert.

Universität Lausanne. Dr. Leo Rinderer, seit 1958 Privatdozent für Physik an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Lausanne, ist zum außerordentlichen Professor ernannt worden.

Nationale Kommission für die Weltraumforschung. Der Senat der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft hat eine Nationale Kommission für die Weltraumforschung ins Leben gerufen. Sie setzt sich zusammen aus Professor J. Ackeret, Professor E. Baldinger, Professor J. P. Blaser, Dr. J. Bonanomi, Professor K. Clusius, Dr. W. Gerber, Professor M. Golay, Professor F. G. Houtermans, Dr. F. Hummler, Professor A. von Muralt und Professor M. Schürer, ferner mit beratender Stimme: S. Campiche, Adjunkt des Politischen Departements, und einem Vertreter des Finanz- und Zolldepartements, der später bezeichnet werden wird. Professor M. Golay wurde zum Präsidenten und Professor F. G. Houtermans zum Vizepräsidenten ernannt.

Eurochemic. In Mol bei Antwerpen wurde der Grundstein für die Anlagen der Europäischen Gesellschaft für die chemische Ausarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe, «Eurochemic», der OEEC gelegt.

Informations Informationen Notizie

Tagungen des Internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik (CITCE). Die 12. CITCE-Tagung findet vom 24. bis 29. April 1961 in Brüssel statt. Die folgenden Kommissionen werden Sitzungen abhalten: Kommission 1 (Spannungs-*p*H-Diagramme), Kommission 3 (Experimentelle Methoden in der Elektrochemie), Kommission 4 (Batterien und Akkumulatoren), Kommission 5 (Korrosion), Kommission 6 (Elektrochemische Kinetik). Das Hauptthema der Tagung ist «Korrosion». – Die 13. CITCE-Tagung wird vom 7. bis 9. August 1961 in Montreal (Kanada) im Rahmen des Kongresses der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie stattfinden. Das Hauptthema dieser Tagung wird die Elektrochemie geschmolzener Salze sein (Kommissionen 3 und 6). Ferner ist eine Sitzung der Kommission 6 (Elektrochemische Kinetik) vorgesehen. Korrespondenz betreffend Teilnahme an diesen Tagungen kann an den Generalsekretär, PD Dr. N. Ibl, Institut für physikalische Chemie der ETH, Universitätstraße 6, Zürich 6, gerichtet werden.

Europäisches Treffen für chemische Technik und Achema-Tagung 1961. Das Europäische Treffen für chemische Technik 1961, das vom 9. bis 17. Juni 1961 in Frankfurt am Main anläßlich der Achema-Tagung 1961 stattfindet, umfaßt folgende Kongresse und Tagungen: Die Achema 1961 (13. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen), die Festsitzung und Vortragstagung 1961 der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die Jahrestagung 1961 der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen), die Jahrestagung 1961 der Isotopen-Studiengesellschaft sowie das Symposium «Physikalische und chemische Beständigkeit der Werkstoffe in der chemischen Technik» als 15. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Die Einladungsdruckschrift ist in deutscher, englischer, französischer, italienischer oder spanischer Sprache bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach, kostenlos erhältlich.

Vortragstagung «Industrielle Chemie». Vom 14. bis 17. September 1960 findet in Linz an der Donau (Österreich) eine Vortragstagung über «Industrielle Chemie» statt, veranstaltet vom Verein Österreichischer Chemiker. Es werden Vortragsreihen abgehalten über Kunststoffe, Chemiefasern, Zellstoff und Papier, Baustoffe sowie textil-chemische und coloristische Themen. Mehrere Exkursionen zu Fabrikbesichtigungen sind im Programm vorgesehen. Die Teilnehmerkarte für Nichtmitglie-

der kostet S 150.–. Anmeldungen sind zu richten an das Sekretariat des Vereins Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, Wien 1.

Internationale Ausstellung für Technik und Industrie. Vom 15. bis 26. September 1960 findet in Charleroi (Belgien) die 4. Internationale Ausstellung für Technik und Industrie statt. Auskünfte sind erhältlich durch die Organisationsleitung, Palais des Expositions, Avenue de l'Europe, Charleroi (Belgien).

Dechema-Monographien. Fortschritte der Destilliertechnik ist der Titel von Band 37 der Dechema-Monographien, der drei größere Experimentalarbeiten über rektifizierte Kolonnen enthält (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße). Der Preis beträgt DM 21.25.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Carbonell José, Dr. chem., Solothurnerstraße 62, Basel

Hugelshofer Paul, Dr. chem., Badenerstraße 270, Otelfingen ZH

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

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Statistische Theorie der Materie, Band I: *Allgemeine Grundlagen und Anwendungen auf Gase.* Von K. SCHÄFER. XII + 282 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen/Zürich 1960. Gebunden DM 38.–. – Das vorliegende Werk ist ein Lehr- und Handbuch der *praktischen* statistischen Mechanik. Es ist einerseits ein elementar gehaltenes Lehrbuch, als es nur die thermodynamischen Grundprinzipien, die einfachsten Grundtatsachen der Quantentheorie und meist lediglich die jedem Hochschulabsolventen geläufige Mathematik als bekannt voraussetzt. Andererseits wird die Theorie in speziellen Anwendungen bis zu numerisch leicht auswertbaren Resultaten ausgearbeitet und durch viele nützliche Tabellen ergänzt. Naturgemäß wird auf die tieferen Grundlagen der statistischen Mechanik nicht eingegangen; die Darstellung der Prinzipien beschränkt sich auf eine anschauliche Darlegung der Rechenmethodik. Dabei wird die klassische Statistik, die Quantenstatistik und die praktisch oft bequeme Fiktion von Systemen mit temperaturabhängigen Quantenniveaus behandelt. Die Methodik von DARWIN und FOWLER steht leider etwas isoliert, da diese elegante Rechentechnik zwar kurz dargestellt, aber in den Anwendungen nie mehr gebraucht wird. In dem vorliegenden ersten Band wird die Theorie auf die Berechnung der thermodynamischen Funktionen von realen Gasen angewendet. Effekte wie Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, innere Rotation, Anharmonizität, quantenmechanische Korrekturen, Virialkorrekturen bis zur dritten Ordnung werden ausführlich diskutiert, und es sind viele praktisch wertvolle Relationen und Tabellen zu finden. Dieses Werk ist als Lehrbuch dem physikalischen Chemiker zu empfehlen; da es aber auch als vorzügliches Nachschlagewerk für die Berechnung thermodynamischer Funktionen viel gebraucht werden wird, ist die Abwesenheit von Literaturreferenzen sehr zu bedauern. *H. Primas*

Einführung in die chemische Thermodynamik. 3., neubearbeitete Auflage. Von G. KORTÜM. 470 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen/Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 38.–. – Die Tatsache, daß innerhalb weniger Jahre bereits die dritte Auflage erscheint, zeugt von der großen Beliebtheit dieses Lehrbuchs der chemischen Thermodynamik. – Das Buch steht ganz auf dem Boden der klassischen Thermodynamik. Es werden die Gesetzmäßigkeiten behandelt, die sich aus den Hauptsätzen streng ableiten lassen, während die Zusammenhänge mit der Molekulartheorie und der Quantenstatistik lediglich gestreift werden. Wie jedoch der Autor in seiner Einleitung bemerkt, hat die klassische Thermodynamik auch bei der modernen Entwicklung ihre Stellung als einer der Eckpfeiler im Lehrgebäude der theoretischen Chemie gewahrt. In Zusammenhang mit dem Ausbau der chemischen Verfahrenstechnik ist sie für die industriellen Anwendungen von zunehmender Bedeutung. Bei der Darstellung des Stoffes ist die auf GIBBS zurückgehende Methode der Zustandsfunktionen gewählt worden, die zwar weniger anschaulich ist als die von NERNST und seiner Schule bevorzugte Benützung von Kreisprozessen und daher dem Anfänger etwas größere Schwierigkeiten bereitet, die aber rascher zu einem umfassenden Überblick führt und in der praktischen Anwendung bequemer ist. Nach einer klaren Einführung der Grundbegriffe werden zunächst die thermische Zustandsgleichung, dann die Hauptsätze der Wärmelehre und die wichtigsten sich daraus ergebenden Beziehungen behandelt. Ein ausführliches Kapitel ist dem thermischen Gleichgewicht (Phasengleichgewichte von Ein- und Mehrstoffsystemen, chemische Gleichgewichte, klassische Stabilitätsbedingungen) gewidmet. Im letzten Abschnitt wird die Thermodynamik der Phasengrenzflächen besprochen. Im Anhang findet sich eine Zusammenstellung zahlreicher numerischer Werte thermodynamischer Funktionen. – Das Buch ist pädagogisch geschickt aufgebaut. Seine Sprache ist präzis und klar. Wie die vorangehenden Auflagen wird es eine vorzügliche Stütze des Unterrichts in chemischer Thermodynamik sein. *N. Ibl*

The Nature of the Chemical Bond. 3. Auflage. Von L. PAULING. XX + 644 Seiten. Cornell University Press, Ithaca (New York) 1960. Gebunden $ 8.85. – Dieses sehr bekannte Buch über die Natur der chemischen Bindung ist in erweiterter (644 Seiten gegenüber 429 Seiten der ersten Auflage) Form in dritter Auflage erschienen. Die prinzipiellen Neuerungen bestehen in der vielfachen Anwendung des Elektroneutralitätsprinzips und im Gebrauch einer empirischen Gleichung zur Berechnung der Bindungszahl bei «gebrochenen» Bindungen aus den beobachteten Bindungslängen. Weiter wird eine neue Theorie der Struktur der *electron-deficient*-Verbindungen, die *resonating-valence-bond*-Theorie, beschrieben und bei der Diskussion der Borane, von Ferrocen und anderen Substanzen verwendet. Auch eine detaillierte Diskussion der *valence-bond*-Theorie der Elektronenstruktur der Metalle und Legierungen wird gegeben. – Die von gewisser Seite eher heftig kritisierte Resonanztheorie findet eine klare und überzeugende Rechtfertigung. – Durch Hinzufügen mehrerer Anhänge über spezielle Atom- und Molekülstrukturprobleme und Methoden wird dem Anfänger der Weg zu der modernen Theorie der chemischen Bindung erleichtert. – Das Buch stellt in seiner Art, die Strukturprobleme zu sehen und anzupacken, ein Meisterwerk dar. *W. Nowacki*

Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop. Von E. KORDES. XII + 192 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 43.–. – Dieses Tabellenwerk ist in erster Linie für Chemiker und Pharmazeuten bestimmt, da es hauptsächlich Daten von durchsichtigen pulverförmigen Substanzen umfaßt. Daher ist es auch zu begrüßen, daß am Anfang eine Zusammenfassung der Methoden zu finden ist, da ja das Umgehen mit dem Polarisationsmikroskop für diesen Benützerkreis nicht eine alltägliche Angelegenheit ist. Mit den Abbildungen wird hier in Kürze oft weit mehr gesagt, als mit einer Beschreibung möglich wäre. Zwei Farbtafeln versuchen ein möglichst genaues Abbild dessen zu geben, was im Polarisationsmikroskop gesehen werden kann. Neben den Tabellen, die Angaben über mehr als 1200 Substanzen umfassen, sind noch Diagramme beigefügt, die es ermöglichen, aus Doppelbrechung und Lichtbrechung oder Lichtbrechung und Dichte die Substanzen zu bestimmen. Alle Tabellen sind aufgeteilt nach optischen Daten der Substanzen: isotrop, optisch einachsig, optisch zweiachsig und Vorzeichen der Doppelbrechung. Für den Mineralogen sind diese Tabellen weniger geeignet, da für ihn wichtige Substanzen wie Biotit, Epidot und Turmalin fehlen. Für den Chemiker, der öfters anorganische Pulver zu untersuchen hat, bilden sie hingegen ein sehr nützliches Hilfsmittel. *H. Jaggi*

Gasanalyse. Methoden der Arbeitspraxis. Dritte, umgearbeitete Auflage. «Die chemische Analyse», Band 39. Von F. BAYER und G. WAGNER. XII + 288 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 60.–. – Nachdem die letzte Auflage lange vergriffen war, liegt das Werk nun in seiner dritten Auflage weitgehend umgearbeitet und erweitert vor. Als Basis dient die klassische Gasanalyse, in welcher

die Grundgedanken auch der neueren Methoden schon enthalten sind. Der Plan einer bloßen Literatursammlung wurde bewußt zurückgedrängt, um mehr Raum zur Beschreibung erprobter Methoden zu gewinnen. Besonders für die physikalischen Methoden, die seit dem Erscheinen der letzten Auflage entwickelt und vervollkommnet wurden, war eine breitere Darstellung notwendig. – Im einleitenden allgemeinen Teil wurden die theoretischen Grundlagen, d.h. die Gasgesetze, und die apparative Ausstattung besprochen. Der spezielle zweite Teil behandelt die Bestimmung der einzelnen Gase nach einem einheitlichen Schema: jedes Kapitel umfaßt den qualitativen Nachweis, die chemischen, die physikalischen Nachweismethoden und das Schrifttum eines einzelnen Gases oder einer einheitlichen Gruppe von Gasen. Ferner bringt der zweite Teil eine Übersicht über die physikalischen und chemisch-physikalischen Methoden der technischen Gasanalyse, ein Kapitel über die Bestimmung von Gasen in festen Körpern, ein solches über Gas-Spurenanalyse, eines über die Analyse von Aerosolen und ein Schlußkapitel über die physiologischen Wirkungen der Gase, aufgebaut nach gewerbehygienischen Gesichtspunkten. – Das Buch eignet sich dank seiner klaren und knappen Darstellungsweise ausgezeichnet als Nachschlagewerk für die Routinearbeit des Praktikers und wird auch dem Forschungschemiker viele wertvolle Anregungen vermitteln. *H. Arm*

Principles of Unit Operations. Von A.S. FOUST, L.A. WENZEL, C.W. CLUMP, L. MAUS und L.B. ANDERSON. X + 578 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden $ 15.00. – Von vollständig neuen Gesichtspunkten aus schreiben die Autoren ein äußerst anregendes Lehrbuch für Fortgeschrittene und Lehrer an Techniken und Universitäten über die physikalischen und mathematischen Prinzipien der in der Verfahrenstechnik verwendeten Apparate und Vorgänge (Unit Operations), das auch in der Technik stehenden Chemikern und Ingenieuren lebhaft empfohlen werden kann. Sie tragen vor allem der sich in immer vermehrtem Ausmaß abzeichnenden Richtung Rechnung, daß der Chemie-Ingenieur nicht mehr langwierige und ungenaue Berechnungen ausführt, sondern mit dem Mathematiker zusammenarbeitet, der die Möglichkeiten und Grenzen der Computer kennt. Dazu ist es aber nötig, daß der Chemie-Ingenieur die Grundlagen seiner Vorgänge beherrscht. – In jedem Kapitel wird zuerst die physikalische Grundlage des Vorganges analysiert und ein Modell aufgestellt. An diesem Modell wird die mathematische Beziehung abgeleitet, die dann auf die speziellen Probleme angewandt wird. Dabei wird vor allem auf die gemeinsamen Beziehungen verschiedener Vorgänge Gewicht gelegt. Als Beispiel dieser originellen Darstellung sei angeführt, daß im Kapitel «Anwendung des molekularen Transports» Berechnungsbeispiele über «Wärmeabstrahlung», «Couette-Viskosimeter», «Lösungsmittelverluste aus einem offenen Tank», «Durchschmelzen eines Heizdrahtes» angeführt werden. In einem fast 300 Seiten umfassenden dritten Teil werden die Erkenntnisse der ersten beiden Teile auf die speziellen Probleme der Verfahrenstechnik angewandt: Wärmeübergang, Adsorption, Extraktion, Befeuchtung, Trocknen, Verdampfen, Kristallisieren, Strömungsmessungen, Pumpen und Kompressoren, Phasentrennung. – Ausgezeichnete Tabellen, Nomenklaturtafeln und ein ausführliches Sachverzeichnis vervollständigen das Werk. Die sehr zahlreichen, wertvollen und originellen Berechnungsbeispiele, die jedem der 22 Kapitel beigefügt sind, sind aber leider in technischen Einheiten des amerikanischen Sprachgebietes durchgeführt, was die Verwendung des Buches bei uns erschwert. Es wäre sehr zu wünschen, daß das Buch in deutscher Sprache und im «metrischen System» erscheinen würde. Was die Autoren laut ihrem Vorwort anstreben, Chemie-Ingenieure auszubilden, die die Spezialprobleme auf die fundamentalen Zusammenhänge zurückführen können, dadurch beweglicher werden und originellere Lösungen finden, dürfte bei Leuten, die nach den Prinzipien dieses Buches geschult worden sind, zutreffen. *W. Marti*

Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck. Von E. JUSTI, M. PILKUHN, W. SCHEIBE und A. WINSEL. 235 Seiten. Verlag der Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz. Kommissionsverlag: Franz Steiner, Wiesbaden. Broschiert DM 22.40. – In verschiedenen Ländern bemüht man sich zurzeit intensiv um die Verwirklichung von praktisch brauchbaren Brennstoffelementen, welche gestatten würden, Brennstoffe auf elektrochemischem Wege reversibel zu oxydieren, und eine bedeutend rationellere Verwertung unserer Brennstoffe erlauben würden als die konventionellen Verfahren. Zugleich wird dabei auch die Entwicklung von Akkumulatoren angestrebt, deren Leistungsfähigkeit bei der Speicherung elektrischer Energie ein Vielfaches derjenigen der heute gebräuchlichen Typen betragen würde. Die vorliegende Monographie vermittelt einen ausgezeichneten Einblick in die auf diesem Gebiet neuerdings erzielten Fortschritte, an denen Professor JUSTI und seine Mitarbeiter einen maßgeblichen Anteil haben. Es wird vorwiegend das Knallgaselement behandelt, in dem sich Wasserstoff mit Sauerstoff unter Stromabgabe zu Wasser vereinigt. Dabei kommt vor allem die Wasserstoffelektrode des Elements zur Sprache. Die von den Autoren entwickelte Doppelskelett-Diffusions-Elektrode, deren wirksamer Teil aus Raney-Nickel besteht und die eine besonders hohe katalytische Aktivität besitzt, wird ausführlich beschrieben. Die Elektrode weist eine Überspannung der H_2-Entwicklung auf, die um ein Vielfaches geringer ist als die üblichen Elektroden aus kompaktem Metall. Neben der Anwendung in Elementen eröffnet dies vielversprechende Perspektiven für die elektrolytische Wasserstofferzeugung. Außer der Herstellung und den technischen Eigenschaften wird auch die Theorie der H_2-Diffusions-Elemente, deren Kinetik von den Autoren mit modernen Mitteln untersucht wurde, eingehend erörtert. Der letzte Abschnitt bringt eine Übersicht der in anderen Forschungslaboratorien neuerdings entwickelten Elemente, die Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe (Propan usw.) als Brennstoff verwenden. *N. Ibl*

Molecular Biology. Elementary Processes of Nerve Conduction and Muscle Contraction. Von D. NACHMANSOHN. 177 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 7.50. – Das vorliegende Buch enthält elf Vorträge, die im September 1958 auf dem in New York unter der Leitung von Professor D. NACHMANSOHN stattgefundenen Nerv- und Muskel-Symposion gehalten wurden. Obwohl fast zwei Jahre alt, vermitteln die Artikel eine gute Übersicht über die heutigen Kenntnisse der Elementarprozesse der Muskelkontraktion und der Nervenerregung. – Über das Verhalten der Mikrostruktur des quergestreiften Muskels in Ruhe und Kontraktion berichtet HUGH E. HUXLEY. H.H. WEBER behandelt die chemischen Reaktionen während der Kontraktion und Erschlaffung isolierter kontraktiler Systeme, während A.V. HILL Auskunft gibt über die Wärmeproduktion von Muskel und Nerv. Über die physikalische Chemie der Nervenaktion berichtet HENRY EYRING, während IRWIN B. WILSON molekulare Grundlagen der Nervenaktivität diskutiert und J.B. ROBERTSON ein Bild von der molekularen Biologie der Nervenzellmembran gibt. Einen Weg für die biologische Nutzung der Energie – etwa der ATP-Energie für osmotische oder mechanische Arbeit – versucht FRITZ LIPMANN aufzuzeigen, und BARBARA LOW versucht aus der Struktur der Eiweißkörper ihre Funktion zu erklären. L. PAOLONI beschäftigt sich mit der physiologischen Wirkung der Natrium- und Guanidin-Ionen im Hinblick auf ihre elektronische Struktur. *Hildegard Portzehl*

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 12./13. Auflage. Von H. ULICH und W. JOST. XVI + 420 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1960. Gebunden DM 18.–. Das beliebte und erfolgreiche Lehrbuch von H. ULICH, dessen Neuauflagen in rascher Folge erscheinen, bedarf kaum einer besonderen Empfehlung. Das Bestreben des Bearbeiters, W. JOST, die Darstellung auf der Höhe der Zeit zu halten, kam diesmal besonders dem Kapitel IV, Chemische Kinetik, zugute. – Für eine kommende Neuauflage stellt sich die Frage, ob nicht das Kapitel III, Elektrochemie, eine Neufassung erfahren sollte. Beispielsweise wäre der Abschnitt «Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen» durch einen etwas ausführlicheren über «Kinetik der Elektrodenreaktionen» zu ersetzen. Ferner wäre zu prüfen, ob nicht die elektrochemische Nomenklatur den Vorschlägen der zu ihrer Ausarbeitung eingesetzten Kommission des CITCE (Comité international de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques) anzupassen seien, denn diesen kann, solange sie nicht auch von den meistbenutzten Lehrbüchern übernommen werden, ohne Doppelspurigkeit auch im Unterricht nicht Folge geleistet werden (z.B. Elektrodenpotential-Galvani-Spannung). – Unbefriedigend ist bei dem zur Rezension vorliegenden Exemplar der stellenweise nicht sehr scharfe Druck. *K. Huber*

Formation and Trapping of Free Radicals. Von A.M. BASS und H.P. BROIDA. XVI + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 16.00. – Vor wenigen Jahren ist ein ganz neues Arbeitsgebiet entstanden, das sich mit der Stabilisation freier Radikale bei tiefen Temperaturen durch Einfrieren in verfestigte Gase sowie mit der Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der «gefangenen» Radikale befaßt. Gewisse praktische Interessen – wie das Problem der Speicherung von Energie für den Raketenantrieb in Form von stabilisierten Radikalen einerseits und die Anwendung von Radikalen als Katalysatoren für chemische Prozesse andererseits – haben eine ausgedehnte Grundlagenforschung auf diesem Gebiet angeregt. Das vorliegende Buch bezweckt die Zusammenfassung der bisherigen Resultate in einem einzigen Sam-

melwerk. – Auf einen sehr gut geschriebenen historischen Überblick von F.O. RICE folgen 15 weitere Kapitel, die von verschiedenen kompetenten Autoren verfaßt sind. Dabei werden Themen behandelt wie z.B.: Erzeugung und Stabilisation von Radikalen in der festen Phase, Abfangen von in der Gasphase gebildeten Radikalen, Tieftemperatur-Arbeitstechnik, Optische Spektroskopie eingefrorener Radikale, Elektronenspinresonanz-Untersuchungen, Röntgenbeugungs-Untersuchungen, Eingefrorene Radikale in der Astrophysik, Eingefrorene Radikale in Antriebsmitteln, Chemische Anwendung eingefrorener Radikale. Fast in jedem Kapitel wird sehr weit auf experimentelle und technische Einzelheiten eingegangen. Ferner werden zahlreiche Referenzen zu Originalarbeiten angeführt. – Das Buch mag ein gewisses Interesse finden als Literaturquelle zum Thema der allgemeinen Eigenschaften freier Radikale. Besonders wertvoll wird es für diejenigen sein, die sich selber auf dem betreffenden Arbeitsfeld experimentell betätigen. *A. V. Willi*

Molecular Structure. The Physical Approach. Von J.C.D. BRAND und J.C. SPEAKMAN. VIII + 300 Seiten. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1960. Gebunden 30 s. – Da die physikalischen Methoden zur Strukturaufklärung heute für den Chemiker immer wichtiger werden, versuchen die Autoren in diesem Buch die Grundlagen dieser Methoden kurz und in einer auch für den Laien verständlichen Form darzustellen. Am Beginn steht eine Betrachtung der Symmetrieeigenschaften, die in allen Methoden eine überaus wichtige Stellung einnehmen und die in einem Anhang noch von der mathematischen Seite her beleuchtet werden. Eine Einführung in die Wellenmechanik dürfte sehr schwer zu lesen sein, da auf knappem Raum zu viel erklärt werden wollte. Die folgenden Kapitel behandeln die verschiedenen spektroskopischen Hilfsmittel zur Strukturaufklärung, wie Mikrowellen-, Kernresonanz-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Eine schöne Darstellung erfährt die Vibrationsanalyse in der Infrarot-Spektroskopie; dagegen wäre eine ausführlichere Beschreibung der Kernresonanz-Spektroskopie wünschenswert gewesen, besonders der Informationen, die aus den Spektren bei hoher Auflösung gewonnen werden. Den Streuprozessen von Röntgenstrahlen und Elektronen an Kristallen und Molekeln ist der letzte Teil des Werkes gewidmet. Durch die Beschränkung auf die Grundlagen entstand so eine gute Übersicht über die modernen Hilfsmittel zur Strukturaufklärung, deren Kenntnis jedem Chemiker nur nützen kann.
A. Bauder

Heterocyclic Chemistry. Von A.R. KATRITZKY und J.M. LAGOWSKI. 274 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London/John Wiley & Sons, New York 1960. Gebunden 21 s. – Es braucht schon etwas Mut dazu, die ganze heterozyklische Chemie auf 253 Seiten im Kleinformat zu besprechen. Etwas muß darunter leiden. Fragen wir also nach den Vorzügen und den Nachteilen von KATRITZKYS *Heterozyklischer Chemie.* Der Vorzug des Buches liegt im billigen Preis (21 s.), und für diesen Preis wird dem Studenten, an solche wendet sich das Werk vor allem, eine Menge nützlicher Stoff vermittelt. Wir denken dabei vor allem an viele interessante, elektronische Formulierungen, an durch Pfeile markierte, bevorzugte Substitutionsstellen, an Unterteilung in elektrophilen und nukleophilen Angriff, an Beschränkung auf Wesentliches, das dem Studierenden, falls er aus dem Kleindruck noch einmal das Wesentliche herausschält, das Wissen um diese große Körperklasse bringt. – Als Nachteil empfindet der Praktiker das beinahe völlige Fehlen von Literaturangaben; nur in der Einleitung wird zitiert, welche Übersichtsreferate oder Sammelwerke als Grundlage zu jedem Heterozyklus dienten. Die Synthesen sind sehr schematisiert; viele kommen dabei eindeutig zu kurz. Man versuche als Stichprobe einen Überblick über die Synthese eines Thiazols, Oxazols oder Imidazols zu gewinnen! Für alle «Azole» werden gemeinsam erst die Ringschlüsse zwischen den Stellungen 1 : 5 und 3 : 4; dann alle Ringschlüsse zwischen 1 : 5 und 2 : 3 usf. angeführt: was als beste Methode zu wählen ist, um z.B. einen Imidazolring herzustellen, geht bei dieser Schematisierung verloren. Für die 6-Ring-Heterozyklen mit 2 N-Atomen wird demgegenüber eine andere Präsentation gewählt, nicht nach Ort des Ringschlusses, sondern nach Art der verwendeten Bruchstücke, ohne daß durch den Verzicht auf Einheitlichkeit die Übersicht besser würde. – Dem Studenten und Dozenten dürfen wir das Buch empfehlen, für den Graduierten werden die geschilderten Nachteile die Vorzüge überwiegen. *A. Marxer*

Polyisobutylen. Von H. GÜTERBOCK. Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen. XII + 263 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttigen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 49.80. – Monographien aus der Feder von Autoren, die ein bestimmtes Gebiet selbst maßgebend bearbeitet haben, werden von den Fachgenossen stets sehr begrüßt. Dies trifft in besonderem Maße für das vorliegende Werk zu, das einen technisch wichtigen Kunststoff in ausführlicher Weise behandelt. Nach einem Kapitel über die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Isobutylen werden der Nachweis, die Analyse, die physikalischen Eigenschaften sowie die Lagerung und Handhabung des Monomeren behandelt. Das zweite Kapitel ist der Herstellung der Oligomeren und Eupolymeren gewidmet. Das dritte Kapitel behandelt die technisch wichtigen Mischpolymerisate, das vierte die Verarbeitung und das fünfte die praktischen Anwendungen. – Alle technisch wichtigen Daten über die beschriebenen Produkte sind berücksichtigt worden. Im Anhang findet sich ein Firmenverzeichnis und ein ausführliches Patentverzeichnis, das dem Leser eine rasche Orientierung über das Gebiet ermöglicht. – Angesichts der Bedeutung des Polyisobutylens für die verschiedensten technischen Anwendungsgebiete kann das Buch jedem Kunststoffverarbeiter warm empfohlen werden; aber auch für den wissenschaftlich auf diesem Gebiet tätigen Fachmann bringt das Werk sehr viel Interessantes. Die Ausstattung des Buches ist, wie die aller Werke des Springer-Verlags, ausgezeichnet. *H. Hopff*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen. Von K. SCHWABE. 95 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Broschiert DM 12.50.

Radioactivity for Pharmaceutical and Allied Research Laboratories. A Symposium Sponsored by Nuclear Science and Engineering Corporation, held in Uniontown, Pennsylvania. Edited by A. EDELMANN. XII + 171 Seiten. Academic Press, New York 1960. Gebunden $ 6.00.

Viscoelasticity. Phenomenological Aspects. A Symposium sponsored by the Armstrong Cork Company, held at its Research and Development Center, Lancaster, Pennsylvania. Edited by J.T. BERGEN. X + 150 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 6.00.

Symposium over Kleur en Structuur van Organische Verbindungen, Antwerpen 13./14. Oktober 1956. 197 Seiten. Herausgegeben von der Vlaamse Chemische Vereinigung, Brüssel 1958. Broschiert bFr. 150.–.

Destillier- und Rektifiziertechnik. 3., neubearbeitete Auflage. Von E. KIRSCHBAUM. XVI + 415 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 48.–.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Drogen und Drogenzubereitungen. «Die chemische Analyse», Band 47. Von E. SCHULTZ und F. ZYMALKOWSKI. X + 295 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 77.–.

Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. 1. Band, 2., umgearbeitete Auflage. Von G. BRAUER. XVI + 884 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 124.–.

Progress in Biochemistry since 1949. Von F. HAUROWITZ. XII + 357 Seiten. Verlag S. Karger, Basel/New York 1959. Gebunden Fr. 36.–.

Demain l'atome. Von Y. SOUSSELIER. XXVI + 413 Seiten. Presses Documentaires, Paris 1960. Broschiert 58 NF.

Elementary Titrimetric Analysis. Von A.M.G. MACDONALD. VIII + 133 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 12 s 6 d.

X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry. Spectrochemical Analysis with X-Rays. Von H.A. LIEBHAFSKY, H.G. PFEIFFER, E.H. WINSLOW und P.D. ZEMANY. X + 357 Seiten. John Wiley, New York/London 1960. Gebunden $ 13.50.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. 13. Band: *The Alkali Metal Ions in Biology.* Von H.H. USSING, P. KRUHÖFFER, J. HESS THAYSEN und N.A. THORN. XII + 598 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Broschiert DM 128.–.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von C.R. NOLLER. Übersetzt von H. MAYER-KAUPP und P. STEPHAN. VIII + 1018 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 36.–.

Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV, Fascicule 1: *Uranium.* Publié sous la direction de P. PASCAL. L + 734 pages. Masson & Cie, Paris 1960. Cartonné 127 NF.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. 47. bis 56. Auflage. Von A.F. HOLLEMANN und E. WIBERG. XXIV + 703 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Gebunden DM 28.–.

Die Chemie der Kunststoffe. Von K. HAMANN, Sammlung Göschen, Band 1173. 143 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Broschiert DM 3.60.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat Mai bzw. in den ersten fünf Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	Mai	Total Januar bis Mai
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 894	13 464
Organische chemische Erzeugnisse	29	32 643	169 126
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	28 513	135 435
Düngemittel	31	297	645
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	35 270	172 999
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 995	21 403
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 586	16 857
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	623	2 934
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	117	373
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	13	62
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10 240	55 450
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 630	45 211
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 199	11 706
Total		131 020	645 665

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat Mai bzw. Januar bis Mai 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	Mai	Total Januar bis Mai
Maschinen und Apparate	153 700	701 928
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	39 522	175 217
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	23 175	119 958
Diverse Fahrzeuge	5 887	26 063
Diverse Metalle	35 705	167 585
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	15 843	74 883
Uhren	98 404	442 500
Chemische Erzeugnisse	131 020	645 665
Textilien	79 870	421 145
Erzeugnisse übriger Industrien	80 608	376 522
Total	663 734	3 151 466

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat Mai bzw. in den ersten fünf Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	Mai	Total Januar bis Mai
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	9 670	44 100
Organische chemische Erzeugnisse	29	28 805	135 000
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	3 834	19 884
Düngemittel	31	2 387	12 613
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinte	32	5 925	27 260
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	2 288	8 954
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	1 589	6 883
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	589	3 532
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	117	517
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	184	804
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	4 132	17 495
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	14 905	74 129
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	9 646	40 456
Total		84 071	391 627

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat Mai bzw. Januar bis Mai 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	Mai	Total Januar bis Mai
Maschinen und Apparate	79 865	345 410
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	26 512	128 037
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	11 916	50 564
Diverse Fahrzeuge	88 935	390 773
Diverse Metalle	104 966	479 646
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	26 832	92 043
Uhren	2 944	10 757
Chemische Erzeugnisse	84 071	391 627
Textilien	73 893	384 137
Erzeugnisse übriger Industrien	321 471	1 479 137
Total	821 405	3 752 131

EFTA

Am 1. Juli 1960 ist das Übereinkommen zur Errichtung der Europäischen Freihandelsassoziation vom 4. Januar 1960 in Kraft getreten. Damit wurde die Bestimmung, wonach die EFTA-Länder ihre Zölle erstmals um 20% zu senken haben, wirksam. Die nunmehr für EFTA-Waren zur Anwendung gelangenden Zollsätze sind im Anhang zur Verordnung Nr. 1 über die Europäische Freihandelsassoziation vom 20. Juni 1960 aufgeführt (vgl. SHAB Nr. 148 vom 28. Juni 1960). Laut Artikel 4 dieser Verordnung ist für aus der Schweiz ausgeführte Waren der chemischen Industrie, die unter die Kapitel 28 bis 35, 38 und 39 des Schweizerischen Gebrauchszolltarifs fallen, der urkundliche Ursprungsnachweis ausschließlich durch Ursprungszeugnis der zuständigen Handelskammer zu erbringen. Ebenfalls auf den 1. Juli 1960 haben die Mitgliedstaaten für alle Waren, die mengenmäßigen Beschränkungen unterliegen, Globalkontingente eröffnet, und zwar in einem Ausmaß, das die entsprechenden Ausgangskontingente um mindestens 20% übersteigt.

Finnland

Am 1. Juni 1960 ist in Finnland ein neuer, auf die Brüsseler Nomenklatur umgestellter Tarif in Kraft getreten.

Frankreich

Im französischen Amtsblatt vom 26. Juni 1960 ist eine neue Liste der in Frankreich noch kontingentierten Produkte veröffentlicht worden. Darnach wurden wiederum verschiedene für den Export im Sektor Chemie wichtige Positionen zur Einfuhr freigegeben.

Malaya

Der Malayische Staatenbund hat am 1. Juli 1960 alle Einfuhrbeschränkungen aufgehoben, so daß bei der Einfuhr keinerlei Bewilligungen mehr notwendig sind.

Senegal

Obwohl Senegal im Rahmen der Fédération Mali am 20. Juni 1960 die Unabhängigkeit erlangt hat, blieben im Außenhandel zahlreiche vertragliche Bindungen mit Frankreich bestehen. So kann dieser Staat, der weiterhin in der Franc-Zone verbleibt, über einen bestimmten und frei verteilbaren Devisenbetrag verfügen. Die Handelskammer in Dakar wird die für das Jahr 1960 gültigen Globalkontingente im *Bulletin quotidien de la Chambre de commerce de Dakar* ausschreiben. Für den Sektor Chemie kommt das Kontingent Nr. 11 in Frage. Unter dieser Rubrik soll für die Einfuhr von Pharmazeutika, Farbstoffen und Insektiziden pro 1960 ein Betrag von 1368 Millionen Nfrs vorgesehen sein.

Marokko

Gemäß Gesetz vom 19. April 1960 (Nr. 1–59–387) müssen mit Wirkung ab 1. November 1960 alle Schuldverhältnisse auf die Dirham-Währung (1 Dirham = 100 Nfrs) umgestellt werden.

Vereinigte Arabische Republik

Gemäß einer Mitteilung des Versorgungsministers vom 17. Juli 1960 hat die Vereinigte Arabische Republik die Einfuhr und die Verteilung pharmazeutischer Produkte verstaatlicht. Diese Maßnahme kommt jedoch nur in der ägyptischen Region der VAR zur Anwendung.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

Ciba AG, Basel:

345401 (56). Monoazofarbstoffe. Man vereinigt 5-Pyrazolone, die in 4-Stellung kuppeln, mit Diazoverbindungen aus Aminen der Benzolreihe, die durch eine –NH-Gruppe in 2-Stellung mit einem 1,3,5-Triazinrest verbunden sind, welcher in 4- und 6-Stellung kohlenstoffhaltige Substituenten aufweist, wobei die im Farbstoffmolekül vorhandenen aromatischen Reste eine oder zwei Sulfonsäuregruppen aufweisen. Besonders reine Farbtöne von guter Lichtechtheit und hervorragender Waschechtheit auf Seide, Wolle und Kunstfasern.

345093 (56). Metallhaltige Monoazofarbstoffe. Man läßt auf einen metallfreien Monoazofarbstoff, der von wasserlöslichen Gruppen frei ist und der Formel OH

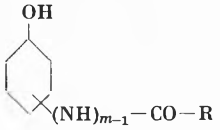
$$R-N=N-Pz$$

entspricht, worin Pz einen in 4-Stellung an die Azogruppe gebundenen Rest eines 5-Pyrazolon-3-carbonsäureamids oder -esters bedeutet und R einen Benzolrest darstellt, der in *ortho*-Stellung zur –OH-Gruppe an die Azogruppe gebunden ist und ein Chloratom und/oder eine Nitrogruppe aufweist, chrom- oder kobaltabgebende Mittel in der Weise einwirken, daß eine Metallkomplexverbindung entsteht, die ein Atom Chrom oder Kobalt an zwei Moleküle des Monoazofarbstoffes komplex gebunden enthält.

346309 (55). Kupplung von Diazoverbindungen mit Azokomponenten der Formel $R_1-CH=CH-R_2-NH_2$, worin R_1 einen gegebenenfalls substituierten, aber von wasserlöslichen Gruppen freien Phenylrest und R_2 einen eine Sulfonsäuregruppe aufweisenden, gegebenenfalls weitersubstituierten Phenylenrest bedeuten. Die neuen Farbstoffe ergeben Färbungen von überraschenden Echtheitseigenschaften.

Sandoz AG, Basel:

345094 (56). Metallhaltige Azofarbstoffe. Man kuppelt 1 Mol der Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



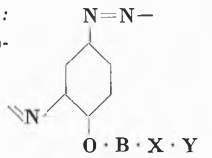
worin R einen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest und *m* die Zahl 1 oder 2 bedeuten, mit 1 Mol eines 1-Acylamino-7-hydroxynaphthalins und behandelt den erhaltenen Monoazofarbstoff mit metallabgebenden Mitteln. Graue bis grauviolette Töne auf Wolle, Seide und Leder.

J. R. Geigy AG, Basel:

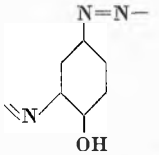
344795 (56). Herstellung eines Metallackes von sulfonsäuregruppenhaltige Azofarbstoffe enthaltenden Gemischen mit verbesserter Wasserechtheit, indem man die Metallacke mit kleinen Mengen solcher wasserlöslicher Stickstoffverbindungen der aliphatischen oder zyklischen Reihe vermischt, welche auf wäßrige Lösungen der genannten Farbstoffe fällend wirken.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

345095 (P 54 und 55). Metallisierbare Azofarbstoffe, welche die Gruppierung

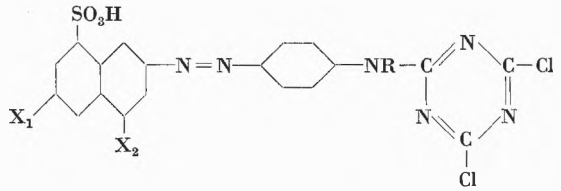


enthalten, worin das Stickstoffatom in *o*-Stellung zur Gruppe –O·B·X·Y ein Glied eines heterozyklischen Ringes ist, B entweder –CO– oder $-SO_2-$, X ein Brückenglied und Y –COOH oder $-SO_3H$ bedeutet. Durch Acylierung von Azoverbindungen, welche die Gruppierung

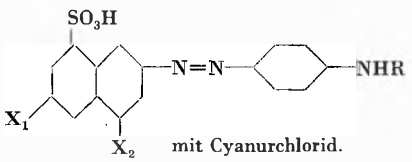


enthalten, mit einer Säure der Formel HO·B·X·Y.

344794 (P 54 und 55). Farbstoffe der Formel



in welcher R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und eines der Symbole X_1 und X_2 Wasserstoff und das andere die Gruppe $-SO_3H$ bedeutet. Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



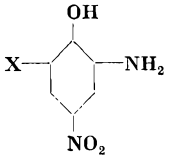
mit Cyanurchlorid.

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

346307 (56). Wasserlöslicher Monoazofarbstoff aus 1-Amino-2-äthyl-5-nitro-benzol und 2-(2′,3′-Oxy-naphthoyl-amino)-naphthalin. Wertvolle rote Färbungen auf pflanzlichen und synthetischen Fasern.

General Aniline & Film Corporation, New York:

346308 (P 55). Man diazotiert ein Amin der Formel



worin X für Wasserstoff, Halogen, $-SO_2CH_3$ oder $SO_2NR_1R_2$ steht, wobei R_1 und R_2 Wasserstoff, Alkyl- oder Oxyalkylreste bedeuten bzw. zusammen für einen heterozyklischen Rest stehen, und kuppelt mit 2-Tetralol. Gut geeignet zum Färben von Wolle oder Nylon aus neutralem oder schwach saurem Bade.

B. Anthrachinonfarbstoffe

Ciba AG, Basel:

346310 (56). Man kondensiert ein 1,4-Diaminoanthrachinon mit einem 1,4-Dichloranthrachinon und behandelt die hierbei entstehenden linearen Polyanthrimide in Gegenwart hydroxylgruppenfreier tertiärer Basen mit carbazolierenden Mitteln. Graue Töne von vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

345956 (56). Farbstoffe, die gleichzeitig Azo- und Anthrachinonchromophore enthalten. Man kondensiert eine reaktionsfähige Halogenatome enthaltende heterozyklische Verbindung einerseits mit einem Anthrachinonfarbstoff, der eine mindestens ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom aufweisende Aminogruppe und eine Sulfonsäuregruppe enthält, und anderseits mit einem Aminomonoazofarbstoff, der die Aminogruppe in einem Benzolrest aufweist, der in 4-Stellung eines 5-Pyrazolons über die Azogruppe gebunden ist. Zum Färben und Bedrucken der verschidensten Materialien geeignet.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345958 (P 54). Küpenfarbstoffe der Benzanthronimidgrün-Reihe. Man verschmilzt Bz-1-Benzanthronyl-5-amino-1,1′-dianthrimide mit Komplexverbindungen aus Aluminiumchlorid und Basen, wobei unter Bildung eines Dihydroacridins ein Ringschluß erfolgt. Gute Licht- und Waschechtheit.

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

346311 (P 55). Man behandelt Produkte, wie sie durch Umsetzung von Dihalogen-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon mit Aminoanthrachinon-arylacridonen erhältlich sind, bei erhöhter Temperatur mit Kondensationsmitteln. Auf vegetabilischen Fasern braune Färbungen von hervorragender Lichtechtheit.

345957 (P 55). Herstellung von Leukoschwefelsäureestern des 1,1′,5,1″Trianthrimid-2,2′,6,2″-carbazols. Man reduziert den Küpenfarbstoff mit einem Metall in einer tertiären organischen Base in Gegenwart eines in der organischen Base löslichen Salzes, setzt die Leukoverbindung mit einem Sulfatierungsmittel um und behandelt die erhaltenen Leukoschwefelsäureester anschließend mit einem im alkalischen Bereich wirksamen Oxydationsmittel.

C. Andere Farbstoffe

Ciba AG, Basel:

345402 (55). Direktziehende Farbstoffe. Durch Kondensation von Verbindungen der Formel $R_1-CH=CH-R_2-X$ mit solchen der Formel $X-R_3$, wobei R_1 einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, R_2 einen von Nitro- oder Aminogruppen freien, eine Sulfogruppe tragenden Phenylrest, R_3 einen gegebenenfalls substituierten Stilbenrest, ein X eine Nitrogruppe und das ander X eine Aminogruppe bedeuten. Färbungen auf Baumwolle, Kunstseide, Wolle und Leder von guten Echtheitseigenschaften.

J. R. Geigy AG, Basel:

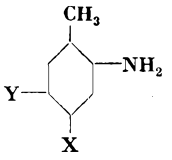
346218 (56). Farbige Kondensationsprodukte. Durch Umsetzung einer polyprimären Aminoverbindung mit der den Aminogruppen äquivalenten Menge gleicher oder verschiedener im Benzolrest mindestens drei Halogenatome enthaltender Isoindolin-1-one, welche in 3-Stellung leicht austauschbare Substituenten enthalten, die nach Art oder Zahl zwei Bindungen beanspruchen und beweglicher sind als der doppelt an C gebundene Sauerstoff. Wertvolle Pigmentfarbstoffe.

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

344423 (P 55). Amino-benzophenonsulfone. Man nitriert Benzophenonsulfone und behandelt die erhaltenen Nitroverbindungen mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen, um die Nitrogruppen durch Aminogruppen zu ersetzen. Klare gelbe bis orange Töne von sehr guten Echtheiten.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345959 (P 55). Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder deren Anhydrid mit aromatischen Aminen der Formel



in der X Chlor oder Brom und Y Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeuten, bei erhöhter Temperatur unter Carbonsäureamidbildung. Klare gelbstichige Scharlachtöne von ausgezeichneten Echtheiten.

Schädlingsbekämpfung, Beeinflussung des Pflanzenwachstums

1. Phosphorhaltige Mittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

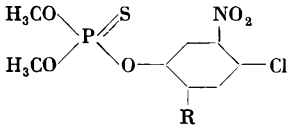
345645 (P 55). Thiophosphorsäureester. Durch Umsetzung von Dialkylthiono-phosphorsäurechloriden mit Alkoholen der Formel $HO-CH_2-CH_2-S-CH_2-R$, in der R ein Carbalkoxyrest, ein gegebenenfalls substituierter Aminoalkylrest, ein gegebenenfalls veresterter Oxyalkylmercaptorest oder $-CH_2-R$ der Rest eines Äthers oder Thioäthers ist.

345644 (P 55). Phosphorsäureester. Durch Umsetzung von (Alkylmercapto- oder Alkoxymethyl)-(β-chloräthyl)-mercaptanen mit Salzen von 0,0-Dialkylthiol- oder -thionothiolphosphorsäuren.

345641 (P 55). Thiophosphorsäureester. Durch Umsetzung von 0,0-Dialkylthiol- oder -thionothiolphosphorsäuren in Form ihrer Salze oder in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit Halogenacylurethanen.

345881 (P 55). 0,0-Dimethyl-S-(isopropylcarbaminylmethyl-)dithiophosphorsäureester. Durch Umsetzung von Salzen der 0,0-Dimethyldithiophosphorsäure mit Chloressigsäure-isopropylamid.

345900 (P 55). Phosphorsäureester der Formel



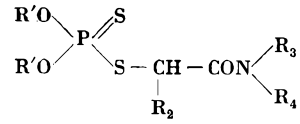
in der R Wasserstoff oder Chlor bedeutet. Durch Umsetzung von 3-Nitro-4-chlorphenol oder 3-Nitro-4,6-dichlorphenol mit Dimethylthiono-phosphorsäurechlorid.

344053 (P 55). Thiophosphorsäureester. Durch Umsetzung von α-Halogenäthylsulfoxyden mit Salzen von Dialkylthiol- bzw. Dialkylthiono-thiolphosphorsäuren.

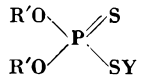
344052 (P 55). Chlorierte Benzylester der Thiol- oder Thiono- oder Thionothiolphosphorsäuren. Durch Umsetzung von Salzen der 0,0-Dialkylthiol- bzw. der 0,0-Dialkylthionothiolphosphorsäuren mit chlorierten Benzylhalogeniden oder durch Umsetzung der freien 0,0-Dialkylthionophosphorsäuren oder der freien 0,0-Dialkylthionothiolphosphorsäuren mit chlorierten Benzylhalogeniden in Gegenwart von tertiären Basen.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:

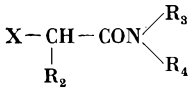
345334 (P 55). Phosphorsäureester der Formel



worin R′ Alkyl, R_2 Alkyl oder nichtsubstituiertes Aryl, R_3 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten. Durch Umsetzung eines Phosphats der Formel



worin Y NH_4, ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, mit einem Amid der Formel



worin X ein Halogen ist.

2. Andere Mittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

344412 (P 55). Trichlormethylsulfensäureester. Man bringt zyklische Verbindungen, wie sie bei der Umsetzung von zyklischen Säureanhydriden mit Hydroxylamin erhalten werden, mit Perchlormethylmercaptan zur Reaktion.

346066 (P 54 und 55). Fungizide Mittel, enthaltend Verbindungen, welche die Gruppierung $-NH-NH-Aryl-N<$, $-N=N-Aryl-N<$ oder $=N-NH-Aryl-N<$ aufweisen, in welcher Gruppierung Aryl einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest bedeutet.

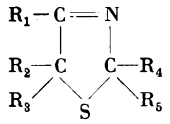
Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:

344403 (P 55). Fungizide Mittel. Man läßt auf ein rohes Gemisch von Aminhydrochloriden, wie es durch Umsetzung von Dichloräthan mit Ammoniak entsteht, ein Hydroxyd eines Metalls der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems und Schwefelkohlenstoff einwirken und setzt zu der so gewonnenen wäßrigen Lösung von Dithiocarbamaten ein wasserlösliches Salz eines Metalles, dessen Dithiocarbamate in Wasser unlöslich sind, zu.

344049 (P 55). Wenig wasserlösliche Dithiocarbamate. Durch Umsetzung von in wäßrigem Medium gelösten Ammonium-dithiocarbamaten mit in wäßrigem Medium suspendierten Metalloxyden, Metallhydroxyden oder Metalloxydhydraten.

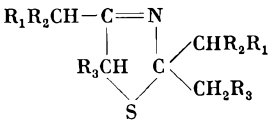
VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht», Leuna:

345344 (P 55). Thiazoline der Formel



in der R_1 bis R_5 Wasserstoffatome oder organische Reste bedeuten. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf ein Gemisch eines α-Mercaptoaldehyds oder α-Mercaptoketons der Formel R_1–CO–C(SH)R_2R_3 mit einer Verbindung der Formel R_4R_5CO.

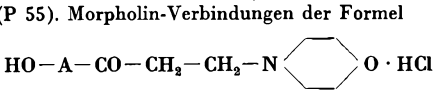
345343 (P 55). Thiazoline der Formel



worin R_1, R_2 und R_3 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste bedeuten. Durch Umsetzung von Schwefel oder einem Polysulfid mit einem Keton der Formel R_1R_2CH–CO–CHR_3 unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak.

Società Farmaceutici Italia, Mailand:

343400 (P 55). Morpholin-Verbindungen der Formel



in welcher A einen zyklischen Rest bedeutet. Durch Erhitzung einer Verbindung der Formel $HO-A-CO-CH_3$ mit Morpholinchlorhydrat und Formaldehyd.

Ciba AG, Basel:

344407 (56). 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-2-chlorformyl-bicyclo(2,2,1)-5-hepten. Durch Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Acrylsäurechlorid.

Hydrior AG, Wettingen:

344260 (P 55). Schutzmittel gegen pflanzliche und tierische Schädlinge, enthaltend lösliche Hydrazinsalze organischer Säuren.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt am Main:

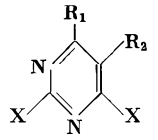
345420 (P 55). Abschreckmittel gegen blutsaugende Insekten, enthaltend Phenylalkandiole oder Mono- oder Diäther, Mono- oder Diester, Äther-Ester oder zyklische Acetale der Phenylalkandiole oder im Benzolkern substituierte Derivate dieser Verbindungen.

Aschaffenburger Zellstoffwerke AG, Redenfelden:

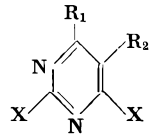
344998 (P 54). Zum Pflanzenschutz geeignetes kolloiddisperses basisches Kupfer- oder Magnesium-Ligninsulfonat. Man versetzt ein Calcium-, Barium- oder Ammoniumligninsulfonat enthaltendes Produkt in Gegenwart von Wasser mit Kupfer- oder Magnesiumsulfat und behandelt das Erzeugnis mit alkalisch reagierenden Stoffen.

J.R. Geigy AG, Basel:

344062 (56). Pyrimidinderivate der Formel



worin R_1 einen niedermolekularen Alkylrest, R_2 Wasserstoff oder einen niedermolekularen Alkylrest, das eine X eine über O oder S gebundene Trichlormethansulfenylgruppe und das andere X ein Halogenatom bedeuten. Man ersetzt in einer Verbindung der Formel



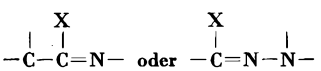
worin das eine X eine über O oder S gebundene Trichlormethansulfenylgruppe und das andere X eine Hydroxylgruppe bedeuten, die Hydroxylgruppe durch Halogen.

Poudreries Réunies de Belgique, Société Anonyme, Bruxelles:

344868 (P 55). Fungizides Produkt, enthaltend 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin.

J.R. Geigy AG, Basel:

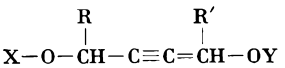
344259 (55). Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend Verbindungen, welche aus einem partiell oder völlig ungesättigten Heterozyklus mit 6 Ringgliedern bestehen, welcher als Heteroringkomponente eine Atomgruppierung der Formel



worin X Chlor, NH_2, OH, SH oder einen über O, S oder NH bzw. zwei über N nichtaromatisch gebundene Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

Pittsburgh Coke & Chemical Company, Pittsburgh (Pa., USA):

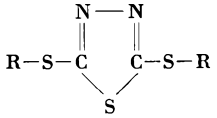
344592 (P 54). Pflanzenentblätterungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel



worin R und R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder organische Reste bedeuten und X und Y gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, organische Reste oder Reste einer organischen Base bedeuten.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

345492 (P 55). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend Dimercaptothiazole der Formel



in der R Wasserstoff, ein Metall oder einen organischen Rest bedeutet.

American Chemical Paint Company, Ambler:

346393 (P 55). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend neben mindestens einer chlorhaltigen herbiziden Substanz 3-Amino-1,2,4-triazol.

A. Halter

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 9 1960 Pag. 301–324

Thermoelektrische Mikrobestimmung von Molekulargewichten

Teil I: Übersichtsartikel *

Von W. Simon und C. Tomlinson

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Department of Organic Chemistry, University of Liverpool, England

1. Einleitung

Zur Mikrobestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen finden im Routinebetrieb kryoskopische[1] und ebullioskopische[2–6] Methoden sowie Methoden der isothermen Destillation[7–11] verbreitet Verwendung[12]. Im Hinblick auf eine Abklärung der Leistungsfähigkeit dieser Methoden im Routinebetrieb hat C. L. Ogg[13] zwei verschiedene Substanzproben bekannten Molekulargewichts durch mehrere Mitarbeiter in einer Reihe von Laboratorien nach den dort jeweils üblichen Methoden analysieren lassen. Aus den entsprechenden in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Genauigkeit der Methoden in ihrer Anwendung im Routinebetrieb sehr zu wünschen übrig läßt. Von J. V. Kennedy, R. J. Fries, L. J. Sullivan und C. B. Willingham[3] ist im Gegensatz dazu kürzlich gezeigt worden, daß ebullioskopische Verfahren

Tabelle 1: Molekulargewichtsbestimmung nach drei verschiedenen Methoden (C. L. Ogg, 1958[13])

	Benzoesäure MG: 122,1			Gantrisin (3,4-Dimethyl-5-sulfanil-amido-isoxazol) MG: 267,3		
	Rast	Ebullioskopisch	Isotherme Destillation	Rast	Ebullioskopisch	Isotherme Destillation
Genauigkeit	11,2 (9,2%)	1,9 (1,6%)	3,1 (2,5%)	27,4 (10,3%)	21,4 (8,0%)	8,6 (3,2%)
Probemenge in mg . . .	0,4 bis 12	9 bis 30	5 bis 25	0,4 bis 12	9 bis 30	5 bis 25
Totale Anzahl Messungen	23	12	10	20	11	8
Anzahl Laboratorien . .	6	3	3	5	3	3

Als Kriterium für die Genauigkeit ist die Standardabweichung der einzelnen Meßergebnisse vom theoretischen Wert berechnet worden. Die Autoren danken Herrn C. L. Ogg aufrichtig für die Mitteilung der einzelnen Meßergebnisse.

unter geeigneten Arbeitsbedingungen Genauigkeiten in der Molekulargewichtsbestimmung von 1 bis 2% ergeben können, wenn eine Extrapolation der gemessenen Größen auf unendliche Probenverdünnung angewendet wird.

Ein Hauptnachteil der kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden liegt jedoch normalerweise darin, daß die untersuchten Proben bei den allgemeinen verhältnismäßig hohen Meßtemperaturen zum Teil Zersetzungen erleiden oder mit dem verwendeten Lösungsmittel reagieren und daß nur eine relativ geringe Anzahl von Lösungsmitteln bei einer jeweils durch das Lösungsmittel festgelegten Temperatur eingesetzt werden kann. Die Methodik der isothermen Destillation ist außerordentlich zeitraubend, indem für die Gleichgewichtseinstellung gewöhnlich mehrere Tage benötigt werden[8–10] (vgl. [11]). Eine Methodik, welche diese Nachteile kaum aufweist und die sich zur Mikrobestimmung von Molekular-

* In weiteren Mitteilungen werden wir über Arbeiten berichten, die wir im Hinblick auf den Einsatz der Methodik in der Routinebestimmung von Molekulargewichten durchführten. Im speziellen soll eine handliche Apparatur beschrieben werden, die sich für eine Mikrobestimmung von Molekulargewichten im Routinebetrieb besonders eignet.

[1] K. Rast, *Ber. dtsch. chem. Ges. 55* (1922) 1051, 3727.

[2] H Roth und F. Pregl, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1947, S. 285.

[3] J. V. Kennedy, R. J. Fries, L. J. Sullivan und C. B. Willingham, *Anal. Chem. 31* (1959) 1884.

[4] A. Rieche, *Ber. dtsch. chem. Ges. 59* (1926) 2181.

[5] E. Sucharda und B. Bobranski, *Chem.-Ztg. 51* (1927) 568.

[6] C. Heitler, *Analyst 83* (1958) 223.

[7] G. Barger, *J. Chem. Soc. Transactions 85* (1904) 286, *Ber. dtsch. chem. Ges. 37* (1904) 1754.

[8] R. Signer, *Liebigs Ann. Chem. 478* (1930) 246.

[9] C. J. van Nieuwenberg und J. W. L. van Ligten, *Anal. Chim. Acta 9* (1953) 66.

[10] J. B. Niederl und A. M. Levy, *Science 92* (1940) 225. J. B. Niederl und D. R. Kasanov, *Science 100* (1944) 228.

[11] H. Hoyer, *Chem.-Ing.-Techn. 22* (1950) 396.

[12] N. D. Cheronis, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VI: *Micro and Semimicro Methods*, New York 1954, S. 207.

[13] C. L. Ogg, *J. Assoc. Off. Agric. Chem. 41* (1958) 294.

gewichten bis zu mindestens 2000 unter Verwendung der verschiedensten Lösungsmittel mit Zimmertemperatur als Meßtemperatur einsetzen läßt, beruht auf einer Beobachtung von A. V. HILL[14]. Interessanterweise hat diese Methodik noch keine verbreitete Anwendung in der Routinebestimmung von Molekulargewichten gefunden[12,13]. Ein Grund dazu liegt wohl darin, daß die Entwicklung der Methodik speziell in apparativer Hinsicht keinesfalls abgeschlossen ist.

2. Prinzip der Meßmethodik

Die zu untersuchende schwerflüchtige Probe wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Einer mit dem gleichen Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre werden sowohl ein Tropfen der Lösung als auch ein Tropfen des Lösungsmittels ausgesetzt. Als Folge der erhöhten Kondensation von Lösungsmittel am Lösungstropfen bildet sich eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden eingebrachten Tropfen aus. Die im stationären Zustand, d. h. bei Gleichgewicht der von den Tropfen aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen auftretende Temperaturdifferenz ΔT ist ein Maß für die Dampfdruckdifferenz des Lösungsmittels zwischen Lösungs- und Lösungsmitteltropfen bzw. Atmosphäre. Mit Hilfe der Größe ΔT (vgl. Tabelle 3) läßt sich das Molekulargewicht der untersuchten Probe ableiten.

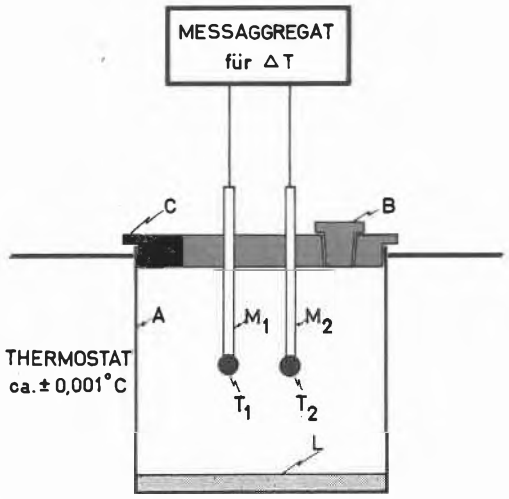


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Meßeinrichtung. *A* Meßzelle. *B* und *C* Stopfen. M_1 und M_2 Sonden zur Temperaturmessung. T_1 Lösungsmitteltropfen. T_2 Lösungstropfen. *L* Lösungsmittel

Der prinzipielle Aufbau einer typischen Meßeinrichtung ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die z. B. aus Glas bestehende Zelle *A* ist mit den beiden Stopfen *B* und *C* verschlossen und teilweise mit Lösungsmittel *L* gefüllt. Zur Temperaturmessung und gleichzeitig als Träger für die beiden Tropfen T_1 und T_2 dienen die durch den Stopfen *C* geführten Sonden M_1 und M_2. Die Zelle *A* wird in Wasser eingetaucht, das etwa auf ± 0,001 °C thermostatiert ist. Durch die Öffnung *B* können mittels geeigneter Pipetten sowohl der Lösungsmittel- (T_1) als auch der Lösungstropfen (T_2) in die Zelle eingebracht werden.

[14] A. V. HILL, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 127* (1930) 9.

3. Messung der Temperaturdifferenz

3.1. Messung der Temperaturdifferenz mit Hilfe von Thermoelementen: Die Messung der Temperaturdifferenz ΔT erfolgte anfänglich in allen Untersuchungen mit Hilfe von Thermoelementen[14–31], an welche die beiden Tropfen normalerweise aufgehängt werden. Bei der von A. V. HILL[14] gewählten Versuchsanordnung findet eine Thermosäule Verwendung. Die Wärmeverluste durch Wärmeleitung sind jedoch bei dieser Anordnung sehr groß. Dementsprechend erreicht E. J. BALDES[15] beim Einsatz je eines einzelnen Thermoelementes für beide Tropfen rund zehnmal größere ΔT-Werte.

3.2. Messung der Temperaturdifferenz mit Hilfe von Thermistoren: Verbesserungen besonders hinsichtlich chemischer und mechanischer Beständigkeit ergeben sich durch den Einsatz von Thermistoren[32], deren temperaturempfindliches Element in Glas eingebettet ist[33–35]. Für kleine Temperaturänderungen (< etwa 3 °C) gilt für die Widerstandsänderung derartiger Thermistoren[35]

$$R = R_0 \cdot e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}, \qquad (1)$$

wobei R bzw. R_0 den Widerstand bei der Temperatur T bzw. T_0 °K darstellt. B ist für kleine Temperaturbereiche eine vom Thermistor abhängige Konstante. Ein geeigneter Thermistor weist z. B. bei 25 °C einen Widerstand von rund $10^5\ \Omega$ und einen Temperaturkoeffizienten

[15] E. J. BALDES, *J. Sci. Instr. 11* (1934) 223. Vgl. auch E. J. BALDES, Thesis, University of London, 1936.
[16] H. M. FOX und E. J. BALDES, *J. Exp. Biol. 12* (1935) 174.
[17] B. B. WESTFALL und E. M. LANDIS, *J. Biol. Chem. 116* (1936) 727.
[18] E. J. BALDES, *Biodynamica 46* (1938) 1.
[19] R. R. ROEPKE und E. J. BALDES, *J. Biol. Chem. 126* (1938) 349.
[20] E. J. BALDES und A. F. JOHNSON, *Biodynamica 47* (1939) 1.
[21] R. R. ROEPKE und H. L. MASON, *J. Biol. Chem. 133* (1940) 103.
[22] R. R. ROEPKE, *J. Physic. Chem. 46* (1942) 359.
[23] N. LIFSON und V. LORBER, *J. Biol. Chem. 158* (1945) 209.
[24] N. LIFSON, V. LORBER und E. L. HILL, *J. Biol. Chem. 158* (1945) 219.
[25] N. LIFSON und E. L. HILL, *J. Biol. Chem. 160* (1945) 327.
[26] M. N. FINEMAN und J. W. MCBAIN, *J. Physic. Colloid. Chem. 52* (1948) 881.
[27] G. B. TAYLOR und M. B. HALL, *Anal. Chem. 23* (1951) 947.
[28] R. R. ROEPKE und W. A. HETHERINGTON, *Amer. J. Physiol. 130* (1940) 340.
[29] R. R. ROEPKE und M. B. VISSCHER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 41* (1939) 500.
[30] G. H. BENHAM, H. DAVSON und W. S. DUKE-ELDER, *J. Physiol. 89* (1937) 61.
[31] G. H. BENHAM, W. S. DUKE-ELDER und T. H. HODGSON, *J. Physiol. 92* (1938) 355.
[32] A. P. BRADY, H. HUFF und J. W. MCBAIN, *J. Physic. Colloid. Chem. 55* (1951) 304.
[33] Z. B. Thermistor Typ F der Firma Standard Telephones & Cables Ltd., Sidcup, England.
[34] Z. B. Thermistor Typ 14A der Firma Western Electric Ltd., USA.
[35] J. A. BECKER, C. B. GREEN und G. L. PEARSON, *Electr. Eng. Trans. 65* (1946) 713.

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2} \qquad (2)$$

von etwa $-0{,}046/°C$ auf [33, 34, 36]. Bei 25 °C ergibt sich somit eine Widerstandsänderung von rund 5 Ω für eine Temperaturänderung von 0,001 °C. Die zeitliche Konstanz der Widerstandswerte ist sehr gut[35, 36] und der Wärmeübergang durch die Glaseinbettung ist für eine Anwendung im Hinblick auf die Molekulargewichtsbestimmung adäquat[32].

3.3. Anordnung der elektrischen Schaltung: Bei der Verwendung von Thermoelementen kann die auftretende EMK im einfachsten Falle mit Hilfe empfindlicher Galvanometer erfaßt werden[14–27]. Diese lassen sich mittels DC-Verstärker durch mechanisch wesentlich robustere Anzeigeinstrumente ersetzen[27–37]. Die Messung der außerordentlich kleinen EMK-Differenzen der Thermoelemente wird durch das Auftreten von Störspannungen beträchtlich erschwert[37].

Der Einsatz von Thermistoren[32] führt zur Messung von Widerstandsänderungen, welche am zweckmäßigsten mittels einer Wheatstoneschen Brückenschaltung erfaßt werden. Zur Speisung der Brücken finden sowohl Gleich-[36, 38, 39] als auch Wechselspannung[32, 40–46] Verwendung und als Nullinstrumente dienen Galvanometer[39], Verstärkergalvanometer[38, 42], Kathodenstrahloszillographen[32, 40], Röhrenvoltmeter[36] usw. Eine typische Schaltanordnung, die beim Arbeiten mit Thermistoren Verwendung finden kann, ist in Abb. 2 wiedergegeben.

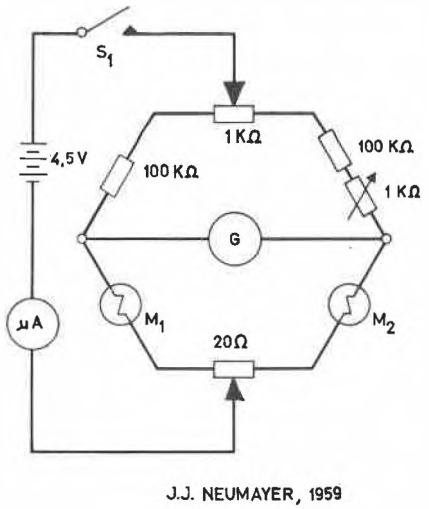


Abb. 2. Typische Schaltanordnung zur Messung der Widerstandsänderung von Thermistoren[38]. M_1 Thermistor für Lösungsmitteltropfen ($10^5\ \Omega$ bei 25 °C). M_2 Thermistor für Lösungstropfen ($10^5\ \Omega$ bei 25 °C). G Nullinstrument (Galvanometer). Der rechts liegende Widerstand von 1 K Ω ist der Meßwiderstand

Der Brückenstrom muß klein gehalten werden, da durch diesen eine Erwärmung der Thermistoren eintritt, die zu Störungen im thermischen Gleichgewicht der Zelle führen kann[41]. B. R. Y. Iyengar[41] arbeitet zum Beispiel mit einer Leistungsaufnahme der Thermistoren von 0,14 mW und einer entsprechenden Erwärmung derselben gegenüber der Umgebung von höchstens 0,03 °C. Diese Temperaturerhöhung entspricht in ihrer Größenordnung den beobachteten Werten von ΔT. Im Gegensatz dazu arbeiten R. H. Müller und H. J. Stolten[36] mit Leistungsaufnahmen von 5,63 mW und Temperaturerhöhungen von 1,6 °C.

4. Beziehungen zur Ermittlung von Molekulargewichten

Mit Hilfe der Thermodynamik läßt sich in einfacher Weise der im Idealfall experimentell maximal erreichbare Wert von ΔT berechnen, der dann näherungsweise auftritt, wenn verdünnte Lösungen untersucht werden und wenn keine Wärmeverluste durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion auftreten:

$$\Delta T = \frac{R_c \cdot T_0^2 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma \cdot g \cdot m}{L}. \qquad (3)$$

Dabei bedeuten:

T_0	Zellentemperatur in °K
R_c	Gaskonstante in cal · Mol^{-1} · °K^{-1}
γ	Anzahl Teilchen, die beim Auflösen eines Teilchens der zu untersuchenden Verbindung entstehen
g	Osmotischer Koeffizient
m	Kilogrammolarität der Lösung
L	Verdampfungswärme des Lösungsmittels in cal · g^{-1}

Der Gl. (3) entsprechend, soll denn auch für Lösungen einer schwer flüchtigen Komponente in einem relativ leicht flüchtigen Lösungsmittel bis zu Konzentrationen von 0,4-m bei der Messung der Temperaturdifferenz ΔT mit Hilfe von Thermoelementen die folgende Beziehung gelten[21, 26]:

$$\text{EMK} = k_0 \cdot \gamma \cdot g \cdot m. \qquad (4)$$

Es bedeuten:

EMK	Änderung der EMK für den stationären Zustand eines Thermoelementes, dessen erste Lötstelle von Lösungsmittel und dessen zweite Lötstelle abwechselnd von Lösungsmittel bzw. der zu untersuchenden Lösung umgeben ist
k_0	Konstante (vgl. Gl. 3)

Für die meisten organischen Verbindungen geht Gl. (4) über in [27]:

$$\text{EMK} = k_0 \cdot m. \qquad (5)$$

Analoge Beziehungen sollen auch dann gelten, wenn die Messung der Temperaturdifferenz ΔT mittels Thermistoren vorgenommen wird[32, 40–46]:

[36] R. H. Müller und H. J. Stolten, *Anal. Chem. 25* (1953) 1103.
[37] V. E. Kinsey, *Rev. Sci. Instruments 21* (1950) 767.
[38] J. J. Neumayer, *Anal. Chim. Acta 20* (1959) 519.
[39] W. I. Higuchi, M. A. Schwartz, E. G. Rippie und T. Higuchi, *J. Physic. Chem. 63* (1959) 996.
[40] G. Purdy, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, Privatmitteilung.
[41] B. R. Y. Iyengar, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas 73* (1954) 789.
[42] C. G. McGee und B. R. Y. Iyengar, *Indian J. Physics 26* (1952) 61.
[43] H. Huff, J. W. McBain & A. P. Brady, *J. Physic. and Coll. Chem. 55* (1951) 311.
[44] S. B. Kulkarni, *Nature 171* (1953) 219.
[45] B. R. Y. Iyengar und S. B. Kulkarni, *J. Sci. Ind. Res. India 13B* (1954) 463.
[46] B. R. Y. Iyengar und S. B. Kulkarni, Privatmitteilung.

$$\Delta R = k_1 \cdot \gamma \cdot g \cdot m, \qquad (6)$$

$$\Delta R = k_1 \cdot m. \qquad (7)$$

Es bedeuten:

ΔR	Änderung des Widerstandes für den stationären Zustand eines Thermistors, der abwechselnd von Lösungsmittel bzw. der zu untersuchenden Lösung umgeben ist
k_1	Konstante

Die Gültigkeit der linearen Beziehung (7) zwischen ΔR und m, die bis zu Konzentration von mindestens 0,5-m erfüllt sein soll[42], ist aus den folgenden Gründen erstaunlich:

a) Für die zum Teil großen auftretenden Widerstandsänderungen (Z.B. $> 500\ \Omega$ für $R_0 = 10^5\ \Omega$ bei 25 °C) besteht entsprechend (1) keine strenge Proportionalität zwischen ΔR und ΔT. b) Eine Proportionalität besteht bei *kleinen* Konzentrationen zwischen ΔT und dem Molenbruch der untersuchten Lösung. Die Proportionalität zwischen ΔT und m ist eine weitere Näherung, die mit steigender Verdünnung an Genauigkeit gewinnt. c) Im stationären Zustand ist die untersuchte Probe durch Kondensation von Lösungsmittel verdünnt und somit der ursprünglich vorhandene Wert m geändert worden.

Es ist aus diesen Gründen bei der Anwendung der Gl. (7) im angegebenen Konzentrationsbereich *a priori* mit Fehlern in der Größenordnung von 1% zu rechnen. Der Einfluß der Fehlerquelle b) kann durch den Einsatz der Beziehung (8) an Stelle von (7) eliminiert werden[36, 38, 39],

$$\Delta R = k_2 \cdot x, \qquad (8)$$

wobei x den Molenbruch der untersuchten Probe und k_2 eine Konstante darstellen.

Nach der experimentellen Ermittlung der Proportionalitätskonstanten k_1 bzw. k_2 der Gleichungen (7) bzw. (8) können Molekulargewichte unter Verwendung der folgenden Beziehungen bestimmt werden:

$$M = \frac{k_1 \cdot c}{\Delta R} \qquad (9)$$

oder

$$M = \frac{(k_2 - \Delta R)\, W \cdot M_1}{\Delta R \cdot W_1}. \qquad (10)^{36, 38}$$

Es sind:

M_1	Molekulargewicht des Lösungsmittels
M	Molekulargewicht der untersuchten Verbindung
c	Konzentration der untersuchten Verbindung in g pro 1000 g Lösungsmittel
W	Gewicht in g der untersuchten Verbindung, die im Lösungsmittel gelöst wird
W_1	Gewicht in g des Lösungsmittels, das zum Lösen der zu untersuchenden Verbindung verwendet wird

5. Thermostatierung

Die Temperaturdifferenzen ΔT steigen mit zunehmender Meßzellentemperatur leicht an[41, 47]. Andererseits werden mit sinkender Arbeitstemperatur bei vorgegebenen Thermistoren für eine bestimmte Temperaturänderung größere Werte ΔR gemessen (vgl. Gleichungen 1 und 2). Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß für eine vorgegebene Probenkonzentration beim Einsatz bestimmter Thermistoren und bei der Vernachlässigung sämtlicher Wärmeverluste mit sinkender Meßzellentemperatur größere Werte von ΔR gemessen werden. Selbstverständlich sind bei der Wahl der Meßtemperatur weitere Parameter, wie Art des Lösungsmittels, Equilibrierungsdauer, Löslichkeit der zu untersuchenden Proben usw. zu berücksichtigen.

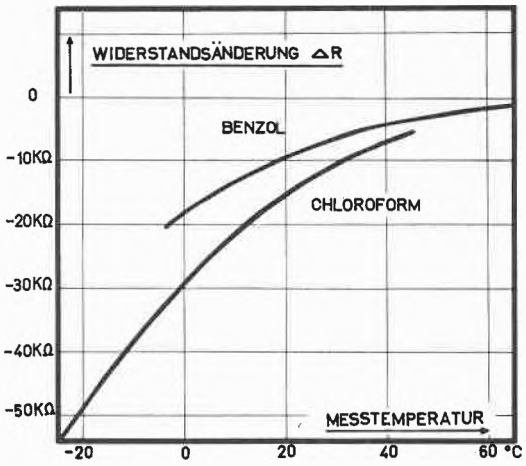


Abb. 3. Abhängigkeit von ΔR von der Meßtemperatur für eine 1-m Lösung

Die ΔR-Werte wurden berechnet für Thermistoren mit einem Widerstand von $10^5\ \Omega$ bei 25 °C und einem Temperaturkoeffizienten von $-0{,}046$/°C. Sämtliche Wärmeverluste sind bei der Berechnung vernachlässigt worden.

Mit wenigen Ausnahmen werden die Messungen in der Nähe der Zimmertemperatur durchgeführt, so daß im allgemeinen Wasserthermostaten eingesetzt werden können. Als einzige Ausnahme ist die Verwendung von Luftthermostaten bekannt geworden[42, 45]. Letztere sind gegenüber den außerordentlich voluminösen, unhandlichen Wasserthermostaten vor allem für Routinegeräte vorzuziehen (vgl. dazu [39]).

Hinsichtlich der Genauigkeit in der Thermostatierung der Meßzelle liegen die Meinungen verschiedener Autoren teilweise weit auseinander. Beim Arbeiten mit Thermoelementen soll eine Thermostatierung auf mindestens $\pm$ 0,003 °C notwendig sein[14–27], dagegen genügt entsprechend anderen Autoren[42] eine Thermostatierung auf $\pm$ 0,02 °C, wenn mit Thermistoren gearbeitet wird. Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß bei der Verwendung von Thermistoren für eine Konstanz der Eichfaktoren in der Größenordnung von 0,1% eine Thermostatierung der Zelle auf lediglich etwa $\pm$ 0,03 °C benötigt wird. Infolge des mehr oder weniger asymmetrischen Aufbaues sämtlicher Meßzellen muß jedoch damit gerechnet werden, daß Temperaturänderungen im Thermostaten zu verschiedenen Zeiten die Tropfen T_1 und T_2 bzw. die

[47] J. Eggert, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Zürich 1948, S. 312.

Sonden M_1 und M_2 (vgl. Abb. 1) erreichen, so daß sich Temperaturgradienten ausbilden können, die zu einer Verfälschung der Werte ΔT führen[22]. Es genügt demzufolge nicht, jene Änderung in den Meßgrößen (ΔR bzw. EMK) experimentell oder rechnerisch zu bestimmen und zu diskutieren, die durch eine gleichzeitige Temperaturerhöhung beider Sonden hervorgerufen werden. Eine weitere Ursache der Kontroverse hinsichtlich der Genauigkeit in der Thermostatierung dürfte darin liegen, daß beim Arbeiten mit Thermistoren oft die Auswahl der verwendeten Thermistoren im Hinblick auf eine möglichst weitgehende Übereinstimmung in R_0 (vgl. Gl. 1) getroffen wird, obschon selbstverständlich selbst kleine Verschiedenheiten in B (vgl. Gleichungen 1 und 2) ebenfalls dazu führen, daß gleichzeitige Temperaturerhöhungen in M_1 und M_2 (Abb. 1) Änderungen in ΔR ergeben (vgl. Gl. 7). Eine Thermostatierung auf rund $\pm$ 0,001 °C scheint für die meisten Anwendungen adäquat zu sein[32, 36, 39, 43]. Flüssigkeitsthermostaten derartiger Präzision sind bekannt[48, 49]. Für eine Anwendung der Methodik in der Routinebestimmung von Molekulargewichten ist eine Konstanz in der Eichung über längere Zeitperioden selbstverständlich von Vorteil (vgl. k_1 in Gl. 7). Angaben zu diesem Thema stehen uns noch keine zur Verfügung. Unter der Voraussetzung, daß die Temperatur des Thermostaten über längere Zeit konstant gehalten werden kann, dürfte ebenfalls eine adäquate Konstanz in der Eichung der Meßanlage erreichbar sein (vgl. dazu [22, 36]).

6. Meßzelle

Die Konstruktion der Zelle beeinflußt in hohem Maße die Reproduzierbarkeit in der Gleichgewichtseinstellung, die Zeit, die zwischen dem Aufbringen der Tropfen und der Gleichgewichtseinstellung verstreicht (Equilibrierungsintervall), sowie die Größe der Temperaturdifferenz ΔT, die im stationären Zustand für eine vorgegebene Probe erreicht wird. Glaszellen[14, 26–32, 36, 38–46] werden den Metallzellen[15–25] vorgezogen, da sie unter anderem zur Dämpfung der Temperaturschwankungen beitragen, die durch den Thermostaten in der Meßzelle verursacht werden[26]. Filterpapierstreifen, die in das Lösungsmittel tauchen, dienen zur raschen Sättigung der Zellenatmosphäre mit Lösungsmittel[14–16, 19–21, 32, 38, 43], sind jedoch in Zellen, die zur Einbringung der Proben nicht geöffnet werden müssen, überflüssig. Einige Autoren empfehlen die Verwendung von Abschirmungen der Thermistoren gegen Strahlungseinflüsse[32]. Die Notwendigkeit derartiger Abschirmungen ist jedoch nicht belegt worden, so daß diese heute nicht allgemein verwendet werden[36, 39, 40].

Das Equilibrierungsintervall ist Gegenstand einer Untersuchung von N. Lifson und V. Lorber[23]. Diese Autoren berechnen für eine Zelle mit einem Durchmesser von 24 mm und für einen Tropfendurchmesser von 1,8 mm ein Zeitintervall von rund 40 Sekunden bei 27 °C, das unabhängig von der Konzentration zur Erreichung von 99% von ΔT benötigt werden soll. Bei der experimentellen Verifikation der theoretischen Betrachtungen finden diese Autoren Equilibrierungsintervalle, die tatsächlich in dieser Größenordnung liegen[23]. Die Konzentration der Lösungen (0,64 gegen 0,32-*m*) ist jedoch bei diesen Untersuchungen sehr hoch. Normalerweise werden Equilibrierungsintervalle von rund 2 bis 30 Minuten beobachtet[27, 36, 38, 41].

Die Zellen werden zur Einbringung der Meßlösungen einerseits vollständig[14, 36, 39] oder teilweise[15–22, 26–32, 38, 40–46] geöffnet, andererseits finden auch vollständig geschlossene Zellen Verwendung[23–25]. Zur Verkleinerung der Equilibrierungsintervalle sollte die Zellenanordnung unbedingt derart getroffen werden, daß durch das Einbringen der Tropfen das Gleichgewicht in der Meßzelle möglichst wenig gestört wird.

Eine kritische Größe der eingebrachten Tropfen darf nicht unterschritten werden, da sonst sehr schlecht reproduzierbare Gleichgewichtseinstellungen auftreten[50]. Infolge der kleinen Oberflächenspannung führen gewisse organische Lösungsmittel nur schwer zur Ausbildung geeigneter Tropfen, so daß von einigen Autoren Näpfchen zur Aufnahme der Proben empfohlen werden[27, 36, 39]. Die Verwendung derartiger Anordnungen führt jedoch entweder zu Schwierigkeiten in der Spülung beim Probenwechsel oder bedingt ein Öffnen der Zelle für die Einführung jeder neuen Probe. Zudem liegen die Tempera-

Tabelle 2: Temperaturausbeuten

Lösungsmittel	Siedepunkt °C	Dampfdruck Torr bei 30°	Temperaturausbeute bei 30°			
			Iyengar[41]	Taylor, Hall[7]	Müller, Stolten[36]	Higuchi *et al.*[39]
Xylol	etwa 140	etwa 7 (20 °C)	–	–	–	0,81 (20 °C)
Dioxan	102	51	0,44	0,54	–	0,87 (26 °C)
Wasser	100	32	0,62	0,75	0,20	0,95 (26 °C)
Benzol	80	120	0,56	0,63	0,19	0,93 (20 °C)
Chloroform . .	61	246	0,66	0,73	0,29	–
Aceton	56	283	0,74	0,77	–	–
Äthyläther . .	35	647	0,86	0,79	–	–

[48] M. Gouy, *J. Physique 6* (1897) 479.
[49] J. L. Parkinson, *J. Sci. Instr. 14* (1937) 94.
[50] Ch. Chylewski, Diplomarbeit ETH, Zürich 1960.

turausbeuten η für derartige Zellen relativ tief[36], wenn nicht unter Vakuum gearbeitet wird, wie dies aus den Resultaten von R. H. MÜLLER und H. J. STOLTEN[36] gezeigt werden kann (Tabelle 2). Die Temperaturausbeute η ist definiert als

$$\eta = \frac{d}{d_T}. \tag{11}$$

Dabei sind $$d = \frac{\Delta T}{m} \tag{12}$$

und $$d_T = \frac{R_c \cdot T_0^2 \cdot 10^{-3}}{L}. \tag{13}$$

Die Größe d_T stellt also jenen thermodynamisch berechenbaren Wert von d dar, der bei Abwesenheit sämtlicher Wärmeverluste experimentell angenähert erreicht werden kann (vgl. oben und Gl. 3). Eine Verkleinerung von Wärmeverlusten, wie sie z. B. durch die Wärmeleitung der Luft in der Meßzelle verursacht wird, bewirkt eine Zunahme von d. Dementsprechend sollte die Anwendung von Methoden, bei denen der Meßzelleninhalt durch Evakuieren weitgehend von Luft befreit wird, zu einer Erhöhung von η führen[32].

Von W. I. HIGUCHI, M. A. SCHWARTZ, E. G. RIPPIE und T. HIGUCHI[39] konnte tatsächlich gezeigt werden, daß mit Hilfe einer derartigen Vakuummethode Temperaturausbeuten von nahezu 1,0 erreicht werden (Tabelle 2). Diese hohen Werte sind sogar unter Einsatz von Näpfchen als Probenhalter erzielt worden, obschon zu erwarten ist, daß derartige Anordnungen gegenüber der konventionellen Tropfenaufhängung zu erhöhten Wärmeverlusten durch Wärmeleitung führen. Infolge dieser hohen Temperaturausbeuten besteht die Möglichkeit, auch Lösungsmittel mit sehr kleinen Dampfdrucken (z. B. Tetralin mit einem Dampfdruck von rund 0,5 Torr bei 30 °C) zu verwenden[39] (vgl. auch Tabelle 2).

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Temperaturausbeute erwartungsgemäß mit zunehmendem Dampfdruck der Lösungsmittel bei der Arbeitstemperatur normalerweise ansteigt[22, 27, 51]. Dementsprechend wird die Temperaturausbeute ebenfalls durch eine Temperaturerhöhung der Meßzelle vergrößert[22, 32]. Bei der Anwendung von Vakuummethoden[39] dürften derartige Verhältnisse lediglich bei Lösungsmitteln relativ geringer Flüchtigkeit anzutreffen sein, da bei relativ leicht flüchtigen Lösungsmitteln der Wärmetransport durch die Flüssigkeit als bestimmender Parameter auf die Temperaturausbeute einwirken soll[39].

7. Molekulargewichtsbestimmungen

Da für verdünnte Lösungen die Gleichungen (4) bis (10) Gültigkeit haben, können nach der Eichung der Meßapparatur Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen werden[17, 27, 36, 38–41, 44]. Die Methodik ist jedoch vorwiegend zur Bestimmung osmotischer Koeffizienten eingesetzt worden[15, 19, 21, 26, 28–32, 43, 45, 46]. Ein *ausgedehntes* Studium der Methodik mit ihren apparativen Einzelheiten im Hinblick auf den Einsatz in der Mikrobestimmung von Molekulargewichten ist nicht bekannt. Die Genauigkeit in der Molekulargewichtsbestimmung soll nach den vorhandenen Angaben je nach Autor zwischen 1 und 10% liegen (Standardabweichung an der 95% Sicherheitsschwelle)[27, 36, 38–40, 44]. Leider beruhen diese Angaben einerseits nur auf einer bescheidenen Anzahl von Messungen, und anderseits sind keine wohl definierten Verbindungen mit einem Molekulargewicht über 470 systematisch untersucht worden.

W. I. HIGUCHI, M. A. SCHWARTZ, E. G. RIPPIE und T. HIGUCHI[39] stellen bei der Untersuchung relativ leicht flüchtiger Proben (z. B. Phenol, vgl. später) anormale Meßergebnisse fest, wie dies entsprechend anderen Arbeiten[24, 25] zu erwarten ist. Die korrekten, für Naphthalin bestimmten Werte[36, 38, 39, 44] sind aus diesem Grunde erstaunlich (vgl.[39]).

Die Vakuummethodik von W. I. HIGUCHI *et al.*[39] dürfte für eine Anwendung in der Mikrobestimmung von Molekulargewichten von großem Interesse sein, vorausgesetzt, daß kleinere Lösungsvolumina mit vernachlässigbarem Lösungsmittelverlust während der Messung Eingang finden können.

Bindende Aussagen über die Genauigkeit in der Mikrobestimmung von Molekulargewichten mit Hilfe der beschriebenen Methodik sind für eine bestimmte Apparatur erst dann möglich, wenn eine große Reihe von Verbindungen verschiedener Molekulargewichte bei verschiedenen Konzentrationen in mehreren Lösungsmitteln untersucht worden sind. Von J. V. KENNEDY, R. J. FRIES, L. J. SULLIVAN und C. B. WILLINGHAM[3] wird auf die bedeutende Beeinflussung der Meßergebnisse durch Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten in der Ebullioskopie aufmerksam gemacht. Diese Autoren weisen indirekt auf die Gefahr der Festlegung von Genauigkeiten hin, welche auf einem zu kleinen Tatsachenmaterial beruhen.

8. Fehlerquellen

Die Fehler lassen sich einteilen in Konzentrationsfehler (8.1.), Fehler beruhend auf Wärmetönungen (8.2.) und zufällige Versuchsfehler (8.3.).

8.1: Fehler in der effektiven Konzentration der gelösten Probe, die auf Verschiedenheiten in den Aktivitätskoeffizienten[3] basieren, können schon bei Konzentration des Meßgutes von 0,05-m ohne weiteres Abweichungen von der Theorie in den ermittelten Molekulargewichten bis zu 7% ergeben[3]. Derartige Fehler lassen sich jedoch durch geeignete Wahl der Lösungsmittel, durch das Arbeiten bei großer Verdünnung sowie durch Extrapolation auf unendliche Probenverdünnung reduzieren[3]. Zusätzliche Fehler können durch die Verdünnung des Tropfens Meßlösung während des Meßvorganges, durch die Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Tropfen Meßlösung sowie durch Lösungsmittelverlust beim Ansetzen der Lösung entstehen.

8.2: Durch Assoziation, Dissoziation, Wasserstoffbrückenbildung usw. ergeben sich einerseits Fehler, die unter 8.1. fallen, anderseits können dabei stark störende Wärmetönungen auftreten. Bei der Messung flüchtiger Verbindungen sind entsprechend einer empirisch abgeleiteten Beziehung größere Fehler zu erwarten, wenn

$$r = \frac{p_2}{x \cdot p_1} > 0{,}03 \qquad (14)$$

ist[39].

Dabei bedeuten:

p_1	Partialdruck des Lösungsmittels
p_2	Partialdruck der zu untersuchenden Verbindung
x	Molenbruch der zu untersuchenden Verbindung

8.3: Zufällige Fehler, die durch Schwankungen in den Versuchsparametern, wie Thermostatierung, Atmosphärendruck[22], Strahlung usw. bedingt sind, fanden keine systematische Untersuchung, obschon sie eine wesentliche Fehlerquelle darstellen könnten (vgl. dazu [22]).

Der Einfluß der Tropfengröße ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[15, 22, 27, 32]. Mit Ausnahme der Tatsache, daß sehr kleine Tropfen eine nicht reproduzierbare Gleichgewichtseinstellung ergeben[50], konnte kein Funktionalzusammenhang zwischen den Meßgrößen und der Tropfengröße festgestellt werden[22, 32]. So beobachtet R. R. Roepke[22] bei einer Vergrößerung des Tropfendurchmessers um 50% eine Änderung in ΔT von nur etwa 0,5%, und A. P. Brady *et al.*[32] stellen bei einer Verdoppelung des Tropfendurchmessers keine Verschiebungen in ΔR fest. Die genaue Einhaltung einer bestimmten Tropfengröße scheint aus diesen Gründen für die Molekulargewichtsbestimmung nicht notwendig zu sein.

Oberflächenfilme haben keinen Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung[21, 22, 26, 32], obschon sie die Verdampfungsgeschwindigkeit um bis zu 90% ändern können.

Weitere Fehlerquellen werden von R. R. Roepke[22] sowie von R. R. Roepke und E. J. Baldes[19] diskutiert.

Eine sorgfältige Reinigung der verwendeten Lösungsmittel ist zur Durchführung von Molekulargewichtsbestimmungen nicht notwendig, vorausgesetzt, daß die Verunreinigungen schwer flüchtig sind und daß für die betreffende Lösungsmittelprobe eine Eichung der Meßapparatur vorliegt. Immerhin muß beachtet werden, daß sich die Konzentration der Verunreinigungen in besonders leicht flüchtigen Lösungsmitteln derart verändern kann, daß eine Neubestimmung der Eichkonstanten in kurzen Zeitabständen notwendig wird. Relativ leicht flüchtige Verunreinigungen der Lösungsmittel können zu einer schleichenden Einstellung des stationären Zustandes führen, wenn die in die Zelle eingebrachten Lösungsmittel variierende Mengen flüchtiger Verunreinigungen enthalten[24, 25, 27]. Dies dürfte speziell bei hygroskopischen Lösungsmitteln der Fall sein[22, 27].

9. Theoretische Betrachtungen

Für die Dampfdruckdifferenz Δp des Lösungsmittels, welche im stationären Zustand zwischen Lösungs- und Lösungsmitteltropfen auftritt, läßt sich in einfacher Weise die folgende Beziehung ableiten[51]:

$$\Delta p = p_1 \cdot M_1 \left(m \cdot 10^{-3} - \frac{\Delta T \cdot L}{R_c \cdot T_0^2} \right). \qquad (15)$$

Dabei bedeuten:

p_1	Partialdruck des Lösungsmittels bei der Temperatur T_0 (dyn · cm^{-2})
M_1	Molekulargewicht des Lösungsmittels
L	Verdampfungswärme des Lösungsmittels (cal · g^{-1})
R_c	Gaskonstante (cal · °K^{-1} · Mol^{-1})
T_0	Zellentemperatur
m	Kilogrammolarität der Lösung
ΔT	Temperaturdifferenz zwischen Lösungs- und Lösungsmitteltropfen

Eine zweite Beziehung zwischen Δp und ΔT läßt sich einerseits mit Hilfe der Diffusionstheorie (9.1.) und anderseits mit Hilfe der Theorie der Psychrometer (9.2.) herleiten, wodurch eine Ermittlung von ΔT auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen werden kann.

9.1.: Diffusionstheorie: Entsprechend den Untersuchungen von G. O. Langstroth *et al.*[52, 53] kann die Konvektion in kleinen kugelförmigen Zellen (Durchmesser etwa 31 mm) selbst bei Temperaturdifferenzen von rund 5 °C zwischen aufgehängtem Tropfen und Zellenwand vernachlässigt werden. Wird die Diffusion allein als verantwortliche Größe für den Transport von Lösungsmittel zum Lösungstropfen angesehen, so ergibt sich die experimentell verschiedentlich bestätigte[54, 55] Beziehung[18, 51, 56–58]

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{S \cdot M_1 \cdot D_1 \cdot L}{R_e \cdot T_0} \cdot \Delta p \,. \qquad (16)$$

Es bedeuten:

R_e	Gaskonstante (erg · °K^{-1} · Mol^{-1})
D_1	Diffusionskonstante des Dampfes des Lösungsmittels in Luft (cm^2 · sec^{-1})
S	Formfaktor (cm)
$\frac{dQ}{dt}$	Pro Zeiteinheit transportierte Wärmemenge (cal · sec^{-1})

Für den stationären Zustand beträgt die infolge der Wärmeleitung der Luft abtransportierte Wärmemenge:

$$\frac{dQ}{dt} = k' \cdot S \cdot \Delta T \,, \qquad (17)$$

wobei k' die Wärmeleitfähigkeit von Luft darstellt (cal · cm^{-1} · °K^{-1} · sec^{-1}).

Aus Gleichungen (15), (16) und (17) ergibt sich die Beziehung (vgl. B. R. Y. Iyengar[51])

$$d_d = \frac{\Delta T}{m} = \frac{10^{-3}}{\frac{R_e \cdot T_0 \cdot k'}{L \cdot D_1 \cdot M_1^2 \cdot p_1} + \frac{L}{R_c \cdot T_0^2}} \,. \qquad (18)$$

[51] B. R. Y. Iyengar, *J. Sci. Ind. Res. India 13 B* (1954) 73.
[52] G. Luchak & G. O. Langstroth, *Canad. J. Res. A 28* (1950) 574.
[53] G. O. Langstroth, C. H. H. Diehl & E. J. Winhold, *Canad. J. Res. A 28* (1950) 580.
[54] R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, *Smoke*, London 1932, S. 168.
[55] H. W. Morse, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 45* (1910) 363.
[56] J. Stefan, *Sitz.-Ber. Akad. Wiss.* Wien *65* (1872) 323.
[57] I. Langmuir, *Trans. Amer. Electr. Soc. 23* (1913) 299.
[58] I. Langmuir, *Physic. Rev. 12* (1918) 368.

Tabelle 3: Temperaturdifferenzen und Ausbeuten für den stationären Zustand bei 30°C

Lösungsmittel	Sdp. °C	d^{41} (gemessen)	$d_T{}^{41}$	d/d_T	$d_d/d_T{}^{51}$	$d_p/d_T{}^{51}$	$d/d_\Phi{}^{41}$
Toluol	111	0,595	1,89	0,315	0,564	0,646	1,037
Methyl-äthyl-keton . .	80	0,856	1,64	0,522	0,769	0,855	0,990
Äthanol	78	0,490	0,827	0,593	0,842	0,879	0,925
Tetrachlorkohlenstoff .	77	1,76	3,60	0,489	0,763	0,862	0,941
Chloroform	61	1,94	2,92	0,664	0,851	0,929	1,010
Aceton	56	1,05	1,42	0,739	0,887	0,947	1,076
Äther	35	1,75	2,04	0,858	0,933	0,993	1,042

9.2.: Psychrometrische Theorie: Unter der Annahme, daß der Massentransport zum Lösungstropfen lediglich durch Unterschiede in der absoluten Feuchtigkeit zwischen Lösungsmittel und Lösungstropfen hervorgerufen wird, kann die folgende Beziehung abgeleitet werden[32, 51, 59, 60]:

$$\Delta T = \left(\frac{k \cdot M_1 \cdot L}{h \cdot M_a \cdot P}\right) \Delta P. \qquad (19)$$

Es sind:

k	Koeffizient für Massentransport ($g \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)
h	Wärmeübergangs-Koeffizient ($cal \cdot sec^{-1} \cdot °K^{-1} \cdot cm^{-2}$
M_a	Mittleres Molekulargewicht von Luft
P	Partialdruck von Luft ($dyn \cdot cm^{-2}$)

Aus den Gleichungen (15) und (19) ergibt sich

$$d_p = \frac{\Delta T}{m} = \frac{10^{-3}}{\frac{h \cdot M_a \cdot P}{k \cdot M_1^2 \cdot L \cdot p_1} + \frac{L}{R_c \cdot T_\vartheta^2}}. \qquad (20)$$

Infolge der verschiedenen getroffenen Annahmen führen die beiden Gleichungen (18) und (20) zu verschiedenen d-Werten und somit zu unterschiedlichen Temperaturausbeuten, wie dies in Tabelle 3 gezeigt wird. Wie auf Grund der vereinfachten Annahmen zu erwarten ist, stimmen die theoretischen und experimentellen Ergebnisse schlecht überein. Die beiden Beziehungen führen jedoch nach B. R. Y. Iyengar[59] zu gleichen Ergebnissen, wenn die Konvektion in der Meßzelle zu vernachlässigen ist. Die Berücksichtigung von Wärmeverlusten durch Wärmeleitung[51] entlang der Temperaturmeßsonden sowie durch Strahlung[59] führt zur Einführung von Parametern, die im Gegensatz zu den experimentell festgestellten Tatsachen[15, 22, 27, 32] von der Tropfengröße abhängig sind. Durch die Verwendung einer empirischen Konstante Φ hat B. R. Y. Iyengar[41] den Wärmeverlusten durch Strahlung und Wärmeleitung entlang den Temperaturmeßsonden Rechnung getragen. Bei der Vernachlässigung der Konvektion ergibt sich dann

$$d_\Phi = \frac{10^{-3}}{\frac{R_e \cdot T \cdot k' (1 + \Phi)}{L \cdot D_1 \cdot M_1^2 \cdot p_1} + \frac{L}{R_c \cdot T_0^2}}. \qquad (21)$$

Für einen vorgegebenen Wert von Φ ergibt sich eine beträchtliche Verbesserung in der Übereinstimmung der Daten (vgl. Tabelle 3).

10. Schlußbetrachtungen

Auf Grund der heute in der Literatur zugänglichen spärlichen Daten sind noch keine bindenden Aussagen über die Genauigkeit in der Bestimmung von Molekulargewichten mit Hilfe der beschriebenen Methodik möglich, so daß den entsprechenden untenstehenden Daten im wesentlichen der Wert einer Prognose zukommt.

Die größtmögliche Genauigkeit wird vermutlich erzielt werden können, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Proben durch eine Extrapolation auf unendliche Probenverdünnung eliminiert wird[3]. Nach einem sorgfältigen Studium gewisser Quellen für zufällige Fehler (vgl. 8.3.) und nach der Behebung derselben wird man im Normalfall bei schwer flüchtigen Verbindungen Genauigkeiten in der Molekularbestimmung von etwa 1 bis 2% (Standardabweichung 95% Sicherheitsschwelle) erreichen. Der Verzicht auf ein Extrapolationsverfahren führt selbstverständlich zu einer Erhöhung der Standardabweichung, die beim Arbeiten mit Konzentrationen $< 0{,}02$-m 4% kaum überschreiten wird (95% Sicherheitsschwelle)[3]. Der Substanzbedarf pro Einzelmessung beträgt für Verbindungen mit Molekulargewichten unter 1000 weniger als 3 mg, und der Zeitaufwand ist geringer, als dies bei den in der Routinebestimmung von Molekulargewichten üblichen Methoden der Fall ist.

Eine Zerstörung der Proben wird nur in den seltensten Fällen auftreten, da die Messungen in den verschiedensten Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur durchgeführt werden können.

Die beschriebene Methodik kann selbstvertändlich für eine Reihe weiterer Untersuchungen herangezogen werden wie z. B. zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten[39, 43], osmotischen Koeffizienten[15, 19, 21, 26, 28–32, 43, 45, 46], Partialdrucken[14, 16], Verdünnungswärmen, sowie zum Studium von Assoziations-[21] und Dissoziationsgleichgewichten. Die Anwendung der Methodik zur Bestimmung leichtflüchtiger Anteile in Lösungsmitteln[24, 25], wie Alkohol in Wasser[25] und D_2O in H_2O[24], dürfte heute von geringerem Interesse sein.

[59] B. R. Y. Iyengar, *J. Sci. Ind. Res. India 13 B* (1954) 524.
[60] J. H. Arnold, *Physics 4* (1933) 255.

Die psychotropen Wirkstoffe der mexikanischen Zauberpilze[1]

Von A. Hofmann
Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien Sandoz, Basel

Vor kurzem ist eine weitere Zauberdroge, der «Teonanácatl», der «göttliche Pilz» der Azteken, durch das Zusammenwirken verschiedener naturwissenschaftlicher Disziplinen entzaubert worden. Die Pilze, von deren kultischen Verwendung die Historiker und Ethnographen berichtet hatten, konnten durch Mykologen botanisch bestimmt und im Laboratorium kultiviert werden, wodurch die Voraussetzungen für die chemische Untersuchung geschaffen wurden. Diese führte zur Isolierung und Reindarstellung der psychotropen Inhaltsstoffe, dann zur Aufklärung ihrer chemischen Struktur und schließlich zur künstlichen, synthetischen Herstellung derselben. Die damit in reiner Form zugänglich gewordenen neuen Wirkstoffe konnten dann der pharmakologischen Untersuchung zugeführt und schließlich am Menschen auf ihre psychischen Wirkungen und therapeutische Verwendbarkeit geprüft werden.

Über diese verschiedenen Phasen wird im folgenden zusammenfassend berichtet.

Zur Geschichte der mexikanischen Zauberpilze[2,3]

In dem Monumentalwerk über die Kultur und Geschichte des durch Cortez zerstörten Reiches der Azteken, in der berühmten Chronik des Franziskanerpaters Bernardino de Sahagún aus den Jahren 1529 bis 1590, betitelt *Historia General de las Cosas de Nueva España* finden sich Angaben, daß die Indianer bei ihren Festen und religiösen Zeremonien oft besondere, rauscherzeugende Pilze gegessen haben. Ihre Wirkungen wurden von Sahagún und von den anderen christlichen Geschichtsschreibern, welche diese Pilze erwähnen, als Teufelswerk beschrieben, während sie den Indianern als Kundgebungen von göttlichen Kräften erschienen, wie die indianische Bezeichnung für diese Pilze, Teonanácatl, zum Ausdruck bringt, was soviel heißt wie göttlicher Pilz.

Den alten Berichten ist zu entnehmen, daß der Teonanácatl nicht nur bei geselligen, festlichen Anlässen, sondern vor allem auch von Priesterärzten und Wahrsagern eingenommen wurde, worauf ihnen dann durch den Pilz-Gott – die christlichen Missionare sagten durch den Teufel – hellseherische Fähigkeiten verliehen wurden, die ihnen unter anderem auch ermöglichten, die Ursache von Krankheiten zu erkennen und Wege für ihre Heilung anzugeben.

Die Verwendung dieser Pilze und ihre göttliche Verehrung durch die Indianer von Mittelamerika muß uralt sein. In Guatemala hat man sogenannte Pilzsteine gefunden: Das sind Steinplastiken in Form eines Hutpilzes, in dessen Stiel der Kopf oder die ganze Gestalt eines Gottes oder Dämons eingearbeitet ist. Abb. 1 zeigt einen solchen Pilzstein. Dieses Exemplar befindet sich im Rietberg-Museum, Zürich. Es handelt sich um einen verhältnismäßig jungen Pilzstein. Er stammt aus der klassischen Periode der Maya-Kultur aus dem 3. bis 6. Jahrhundert n. Chr. Die ältesten Exemplare, die man gefunden hat, sind über dreitausend Jahre alt. Daraus kann geschlossen werden, daß der Pilzkult der Indianer bis ins zweite Jahrtausend vor Christus zurückgeht.

Aber so alt dieser Pilzkult ist, so jung sind die Kenntnisse, die man heute wieder von diesen Dingen hat. Die erwähnten Berichte in den alten Chroniken blieben nämlich in den folgenden Jahrhunderten merkwürdigerweise unbeachtet, wahrscheinlich weil man sie für Phantasieprodukte jener abergläubischen Zeit gehalten hat. Das mag auch der Grund sein, warum in dem auch heute noch vielgelesenen, spannend geschriebenen Standardwerk *Die Eroberung von Mexiko* von W. Prescott (1796 bis 1859) die magischen Pilze mit keinem Wort erwähnt werden.



Abb. 1. Pilzstein aus der klassischen Periode der Maya-Kultur (3. bis 6. Jahrhundert n. Chr.). Rietberg-Museum, Zürich

[1] Nach einem Vortrag, der am 24. Juni 1960 im gemeinsamen Rahmen der Naturforschenden Gesellschaft, der Berner Chemischen Gesellschaft und der Biochemischen Vereinigung in Bern gehalten wurde.

[2] Eine ausführliche Darstellung der Geschichte der «heiligen Pilze» und detaillierte Quellenangabe findet man im Band II, S. 215–329, des prächtig illustrierten, leider nur in sehr kleiner Auflage erschienenen zweibändigen Werkes von V. P. und R. G. Wasson, *Mushrooms Russia and History*, Pantheon Books, New York 1957.

[3] R. Heim und R. G. Wasson, *Les champignons hallucinogènes du Mexique*, Editions du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris 1958. – Hier sind die unter [2] zitierten historischen Daten in französischer Übersetzung eingebaut in ein bibliophil ausgestattetes Sammelwerk, in dem durch weitere Mitarbeiter (A. Hofmann, A. Brack und H. Kobel, B. Cailleux, A. Cerletti, A. Frey, H. Ott, Th. Petrzilka, F. Troxler, J. Delay, P. Pichot, Th. Lemperière, P. J. Nicolas-Charles, A. H. Quetin) über Botanik, Chemie, Pharmakologie und Klinik zusammenfassend berichtet wird.

Die Spuren vom indianischen Pilzkult schienen sich endgültig zu verwischen, als 1915 der amerikanische Botaniker W. SAFFORD[4] eine Studie publizierte, in der er zum Schluß kam, daß die alten spanischen Chronisten wohl einem Irrtum zum Opfer gefallen seien, indem sie die bekannte mexikanische Meskalin-Droge, den Peyotl, eine Kaktusart, für einen Pilz gehalten hätten.

Als einer der ersten vertrat dann VICTOR A. REKO in seinem Buch *Magische Gifte*[5] auf Grund von Forschungen seines Vetters BLAS PABLO REKO wieder die Ansicht, daß der Teonanácatl doch ein Pilz sein müsse. In den Jahren 1936 bis 1938 stellten amerikanische Forscher, nämlich ROBERT WEITLANER, JEAN BASSET JOHNSON und RICHARD EVANS SCHULTES, fest, daß tatsächlich auch heute noch in gewissen Gegenden Südmexikos Pilze für magische Zwecke von der eingeborenen Bevölkerung gegessen werden[6]. Der Ethnolog J. B. JOHNSON konnte im Juli 1938 persönlich einer nächtlichen Pilzzeremonie in Huautla de Jimenez (Provinz Oaxaca) beiwohnen, worüber er in einer bemerkenswerten Studie über das mazatekische Zauberwesen berichtet[7].

B. P. REKO und R. E. SCHULTES sandten 1938 Pilzproben des Teonanácatl – es waren zwei verschiedene, botanisch nicht sicher bestimmte Pilze – für die pharmakologische und chemische Untersuchung an C. G. SANTESSON, pharmakologische Abteilung des Karolinischen mediko-chirurgischen Institutes in Stockholm. SANTESSON berichtete, daß Auszüge aus den Pilzen an Fröschen und Mäusen gewisse Verhaltensveränderungen, eine Art Halbnarkose, bewirkten. Seine chemisch-analytischen Untersuchungen führten zur Feststellung, daß keine Alkaloide vorhanden seien, jedoch vielleicht Glykoside[8].

Dann ruhte die Forschung über die mexikanischen Zauberpilze wieder, bis 1953 das Ehepaar VALENTINA PAVLOVNA und R. GORDON WASSON als Amateure das Problem erneut aufgriffen. R. G. WASSON ist Bank- und Börsenfachmann, Vizepräsident der J. P. Morgan Trustee Co. in New York. Die 1958 verstorbene Frau V. P. WASSON war Kinderärztin. Seit über dreißig Jahren hatten sich die Wassons in ihrer Freizeit mit der Bedeutung der Pilze in der Kulturgeschichte der verschiedenen Völker befaßt und waren so zu führenden Experten auf dem Gebiet der Ethnomykologie geworden. Nach systematischem Studium der Angaben in den alten Quellen über den Teonanácatl der Azteken nahmen sie die Forschungen dort wieder auf, wo Ende der dreißiger Jahre J. B. JOHNSON und andere das Weiterleben des altindianischen Pilzkultes festgestellt hatten. Im Jahre 1953 machten sie eine erste Expedition in das gebirgige Land der Mazateken in der Provinz Oaxaca. Es brauchte aber lange Zeit und viel Takt, bis das Vertrauen der Indianer gewonnen war und bis diese ihr Geheimnis dem weißen Manne ganz anvertrauten. Erst anläßlich einer weiteren Expedition im Sommer 1955 durfte WASSON in dem abgelegenen Bergdorf Huautla de Jimenez diesmal nicht nur als Zuschauer, sondern aktiv an einer nächtlichen Pilzzeremonie teilnehmen. Er und sein Begleiter, der Photograph A. RICHARDSON, bekamen wahrscheinlich als erste Weiße von den «heiligen Pilzen» zu essen.

In der Hütte, in der sich die Teilnehmer in jener Nacht versammelt hatten, war eine Art Altar aufgebaut, auf welchem das Kruzifix stand und auf dem, neben anderen Kultgegenständen, die heiligen Pilze paarweise angeordnet waren. Die Pilzzeremonie hat religiösen Charakter, und die alten heidnischen Vorstellungen vom göttlichen Pilz sind heute mit Elementen aus dem katholischen Glauben vermischt. Die Feier wurde von einer alten mazatekischen Heilkundigen und Wahrsagerin (Curandera) geleitet. Unter dem Hersagen von Gebeten aß sie von den Pilzen und bot solche auch den anderen Anwesenden dar. Die Curandera geriet bald in eine Art Trance, begann zu singen und gab singend ihre Einsichten bekannt.

WASSON und sein Begleiter, die je sechs Paar der «heiligen Pilze» erhalten hatten, während die Curandera die doppelte Menge zu sich nahm, gerieten ganz in den Bann der mystischen Atmosphäre, die sich in der dunklen Hütte ausbreitete. WASSON schildert in begeisterten Worten, wie der Teonanácatl ganz von ihm Besitz ergriff, obwohl er versucht hatte, gegen die Wirkungen anzukämpfen, um ein objektiver Beobachter bleiben zu können. Zuerst erschienen geometrische, farbige Muster, die dann architekturartigen Charakter annahmen. Dann folgten Visionen von wundervollen Säulenhallen, edelsteingeschmückten Palästen von überirdischer Harmonie und Pracht, Triumphwagen, gezogen von Fabelwesen, wie sie nur die Mythologie kennt, Landschaften in märchenhaftem Glanz. Vom Körper losgelöst, schwebte die Seele zeitlos in einem Reich der Phantasie mit Bildern von höherer Wirklichkeit und tieferer Bedeutung als die der gewöhnlichen Alltagswelt. Der Urgrund, das Unaussprechliche schien sich erschließen zu wollen, doch öffnete sich das letzte Tor nicht.

Das Pilzmahl mit seinen Auswirkungen dauerte bis in den frühen Morgen. Etwa um vier Uhr früh legten sich alle Teilnehmer zu einem kurzen Schlaf hin.

Das subjektive Erlebnis hatte die Erwartungen, die WASSON von der Wirkung der Zauberpilze auf Grund der alten Schilderungen und von objektiven Beobachtungen hegte, bei weitem übertroffen.

Die botanische Bestimmung und Züchtung der mexikanischen Zauberpilze

Um die Pilze der wissenschaftlichen Untersuchung zuzuführen, war WASSON schon früher mit dem bekannten Mykologen Professor R. HEIM, Direktor des Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris, in Verbindung getreten. HEIM, der WASSON auf einer weiteren Expedi-

[4] W. E. SAFFORD, *J. Heredity*, July (1915).
[5] V. A. REKO, *Magische Gifte*, Verlag F. Enke, Stuttgart 1938.
[6] Zitiert nach [3], S. 45.
[7] J. B. JOHNSON, *The Elements of Mazatec Witchcraft*, Ethnological Studies 9 (1939), Gothenburg Ethnographical Museum, Schweden.
[8] C. G. SANTESSON, *Arch. Botanik 28A* (1939) No. 12.

tion im Sommer 1956 begleitete, konnte die wichtigsten der von den Indianern für magische Zwecke verwendeten Pilze, deren Wirkungen er in weiteren Selbstversuchen zusammen mit Wasson verifizierte, botanisch bestimmen. Es handelt sich um Blätterpilze *(Agaricales)* aus der Familie der Strophariaceae, die zum größten Teil zur Gattung Psilocybe (elf Arten), ferner Stropharia (eine Art) angehören; zudem, noch nicht ganz gesichert, um eine Spezies aus der Gattung Conocybe. R. HEIM hat diese meist neuen Arten in einer großen Zahl Originalpublikationen eingehend beschrieben, die in der Monographie *Les Champignons hallucinogènes du Mexique* zusammengefaßt sind, auf welche hier verwiesen sei[3].

Es gelang ihm auch, einige dieser Arten im Laboratorium auf Kompost zu züchten. Die chemische Bearbeitung dieser Pilze vertraute R. HEIM dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium SANDOZ in Basel an. Zur Beschaffung der hierzu nötigen Menge Pilzmaterial wurde die künstliche Züchtung einer Spezies, die sich bei der Kultur im Laboratorium besonders ergiebig erwies, nämlich von *Psilocybe mexicana* HEIM, in der Abteilung für spezielle Mikrobiologie der SANDOZ AG von A. BRACK und H. KOBEL in Zusammenarbeit mit R. HEIM weiterentwickelt, wobei in Basel speziell die Kultur des Mycels und der Sklerotien, in Paris die Züchtung der Fruchtkörper studiert wurde. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß der Pilz bei hoher Konzentration der Nährlösung (17%) nur Mycel, bei mittleren Konzentrationen (3 bis 7%) reichliche Sklerotien enthaltendes Mycel bildet und daß bei niederen Konzentrationen um 1% aus der Nahrlösung Fruchtkörper wachsen[9]. Abb. 2 zeigt eine Laboratoriumskultur von *Psilocybe mexicana* HEIM.

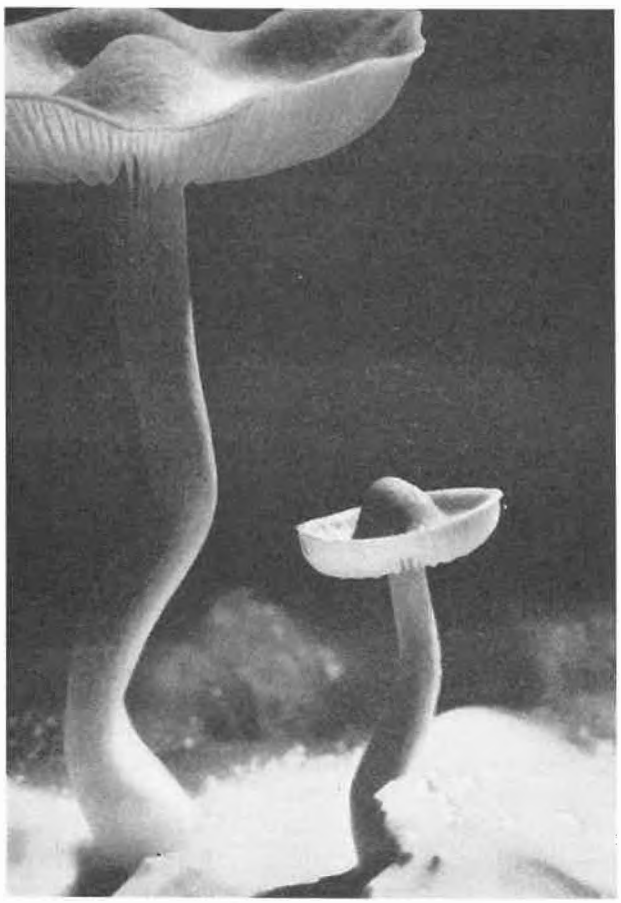


Abb. 2. Psilocybe mexicana HEIM (Photo: A. BRACK)

Isolierung der Wirkstoffe, Strukturaufklärung und Synthese

Zu Beginn der chemischen Untersuchungen standen uns nur kleine Mengen, insgesamt einige 100 g, Fruchtkörper von *Psilocybe mexicana*, die in Paris gezüchtet worden waren, zur Verfügung. Wenn keine Anhaltspunkte über die chemische Natur eines gesuchten Wirkstoffes vorliegen, bleibt für die Leitung der Isolierungsversuche nur die Testierung anhand der pharmakologischen Wirkung. Wir versuchten unsere Fraktionen zuerst im Tierversuch zu testen.

Es wurden an der Maus die Pupillenreaktion und die Pilo-Erektion verfolgt und beim Hund das allgemeine Verhalten beobachtet. Die Resultate waren jedoch nicht eindeutig und führten zu Widersprüchen in der Bewertung der Wirksamkeit der verschiedenen Extraktfraktionen. Nachdem der größte Teil des sehr seltenen, wertvollen Pilzmaterials, d. h. der daraus hergestellten Extrakte, ergebnislos an die Tiere verfüttert worden war, kamen Zweifel auf, ob die in Paris kultivierten und getrockneten Pilze überhaupt noch wirksam seien. Der Schreibende entschloß sich daher, diese grundlegende Frage durch einen Selbstversuch abzuklären. Er aß 32 mittelgroße, bei schwach erhöhter Temperatur getrocknete Pilze, die zusammen 2,4 g wogen. Die Droge entfaltete eine starke psychotrope Wirkung, wie der nachfolgende Auszug aus dem Versuchsprotokoll zeigt:

«Nach einer halben Stunde begann sich die Außenwelt fremdartig zu verwandeln. Alles nahm einen mexikanischen Charakter an. Weil ich mir voll bewußt war, daß ich aus dem Wissen um die mexikanische Herkunft dieser Pilze mir nun mexikanische Szenerien einbilden könnte, versuchte ich bewußt, meine Umwelt so zu sehen, wie ich sie normalerweise kannte. Alle Anstrengung des Willens, die Dinge in ihren altvertrauten Formen und Farben zu sehen, blieb jedoch erfolglos. Mit offenen oder bei geschlossenen Augen sah ich nur indianische Motive und Farben. Als der den Versuch überwachende Arzt sich über mich beugte, um den Blutdruck zu kontrollieren, verwandelte er sich in einen aztekischen Opferpriester, und ich wäre nicht erstaunt gewesen, wenn er ein Messer aus Obsidian gezückt hätte. Trotz dem Ernst der Lage erheiterte es mich, wie das alemannische Gesicht meines Kollegen einen rein indianischen Ausdruck angenommen hatte. Im Höhepunkt des Rausches, etwa eineinhalb Stunden nach Einnahme

[9] Zitat [3], S. 247.

der Pilze, nahm der Ansturm der inneren Bilder, es waren meist abstrakte, in Form und Farbe rasch wechselnde Motive, ein derart beängstigendes Ausmaß an, daß ich fürchtete, in diesen Wirbel von Formen und Farben hineingerissen zu werden und mich darin aufzulösen. Nach etwa sechs Stunden ging der Traum zu Ende. Subjektiv hätte ich nicht angeben können, wie lange dieser ganz zeitlos erlebte Zustand gedauert hatte. Das Wiedereintreten in die gewohnte Wirklichkeit wurde wie eine beglückende Rückkehr aus einer fremden, als ganz real erlebten Welt in die altvertraute Heimat empfunden.»

Dieser Selbstversuch hat uns gezeigt, daß der negative Verlauf der Testierungsversuche am Tier nicht auf die Droge, sondern auf das Testobjekt zurückzuführen war und daß der Mensch eben ein viel empfindlicherer Indikator für solche Art Wirkstoffe ist als das Tier. Wir sahen uns daher genötigt, für die Aufarbeitung der übriggebliebenen Pilze den empfindlichen, zuverlässigen Test am Menschen zur Anwendung zu bringen. Basierend auf dem soeben beschriebenen Selbstversuch, bei dem mit 2,4 g getrockneten Pilzen eine starke, mehrere Stunden dauernde Reaktion erzielt worden war, entnahmen wir in der Folge den zu testierenden Fraktionen Proben, die nur ungefähr einem Drittel dieser Menge Ausgangsmaterial, nämlich nur 0,7 bis 0,8 g getrockneten Pilzen, entsprachen und die daher, wenn sie das aktive Prinzip enthielten, bloß eine milde, die Arbeitsfähigkeit nur kurze Zeit beeinträchtigende Wirkung entfalteten, die jedoch noch so deutlich war, daß die leeren und die den Wirkstoff enthaltenden Fraktionen eindeutig voneinander unterschieden werden konnten. Mit Hilfe des zuverlässigen Testes am Menschen ließ sich dann das wirksame Prinzip nach dem Verfahren, wie es in Abb. 3 schematisch dargestellt ist, aus den Pilzen extrahieren und anreichern.

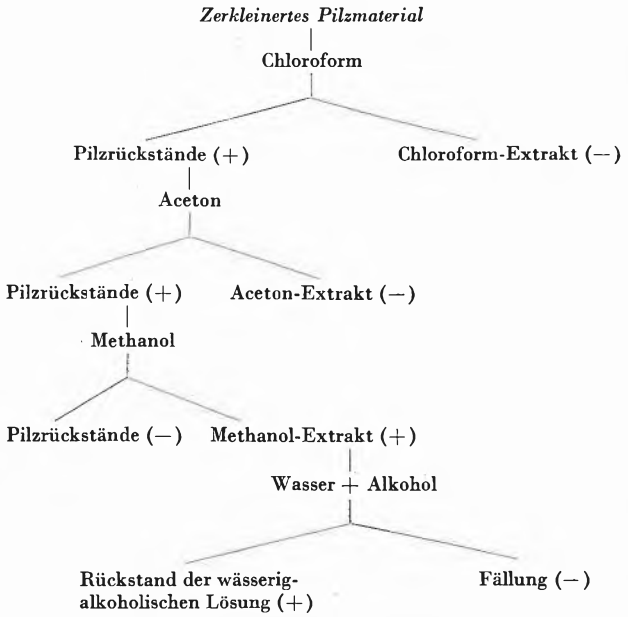


Abb. 3. Extraktionsschema

Um die möglicherweise sehr empfindlichen Wirkstoffe zu schonen, wurden für die Extraktionen von Anfang bis zum Schluß nur neutrale Lösungen verwendet und die Extrakte bei Raumtemperatur eingedampft.

Die Extraktion mit einem bestimmten Lösungsmittel wurde stets solange fortgesetzt, bis keine weitere Substanz mehr in das betreffende Lösungsmittel ging. Der Wirkstoff mußte dann entweder vollständig im Rückstand oder vollständig im Extrakt sein. Durch dieses Vorgehen wurde die Testierung sehr vereinfacht. Der Eindampfrückstand der wässerig-alkoholischen Lösung war ein braunes Pulver, in dem der Wirkstoff gegenüber den getrockneten Pilzen um rund das 20fache angereichert war. In etwa 50 mg dieses Pulvers war eine wirksame Menschendosis enthalten. Die weitere Anreicherung erfolgte dann papierchromatographisch. 50 mg dieses Präparates, also eine wirksame Dosis, wurden in Methanol gelöst, auf Whatman-Papierbogen linienförmig aufgetragen und mit wassergesättigtem Butanol aufsteigend entwickelt. Dabei bildeten sich vier Zonen, deren Lage durch Zerschneiden des Chromatogramms senkrecht zur Laufrichtung in feine Streifen, Extraktion der einzelnen Streifen mit Methanol und gravimetrische Bestimmung des Eindampfrückstandes ermittelt wurde.

Diese vier Chromatogrammfraktionen wurden unter vier Kollegen verteilt. Derjenige, der den Extrakt der Zone 3, es waren 5,7 mg, eingenommen hatte, reagierte deutlich positiv, während die anderen drei Testpersonen keinerlei Wirkung verspürten.

Die Bedingungen des Papierchromatogramms ließen sich auf eine Säule aus Cellulosepulver übertragen, was dann die Gewinnung von größeren Mengen der wirksamen Fraktion ermöglichte. Diese ließ sich vorerst nicht zur Kristallisation bringen. Aber nach dem Behandeln mit Silbercarbonat, wodurch halogenhaltige Beimischungen ausgefällt wurden, kristallisierte der Wirkstoff aus Wasser in feinen weißen Nadeln. Wir nannten den neuen Wirkstoff aus den Fruchtkörpern von *Psilocybe mexicana: Psilocybin.*

Die Reinsubstanz gab Farbreaktionen, die für Indolderivate charakteristisch sind. So entstand beim Auflösen von Psilocybin in eisenchloridhaltigem Eisessig und Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure (Kellersche Farbreaktion) eine leuchtend violette Färbung. Auch die andere klassische Farbreaktion auf Indolkörper, die Reaktion nach Van Urk-Smith mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd + Säure war positiv. Diese Farbreaktionen ersetzten von nun ab die Selbstversuche am Menschen zum Nachweis der Wirksubstanz. Beim Besprühen des Papierchromatogramms mit einer benzolischen Lösung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Einbringen des getrockneten Papierstreifens in eine Atmosphäre von HCl-Gas entstand an der Stelle des Psilocybins ein violetter Farbfleck. Abb. 4 zeigt ein derart entwickeltes Papierchromatogramm eines wie oben beschrieben vorgereinigten Extraktes aus Fruchtkörpern

von *Psilocybe mexicana* HEIM. Der R_f-Wert des Psilocybins beträgt 0,1.

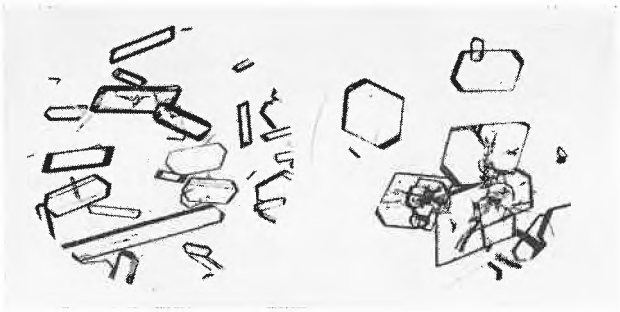


Abb. 4

I = Psilocybin (violett),
II = Tryptophan (violett)
III = Psilocin (blau)

Die Substanz, die einem zweiten violetten Flecken entspricht, haben wir ebenfalls isoliert und kristallisiert. Sie war identisch mit der Aminosäure Tryptophan. Tryptophan kommt in kleiner Menge in freier Form in fast allen von uns untersuchten Pilzen vor, auch in Pilzen, die kein Psilocybin enthalten.

Weiter oben erkennt man einen schwachen blauen Fleck, R_f 0,5, der eine dritte Indolverbindung anzeigt. Mit Hilfe dieser Farbreaktion ließ sich diese Substanz ebenfalls isolieren. Es ist ein zweiter Wirkstoff, der meist nur in kleiner Menge das Psilocybin begleitet. Er wurde *Psilocin* genannt[10]. Abb. 5 zeigt Kristalle der beiden Wirkstoffe Psilocybin und Psilocin, wie sie sich aus Methanol abscheiden.



Psilocybin Psilocin
aus Methanol

Abb. 5

Mit diesem Analysenverfahren wurde eine große Anzahl Pilze, die Professor R. HEIM auf seinen Expeditionen in Mexiko und in anderen Teilen der Welt gesammelt hatte, auf Psilocybin und Psilocin untersucht[11].

[10] A. HOFMANN, R. HEIM, A. BRACK und H. KOBEL, *Experientia 14* (1958) 107.

[11] R. HEIM und A. HOFMANN, *C. R. Acad. Sci. 247* (1958) 557.

Tabelle I: Mexikanische Rauschpilze, die als Wirkstoffe Psilocybin und Psilocin enthalten

	Fundort
Psilocybe mexicana HEIM	Südmexiko
Psilocybe caerulescens MURR. var. *Mazatecorum* HEIM	Südmexiko
Psilocybe Zapotecorum HEIM	Südmexiko
Psilocybe Aztecorum HEIM	Südmexiko
Psilocybe mixaeensis HEIM	Südmexiko
Psilocybe semperviva HEIM et CAILLEUX	Südmexiko
Stropharia cubensis EARLE	Südmexiko, Pnom-Penh (Kambodscha) Bangkok (Thailand)

Tabelle I zeigt, daß Psilocybin, und daneben meistens auch kleine Mengen Psilocin, außer in *Psilocybe mexicana* HEIM, noch in anderen Arten der Gattung Psilocybe und auch in der nahverwandten Gattung Stropharia gefunden wurden. In den Spezies *Ps. Yungensis* und *Ps. Hoogshageni*, die nach Angaben von HEIM und WASSON ebenfalls psychotomimetisch wirksam sind, sowie in einigen Mustern von *Ps. caerulescens* ließ sich kein Psilocybin nachweisen. Diese Pilze werden von uns weiter bearbeitet.

Der Pilz *Stropharia cubensis*, den die Indianer Südmexikos ebenfalls häufig für rituelle Zwecke benützen, kommt auch in anderen Teilen der Welt vor, z. B. in Kambodscha und in Thailand. Auch in *Stropharia cubensis* ostasiatischer Provenienz fanden wir Psilocybin und Psilocin. Das Vorkommen dieser Wirkstoffe ist also nicht auf Mexiko beschränkt. Es ist aber weder aus Thailand noch aus Kambodscha bekannt, daß diese Pilze dort für Rauschzwecke verwendet werden. Dieses Beispiel zeigt wieder, daß das Vorkommen einer Droge noch nicht hinreichend für ihre Anwendung ist. Es gehört das Bedürfnis der betreffenden Bevölkerung dazu. Die Indianer Mittelamerikas besaßen einen ausgeprägten Hang zu magischen Drogen und waren dementsprechend erfolgreich im Aufspüren von Pflanzen mit psychotropen Wirkungen.

Mit dem beschriebenen Analysenverfahren wurde festgestellt, daß auch das Mycel und die Sklerotien, die leichter als die Fruchtkörper in größerem Maßstab kultiviert werden können, Psilocybin neben Spuren von Psilocin enthalten. Der Psilocybin-Gehalt des Mycels und der Sklerotien ist allerdings nur etwa halb so groß wie derjenige der Fruchtkörper. Im getrockneten Mycel von *Psilocybe mexicana* wurden 0,1 bis 0,2% Psilocybin gefunden, in den getrockneten Fruchtkörpern 0,2 bis 0,4%. Aus dem leicht zugänglichen sklerotienhaltigen Mycel konnte dann nach dem gleichen Verfahren wie aus den Fruchtkörpern eine genügend große Menge

[12] A. HOFMANN, A. FREY, H. OTT, TH. PETRZILKA und F. TROXLER, *Experientia 14* (1958) 397.

[13] A. HOFMANN und F. TROXLER, *Experientia 15* (1959) 101.

[14] A. HOFMANN, R. HEIM, A. BRACK, H. KOBEL, A. FREY, H. OTT, TH. PETRZILKA und F. TROXLER, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1557.

Psilocybin hergestellt werden, die ausreichte, um die chemische Struktur dieser Verbindung aufzuklären[12–14].

Besonders aufschlußreich für die Strukturaufklärung waren die UV-Spektren von Psilocybin und Psilocin, die in Abb. 6 abgebildet sind. Sie bestätigen, was schon die spezifischen Farbreaktionen angedeutet hatten, nämlich, daß Indolkörper vorlagen. Kurve 3 zeigt zum Vergleich das Spektrum des unsubstituierten Indols. Die Kurven des Psilocybins und vor allem des Psilocins zeigten nun eine auffallend gute Übereinstimmung mit dem Spek-

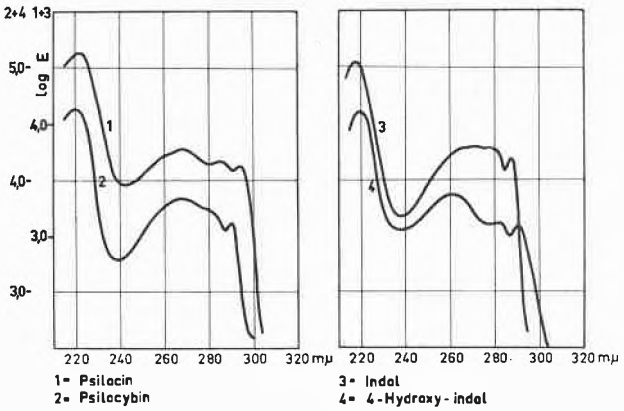


Abb. 6. UV-Spektren in Methanol

trum des synthetischen 4-Hydroxy-indols. Das war sehr überraschend, denn bis dahin war noch kein einziges in 4-Stellung hydroxyliertes Indolderivat in der Natur aufgefunden worden. Andererseits war das in unserem speziellen Fall sehr erfreulich, denn wir hatten vor drei Jahren im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese der Lysergsäure 4-substituierte Indole hergestellt.

Im folgenden werden nur diejenigen Daten und Umsetzungen besprochen, die in der Strukturaufklärung weitergeführt haben (siehe Formelschema S. 315). Die Elementaranalysen des Psilocybins bereiteten anfangs einige Schwierigkeiten, stimmten aber schließlich auf eine Bruttoformel $C_{12}H_{17}O_4N_2P$ (Mol. Gew. 284,3). Der Phosphorgehalt war die zweite große Überrschung. Phosphorhaltige Indolderivate waren bis anhin in der Natur nicht bekannt gewesen. Psilocybin ist unseres Wissens das einzige bisher bekannte natürlich vorkommende Indolderivat, das Phosphor enthält.

Psilocybin löst sich in Wasser mit saurer Reaktion. Die 1prozentige Lösung in 50prozentigem Alkohol zeigt ein pH = 5,2. Psilocybin läßt sich mit NaOH als Säure titrieren. Dabei wurde ein Äquivalentgewicht von 284 gefunden, was mit dem aus der Bruttoformel berechneten genau übereinstimmte.

Bei der Einwirkung von verdünnter wässeriger Natronlauge entstanden dunkle Lösungen, und es konnten keine definierten Hydrolysenprodukte gefaßt werden. Eine saubere Hydrolyse konnte dagegen bewerkstelligt werden durch Erhitzen von Psilocybin in wässeriger Lösung auf 150° in Stickstoffatmosphäre im Bombenrohr. Dabei entstand in quantitativer Ausbeute 1 Äquivalent eines phosphorfreien Indolkörpers $C_{12}H_{16}ON_2$, der sich nach Analyse, Spektren und papierchromatographischem Verhalten mit Psilocin, dem Begleitstoff des Psilocybins im Pilz, identisch erwies, und ein Äquivalent Phosphorsäure, die sich als Magnesiumammoniumphosphat abscheiden und bestimmen ließ. Auch pyrolytisch ließ sich Psilocybin in Psilocin überführen, wenn auch nur mit mäßiger Ausbeute. Erhitzte man das Natriumsalz des Psilocybins in Stickstoffatmosphäre auf 300 bis 320°, dann bildete sich ein Sublimat von reinem Psilocin.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Psilocybin traten zwei Methylgruppen in das Molekül ein. Es bildete sich Dimethyl-psilocybin, $C_{14}H_{21}O_4N_2P$. Dimethylpsilocybin besitzt Betain-Charakter. Es ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, in Wasser dagegen sehr leicht löslich mit neutraler Reaktion. Die neutrale Reaktion zeigte, daß das eine Methyl die mit Alkali titrierbare saure Gruppe des Psilocybins verestert hatte. Das zweite Methyl war an ein Stickstoffatom des Psilocybins getreten, das bereits zwei Methylgruppen getragen hatte, denn bei der Pyrolyse des Dimethylpsilocybins wurde Trimethylamin abgespalten, während Psilocybin selbst kein Trimethylamin liefert.

Aus diesen Umsetzungen und den besprochenen Daten konnte man bereits eine hypothetische Strukturformel für das Psilocybin aufschreiben. Aus dem UV-Spektrum ergab sich, daß ein in 4-Stellung hydroxylierter Indolrest vorhanden sein muß. Nun ist bekannt, daß sich nahezu alle in der Natur vorkommenden Indolverbindungen vom Tryptophan ableiten, d. h. daß sie den Tryptamin-Rest enthalten. Biogenetische Gründe veranlaßten uns also, hier den Tryptamin-Rest zu schreiben. Der Stickstoff der Tryptamin-Seitenkette muß zwei Methyl tragen, denn nach dem Eintritt einer weiteren Methylgruppe nach der Diazomethan-Behandlung ließ sich Trimethylamin abspalten. Für den hydrolytisch abspaltbaren Phosphorsäurerest blieb kaum etwas anderes übrig als die esterartige Verknüpfung mit der phenolischen Hydroxylgruppe in 4-Stellung. Dabei bildet sich ein inneres Salz zwischen der sauren und der basischen Gruppe. Die so abgeleitete Strukturformel I vermochte in der Tat alle Eigenschaften des Psilocybins zu erklären. Das bei der Hydrolyse entstehende Psilocin mußte also die Struktur des 4-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamins (II) besitzen, und dem betainartigen Dimethylpsilocybin kam demnach die Formulierung III zu.

Daß diese Ableitung richtig war, ließ sich durch die Totalsynthese beweisen. Als Ausgangsmaterial diente 4-Benzyloxy-indol. Dieses konnten wir unserer Sammlung entnehmen. Es waren noch 10 g von dieser Verbindung von den erwähnten Untersuchungen zur Synthese der Lysergsäure übriggeblieben. In keinem anderen Laboratorium der Welt wäre wohl dieses seltene Indolderivat vorhanden gewesen, das wir vor drei Jahren erstmals dargestellt hatten. Der mexikanische Zauberpilz hatte sich also gerade das richtige Laboratorium ausgesucht, in dem die besten Voraussetzungen für eine

rasche Strukturaufklärung und Synthese seiner Wirkstoffe vorhanden waren.

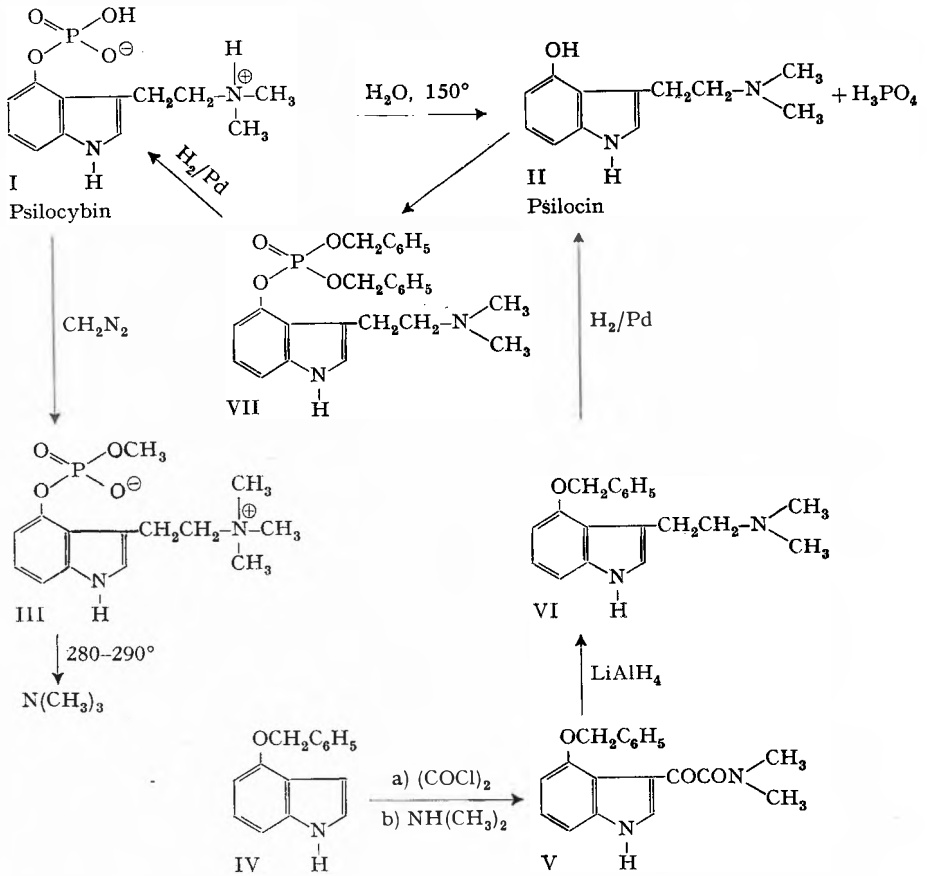
Das 4-Benzyloxy-indol hatten wir seinerzeit nach dem Prinzip der Reißertschen Indolsynthese hergestellt[15], ausgehend von 2-Nitro-6-hydroxy-toluol.

Ausgehend vom 4-Benzyloxy-indol wurde der Dimethylaminoäthylrest auf folgende Weise angebaut: Kondensation mit Oxalylchlorid, Umsatz mit Dimethylamin und $LiAlH_4$-Reduktion des Glyoxylsäure-dimethylamids. Hydrogenolytische Abspaltung des Benzylrestes lieferte 4-Hydroxy-dimethyltryptamin, das in allen

über Jahrtausende glauben ließ, ein Gott wohne im Pilz, ist in seiner chemischen Struktur aufgeklärt, und er kann im Glaskolben synthetisiert werden. Die kleinen Pilze im Bergwald am Fuße des Popokatepetl werden nicht mehr benötigt.

Stellung von Psilocybin und Psilocin in der Systematik der natürlich vorkommenden Indolverbindungen

Als Hydroxy-tryptamin-Derivate stehen die zwei neuen psychotropen Wirkstoffe in naher struktureller Beziehung zu anderen natürlich vorkommenden Trypt-



Eigenschaften mit Psilocin übereinstimmte. Die phenolische OH des Psilocins ließ sich mit Dibenzyl-phosphorylchlorid verestern. Aus diesem Zwischenprodukt entfernte man den Benzylrest mit Pd/Wasserstoff, wobei 4-Phosphoryloxy-N,N-dimethyl-tryptamin erhalten wurde, das mit Psilocybin identisch war.

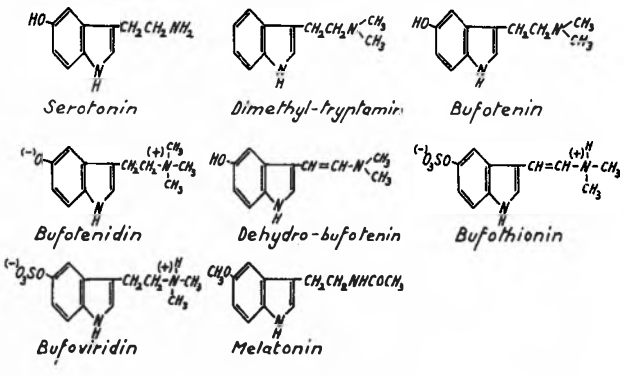
Diese zehn Stufen umfassende Synthese des Psilocybins ließ sich präparativ so gut ausbauen, daß die Gewinnung von Psilocybin nach diesem Verfahren in technischem Maßstab durchgeführt werden kann. Die Totalsynthese im Laboratorium ist bedeutend rationeller als die Herstellung aus Pilzmaterial.

Damit war die Entzauberung dieser Zauberpilze zu Ende geführt. Der Stoff, dessen Wirkungen die Indianer

[15] A. Stoll, F. Troxler, J. Peyer und A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1452.

amin-Abkömmlingen, wie Serotonin, Dimethyltryptamin, Bufotenin, Bufotenidin (= Methyl-betain des

Tabelle II: Natürlich vorkommende Tryptamin-Derivate



Bufotenins), Dehydro-Bufotenin, Bufothionin und Bufoviridin = Dihydro-Bufothionin (siehe Tabelle II).

Serotonin, das einer der Brennpunkte der biochemischen Forschung der Gegenwart bildet, ist im Warmblüter-Organismus weit verbreitet[16]. Man findet es angereichert im Gehirn, wo es im Chemismus zentralnervöser Vorgänge eine Rolle spielt. Die strukturelle Verwandtschaft der psychotomimetischen Pilzstoffe mit dem Hirnwirkstoff Serotonin, die beide als hydroxylierte Tryptamin-Derivate gekennzeichnet sind, könnte darauf hindeuten, daß gewisse Indolstrukturen für die Biochemie psychischer Funktionen von Bedeutung sind.

Das Dimethyltryptamin und das Bufotenin, welche erstmals im Hautsekret von Kröten aufgefunden wurden, sind Inhaltsstoffe der südamerikanischen Rauschdroge *Piptadenia peregrina*[17]. Die Indianer des Orinoco-Gebietes bereiten sich aus den Samen und Blättern dieser Mimosaceae einen berauschenden Schnupftabak.

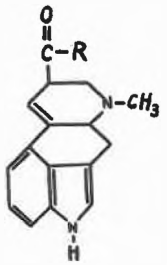
Dimethyltryptamin wurde auch noch in einer anderen südamerikanischen Zauberdroge, in *Prestonia amazonica*, aufgefunden[18].

Psilocin und Bufotenin sind Stellungsisomere. Sie unterscheiden sich nur durch die Lage der phenolischen Hydroxylgruppe.

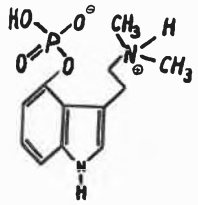
Eine besonders weitgehende Analogie im chemischen Bau zum Psilocybin zeigen das Bufothionin[19] und das Dihydro-Bufothionin (Bufoviridin)[20], die wie Bufotenin und Bufotenidin im Hautsekret von Kröten vorkommen. Hier ist Schwefelsäure anstelle der Phosphorsäure mit dem phenolischen Hydroxyl verestert, und der saure Schwefelsäurerest bildet ein inneres Salz mit der basischen Dimethyl-amino-Gruppe. Kürzlich ist aus der Rinderzirbeldrüse ein weiteres physiologisch hochwirksames Hydroxy-tryptamin-Derivat, das Melatonin[21], isoliert worden. Melatonin ist 5-Methoxy-acetyltryptamin. Es beeinflußt die Melanophoren, z. B. der Froschhaut, im Sinne einer Aufhellung.

Psilocybin und Psilocin zeigen auch mit der großen Zahl der im Ring *A* mit Hydroxyl oder Methoxyl substituierten Indolalkaloide, die in ihrer Molekel durchwegs den Rest des Tryptamins erkennen lassen, eine allerdings etwas entferntere Verwandtschaft. Unter diesen Indolalkaloiden befinden sich ja auch einige mit einer psychotropen Wirkungskomponente, wie z. B. das Harmin und Harmalin, das Ibogain und das Reserpin.

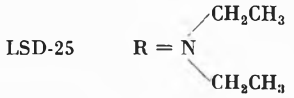
Gegenüber allen diesen bisher bekannten, natürlich vorkommenden hydroxylierten Tryptaminderivaten weisen die neuen Wirkstoffe aus den mexikanischen Zauberpilzen aber die strukturelle Sonderheit auf, daß in ihnen die Hydroxylgruppe in der 4-Stellung des Indolsystems sitzt, während in allen bisher bekannten, natürlich hydroxylierten Indolderivaten die Hydroxyl- bzw. Methoxylgruppen in 5-, 6- oder 7-Stellung stehen. In allen bis heute in der Natur aufgefundenen Indolverbindungen ist die 4-Stellung unsubstituiert, ausgenommen bei den Mutterkornalkaloiden, in denen ein Kohlenstoffring an diese Stellung anschließt. Das bringt die Wirkstoffe aus den mexikanischen Pilzen in eine besonders nahe strukturelle Verwandtschaft mit den Alkaloiden aus dem Mutterkornpilz, insofern es sich hier um die beiden einzigen indolhaltigen Naturstoffe mit substituierter 4-Stellung handelt. Diese strukturelle Besonderheit, welche Psilocybin und die Mutterkornalkaloide verbindet, sei durch die beiden nachstehenden Formelbilder noch einmal vor Augen geführt.



Mutterkornalkaloide
R = Aminoalkohol- oder Peptid-Rest



Psilocybin



LSD-25

Diese strukturelle Verwandtschaft findet eine Entsprechung in der Wirksamkeit der beiden Stoffgruppen, indem auch gewisse Mutterkornderivate, vor allem das Lysergsäure-diäthylamid (R = Diäthylaminrest), bekanntlich ebenfalls spezifisch psychotrop wirksam sind. Das Lysergsäure-diäthylamid-tartrat ist unter der Bezeichnung LSD-25 in der experimentellen Psychiatrie als spezifisches, ganz außerordentlich hochwirksames Psychotomimetikum bekanntgeworden[22].

Die pharmakologischen Wirkungen des Psilocybins

Die ersten Untersuchungen über die Wirkungen des Psilocybins auf das Ganztier und auf isolierte Organe wurden in den pharmakologischen Laboratorien Sandoz durchgeführt[23, 24].

Psilocybin entfaltet an isolierten Organen (Darm, Uterus, Herz) keine typischen Effekte, mit Ausnahme einer deutlichen Hemmwirkung gegenüber Serotonin. Am Ganztier läßt sich unter dem Einfluß des Psilocybins eine deutlich gesteigerte Aktivität des sympathischen

[16] Vgl. die Übersicht über den heutigen Stand der Serotonin-Forschung: A. Cerletti, *Helv. Med. Acta 25* (1958) 330.

[17] V. L. Stromberg, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1707. M. S. Fish *et al.*, *ibid. 77* (1955) 5892.

[18] F. A. Hochstein und A. M. Paradies, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5735.

[19] H. Wieland und F. Vocke, *Liebigs Ann. Chem. 481* (1930) 216.

[20] V. Erspamer, *Biochem. Pharmacol. 2* (1959) 270.

[21] A. B. Lerner, J. D. Case und R. V. Heinzelman, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 6084.

[22] A. Hofmann, Psychotomimetic Drugs, *Acta Physiol. Pharmacol. Neerlandica 8* (1959) 240.

[23] A. Cerletti, Neuro-Psychopharmacology, *Proceedings of the 1st International Congress of Neuro-Pharmacology*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1959, S. 291.

[24] H. Weidmann, M. Taeschler und H. Konzett, *Experientia 14* (1958) 378.

Systems feststellen. Dieses zentral ausgelöste Syndrom äußert sich in dosisabhängiger Pupillenerweiterung, in Pilo-Erektion, leichter Tachykardie und Atmungsbeschleunigung, Temperatursteigerung, Hyperglykämie, Kontraktion der Nickhaut usw.

Im Elektroenzephalogramm beobachtet man ebenfalls eine Aktivierung, die durch praktisch vollständiges Verschwinden der langsamen Wellen charakterisiert ist. Die elektroenzephalographische «*arousel*»-Reaktion der Kaninchen nach Psilocybin ist nicht durch eine fördernde Wirkung des Stoffes auf die Formatio reticularis, sondern durch Hemmung thalamischer Substrate bedingt[25].

Eine sehr charakteristische Wirkung des Psilocybins, die das Bild eines ergotropen Reizsyndroms ergänzt, ist die regelmäßige Steigerung monosynaptischer Spinalreflexe, z. B. des Patellarsehnenreflexes der Katze[26].

Im Gegensatz zu diesem zentral ausgelösten vegetativen Erregungssyndrom steht das motorische Verhalten der Tiere, das merkwürdigerweise im allgemeinen eher gedämpft wird, was allerdings das gleichzeitige Bestehen einer gewissen Übererregbarkeit auf äußere Reize nicht ausschließt.

Am Kreislaufsystem übt Psilocybin nur mäßige Wirkungen aus, wobei es teils zu leichten Blutdrucksteigerungen, teils aber auch zu Blutdrucksenkungen je nach Tierspezies kommt. Die beobachteten Reaktionen scheinen in stärkerem Maße durch die Beeinflussung der zentralen Motorik zustandezukommen und weniger durch periphere Wirkungen von Psilocybin an Herz- oder Gefäßmuskeln.

Die am Tier ermittelte Toxizität des Psilocybins ist im Verhältnis zu der beim Menschen wirksamen Dosis sehr gering. Die DL 50 an der Maus beträgt 280 mg/kg intravenös. Zum Vergleich sei angeführt, daß Psilocybin in diesem Test 2,5 mal weniger toxisch ist als Meskalin, bei einer etwa 50 mal höheren psychotomimetischen Wirksamkeit am Menschen.

Die pharmakologischen Wirkungen des Psilocins stimmen in den bisher durchgeführten Untersuchungen mit denen des Psilocybins qualitativ und quantitativ weitgehend überein. Der Phosphorsäurerest scheint also für das Zustandekommen der pharmakologischen Wirkungen keine wesentliche Bedeutung zu besitzen. Da Psilocybin gegen chemische Einflüsse vor allem oxydativer Art viel stabiler ist als Psilocin, könnte dem Phosphorsäurerest biologisch eine Schutzfunktion zukommen.

Die Wirkungen des Psilocybins auf den Menschen

Das Wirkungsbild der Reinsubstanz deckt sich mit dem der Pilze, wie es durch die Schilderungen in den alten Chroniken und den Beschreibungen von Selbstversuchen von WASSON, HEIM, HOFMANN und anderen[3] bekanntgeworden ist. An der psychiatrischen Universitätsklinik in Basel wurde eine erste Analyse der Wirkungen des Psilocybins auf Grund von Versuchen an mehreren Mitarbeitern der SANDOZ-Forschungslaboratorien vorgenommen[27]. Ausgedehntere Untersuchungen sind seither von DELAY und Mitarbeitern in Paris durchgeführt worden[28]. Auf Grund von weiteren, zurzeit noch nicht veröffentlichten Versuchen ergibt sich folgendes Wirkungsbild des Psilocybins: Schon perorale Dosen von wenigen Milligramm führen nach 20 bis 30 Minuten zu Veränderungen in der psychischen Sphäre. Unter den psychischen Symptomen steht bei kleiner Dosierung, d. h. etwa bis 4 mg, die Wirkung auf die Stimmungslage und auf den Kontakt mit der Umwelt im Vordergrund, indem es häufig zu einer subjektiv als angenehm empfundenen geistigen und körperlichen Entspannung und Losgelöstheit von der Umgebung kommt, die nicht selten mit dem Gefühl einer angenehmen körperlichen Müdigkeit und Schwere, manchmal aber auch mit dem Empfinden einer außerordentlichen Leichtigkeit, eines körperlichen Schwebens verbunden ist. Bei höheren Dosierungen von 6 bis 12 mg treten tiefere seelische Alterationen in den Vordergrund, die mit einem veränderten Erleben von Raum und Zeit und mit einem veränderten Bewußtsein vom Ich und der eigenen Körperlichkeit verbunden sind. Auch macht sich dann eine visuelle Überempfindlichkeit geltend, die sich bis zu Illusionen und Halluzinationen steigern kann. Oft treten in diesem traumartigen Zustand längst vergessene Erlebnisinhalte, sogar solche aus der frühesten Kindheit, wieder lebendig ins Bewußtsein.

Die therapeutische Anwendung des Psilocybins beruht zur Hauptsache auf der soeben erwähnten Wirkung auf das Unterbewußtsein. Es liegen bereits erfolgversprechende Untersuchungen vor[29], in denen das Psilocybin, gleich wie das ähnlich wirkende D-Lysergsäurediäthylamid (Delysid), als medikamentöses Hilfsmittel in der Psychotherapie verwendet wird, wo die Reaktivierung vergessener oder verdrängter Bewußtseinsinhalte, besonders wenn es sich um Erlebnisse handelt, die zu psychischen Traumen geführt haben, von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Behandlung ist. Wertvoll im Sinne eines Adjuvans in der Psychotherapie scheint auch die auflockernde Wirkung des Psilocybins auf die Psyche zu sein, wodurch Patienten aus ihrer autistischen Fixierung und Isolierung gelöst werden und einen verbesserten Kontakt mit dem Arzt finden.

Die Untersuchungen über die mexikanischen Zauberpilze sind ein Musterbeispiel dafür, wie die moderne wis-

[25] M. MONNIER, *Experientia 15* (1959) 321.

[26] H. WEIDMANN und A. CERLETTI, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta 17* (1959) C46–C48.

[27] F. GNIRSS, *Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat. 84* (1959) 346; W. RÜMMELE, *ibid. 84* (1959) 348.

[28] J. DELAY, P. PICHOT, TH. LEMPERIÈRE und P. NICOLAS-CHARLES, *C. R. Acad. Sci. 247* (1958) 1235. J. DELAY, P. PICHOT, TH. LEMPERIÈRE, P. NICOLAS-CHARLES und A. M. QUETIN, *Ann. Méd.-Psychol. 117* (1959) 891.

[29] J. DELAY, P. PICHOT und T. LEMPERIÈRE, *Presse Méd. 67* (1959) 1811.

senschaftliche Forschung auf uraltes Wissen um die Wunderkräfte, die im Pflanzenreich verborgen sind, zurückgreifen und dadurch zu neuartigen Wirkstoffen gelangen kann, die sich sowohl in der experimentellen als auch in der praktischen Medizin als wertvoll erweisen.

KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der Milch

XIV[1] Aminosäurezusammensetzung des aus *k*-Casein durch Lab in Freiheit gesetzten Glyko-Makropeptids

Die Aminosäurezusammensetzung des Glyko-Makropeptides, das bei der Einwirkung von Lab auf Lösungen von Kuhmilchcasein in Freiheit gesetzt wird[2], ist kürzlich von JOLLÈS und ALAIS[3] und fast gleichzeitig von NITSCHMANN und HENZI[1] ermittelt worden. Die Werte dieser beiden Arbeitsgruppen für die elf am Aufbau beteiligten Aminosäuren stimmten recht gut überein. JOLLÈS und ALAIS konnten auch zeigen, daß ein Peptidpräparat, erhalten aus α-Casein, dieselben Analysenwerte ergibt wie Präparate, die man aus Gesamt-Casein bekommt. Nun ist seit längerer Zeit bekannt, daß nach älteren Methoden gewonnenes α-Casein nicht einheitlich ist. Es läßt sich aus ihm eine Subfraktion isolieren, *k*-Casein nach WAUGH[4] oder α_2-Casein nach MCMEEKIN[5], die das eigentliche Substrat für die Primärreaktion der Labgerinnung der Milch zu sein scheint und die somit das Schutzkolloid darstellt, das für die Stabilisierung der kolloiden Dispersion des Calciumcaseinates verantwortlich ist. Verschiedene Autoren haben auch festgestellt, daß *k*-Casein unter der Einwirkung von Lab einen besonders hohen Prozentsatz an in Trichloressigsäure löslichem NPN (Nicht-Protein-N) liefert. Da das Glyko-Makropeptid diesen Löslichkeitskriterien entspricht und auf Grund der Mengenverhältnisse der Spaltprodukte (siehe hierzu auch WAKE[6]), konnte angenommen werden, daß es sich beim NPN aus *k*-Casein um eben dieses Peptid handelt, das somit ein Abbauprodukt dieser Caseinfraktion darstellen würde. Für diese Annahme haben wir nun noch den direkten Beweis erbracht, indem wir gefunden haben, daß das Makropeptid, welches aus der gelabten Lösung von *k*-Casein isoliert werden kann, identisch mit demjenigen ist, das man aus Lösungen von α-Casein (Komplex von $\alpha_1+\alpha_2$, bzw. α_s+k) oder von Gesamt-Casein bekommt. Der Identitätsbeweis stützt sich vor allem auf die quantitative Aminosäurezusammensetzung.

Experimentelles

Das *k*-Casein wurde aus frischer Magermilch (Mischmilch) nach einer relativ einfachen Vorschrift von R. G. WAKE[7] isoliert, die von der vom selben Autor früher publizierten Methode[8] beträchtlich abweicht. Aus 5 l Milch wurden 4,5 g *k*-Casein erhalten. Das Präparat erwies sich als immunoelektrophoretisch einheitlich. Beim Entwickeln mit Anti-α-Casein-Antiserum (von Kaninchen**) erschien auch bei Variation der Konzentrationsverhältnisse nur eine einzige Präzipitationslinie, während das α-Casein†, das auch zur Immunisierung verwendet worden war, mit demselben Antiserum 3 bis 4 Linien ergeben hatte[10]. Eine 1,5prozentige Lösung dieses *k*-Caseins als Na-Salz (*p*H 7,0) wurde bei Labzusatz zuerst trübe und gab dann eine Fällung. Der in 12% Trichloressigsäure lösliche N stieg während der Labung von 2% auf 10%, (Differenz 8%), der bei *p*H 4,7 lösliche von 11% auf 31%.

Das Makropeptid wurde aus dem Trichloressigsäurefiltrat des gelabten *k*-Caseins nach der von NITSCHMANN und HENZI[1] angegebenen Methode (*b*) isoliert. Das trockene Präparat enthielt 11,2% N (Präparate aus Gesamt-Casein gaben Werte zwischen 10,8 und 12,9%) und 0,50% P. Farbreaktionen auf Hexose, Hexosamin und Neuraminsäure fielen stark positiv aus.

Die Aminosäureanalyse wurde doppelt mit einem automatisch registrierenden Chromatographen nach SPACKMAN, STEIN und MOORE der Beckman Instruments, Inc. ausgeführt††. Hydrolyse des Peptids: 24 Stunden bei 110° mit 6-*n*. HCl unter O_2-Ausschluß. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle zusammengestellt.

* Ständige Adresse: Dairy Research Section, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia.

[1] Nr. XIII dieser Serie: HS. NITSCHMANN und R. HENZI, Untersuchung der bei der Labung in Freiheit gesetzten Peptide, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1985.

[2] CH. ALAIS, *XIV. Internationaler Milchwirtschaftskongreß* (Rom) *2* (1956) 823. HS. NITSCHMANN, H. WISSMANN und R. HENZI, *Chimia 11* (1957) 76.

[3] P. JOLLÈS und C. ALAIS, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 565.

[4] D. F. WAUGH und P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4576.

[5] T. L. MCMEEKIN, M. L. GROVES und H. J. HIPP, *Abstracts, Meeting of the American Chemical Society*, Miami 1957, S. 65c.

[6] R. G. WAKE, *Austral. J. Biol. Sci. 12* (1959) 479.

** Für die Überlassung des Antiserums danken wir Dr. G. MOCQUOT und J. GARNIER, Station Central de Microbiologie et de Recherches Laitiers, Jouy-en-Josa (S.-et-O., France).

† α-Casein, hergestellt nach der Harnstoffmethode von HIPP *et al.*[9]. Es handelt sich dabei um den das *k*-Casein enthaltenden Komplex, der sich in der Elektrophorese meist einheitlich verhält.

†† Für die Ausführung danken wir Professor MAX BRENNER und Dr. ROLF WEBER, Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

[7] R. G. WAKE, persönliche Mitteilung, September 1959. H. A. MCKENZIE und R. G. WAKE, An Improved Method for the Isolation of *k*-Casein, *Biochim. Biophysica Acta* (im Druck).

[8] R. G. WAKE, *Austral. J. Biol. Sci. 12* (1959) 538.

[9] H. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER und T. L. MCMEEKIN, *J. Dairy Sci. 35* (1952) 273.

[10] J. GARNIER, *XV. Internationaler Milchwirtschaftskongreß* (London) *3* (1959) 1448. E. GUGLER, M. BEIN und G. VON MURALT, *Schweiz. Med. Wschr. 89* (1959) 1172.

Tabelle 1. Aminosäurezusammensetzung verschiedener Glyko-Makropeptidpräparate (die Werte haben keine Korrekturen für allfällige Hydrolyseverluste erfahren). a) Peptid aus *k*-Casein. b) Peptid aus Gesamt-Casein, Präparat GMP(a)1 von NITSCHMANN und HENZI[1]. Früher bestimmte Werte für 24-Stunden-Hydrolyse. c) Peptid aus α-Casein. Mittelwerte der von JOLLÈS und ALAIS[3] für ihre chromatographierten Präparate B_a und C_a angegebenen Zahlen (24-Stunden-Hydrolyse).

Aminosäure	Mikromole pro 10 mg Substanz	Gewichts-%, bezogen auf die Summe der Aminosäuren		
	a)	a)	b)	c)
Lys	3,17 ± 0,06	6,65	6,4	7,0
Asp	4,33 ± 0,08	8,3	7,9	10,1
Thr	9,31 ± 0,15	15,9	16,3	15,1
Ser	5,02 ± 0,10	7,6	7,1	8,1
Glu	9,62 ± 0,15	20,2	20,1	18,2
Pro	7,62 ± 0,15	12,5	12,1	11,7
Gly	1,05 ± 0,02	1,13	1,02	0,95
Ala	4,86 ± 0,08	6,2	6,3	7,8
Val	5,12 ± 0,08	8,6	10,1	8,5
Ileu	5,65 ± 0,10	10,6	10,7	9,8
Leu	1,25 ± 0,02	2,35	2,05	2,6
Hist, Arg, Tyr, Phe	0,65 ± 0,02	–	–	–
NH_3	9,41 ± 0,15	–	–	–
Summe	67,06	100,03	100,07	99,85

Beim Vergleich der Zahlen mit denjenigen für Peptide aus Gesamt-Casein und aus α-Casein stellt man insgesamt eine gute Übereinstimmung fest, so daß an der Identität mindestens des Peptidanteiles der verschiedenen Präparate nicht zu zweifeln ist. Daß unser Präparat allerdings nicht ganz rein sein kann, geht daraus hervor, daß auch Spuren von Histidin, Arginin, Tyrosin und Phenylanin gefunden wurden, gleich wie bei den früher[1] untersuchten Präparaten GMP(a)2 und GMP(b)1. Der Peptidanteil, einschließlich NH_3, beträgt bei unserem Präparat 60,4% (berechnet aus den Werten der ersten Zahlenkolonne der Tabelle unter Abzug von 67 Mikromolen H_2O pro 10 mg Substanz). Dieser Wert stimmt ebenfalls sehr gut mit dem von JOLLÈS und ALAIS[2] angegebenen überein.

Summary

Rennin releases from *k*-casein a glyco-macropeptide which is identical with the one previously obtained from α-casein and from whole casein. All preparations have the same quantitative amino-acid composition. As *k*-casein has been recognised to be the protective colloid of the calcium-caseinate micelles in milk, this fact supports the assumption that the splitting off of this glyco-macropeptide is the decisive reaction in the rennet-clotting of milk.

Von HS. NITSCHMANN und R. BEEBY*

Institut für organische Chemie und Theodor-Kocher-Institut, Universität Bern

Chronique Chronik Cronaca

ETH und Universität Zürich. Der Bundesrat und der Regierungsrat des Kantons Zürich haben Dr. phil. ALFRED NIGGLI, zurzeit Privatdozent und Assistent an der ETH, zum außerordentlichen Professor für Kristallstrukturforschung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und an der Universität Zürich gewählt.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern ernannte Dr. phil. HANS OESCHGER zum Privatdozenten an der Universität Bern mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über Experimentalphysik, insbesondere Radioaktivität.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat hat einen Kredit von 421 000 Franken bewilligt zum Umbau eines Gebäudes in der Nähe des Kantonsspitals. In diesem Hause sollen das Institut für angewandte Strahlenphysik, Strahlenschutz und Messung der Radioaktivität sowie das Gerichtsmedizinische Institut untergebracht werden.

Universität Neuenburg. Der Neuenburger Staatsrat hat Dr. sc. nat. CHARLES ENZ zum außerordentlichen Professor an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Neuenburg ernannt und ihm einen Lehrauftrag für theoretische Physik und Mechanik erteilt.

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung. Am 26. August fand in Würenlingen die offizielle Inbetriebnahme des Schwerwasserreaktors Diorit statt. Dieser Forschungsreaktor ist in der Schweiz entwickelt und gebaut worden und stellt den wichtigsten Teil der Institutsanlagen dar.

Informations Informationen Notizie

Interkama 1960. Vom 19. bis 26. Oktober 1960 wird in Düsseldorf zum zweitenmal die Interkama, Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, durchgeführt. Der Kongreß behandelt in sorgfältig ausgewählten, fachlich in sich abgeschlossenen Vortragsreihen den heutigen Stand der Meß- und Regelungstechnik. Um jedem Interessenten die Teilnahme am Kongreß und den Besuch der Ausstellung zu ermöglichen, werden die Vortragsveranstaltungen nur am Vormittag, und zwar in zwei Parallelveranstaltungen, abgehalten. Die Themen lauten für Vortragsreihe A, 20. Oktober: Stellverhalten und Stellglieder. 21. Oktober: Neue Bauelemente in der Meßtechnik. 24. Oktober: Systeme für Messung, Regelung und Meßwertverarbeitung. 25. Oktober: Optimalwertregelung und Meßwertverarbeitung in übergeordneten Regelungssystemen. 26. Oktober: Konstruktive Probleme der Gerätetechnik (Aufgaben der Feinwerktechnik). Vortragsreihe B, 20. Oktober: Physikalische Verfahren zur chemischen und Strukturanalyse. 21. Oktober: Methoden der automatischen Analyse. 24. Oktober: Aufgaben der Meßtechnik und der Steuerungstechnik in der elektrischen Energieversorgung. 25. Oktober: Messen und Regeln geometrischer und mechanischer Größen. – Dolmetscher und Übersetzungsdienste stehen zur Verfügung. Das ausführliche Kongreßprogramm und die Anmeldekarte können bei der Nordwestdeutschen Ausstellungs-Gesell-

schaft mbH (NOWEA), Meßgelände, Düsseldorf, angefordert werden. Die Ausstellungsfläche hat sich gegenüber 1957 um mehr als 50% vergrößert. Über vierhundert Firmen bieten dem Besucher ein umfassendes, übersichtliches Warenangebot meß- und regeltechnischer Geräte. Es werden von den Ausstellern auch Instrumentenkurse durchgeführt. Der *Interkama-Katalog 1960* erscheint am 1. Oktober und enthält neben allen Ausstellungsinformationen das ausführliche Kongreßprogramm, das Ausstellerverzeichnis, die Hallenpläne und das Sachverzeichnis. Er kann zum Preise von DM 3.–, zuzüglich Versandkosten, ebenfalls bei der NOWEA bezogen werden.

8. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik. Diese Tagung findet vom 20. bis 23. September 1960 an der ETH in Zürich statt über das Thema «Anwendung steuerbarer Halbleiter und magnetischer Stoffe in der Regelungstechnik sowie bei Generatoren, Motoren, Gleich-, Wechsel- und Umrichtern». Nähere Auskunft erteilt die Schweizerische Gesellschaft für Automatik, Sternwartstraße 7, Zürich 6, Tel. (051) 32 73 30.

5. EUCEPA-Symposium. Vom 4. bis 7. Oktober 1960 findet in Wien das 5. EUCEPA-Symposium statt. Das Thema lautet «Abwässer der Zellstoff- und Papierindustrie». An dieser von der Österreichischen Vereinigung der Zellstoff- und Papierchemiker und -techniker organisierten Vortrags- und Diskussionstagung werden berufene Fachleute aus Österreich, Deutschland, Schweden, Finnland, Norwegen, Frankreich, Spanien und der Schweiz über den heutigen Stand der besagten Abwässer und deren Unschädlichmachung sprechen. Das Tagungsprogramm umfaßt auch Exkursionen in die Österreichische Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung sowie in die Lenzinger Cellulose- und Papierfabrik (Sulfitablaugeeindampfung und -verbrennung). – Die behandelten Probleme sind für Fachleute und die Öffentlichkeit von höchster Aktualität. Interessenten erhalten Programme bei der veranstaltenden Vereinigung (Adresse: Gumpendorferstraße 6, Wien VI).

Internationales Symposium über Gas-Chromatographie. Vom 13. bis 16. Juni 1961 wird in Michigan am Kellog Center for Continuing Education, Michigan State University, das 3. Internationale Symposium über Gas-Chromatographie stattfinden. Die bedeutendsten Forscher auf diesem Gebiete aus Europa und Amerika wurden zur Abhaltung von Vorträgen eingeladen. Es können aber auch weitere Beiträge unaufgefordert eingereicht werden. Auskunft hierüber erteilt Dr. Joseph E. Callen, Miami Valley Laboratories, The Procter & Gamble Company, P. O. Box 175, Cincinnati 39 (Ohio). Interessenten für die Teilnahme am Symposium wenden sich an Nathaniel Brenner, The Perkin-Elmer Corporation, Main Avenue, Norwalk (Connecticut).

Jahrestreffen 1960 der Verfahrens-Ingenieure. In Mannheim findet vom 2. bis 5. Oktober das diesjährige Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure statt. Neben zahlreichen Vorträgen über verschiedene Gebiete der Verfahrenstechnik sind Industriebesichtigungen, Exkursionen in die Umgebung von Mannheim und geschäftliche Veranstaltungen vorgesehen. Auskünfte erteilt die Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI, Frankfurt am Main, Rheingauallee 25.

Radioisotope-Informationsbüro der AEA. Die britische Atomenergiebehörde hat an ihrem Sitz in London ein Büro zur Information über Herstellung und Anwendung der Radioisotope eröffnet. Dieser Aufklärungsdienst ist insbesondere für die Orientierung der verantwortlichen Persönlichkeiten von Unternehmungen solcher Branchen bestimmt, welche bisher noch kaum mit der Atomenergie in näheren Kontakt gekommen sind, wo aber auch durch den Einsatz von Radioisotopen wesentliche Einsparungen erzielt werden könnten.

Kernforschung und Landwirtschaft. Unter diesem Titel ist als Heft 1 der Schriftenreihe *Radionuklide* des Bundesministers für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft eine Übersetzung des im Februar 1958 erschienenen OEEC-Berichtes *Applications of Atomic Science in Agriculture and Food* veröffentlicht worden. Er gibt die Beobachtungen und Erfahrungen einer von der OEEC im Frühjahr 1957 nach den USA entsandten europäischen Studienmission wieder und zeigt die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von radioaktiven Isotopen und ionisierenden Strahlen in der landwirtschaftlichen Forschung und Produktion.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die diesjährige Herbsttagung wird Samstag, den 29. Oktober 1960, unter Mitwirkung der Maschinenfabrik Oerlikon, Bürle & Co., abgehalten. Thema: *Pyrochemie.* Es sind fünf Vorträge sowie Demonstrationen vorgesehen.

Beginn: 10.00 Uhr, im oberen Angestelltensaal der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bürle & Co., Bircherstraße 155, Zürich 50. Das vollständige Programm wird in der Oktober-Nummer veröffentlicht.

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application. Volume VI. Par J. Mathieu et A. Allais. 417 pages. Masson & Cie, Paris 1960. Relié 120 NF. – Le volume VI de cet important ouvrage traite du thème général des transpositions et il est subdivisé en 4 cahiers portant les numéros 14 à 17. – Le cahier 14 est consacré aux déplacements de restes carbonés de carbone à carbone qui transforment le squelette sans modifier le nombre des atomes, autrement dit aux réarrangements des atomes de carbone qui se produisent lors des isomérisations voulues et aussi lors de réactions d'addition, d'élimination ou de substitution. Une attention particulière est accordée aux transformations des composés cycliques, plus spécialement des terpènes et des stéroides, et le problème combien important et encore fort mal connu de l'influence des effets stériques est brièvement esquissé. – Le cahier 15 étudie les migrations de fonctions liées à un atome de carbone vers un autre point de la structure carbonée sans que cette dernière subisse aucune altération. Il s'agit des migrations de doubles ou triples liaisons le long des chaînes carbonées, des transpositions du type allylique, des permutations de fonctions vicinales etc. – Le cahier 16 traite des isomérisations provoquées par la fixation sur un carbone d'un substituant hétéroatomique préalablement lié à un autre hétéroatome. Nous citerons les exemples connus de la transposition de la phénylhydroxylamine en *p*-aminophénol et celle du diazoaminobenzène en azoaminobenzène. – Le cahier 17 enfin étudie les possibilités de déplacement d'un reste alcoyle, aryle ou acyle d'un hétéroatome vers un autre hétéroatome. – Ce volume est très intéressant; il forme un tout de telle sorte que sa lecture, assez difficile du reste, ne présuppose pas la connaissance des volumes précédents. Le problème des transpositions constitue un domaine très vaste dont les subtilités sont souvent assez mal connues des chimistes. Nous sommes persuadés que beaucoup de longs tâtonnements et d'échecs auraient pu être évités, que des rendements auraient pu et peuvent encore être améliorés par l'étude approfondie des transpositions possibles au cours d'une réaction et des conditions exactes dans lesquelles elles se réalisent ou ne se réalisent pas. A cet égard, l'ouvrage de Mathieu et Allais peut apporter des renseignements précieux et s'il permet de meilleurs résultats et un gain de temps, son prix d'achat n'est pas trop élevé. *H. Chardonnens*

Einführung in die Kernphysik. 6., erweiterte Auflage. Von W. Riezler. 382 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Gebunden DM 36.–. – Wenn von einem Buch innerhalb kurzer Zeit sechs Auf-

lagen herausgegeben werden müssen, so ist dies sicher ein Zeichen dafür, daß dasselbe einem weiten Bedürfnis entspricht. Der Autor, selber ein bestbekannter Atomphysiker, legt auch in der vorliegenden, stark erweiterten Neuauflage wieder ein Werk vor, das ohne weitgehende Voraussetzungen, insbesondere mathematischer Natur, mit hohem Gewinn gelesen und verstanden werden kann, ohne dabei aber an wissenschaftlicher Korrektheit oder Höhe einzubüßen. Das Buch ist also seinem Wesen und Inhalt nach keineswegs «populär», sondern im Gegenteil eine höchst gelungene, gründliche und moderne Zusammenfassung der Kernphysik für den Wissenschafter, ein ausgezeichnetes und umfassendes Lehrbuch für den Studenten aller exakt naturwissenschaftlichen Disziplinen und eine, wie im Titel vermerkt, vorzügliche «Einführung» für den späteren Fachmann. Eine besondere Empfehlung erübrigt sich deshalb von selbst.

W. Minder

Nuclear Science Series. Edité par le National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1960. Broché. Par brochure $ 0.50 à 0.75. – Le sous-comité pour la radiochimie du comité pour la science nucléaire de l'Académie nationale des sciences des Etats-Unis vient de commencer la publication d'une série de brochures d'un grand intérêt non seulement pour le radiochimiste, mais aussi pour les chercheurs scientifiques et les ingénieurs de l'industrie dont les problèmes touchent de près ou de loin à l'énergie atomique et aux substances radioactives. Il s'agit de monographies relatives chacune à un élément (éventuellement un groupe d'éléments de propriétés chimiques très voisines). Chaque brochure est écrite par un expert en radiochimie de l'élément considéré, mais le plan général de tous les fascicules reste le même: 1) Une revue bibliographique générale sur la chimie générale de l'élément. 2) Une revue bibliographique sur la radiochimie de l'élément. 3) Une table des isotopes de l'élément. 4) Un exposé de la chimie de l'élément, insistant sur les points qui intéressent la radiochimie (formation d'ions complexes minéraux ou organiques, chélates...). 5) La préparation des composés de l'élément pour l'analyse. 6) Les techniques de mesure de la radioactivité. 7) La description détaillée des diverses méthodes de séparations radiochimiques de l'élément.

9 premiers fascicules ont paru:

NAS-NS 3001 Radiochemistry of Cadmium. Par JAMES R. DEVOE. 57 pages. – Cette monographie se distingue notamment par une revue très complète des propriétés chimiques du Cadmium intéressant le radiochimiste et la description de 15 méthodes de séparation radiochimique du Cadmium.

NAS-NS 3002 Radiochemistry of Arsenic. Par HAROLD C. BEARD. 27 pages. – Avec la description de 18 méthodes de séparation radiochimique de l'Arsenic.

NAS-NS 3003 Radiochemistry of Francium. Par EARL K. HYDE. 34 pages. – Revue intéressante des propriétés chimiques d'un élément nouveau, que l'on ne rencontre pas encore dans les traités de chimie minérale ou analytique.

NAS-NS 3004 Radiochemistry of Thorium. Par EARL K. HYDE. 70 pages. – Importante monographie comprenant essentiellement l'exposé de la radiochimie du thorium et la description détaillée de 20 méthodes de séparation radiochimique de cet élément.

NAS-NS 3005 Radiochemistry of fluorine, chlorine, bromine and iodine. Par J. KLEINBERG et G. A. COWAN. 42 pages. – Monographie comprenant les éléments de la chimie des halogènes intéressant la radiochimie et plusieurs méthodes de séparation radiochimiques de ces éléments.

NAS-NS 3006 Radiochemistry of Americium and Curium. Par R. A. PENNEMAN et T. K. DEENAN. 62 pages. – Une très intéressante monographie, abondamment documentée, sur la radiochimie de deux éléments nouveaux, dont l'importance ne cesse de croître.

NAS-NS 3007 Radiochemistry of Chromium. Par J. PIJCK. 34 pages. – Avec une revue détaillée des propriétés chimiques du chrome qui intéressent le radiochimiste.

NAS-NS 3008 Radiochemistry of Rhodium. Par G. R. CHOPPIN. 32 pages. – Avec 16 méthodes de séparation radiochimique du rhodium.

NAS-NS 3009 Radiochemistry of Molybdenium. Par E. M. SCADDEN et N. E. BALLON. 38 pages. – Monographie utile aux radiochimistes et chercheurs travaillant avec le molybdène.

P. Lerch

Automatic Titrators. Von J. P. PHILLIPS. 225 Seiten. Academic Press, New York/London 1959. Gebunden $ 6.00. – Welcher Analytiker hätte nicht schon, wenn Serienanalysen seine Zeit und Aufmerksamkeit beanspruchten, den Wunsch empfunden, von dieser Tätigkeit befreit zu werden, um sich interessanteren Problemen zuwenden zu können. Es ist daher verständlich, daß das Streben nach Automation, das in der Technik heute weitherum Erfolge zu verzeichnen hat, auch vor einfachen Operationen im Laboratorium nicht Halt macht. Nun ist es für den Chemiker nicht immer einfach, die apparativen Möglichkeiten und die im Handel verfügbaren Geräte zu überblicken. Das vorliegende Buch, welches allerdings in erster Linie auf die Verhältnisse in den USA abgestimmt ist, kann ihm darin ein Wegweiser sein. Der Verfasser bespricht nach einleitenden Bemerkungen über grundsätzliche Gesichtspunkte der automatischen Titration die einzelnen Methoden und ihre experimentelle Realisierung, geordnet nach der Art der Endpunktsindikation, die potentiometrisch, amperometrisch, konduktometrisch (Hochfrequenz), thermometrisch oder photometrisch sein kann, mit Einschluß vollautomatischer und kontinuierlich wirkender Apparaturen, wie *p*H-Staten. Ein besonderes Kapitel ist ferner der coulometrischen Erzeugung des Reagens gewidmet, die sich dank ihrer Flexibilität für die Automation besonders eignet. Eine Tabelle von Anwendungsbeispielen vermittelt einen Eindruck vom bisher Erreichten hinsichtlich Chemismus der Titration, der Art der Endpunktbestimmung und der dabei auftretenden Fehlerbreite.

K. Huber

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Recent Progress in Hormone Research, Band XVI: *Proceedings of the Laurentian Hormone Conference 1959.* Herausgegeben von G. PINCUS. VIII + 608 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 14.00.

Grundriß der Kolloidkunde. 2., erweiterte Auflage. Von E. MANEGOLD. XII + 175 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1959. Broschiert DM 10.–.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1960. Nr. 3010: The Radiochemistry of Barium, Calcium and Strontium. VI + 118 Seiten. Broschiert.

Principles of Chemistry. Von L. A. HILLER und R. H. HERBER. XVI + 735 Seiten. McGraw-Hill Publishing Company, London 1960. Gebunden 60 s.

Properties and Structure of Polymers. Von A. V. TOBOLSKY. X + 331 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 14.50.

Instability Constants of Complex Compounds. Von K. B. YATSIMIRSKII und V. P. VASIL'EV. Aus dem Russischen übersetzt von D. A. PATERSON. VIII + 218 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1960. Gebunden 42 s.

The Periodic Table. 2nd Edition. Von D. G. COOPER. X + 93 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Broschiert 7 s 6 d.

Prüfsiebung und Darstellung der Siebanalyse. 4., verbesserte und erweiterte Auflage. Herausgegeben von der Siebtechnik GmbH, Mülheim (Ruhr) 1960. 56 Seiten. Broschiert DM 4.–.

Histological Techniques for Electron Microscopy. Von D. C. PEASE. XII + 274 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 7.50.

Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Von H. KÖLBEL und J. SCHULZE. XVI + 491 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 61.50.

Handbuch der Papierchromatographie, Band II: *Bibliographie und Anwendungen.* XXIV + 726 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1960. Gebunden DM 44.–.

Theorie of Detonation. Von I. B. ZELDOVICH und A. S. KOMPANEETS. 284 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 10.00.

Handbook for Chemical Society Authors. Special Publication No. 14. Herausgeber: The Chemical Society, London 1960. 224 Seiten. Gebunden.

Flame Photometry. Von J. A. DEAN. VIII + 354 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 89 s.

Organic Chemistry. Von D. J. CRAM und G. S. HAMMOND. XVI + 712 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/London 1959, Gebunden 72 s.

Nuclear Science Series. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council. Washington 1960. Nr. 3011: *The Radiochemistry of Zirconium and Hafnium.* Von E. P. STEINBERG. 52 Seiten. Broschiert.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat Juni bzw. im ersten Semester 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	Juni	Total 1. Semester
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3 195	16 659
Organische chemische Erzeugnisse	29	30 974	200 100
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	30 794	166 229
Düngemittel	31	491	1 136
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	33 575	206 574
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 263	25 666
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 854	19 711
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	700	3 634
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	41	414
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	10	72
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 618	63 068
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	8 981	54 192
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 242	13 948
Total		125 738	771 403

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat Juni bzw. im ersten Semester 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	Juni	Total 1. Semester
Maschinen und Apparate	147 664	849 592
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	35 926	211 143
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	25 131	145 089
Diverse Fahrzeuge	4 877	30 940
Diverse Metalle	36 825	204 410
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	17 778	92 661
Uhren	103 444	545 944
Chemische Erzeugnisse	125 738	771 403
Textilien	70 686	491 831
Erzeugnisse übriger Industrien	72 688	449 190
Total	640 757	3 792 203

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat Juni bzw. im ersten Semester 1960:

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Franken: Juni	Beträge in 1000 Franken: Total 1. Semester
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	9 846	53 946
Organische chemische Erzeugnisse	29	27 103	162 103
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	3 895	23 779
Düngemittel	31	4 212	16 827
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel. Kitte, Tinten	32	5 661	32 921
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	1 833	10 787
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 073	8 956
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	687	4 219
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	102	619
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	182	986
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	4 048	21 543
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	14 966	89 093
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	9 448	49 904
Total		84 056	475 683

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat Juni bzw. im ersten Semester 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken: Juni	Beträge in 1000 Franken: Total 1. Semester
Maschinen und Apparate	84 201	429 611
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	28 862	156 899
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	11 650	62 214
Diverse Fahrzeuge	85 541	476 314
Diverse Metalle	110 123	589 769
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	21 760	113 803
Uhren	2 573	13 330
Chemische Erzeugnisse	84 056	475 683
Textilien	71 435	455 572
Erzeugnisse übriger Industrien	329 518	1 808 640
Total	829 719	4 581 835

Frankreich

Nach einer im *Journal Officiel* vom 3. August 1960 veröffentlichten Verordnung des Innenministers ist für die Zeit vom 1. Juli 1960 bis 30. Juni 1961 das zollfreie Kontingent verschiedener Stickstofferzeugnisse auf 10000 Tonnen Stickstoffgehalt festgesetzt worden. Die zollfrei eingeführten Waren dürfen nur als Düngemittel oder zur Düngerherstellung verwendet werden.

Guinea

In der Republik Guinea steht seit dem 15. Juni 1960 ein neuer Zolltarif nach der Brüsseler Nomenklatur in Kraft. Es fehlen jedoch einige Kapitel des Tarifschemas, so u. a. die Kapitel 29 und 37 bis 39. Für im neuen Tarif nicht genannte Waren gelten weiterhin die alten Zollsätze mit Ausnahme des Zollzuschlags. Die Ansätze des neuen Tarifs vereinigen die bisherigen *droit fiscal, taxe forfaitaire* sowie die alten Zollsätze.

Sudan

Gemäß einer sudanesischen Pressenotiz Nr. 945 vom 9. Juli 1960 hat das Ministerium für Handel, Industrie und Versorgung die noch bestehenden Einfuhrbeschränkungen für verschiedene Waren, u. a. Anilin, aufgehoben.

Pakistan

In Pakistan steht seit dem 1. Juli 1960 ein neuer Zolltarif nach dem Brüsseler Schema in Kraft. Er enthält für zahlreiche Waren Änderungen der allgemeinen Zollsätze, so u. a. auch für verschiedene Chemikalien, für welche der Zollsatz auf 20 bis 30% (früher 30 und 36%) festgesetzt wurde.

Syrien

Nach einer Mitteilung des Wirtschaftsministeriums sind die bisherigen Einfuhrbeschränkungen für verschiedene Plastikwaren aufgehoben worden.

Rumänien

Rumänien hat im laufenden Jahre die Produktion einer Reihe neuer Medikamente aufgenommen. Ferner wurde in den Chemiewerken von Rasnov eine Abteilung zur Herstellung von Vinylacetat in Betrieb gesetzt.

Kuba

Seit dem 16. Juli 1960 ist die kubanische Regierung Alleinimporteurin einer Reihe wichtiger Erzeugnisse, darunter Düngemittel und Milchkonserven. Die Einfuhren sollen durch den Banco para el Comercio Exterior de Cuba (Bancec) abgewickelt werden. Inzwischen soll diese Bank auch für die Einfuhr von Rohstoffen für die pharmazeutische Industrie sowie für chirurgische Instrumente allein zuständig sein.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrometallurgie

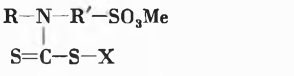
Galvanische Überzüge und Oberflächenbehandlung

Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn:

344603 (P 55). Vorbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen zwecks Herstellung von hochtransparenten anodisch erzeugten Oxydschichten, durch trockenes Vorpolieren, Beizen und nasses Weiterpolieren.

Dehydag Deutsche Hydrierwerke GmbH, Düsseldorf:

344715 (P 54). Verwendung von Dithiocarbaminsäureester-Abkömmlingen der Formel



wobei R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest, R′ einen zweiwertigen aliphatischen Rest, Me ein salzbildendes Kation und X einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen organischen Rest bedeuten, als Glanzmittel bei der Erzeugung von galvanischen Überzügen.

Dr. W. Kampschulte & Cie., Solingen:

345214 (P 56). Elektrolyt zur Erzeugung von Chromniederschlägen, der neben Chromsäure eine Verbindung der Formel $R\text{–}SO_3X$ enthält, in welcher R ein aromatischer Rest und X ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom sind.

Dansk Industri Syndikat, Comp. Madsen A/S, Kopenhagen:

345518 (56). Herstellung zäher und guthaftender Chromschichten auf Metallen durch elektrolytisches Auftragen einer Chromschicht und Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 450 und 800°C.

Metallurgie

1. Gewinnung von Metallen und Legierungen

Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld:

344092 (P 55). Erschmelzung von stabil-austenitischen Schweißzusatzwerkstoffen auf der Basis von Chrom-Nickel-Stählen oder Chrom-Nickel-Kobalt-Stählen mit einem jedes einzelne Legierungselement überwiegenden Eisengehalt, wobei die Schmelze mit Erdalkalimetallen und/oder Metallen der seltenen Erden desoxydiert wird.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

346030 (P 55). Enteisenung von Titanerzen, insbesondere Ilmenit, durch teilweises Reduzieren des festen Minerals bei genügend tiefer Temperatur, um das Eisen beinahe vollständig in metallischen Zustand überzuführen, während das Titanoxyd praktisch nicht reduziert wird, und Schmelzen des erhaltenen Produktes unter Bildung von zwei Schichten, wobei die untere aus Gußeisen besteht und die obere eine an TiO_2 reiche Schlacke bildet.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Basel:

346532 (56). Herstellung von Siliciummetall mit mindestens 99,5% Si durch Behandeln von gepulvertem Rohsiliciummetall mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder chlorhaltigem Wasser als Aufschlußmittel unter intensivem Rühren und allmählichem Anteigen zu einer Masse, die mindestens einen Tag sich selbst überlassen wird, bevor das Reinmetall durch Auswaschen und Trocknen isoliert wird.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

346699 (56). Trennen von Niob- und Tantalhalogeniden durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid unter wasserfreien Bedingungen und fraktionierte Destillation der gebildeten Additionsverbindungen.

2. Oberflächenschutz und Reinigung

Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld:

343737/38 (55). Herstellung von keine Versprödungen zeigenden chromierten Gegenständen, aus unter Desoxydation und/oder Denitrierung mit Titan bzw. Aluminium erschmolzenem Eisen, dessen Kohlenstoffgehalt weniger als 0,05% und dessen Titangehalt höchstens 0,05% bzw. dessen Aluminiumgehalt höchstens 0,2% beträgt, und Chromieren der erhaltenen Gegenstände mittels gasförmiger Chromhalogenverbindungen.

Société Continentale Parker, Clichy:

344278 (P 55). Herstellung von Phosphatschutzschichten auf Eisen, Stahl, Zink und Aluminium mittels einer wäßrigen sauren Phosphatlösung, die außer einem Oxydationsmittel 0,05 bis 1,5% Zink und 0,012 bis 7,5% Calcium enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Calcium : Zink zwischen 0,25 und 5,0 liegt.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

346086 (P 54). Erwärmung von Phosphatierungslösungen auf Arbeitstemperatur mittels mit der Phosphatierungslösung in Berührung kommender Heizflächen, die auf einer solchen Temperatur gehalten werden, welche um nicht mehr als eine durch eine Gleichung bestimmte, von der Phosphatkonzentration und Gleichgewichtstemperatur abhängige Temperaturdifferenz über der Temperatur liegt, bei welcher das primäre Phosphat einerseits und das tertiäre Phosphat und die freie Phosphorsäure anderseits miteinander im Gleichgewicht sind.

Frantisek Hasil, Praha-Hloubetin:

346417 (P 55). Schützen von eisernen Gegenständen gegen Abnützung und Festfressen, wobei durch Diffusion von Schwefel mit gleichzeitiger Diffusion von Kohlenstoff und/oder Stickstoff eine Schutzschicht erzeugt wird.

Robert Tilhaud, Bordeaux:

346745 (P 55). Entzunderungs- und Entrostungsmittel, das wenigstens zwei starke Mineralsäuren, eine organische Säure, ein Kieselgel als Träger, ein Oxydationsverhinderer und ein Netzmittel enthält.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

347057 (P 54). Überzüge aus Carbiden von Metallen der 3. bis 6. Gruppe des periodischen Systems durch Reaktion einer Halogenverbindung des carbidbildenden Metalls mit einem Gasgemisch, in dem das Verhältnis von Wasserstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen nicht kleiner ist als das Verhältnis dieser Gase beim Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und den Kohlenwasserstoffen anderseits bei der zwischen 900 und 1200°C liegenden Reaktionstemperatur.

W. Tschudi

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 10 1960 Pag. 325–360

Chromatographie von Polyelektrolyten

VI. Proteinchromatographie auf Ionenaustauscher-Cellulosederivaten*

Von G. SEMENZA

Biochemisches Institut der Universität Zürich

Noch vor wenigen Jahren hielt man es für fast unmöglich, Proteine zu chromatographieren. Diese Auffassung war nicht unbegründet, da diese Polyelektrolyte an den Oberflächen der meisten Adsorbentien leicht denaturiert werden und gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln, extremen *p*H-Werten und nur leicht erhöhten Temperaturen empfindlich sind. Die Adsorption ist oft irreversibel.

Nachdem jedoch einige Versuche zur chromatographischen Reinigung von einfachen Proteinen gelungen waren – entweder durch Verteilungs-[1,2] oder durch Ionenaustausch-Chromatographie[3–7], – hat die Proteinchromatographie rasch die Stufe einer allgemein verwendbaren Technik erreicht, und zwar hauptsächlich durch die Arbeiten von TISELIUS *et al.*[8,9], SOBER und PETERSON[18–22], BOMAN *et al.*[10–17] sowie PORATH[23,24].

Es ist kaum mehr möglich, alle Arbeiten zu zitieren, in denen Beispiele chromatographischer Reinigung von Proteinen und Enzymen angegeben sind. Ich werde im folgenden versuchen, eine kritische Übersicht der Proteinchromatographie auf Cellulosederivaten zu geben**. Ich möchte mich dabei hauptsächlich auf methodologische Fragen begrenzen, da bei dieser an sich so wertvollen Technik sehr häufig Artefakte auftreten, die sowohl das Trennvermögen der Adsorbentien vermindern als auch falsche Interpretationen verursachen können.

Ionenaustauscher-Cellulosederivate

Bekanntlich sind diese nicht die einzigen Adsorbentien, die für die Proteinchromatographie gebraucht werden können. Ich möchte dazu den ausgezeichneten Hydroxylapatit TISELIUS'[8,9] und die synthetischen Aus-

* Die Arbeiten des Autors, die in dieser Übersicht zitiert sind, wurden in Uppsala angefangen, als er sich dort als Gast des Biochemischen Institutes befand, und zum größeren Teil in Zürich durchgeführt. Der Autor ist Professor F. LEUTHARDT und Professor A. TISELIUS sowie einigen Kollegen, besonders Dozent H. G. BOMAN und Dozent J. PORATH, für das Verständnis und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Diese Übersicht ist auf einem Kolloquium basiert, welches im Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern (Direktor: Professor AEBI) abgehalten wurde.

** Verwendete Abkürzungen:

CM-C:	Carboxymethyl-cellulose
P-C:	Phosphoryl-cellulose
SM-C:	Sulfomethyl-cellulose
SE-C:	Sulfoäthyl-cellulose
DEAE-C:	Diäthylamino-äthyl-cellulose
TEAE-C:	Triäthylamino-äthyl-cellulose
AE-C:	Aminoäthyl-cellulose
GE-C:	Guanidinoäthyl-cellulose
ECTEOLA-C:	Cellulosederivat, aus Alkalicellulose mit Epichlorhydrin und Triäthanolamin hergestellt[19]
*p*AB-C:	*para*-Aminobenzyl-cellulose
DNS:	Desoxynucleinsäure
RNS:	Ribonucleinsäure
RNase:	Ribonuclease
TRIS:	*Tris* (hydroxymethyl)-amino-methan.

[1] A. J. P. MARTIN und R. R. PORTER, *Biochem. J. 49* (1951) 215.
[2] R. R. PORTER, *Biochem. J. 53* (1953) 320, *59* (1955) 405.
[3] S. PALÉUS und J. B. NEILANDS, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 1024.
[4] C. H. W. HIRS, S. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 200* (1953) 493.
[5] H. H. TALLAN und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 200* (1953) 507.
[6] C. H. W. HIRS, *J. Biol. Chem. 205* (1953) 93.
[7] H. H. TALLAN, *Biochem. Biophysica Acta 27* (1958) 407.
[8] A. TISELIUS, *Ark. Kemi 7* (1954) 443.
[9] A. TISELIUS, S. HJERTÉN und Ö. LEVIN, *Arch. Biochem. Biophysics 65* (1956) 132.
[10] H. G. BOMAN, *Biochim. Biophysica Acta 16* (1955) 245.
[11] H. G. BOMAN, *Nature 173* (1954) 447.
[12] H. G. BOMAN und L. E. WESTLUND, *Arch. Biochem. Biophysics 64* (1956) 217.
[13] H. G. BOMAN und L. E. WESTLUND, *Arch. Biochem. Biophysics 70* (1957) 572.
[14] H. G. BOMAN und U. KALETTA, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 619.
[15] H. G. BOMAN, in *Symposium on Protein Structure*, herausgegeben von NEURERGER, S. 100, London 1958.
[16] H. G. BOMAN, *Ion Exchange Chromatography of Proteins and Some Applications to the Study of Different Phosphodiesterases*, Stockholm/Uppsala 1958.
[17] W. BJÖRK und H. G. BOMAN, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 503.
[18] H. A. SOBER, G. KEGELES und F. J. GUTTER, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2734.
[19] E. A. PETERSON und H. A. SOBER, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 751.
[20] H. A. SOBER, F. J. GUTTER, M. M. WYCKOFF und E. A. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 756.
[21] SOBER H. A. und E. A. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1711.
[22] SOBER H. A. und E. A. PETERSON, in *Ion Exchangers in Organic and Biochemistry*, herausgegeben von C. CALMON und T. R. E. KRESSMAN, S. 318, New York 1957.
[23] J. PORATH, *Ark. Kemi 11* (1957) 97.
[24] J. PORATH, *Zone Electrophoresis in Columns and Adsorption Chromatography on Ionic Cellulose Derivatives as Methods for Peptide and Protein Fractionations*, Uppsala 1957.

tauschharze erwähnen. Die Cellulosederivate werden gewöhnlich den Harzen vorgezogen, da sie ihnen gegenüber zwei große Vorteile aufweisen: Sie denaturieren die Proteine viel weniger und haben eine viel größere Kapazität für die Bindung von Polyelektrolyten. Die erste Eigenschaft ist sehr wahrscheinlich auf ihren rein hydrophilen Charakter zurückzuführen. Die Harze hingegen besitzen ein hydrophobes Gerüst, und es scheint, daß an diesen Oberflächen die Proteine leichter denaturiert werden können*.

Die Tatsache, daß die Cellulosederivate eine höhere Kapazität für Polyelektrolyte aufweisen, wogegen ihre Kapazität für niedrigmolekulare Ionen viel kleiner ist (etwa ein Zehntel) als diejenige der Harze, ist auf die Lage der aktiven Gruppen zurückzuführen. Die Gruppen der Cellulosederivate sind hauptsächlich an der Oberfläche der Faser fixiert, während diejenigen der Harze mehrheitlich in der Tiefe einer porösen Struktur liegen und deshalb für große Ionen nur schwer oder überhaupt nicht erreichbar sind. Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit durch das Netzwerk von Harzen wurden verwendet, um Polymere von niedrigmolekularen Stoffen zu trennen (siehe z. B.[26]).

Leider sind die Cellulosederivate weniger stabil als die Harze; trotzdem können sie (vor allem die Äther) nach Behandlung mit den zur Proteinchromatographie gebrauchten Methoden leicht regeneriert werden. Die Resultate sind daher auch bei häufiger Wiederverwendung reproduzierbar.

Die auf diesem Gebiet verwendeten Cellulosederivate sind – ausgenommen die Oxycellulose – entweder Ester oder Äther. Viele von ihnen wurden ursprünglich im Hinblick auf eine Verwendung in der Textilchemie hergestellt. Die Kationenaustauscher sind in der Tabelle 1 angegeben.

Die CM-C, die SM-C und die SE-C sind Äther; sie werden durch Reaktion der Alkalicellulose mit Monochloressigsäure bzw. Monochloromethansulfonat oder β-Bromäthansulfonat hergestellt. Die P-C ist ein Ester und wird durch Reaktion der Alkalicellulose mit $POCl_3$ hergestellt. Die Oxycellulose ist ein Produkt der Oxydation der Cellulose in Stellung 6 mit Stickstoffdioxyd.

Tabelle 1: Kationenaustauscher-Cellulosederivate für Polyelektrolytchromatographie

	Aktive Gruppe	pK'*	Referenzen
Oxycellulose	$-COO^-$		27
Carboxymethylcellulose (CM-C)	$-COO^-$	3,5 bis 3,7	19
Phosphorylcellulose (P-C) . . .	$-PO_3^{--}$	6,0**	19
Sulfomethylcellulose (SM-C) . .	$-SO_3^-$	≈ 2	23
Sulfoäthylcellulose (SE-C) . .	$-SO_3^-$	≈ 2	23

* In 0,5 M NaCl ** Zweite Dissoziationskonstante

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind SM-C und SE-C stark sauer, die anderen schwach sauer. Einer der Austauscher (die P-C) ist zweiwertig.

Da die Proteine verschiedene Gruppen tragen, die in annähernd neutralem Milieu positiv geladen sind (Amino-, Guanidino-, Imidazol-, Imino-Gruppen), und nur zwei Gruppen, die in neutralem Milieu negativ geladen sind (–COOH und eventuell Phosphoryl-Gruppen*), sollte man mit den Kationenaustauschern ein größeres Trennvermögen erreichen als mit den Anionenaustauschern[24]. Die Kationenaustauscher haben sich in der Tat hauptsächlich für die Trennung von basischen Peptiden und Proteinen sehr gut bewährt[28]. Die neutralen oder sauren Proteine weisen natürlich eine viel kleinere Affinität für diese Austauscher auf und können nur bei sehr niedriger Pufferkonzentration adsorbiert werden, was natürlich zu einer Unsicherheit der *p*H-Werte führt. Trotzdem sind gute Trennungen auch mit nichtbasischen Proteinen erzielt worden (siehe Tabelle 3)[23].

Kationenaustauscher können recht verschiedene Eigenschaften aufweisen. Mit den stark sauren Austauschern (SM-C und SE-C) kann man bei niedrigeren *p*H-Werten chromatographieren als mit den anderen. Die große Verschiedenheit in der Acidität der –COOH- und $-SO_3H$-Gruppen sollte auch Unterschiede der Haftfestigkeit verursachen: In der Tat hat man beobachtet, daß die SM-C, nicht aber die CM-C, neutrale Aminosäuren in der freie Form fixieren kann[24].

Es ist von historischem Interesse, daß die Oxycellulose das erste Ionenaustausch-Cellulosederivat gewesen ist, das in der Biochemie als Adsorbens für Proteine gebraucht wurde. Astwood *et al.*[29] konnten 1951 das ACTH, durch «batchwise»-Adsorption auf Oxycellulose 40fach reinigen.

Die bisher am meisten verwendeten Cellulosederivate sind Anionenaustauscher. Sie sind in der Tabelle 2 angegeben.

Sehr wahrscheinlich sind alle diese Anionenaustauscher Äther. Die DEAE-C wird durch Reaktion des 2-Chlorotriäthylamin mit Alkalicellulose hergestellt. Durch eine ähnliche Reaktion wird die ECTEOLA-C synthetisiert; das Reagens ist hier Epichlorhydrin und Triäthanolamin. Die AE-C wird durch Einwirkung des Taurins[29a] oder des β-Br-äthylamins[45] auf Alkalicellulose hergestellt. Die TEAE-C wird durch Äthylierung der DEAE-C mit Äthylbromid synthetisiert. Die GE-C entsteht durch Guanidierung der primären Aminogruppen der AE-C mit o-Methyl-isoharnstoff. Für die *p*AB-C, wird zuerst die *p*-Nitro-benzyl-cellulose (durch Behandlung der Alkalicellulose mit *p*-Nitro-benzyl-chlorid) hergestellt, worauf die Nitrogruppe mit Hydrosulfit reduziert wird.

* Aus demselben Grund werden Cellulosederivate, Stärke, Agargel usw. als Träger für die Proteinelektrophorese hydrophoben Materialien (wie Glaspulver usw.) vorgezogen[25].

* Die SH- und die phenolischen OH-Gruppen dissozieren erst bei so hohen *p*H, bei denen die Proteine oft der Denaturierungsgefahr unterliegen.

[25] A. Tiselius, in *Methods in Enzymology*, herausgegeben von S. P. Colowick und N. O. Kaplan, Band IV, S. 3, New York 1957.

[26] H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz und G. Huber, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1849.

[27] E. C. Yackel und W. O. Kanyon, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 121.

[28] J. Porath, *Ark. Kemi 11* (1957) 259.

[29] E. B. Astwood, M. S. Raben, R. W. Payne und A. B. Grady, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2969.

[29a] W. A. Reeves und J. D. Guthrie, *Textile Res. J. 23* (1953) 522.

Tabelle 2: Anionenaustauscher-cellulosederivate

	Aktive Gruppe	pK'*	Referenzen
Diäthylamino-äthyl-cellulose (DEAE-C)	$-N^+H(CH_2CH_3)_2$	9,5	19
Triäthylamino-äthyl-cellulose (TEAE-C)	$-N^+(CH_2CH_3)_3$	9,5	23
Aminoäthyl-cellulose (AE-C)	$-NH_3^+$	9,30	30
Guanidinoäthyl-cellulose (GE-C)	$-NH-C(NH_2)=NH_2^+$	>12	30,45
ECTEOLA-cellulose (ECTEOLA-C)	Substituiertes Amin	7,5**	19
p-Amino-benzyl-cellulose (*p*AB-C)	$-NH_3^+$	<4	31,32

* In 0,5 oder 1 M NaCl
** Durchschnittlicher *p*K'-Wert der verschiedenen basischen Gruppen

Die ECTEOLA-C weist kein Trennvermögen für Proteine auf [19]; sie ist sehr heterogen (siehe die Titrationskurve in [19]. Sie hat jedoch Anwendung bei der Nucleinsäurechromatographie[33–35] gefunden. Auch die *p*AB-C wird wegen ihres zu niedrigen *p*H-Wertes nicht in der Proteinchromatographie gebraucht; sie ist aber ein sehr günstiges Material für die Herstellung anderer Cellulosederivate (siehe unten).

Alle anderen Anionenaustauscher weisen ein gutes Trennvermögen für Proteine auf und haben in der Proteinchromatographie Anwendung gefunden. Die DEAE-C ist heute der am meisten angewandte Anionenaustauscher (siehe z.B. Abb. 1). Die TEAE-C ist jedoch homogener [23]. Die GE-C ist der stärkste Anionenaustauscher, der mit Cellulose als Gerüst hergestellt wurde, und erlaubt deshalb Chromatographien bei sehr alkalischen *p*H-Werten. Ihr größter Nachteil besteht in ihrer geringen Stabilität sowohl in stark saurem als auch in stark alkalischem Milieu. Die AE-C hat ein gutes Trennvermögen (siehe Abb. 2). Es ist mindestens so gut, wenn nicht besser, als das der anderen Anionenaustauscher. Sie ist so stabil wie die DEAE-C und befriedigend homogen. 75 bis 80% der aktiven Gruppen sind primäre Aminogruppen. Es ist sehr einfach, die AE-C mit einer gewünschten Kapazität herzustellen.

Bei der Herstellung von Cellulosederivaten für chromatographische Zwecke besteht oft die Gefahr, bei chemisch «guten» Reaktionen (d.h. bei Reaktionen, die eine große Ausbeute geben) zu hohe Substitutionsquoten zu erreichen. Man erhält ein im Wasser gelartiges Produkt, das für die Chromatographie nicht geeignet ist. Deshalb versucht man gewöhnlich die Reaktion früher zu unterbrechen (was oft mangelhafte Reproduzierbarkeit der Substituierungsquoten zur Folge hat) oder man wendet eine die Reaktion limitierende Menge an Reagens an, was aber auch gewisse Nachteile hat.

Die gute Reproduzierbarkeit der Substitutionsquoten scheint wichtig zu sein. Es ist nämlich bekannt, daß manchmal Chromatographien, die mit verschiedenen Chargen eines bestimmten Ionenaustauschers

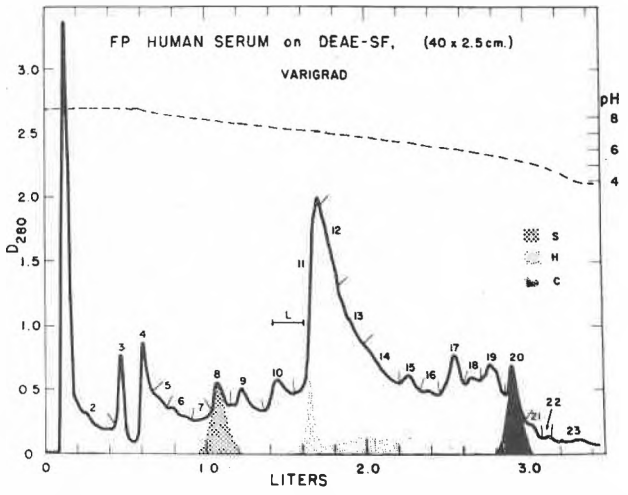


Abb. 1. Chromatographie von menschlichem Serum auf DEAE-C in TRIS-Phosphat-Puffer. Elution durch kontinuierliche Zunahme der Konzentration des Elutionsmittels und Abnahme des *p*H. Gestrichelte Linie: *p*H im Effluens, ausgezogene Linie: E_{280} im Effluens; *L:* Lipoprotein; *S:* Siderophilin; *H:* E_{405}; *C:* Coeruloplasmin (aus H. A. Sober und E. A. Peterson, *Fed. Proc. 17* [1958] 1116)

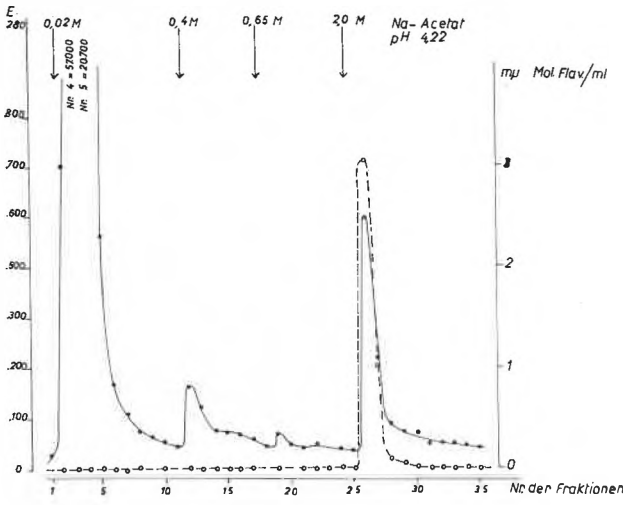


Abb. 2. Chromatographie von Hühnereiweiß auf AE-C in Na-Acetat-Puffer, *p*H 4,22, mit stufenweiser Elution. Gestrichelte Linie: Flavingehalt; ausgezogene Linie: E_{280}. Das Riboflavoprotein, das durch diese einzige Chromatographie erhalten wurde (Fraktionen 26 und 27), erwies sich in der Ultrazentrifuge als einheitlich (aus G. Semenza, *Helv. Chim. Acta 43* [1960] 1057)

[30] G. Semenza, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1057.
[31] D. H. Campbell, E. Lüscher und L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 37* (1951) 575.
[32] Prospekt des Serva-Entwicklungslabors, Heidelberg 1959.
[33] A. Bendich, J. R. Fresco, H. S. Rosenkranz und S. M. Beser, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3671.
[34] A. Bendich, H. B. Pahl, G. C. Korngold, H. S. Rosenkranz und J. R. Fresco, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 3949.
[35] D. F. Bradley und A. Rich, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5898.

durchgeführt wurden, nicht die gleichen Resultate ergaben. Oft ist dieses Phänomen auf die verschiedenen Kapazitäten der einzelnen Produkte zurückzuführen.

Die theoretisch größere Kapazität der hochsubstituierten Produkte für die Proteine ist oft nur ein scheinbarer Gewinn. Da die größere Substituierungsquote auch eine größere Wasseraufnahme verursacht, ist die Kapazität des Cellulosederivates in nassem Zustand, je Volumeneinheit gerechnet, nicht wesentlich vergrößert, während andererseits die physikalischen Eigenschaften bedeutend schlechter geworden sind: Die Durchlaufgeschwindigkeit ist oft zu klein und zu stark vom *p*H- und der Ionenstärke abhängig geworden.

Die physikalischen Eigenschaften hängen aber auch vom Ausgangsmaterial ab. Wenn Holzcellulose als Ausgangsmaterial verwendet wird, fängt das Produkt an, bei einer Substitutionsquote von etwa 0,9 bis 1 mÄq/g (bei den Anionenaustauschern) oder von etwa 0,5 mÄq/g (bei den starken Kationenaustauschern) gelartig zu werden. Wenn der Ionenaustauscher (in diesem Fall AE-C) aus vernetzter Cellulose hergestellt wird, kann man eine Substitutionsquote von fast 2 mÄq/g erreichen, ohne daß das Produkt wesentlich verschlechterte physikalische Eigenschaften aufweist[30]*. Man kann auch Linters als Ausgangsmaterial anwenden; in diesem Fall ist der Ionenaustauscher eher fibrös, was bei der Anwendung großer Säulen für präparative Zwecke einen wesentlichen Vorteil bedeutet[36].

Bei der Herstellung gewisser Cellulosederivate hat man beobachtet, daß die Substitutionsquote je nach der Größe der Partikel des Produktes verschieden ist. Wenn man den erhaltenen Ionenaustauscher (z.B. DEAE-C) durch Sieben in Teilchen verschiedener Größe aufteilt, so findet man, daß die kleineren Partikel eine größere Substitutionsquote aufweisen als die größeren.

Man hat aus der Cellulose weitere Typen von Adsorbentien hergestellt, die durch spezifische Mechanismen eine auswählende Adsorption erlauben. CAMPBELL, LÜSCHER und LERMAN[31] haben Proteinantigene mit der *p*AB-C durch Diazotierung gekoppelt; es ist möglich, an diesem Adsorbens für die Antigene spezifische Antikörper selektiv zu adsorbieren. Dieselbe Reaktion wurde gebraucht[37], um Phenole an der Cellulose zu fixieren, die dann eine spezifische Affinität für Tyrosinase aufweist. Histone wurden durch Diazotierung ebenfalls mit *p*AB-C gekoppelt. Auf diesem Adsorbens kann man erfolgreich Desoxynucleinsäure adsorbieren und fraktionieren[38-39]. Ebenfalls durch Diazotierung haben wir Avidin an die *p*AB-C gekoppelt. Die so erhaltene Avidin-Azobenzyl-Cellulose hat die Fähigkeit, selektiv Biotin enthaltende Proteine zu fixieren[40]. Es mag hier auch erwähnt werden, daß STRAUB[41] durch spezifische Adsorption an Stärke in der Kälte die Pancreasamylase isoliert hat. Das Enzym wird dadurch wiedergewonnen, daß man das Adsorptionsmittel mit der daran haftenden Amylase auf 37 °C bringt. Nach der Inkubation werden die Abbauprodukte der Stärke durch Dialyse entfernt, und das Ferment bleibt zurück.

Von anderen Cellulosederivaten, die in der Proteinchromatographie noch nicht genügend geprüft worden sind, möchte ich erwähnen: eine Citrat-Cellulose[42], eine Phosphonomethyl-Cellulose[42a] ein Cellulose-Succinathalbester[43], eine Amino- und eine Guanidino-Cellulose[44], eine organisch gebundenes Hg enthaltende Cellulose[45] und eine Pyridinium-Cellulose[46].

Allgemeine Regeln

Charakteristisch für die Ionenaustausch-Chromatographie der Polyelektrolyte ist, daß der R_f-Wert (bzw. das spezifische Retentionsvolumen) außerordentlich empfindlich gegen Änderungen des *p*H- und Elutionsmittels ist. Natürlich sind auch die chromatographischen Eigenschaften der niedrig-molekularen Stoffe gegen diese beiden Variabeln empfindlich. Im Fall der Polyelektrolyte ist aber diese Empfindlichkeit viel größer.

Vom praktischen Standpunkt aus ist also das chromatographische Verhalten eines Polyelektrolyts eher durch den *p*H-Wert und die Konzentration des Elutionsmittels charakterisiert als durch den R_f-Wert. Diese Besonderheit läßt sich auf Grund des Adsorptions-Elutionsgleichgewichtes verstehen, das sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten läßt[47].

Aus dieser doppelten Empfindlichkeit für Änderungen der Konzentration des Elutionsmittels und des *p*H-Wertes folgt die Notwendigkeit, beide Variabeln so gut wie möglich zu kontrollieren, und die Möglichkeit, die Elution durch Änderungen der einen oder der anderen Größe oder beider herbeizuführen.

Es gibt noch einen weiteren Grund, warum es notwendig ist, sich so streng wie möglich an die folgenden Regeln zu halten. Da die Kapazität aller Austauscher für die Proteine klein ist, arbeitet man fast immer an der Grenze der Säulenkapazität. Diese Tatsache verursacht häufig Artefakte, die im Fall der Chromatographie niedrigmolekularer Stoffe nur mit außerordentlich kleinen Säulen auftreten würden. Wir werden darauf später zurückkommen.

* Weitere Prozeduren für die Vernetzung der Cellulose sind später beschrieben worden: J. D. GUTHRIE und A. L. BULLOCK, *Ind. Eng. Chem.*, im Druck.

[36] J. PORATH, persönliche Mitteilung.

[37] L. S. LERMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 39* (1953) 232.

[38] G. L. BROWN und A. V. MARTIN, *Nature 176* (1955) 971.

[39] G. L. BROWN und A. V. BROWN, *Society of Experimental Biology, XII Symposium, London 1957*, S. 6.

[40] G. SEMENZA, L. S. PRESTIDGE, D. MÉNARD-JECKER und M. BETTEX-GALLAND, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 669.

[41] F. B. STRAUB, *Society of Experimental Biology, XII Symposium, London 1957*, S. 176.

[42] U.S. Pat. 2780228 (1957).

[42a] S. R. HOBART, G. L. DRAKE jr. und J. D. GUTHRIE, *Textile Res. J. 29* (1959) 884.

[43] F. C. MCINTIRE und J. R. SCHECK, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1193.

[44] G. SEMENZA, *Helv. Physiol. Pharm. Acta 17* (1959) C 39.

[45] G. SEMENZA, noch nicht veröffentlichte Versuche.

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

[47] A. TISELIUS, *Ann. Acad. Sci. Fennicae A II* (1955) 257.

Die Dimensionen und das Packen der Säulen brauchen hier nicht allzu detailliert dargelegt zu werden (für eine ausführliche Behandlung siehe DRAKE[48]). Gewöhnlich genügt es, das Adsorbens, nachdem man in der Suspension enthaltene Luftblasen durch partielles Vakuum entfernt hat, unter Wasserdruck und ständigem Rühren so homogen wie möglich in der Säule zu packen[49].

1. Die erste Regel besteht darin, soweit wie möglich unter Gleichgewichtsbedingungen zu arbeiten. Dies mag selbstverständlich scheinen; dabei ist aber gerade diese Regel am häufigsten nicht befolgt worden.

Die erste Bedingung ist, daß das Adsorbens schon vor dem Beginn der Adsorption vollkommen in derjenigen Form vorliegen muß, in welcher die Chromatographie durchgeführt werden soll[16].

Nach jeder Chromatographie auf AE-C oder DEAE-C wird die Säule mit Lauge gewaschen. Diese wandelt die Säule vollkommen in die OH-Form um. Für den nächsten Versuch muß man den Austauscher wieder in die Form bringen, die während der nächsten Chromatographie gebraucht werden wird (gewöhnlich Cl). Um dies zu erreichen, wurde oft die Säule einfach mit dem Anfangspuffer (z.B. 0,02 M TRIS/HCl *p*H 7,5) durchgewaschen, bis der *p*H-Wert der durchgelaufenen Lösung identisch mit demjenigen des Puffers war, der auf die Säule gegeben wurde (dies dauert zwei bis drei Tage). Nun ist es aber zweifelhaft, ob auf diese Weise immer ein vollkommener Übergang der Säule in die Cl-Form zu erreichen ist, weil die Affinität des Austauschers für die OH-Ionen viel größer ist als die Affinität für die Cl-Ionen und das Gleichgewicht sich außerordentlich langsam einstellen kann[30]. Ein sehr langsamer OH^--gegen Cl^--Austausch wird aber in Gegenwart eines Puffers keine beträchtliche Änderung des *p*H verursachen und daher nur schwer feststellbar sein. Dazu kommt noch, daß während der langdauernden Waschung mit alkalischen oder neutralen Lösungen auch eine Fixierung von Carbonat- und Bicarbonationen stattfindet, so daß die scheinbar ins Gleichgewicht gebrachte Säule in Wirklichkeit sich in einer gemischten Form (Cl^-, OH^-, Carbonat- oder Bicarbonat) befindet.

Eine unvollständige Umwandlung der Säule in die Cl-Form erklärt das folgende Phänomen. Es ist bekannt, daß bei DEAE-C, AE-C und TEAE-C Säulen, die nach alkalischer Waschung bei neutralem *p*H regeneriert wurden, eine Erhöhung der Cl-Konzentration des auf die Säule aufgetragenen, eluierenden Puffers zu zwei (oder drei) Stufen in der Cl-Konzentration des Eluats führt, wobei in der Übergangszone das *p*H vorübergehend alkalischer wird[16,45,50]. Dies muß der Bildung einer Bicarbonat- und einer OH^--Zone zugeschrieben werden, die infolge des Anstiegs der Cl-Konzentration eluiert werden[50].

Dieses *double fronting* kann offensichtlich Artefakte verursachen, die ich später erwähnen werde.

Wenn es nicht immer möglich ist, den Austauscher bei neutralem *p*H vollständig aus der OH- in die Cl-Form umzuwandeln, so läßt sich dies doch unter sauren Bedingungen erreichen.

Wie wir beobachtet haben, erhält man eine vollständige Umwandlung, wenn man die Säule mit einer sauren Lösung durchwäscht, die Cl^- enthält. Diese Prozedur verhindert auch, daß Carbonationen von der Säule aufgenommen werden. Der Gebrauch von HCl ist natürlich nicht zu empfehlen, weil die Salzsäure, wenn oft gebraucht, den Cellulosederivaten schaden kann. Es ist auch nicht zu empfehlen, anionische Puffer anzuwenden, die Cl^- enthalten, weil diese Prozedur natürlich wieder zu einer gemischten Form führt. Man muß also einen Puffer anwenden, der kationisch ist und der in saurem Milieu wirkt. Die Auswahl ist bekanntlich sehr begrenzt. Ich glaube, den Piperazin/HCl-Puffer, 0,1 M, *p*H 4,4, mit 20% NaCl, empfehlen zu können[30].

Bei Einhaltung dieser Bedingungen ist der Übergang der OH- in die Cl-Form über Nacht schon fast vollständig. Wenn man jetzt die Säule gegen den Anfangspuffer ins Gleichgewicht bringt und sie dann mit einem gleichen, aber konzentrierteren Puffer wäscht, kann man beobachten, daß der Anstieg der Cl-Konzentration im Effluens steil und in einer einzigen Stufe erfolgt und daß die *p*H-Verschiebung ins Alkalische – wenn überhaupt – schwach und schnell vorübergehend ist[30,45].

Es ist empfehlenswert, nicht nur das *p*H, sondern auch die Cl^--Konzentration im ausfließenden Puffer zu kontrollieren. In der Zwischenzeit wird durch Dialyse das zu chromatographierende Gemisch gegen den gleichen Puffer ins Gleichgewicht gebracht.

Ich habe die Regenerierungsprozedur ziemlich detailliert beschrieben, weil es sich um ein wichtiges Problem handelt. Eine mangelhafte Regenerierung der Säulen hat früher oft Mißerfolge verursacht und so zum Mißtrauen mancher Forscher gegen die Eiweißchromatographie beigetragen. Es ist klar, daß in einer Säule, die sich am Anfang in einer gemischten OH-Carbonat-Cl-Form befindet, die Bildung einer OH- oder Bicarbonat-Zone bei jedem Anstieg der Cl-Konzentration Artefakte verursachen kann: es können z.B. homogene Zonen verdoppelt werden, wenn die zusätzlichen OH- und Bicarbonat-Zonen gerade mit der gleichen Geschwindigkeit wandern[50]; oder es kann die Alkalinisierung die Zahl der Ladungen der Proteine und damit natürlich deren chromatographische Eigenschaften ändern. In jedem Fall erhält man sowohl Artefakte als auch eine Verminderung des Trennvermögens des Austauschers. Überdies muß, im Fall von alkaliempfindlichen Enzymen, die Alkalinisierung die Ausbeute herabsetzen.

Eine schlechte Regenerierung der Säulen kann auch für eine schlechte Reproduzierbarkeit der Resultate verantwortlich sein. Es ist nämlich in der Literatur manchmal mitgeteilt worden, daß gewisse chromatographische Resultate erst beim zweiten Experiment reproduzierbar gewesen sind: Die wahrscheinlichste Erklärung ist, daß beim ersten Experiment eine neue, also mit HCl gewaschene DEAE-C gebraucht wurde, die sich vollständig in der Cl-Form befand, während bei späteren Experimenten die Cellulose nur noch unvollständig, wenn auch im Ausmaß reproduzierbar regeneriert wurde.

Man muß auch versuchen, sich während der Elution den Gleichgewichtsbedingungen zu nähern. Da das Gleichgewicht – wenn überhaupt – auf Cellulosederivaten mit den Polyelektrolyten außerordentlich langsam erreicht wird, empfiehlt es sich, eine Durchlaufs-

[48] B. DRAKE, *Anal. Chim. Acta* 3 (1949) 452.
[49] J. PORATH, *Biochim. Biophysica Acta* 22 (1956) 151.
[50] W. BJÖRK, *J. Chromatogr.* 2 (1959) 536.

geschwindigkeit von etwa 3 bis 4 ml/h je cm² Querschnitt nicht zu überschreiten. Es gibt jedoch zwei limitierende Faktoren, nämlich die Diffusion, die die Zonen verbreitert, und die Empfindlichkeit gewisser Enzyme, welche verhindert, die Durchlaufsgeschwindigkeit allzu stark zu reduzieren.

2. Um die beste Kontrolle des *p*H zu erreichen, hat BOMAN die sogenannten Pufferregeln vorgeschlagen. Wenn das *p*H durch einen Puffer eingestellt wird, der vom Austauscher gegen den Polyelektrolyt ausgetauscht wird (z. B. einen anionischen Puffer auf Anionenaustauschern), so führt dies zu einer mehr oder weniger großen Änderung des *p*H in der Säule, und dies gerade im Moment, in dem der Polyelektrolyt eluiert wird (Abb. 3). Es werden sich *tailing* und Artefakte einstellen. Etwas Ähnliches passiert natürlich bei der Chromatographie niedrigmolekularer Stoffe auch. Aber

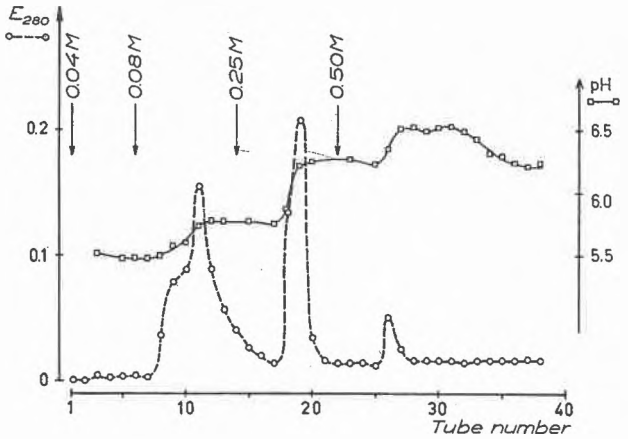


Abb. 3. Chromatographie von menschlichem Serumalbumin auf Dowex-2 [Acetat]. Stufenweise Elution mit Na-Acetat-Puffer, *p*H 5,4 (aus G. BOMAN und L. E. WESTLUND, *Arch. Biochem. Biophysics 64* [1956] 217)

bei den Polyelektrolyten sind die *p*H-Änderungen besonders ausgeprägt, da in diesem Fall wegen der kleinen Kapazität des Austauschers das adsorbierte Gemisch einen beträchtlichen Teil der Kapazität der Säule beansprucht. Ferner weisen, wie ich oben erwähnt habe, gerade die Polyelektolyte eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegen *p*H-Änderungen auf.

BOMAN empfiehlt also, kationische Puffer auf Anionenaustauschern und anionische Puffer auf Kationenaustauschern zu benützen[12]. Es steht eine Reihe anionischer Puffer zur Verfügung: Acetat, Succinat, Phosphat, Bicarbonat usw. Aber nur wenige sind die kationischen Puffer, die auf Anionenaustauschern bei relativ neutralen *p*H-Werten gebraucht werden können, d. h. unter den Bedingungen, die bei der Proteinchromatographie gewöhnlich bestehen. Der Puffer muß nämlich die folgenden Eigenschaften haben: 1. Er muß ein Kation sein, 2. gut wasserlöslich sein, 3. darf nicht mit Proteinen reagieren, 4. nicht mit dem Austauscher reagieren, 5. muß chemisch stabil sein, 6. darf Enzyme nicht hemmen und 7. nicht im UV bei 280 mμ absorbieren. Die letzten zwei Bedingungen sind nicht unentbehrlich, da es möglich ist, den Puffer vor der Enzym- und Proteinbestimmung zu entfernen. Sie sind aber wichtig, wenn man – wie es oft der Fall ist – 50 bis 100 Fraktionen analysieren muß, und noch mehr, wenn das untersuchte Enzym wenig stabil ist. BOMAN hat das Puffersystem TRIS/HCl zwischen etwa *p*H 7,3 und 9 empfohlen. Wir versuchen jetzt den Puffer Piperazin/HCl oder Piperazin/Acetat für das *p*H-Gebiet zwischen 6,6 und 4,4[45].

Die Eigenschaften der zwei Puffersysteme sind verschieden. Das erste erlaubt Chromatographien bei neutralen oder leicht alkalischen *p*H-Werten, d. h. Chromatographien, die das gesamte Bild des Proteingemisches geben, weil bei diesen *p*H-Werten die meisten oder sogar alle Proteine adsorbiert werden. Das zweite System dagegen erlaubt, im *p*H-Bereich zu arbeiten, in dem die elektrischen Unterschiede der Proteine am größten sind, d. h. im Bereich der isoelektrischen Punkte. Man kann überdies, da bei saurem *p*H viele Proteine nicht adsorbiert werden, eine größere Menge des Gemisches durch die Säule durchlaufen lassen, wenn das untersuchte Protein unter diesen Bedingungen adsorbiert wird.

Diese beiden Puffersysteme ergänzen sich. Die Wahl ist durch die elektrischen Eigenschaften und die Stabilität des untersuchten Proteins bedingt.

Die anionischen Puffer sind also allgemein nicht zu empfehlen, wenn man mit Anionenaustauschern arbeitet. Besonders aber sind die zweiwertigen anionischen Puffer (wie z. B. die Phosphat-Puffer) auf Anionenaustauschern nicht zu brauchen.

Da das sekundäre Phosphat zwei Ladungen trägt, weist es eine größere Affinität für den Austauscher auf als das primäre Phosphat. Das Waschen mit Phosphatpuffern muß deshalb eine große Änderung des *p*H verursachen. Dieses Phänomen hat man auch experimentell nachgewiesen[51]. Als Folge sind die Resultate oft nicht reproduzierbar, und das Trennvermögen des Austauschers wird reduziert.

Es ist auch nicht zu empfehlen, *p*H-Gradiente im Titrationsbereich des Austauschers anzuwenden. Die Autoren, welche diese Prozedur angewandt haben, verfolgten das Ziel, die Kapazität des Austauschers progressiv zu reduzieren. Auf diese Weise sollten die adsorbierten Proteine in der Reihenfolge ihrer Affinität zum Austauscher eluiert werden. Es ist aber klar, daß jede *p*H-Änderung im Titrationsbereich des Austauschers nicht nur zu einem, sondern zu zwei Effekten führen muß, die einander entgegengesetzt sind. Überlegen wir, was geschieht, wenn während einer Proteinchromatographie auf DEAE-C das *p*H von 8,5 auf 10 erhöht wird. Die Affinität des Austauschers für die Proteine wird einerseits durch den verminderten Dissoziationsgrad der Gruppen der DEAE-C herabgesetzt; andererseits aber hat die Affinität der Proteine für den Anionenaustauscher die Tendenz, größer zu werden, weil durch die Alkalinisierung die Zahl der negativen Ladungen der Proteine erhöht wird. Als Folge dieser beiden entgegengesetzten Effekte muß man Artefakte erwarten oder im besten Fall eine Reduktion des Trennvermögens des Austauschers.

[51] H. G. BOMAN, persönliche Mitteilung.

Es ist dagegen ohne weiteres erlaubt, einen *p*H-Gradienten außerhalb des Titrationsbereiches des Austauschers anzuwenden. Ich werde auf diesen Punkt zurückkommen.

Es ist klar, daß die Durchführung von Proteinchromatographien auch möglich ist, ohne alle diese Regeln zu befolgen. Solche Chromatographien wurden gemacht, und Trennungen wurden erhalten. Es handelte sich dabei meistens um Chromatographien, die bei *p*H-Werten durchgeführt worden sind, die ziemlich weit entfernt von den isoelektrischen Punkten der betreffenden Proteine lagen. Es ist klar, daß in diesen Fällen die genaue Kontrolle des *p*H-Wertes weniger kritisch ist. Auch wenn die Elution durch Senkung des *p*H erfolgt[18–22], so dürfen die oben genannten Regeln weniger streng gehandhabt werden. In diesem Fall wird das chromatographische Verhalten der Proteine infolge Verminderung der Ladungen demjenigen niedrig-molekularer Substanzen ähnlich. Es sind aber genügend Fälle bekannt, wo es nicht gelang, Proteingemische erfolgreich und reproduzierbar zu chromatographieren. Solche Mißerfolge sind vor allem auf das Nichteinhalten einiger dieser Regeln zurückzuführen.

Die Elution

Bekanntlich kann man adsorbierte Substanzen durch drei grundsätzliche Methoden erfassen: durch Frontalanalyse, durch Elution oder Entwicklung, oder durch Verdrängung *(displacement)*.

Die Frontalanalyse ist, soviel ich weiß, nicht weitgehend in der Polyelektrolytchromatographie angewandt worden*. Die Verdrängung wurde mit Sicherheit zum erstenmal von BOMAN nachgewiesen[15]. Wie er gezeigt hat, verläuft sie aber mit den Proteinen oft nicht ideal und ist oft von Austauschmechanismen begleitet[13]. In der folgenden Diskussion möchte ich deshalb die verschiedenen Elutionstypen in Klassen einteilen, je nach dem Parameter, der variiert wird, aber ohne auf Einzelheiten über den Mechanismus der Elution einzugehen (siehe auch [16]). Eine ausführliche Diskussion ist unnötig, nachdem die allgemeinen Regeln diskutiert wurden.

Hier muß ein weiterer Punkt erwähnt werden. Während der Elution darf man die Form des Austauschers nicht massiv ändern: z.B. nicht eine Säule, die in der Cl-Form vorliegt, mit Acetat waschen. Die Zone des eluierten Ions kann unvorherzusehende und unerwünschte Phänomene verursachen (wie z.B. Verdopplung homogener Zonen, Reduktion des Trennvermögens usw.).

Um die Elution zu erreichen, kann man 1. mit dem Anfangspuffer waschen, 2. die Konzentration des Elutionsmittels ändern, 3. das *p*H ändern, 4. selektiv die biochemische Affinität gewisser Proteine ausnützen. Oft ändert man zwei dieser Variablen. In diesem Fall muß man beachten, daß keine sich widersprechenden Effekte zustande kommen.

* Einige der seltenen Beispiele sind in [37] angegeben.

1. Entwicklung mit dem Anfangspuffer *(starting agent development)*. Bei diesem Verfahren eluiert man die adsorbierten Proteine dadurch, daß man auf die Säule den gleichen Puffer gibt, mit welchem Säule und Gemisch ins Gleichgewicht gebracht wurden. Es besteht also kein prinzipieller Unterschied gegenüber der Chromatographie niedrigmolekularer Stoffe. Selbstverständlich arbeitet man in dem Bereich, in welchem das untersuchte Protein einen R_f-Wert hat, der weder sehr nahe bei 0 noch bei 1 liegt. In diesem Bereich ist, wie erwähnt der R_f-Wert außerordentlich empfindlich gegen Änderungen des *p*H, der Ionstärke und der Temperatur. Nach diesem Verfahren wurde die Chromatographie der RNase, des Insulins und anderer Stoffe durch die Gruppe von MOORE und STEIN durchgeführt[4–7]. Die Methode ist sehr geeignet, um die Einheitlichkeit eines Proteins zu beweisen. Sie gestattete z.B., die RNasen A und B voneinander zu trennen. Der größte Nachteil liegt darin, daß sie nur mit einzelnen, relativ einfachen Proteinen gute Resultate gibt.

2. Änderung der Konzentration des Elutionsmittels bei konstantem *p*H. Dies ist die Methode, die am meisten angewandt wird. Man kann die Konzentration des Elutionsmittels in einem Schritt *(one step)*, stufenweise oder kontinuierlich zunehmen lassen.

Im *One-step*-Verfahren wäscht man die Säule unmittelbar nach der Adsorption mit einem Puffer von gleichem *p*H, aber höherer Konzentration (z.B. 0,5 oder 1 M TRIS/HCl-Puffer). Die einzelnen Proteinzonen folgen einander, von der steigenden Cl-Konzentration verdrängt, ohne daß leere Zwischenräume sie voneinander trennen (Abb. 4). Der Hauptmechanismus der Elution ist also die Verdrängung, die aber, wie erwähnt, oft nicht ideal ist. Dieser Elutionsmechanismus ist bei den

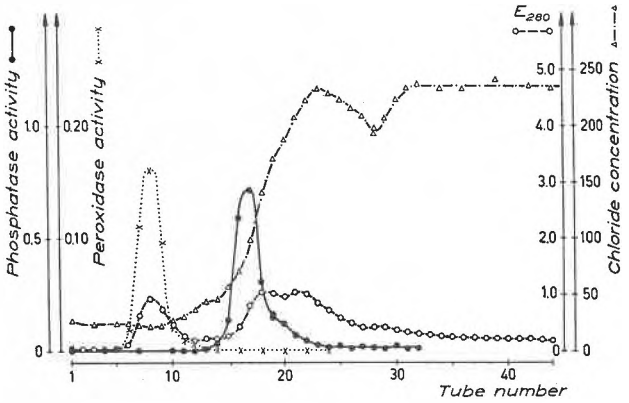


Abb. 4. One-step-Chromatographie von Meerrettich-Peroxydase und saure Phosphatase auf TEAE-C. TRIS-HCl-Puffer, *p*H 7,5 (0,02 → 0,25 M). Die Cl^--Konzentration ist als μÄq/ml angegeben (aus G. BOMAN und L. E. WESTLUND, *Arch. Biochem. Biophysics 70* [1957] 572)

Eiweißkörpern möglich, weil – soviel wir wissen – das chromatographische Verhalten der Proteine demjenigen der Substanzen entspricht, die stark nach unten gebogene Isotherme besitzen. Ein Vorteil dieses Mechanismus

ist, daß er zu kleineren *tailings* der Zonen führt. Die Prozedur ist schnell (das ist natürlich sehr wichtig im Fall von unstabilen Proteinen) und sie erlaubt, viel größere Mengen Proteine zu trennen als andere Elutionsverfahren bei gleichem *p*H. Die Nachteile sind, daß sie mit schon weitgehend gereinigten Proteinen nicht erfolgreich ist (da die Träger *[= carriers]* fehlen) und daß sie oft weniger wirksam ist als die stufenweise Elution, weil – wie erwähnt – keine leeren Zwischenräume zwischen aufeinanderfolgenden Proteinfraktionen auftreten. Benachbarte Proteinzonen können sich deshalb bei nicht tadellos gepackten Säulen zum Teil überschneiden.

Ich habe früher schon erwähnt, daß, wenn am Anfang die Säule in gemischter OH-Carbonat-Cl-Form vorliegt, mit dieser Methode Artefakte zu erwarten sind. Die eluierten Fremdzonen können Verdopplung homogener Zonen verursachen. Dies ist in Betracht zu ziehen, wenn man z. B. beurteilen will, ob eine Enzymaktivität zu einem oder zwei Proteinmolekülen gehört.

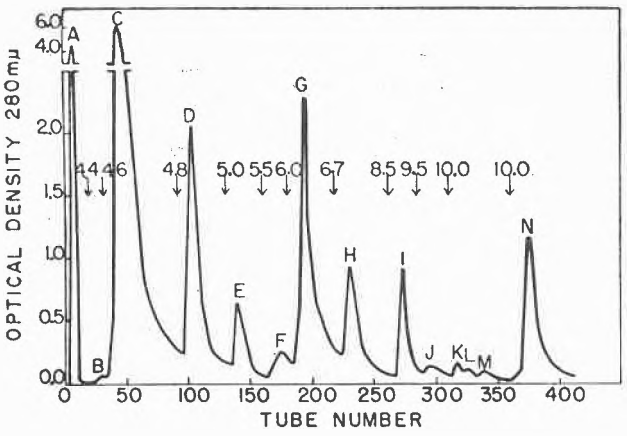


Abb. 5. Chromatographie von Hühnereiweiß auf CM-C. Stufenweise Elution mit Puffern verschiedener *p*H-Werte. (Die Zahlen in der Figur bedeuten die *p*H-Werte der zugegebenen Puffer.) Ausgezogene Linie: E_{280} der Fraktionen; *A:* Ovomucoid + Flavoprotein; *C-E:* Ovalbumine; *F, I, J, K* und *M:* Globuline; *G* und *H:* Conalbumin; *L:* Avidin; *N:* Lysozym (aus RHODES *et al., J. Biol. Chem. 230* [1958] 399)

Man kann die Konzentration des Elutionsmittels auch stufenweise zunehmen lassen. Bei jeder erreichten Elutionsmittelkonzentration wandern einige Proteine mit der Front des neuen Elutionsmittels und werden eluiert. Man hat also verschiedene Zonen, die durch Zwischenräume getrennt sind. Diese Methode wird sehr oft angewandt, weil es möglich ist, bei zweckmäßiger Wahl der Konzentrationen des Elutionsmittels eine vollkommenere Trennung gewisser Komponenten des Gemisches zu erreichen (Abb. 2 und 5). Man muß sich aber immer bewußt sein, daß einerseits verschiedene Proteine in derselben Zone eluiert werden können – was selbstverständlich ist – und daß andererseits das gleiche Protein in verschiedenen benachbarten Zonen vorkommen kann. Man hat also einen großen Gipfel, dem kleinere Gipfel desselben Proteins vor- und nachlaufen. *Nur die Rechromatographie erlaubt, zu beurteilen, ob jeder Gipfel ein unabhängiges Protein ist.* Die Ursache dieses sehr häufigen Phänomens kann verschieden sein. Es ist möglich, daß der kleine Gipfel, der einem großen folgt, nichts anderes ist, als ein schmales *tailing*, das vom nächsten Elutionsmittel konzentriert worden ist. (Es sei hier wieder erwähnt, daß die Proteine stark gebogene Isotherme aufweisen.) Oder es kann sich um gegenseitige Verdrängung handeln: die Substanz *A* wird in Gegenwart von Substanz *B*, zusammen mit Substanz *B*

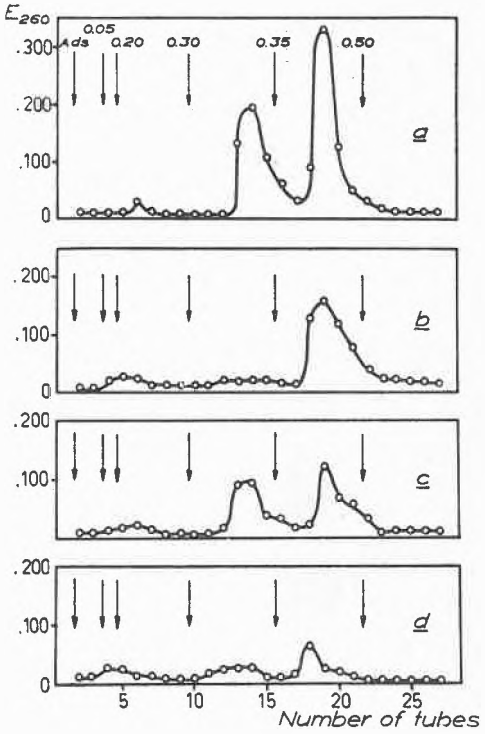


Abb. 6. a: Chromatographie von DNS auf Hydroxylapatit. Stufenweise Elution mit Phosphat-Puffern + 1 M NaCl, *p*H 6,8. Die Zahlen bedeuten die Molaritäten der Phosphat-Puffer. *b:* Rechromatographie der zweiten Fraktion vom Versuch *a. c:* Rechromatographie der ersten Fraktion vom Versuch *a. d:* Rechromatographie der ersten Fraktion vom Versuch *c.* Ausgezogene Linie: E_{280} (aus G. SEMENZA, *Ark. Kemi 11* [1957] 89)

zum Teil eluiert, weil ihre Affinität für das Adsorbens durch die letztere verkleinert wird. Die dritte Ursache des Phänomens ist aber wahrscheinlich die häufigste: Bei jeder Änderung der Elutionsmittelkonzentration wird die Kapazität des Austauschers für das Protein herabgesetzt. Die Zone des Proteins, die am oberen Teil der Säule fixiert ist, wird deshalb breiter, und je höher die Konzentration des Elutionsmittels, desto breiter wird die Zone. Es kommt ein gewisser Moment, in welchem die Breite der Zone die Länge der Säule überschreitet. Ein Teil des adsorbierten Proteins wird dann überfließen. Endlich wird die Konzentration des Elutionsmittels erreicht, bei welcher das ganze Protein eluiert wird[12]. Ein solcher Artefakt ist natürlich nicht für die Polyelektrolyte typisch. Die Erscheinung kann auch bei niedrigmolekularen Substanzen eintreten. Sie ist

aber bei den Polyelektrolyten häufiger, weil die Kapazität der Adsorbentien in diesem Fall besonders klein ist.

Ein weiterer Artefakt, der auch bei anderen Elutionstypen vorkommt, aber bei der stufenweisen Elution besonders deutlich ist, wird durch das folgende Beispiel illustriert: In dem in Abb. 6 dargestellten Versuch wurde DNS auf Hydroxylapatit chromatographiert[52]. Man erhält zwei Fraktionen: die eine (die zweite) ist stabil, wie aus der Rechromatographie klar hervorgeht, die andere hingegen (die erste) wird kontinuierlich in die zweite umgewandelt. Diese Umwandlung beruht scheinbar auf einer Veränderung der DNS, die während der

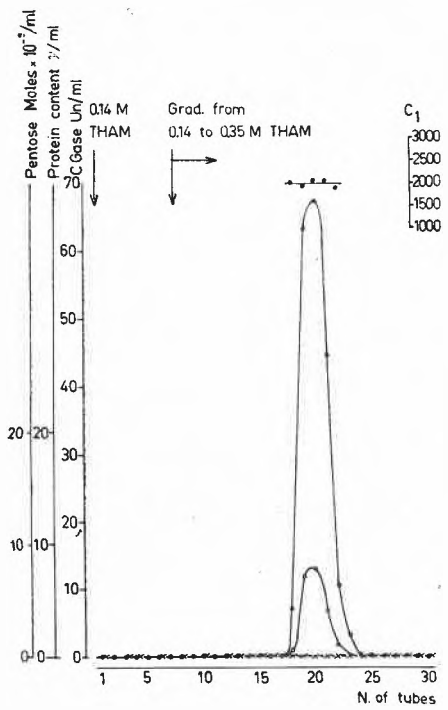


Abb. 7. Chromatographie von gereinigter Cysteinylglycinase auf Dowex-2 [Cl], TRIS-HCl-Puffer, *p*H 7,3. Elution durch kontinuierliche Zunahme der Konzentration des Puffers. –·–·–: Cysteinyl-glycinase-Aktivität (CGase); –o–o–: Protein-Konzentration; –×–×–: RNS-Konzentration; THAM: Tris-(hydroxymethyl)-amino-methan. Die spezifischen Aktivitäten der Fraktionen sind als proteolytische Koeffizienten (C_1) im oberen Teil der Abbildung angegeben (aus G. SEMENZA, *Biophysica Acta 24* [1957] 401)

Chromatographie stattfindet (auch wenn sie nicht von der Chromatographie verursacht wird). Ein ähnliches Phänomen kann sich mit Proteinen auf Cellulosederivaten abspielen. Die Denaturierung eines homogenen Proteins kann z. B. solche Bilder verursachen.

Man kann auch die Konzentration des Elutionsmittels kontinuierlich zunehmen lassen (siehe Abb. 1). Es existieren zahlreiche Modifikationen des Verfahrens[53,54,55].

[52] G. SEMENZA, *Ark. Kemi 11* (1957) 89.

[53] R. S. ALM, R. J. P. WILLIAMS und A. TISELIUS, *Acta Chem. Scand. 6* (1952) 826.

[54] B. DRAKE, *Ark. Kemi 8* (1955) 1.

[55] E. A. PETERSON und H. A. SOBER, *Anal. Chem. 31* (1959) 857. E. A. PETERSON und J. ROWLAND, *J. Chromatogr.*, im Druck (1960).

Jede hat in gewissen Fällen ihre Vorteile. Ein gemeinsamer Vorteil ist, daß das *tailing* reduziert wird, was bei Substanzen, die stark gekrümmte Isothermen besitzen, sehr wichtig sein kann[53]. Dieses Verfahren ist deshalb sehr oft gebraucht worden[18–21,33,34] usw. Man muß hier wieder erwähnen, daß die Gefahr, zwei Zonen aus einer einzigen Substanz zu erhalten, kleiner als bei der stufenweisen Elution, aber keineswegs ausgeschlossen ist. Solche Artefakte können auf gegenseitiger Verdrängung oder auf der Bildung von OH- und Bicarbonat-Zonen bei nicht vollständig regenerierten Säulen beruhen.

Die Elution durch kontinuierliche Konzentrationserhöhung des Elutionsmittels kann auch gebraucht werden, um die Einheitlichkeit eines Proteins zu prüfen (siehe Abb. 7)[56].

Wie man sieht, haben alle drei Verfahren Vor- und Nachteile. Die Wahl hängt hauptsächlich vom Zweck des Versuchs und von praktischen Überlegungen ab.

3. Die Elution läßt sich auch durch eine *p*H-Änderung durchführen (siehe Abb. 1 und 5). Auch in diesem Fall läßt sie sich auf die drei Arten erreichen, die ich oben aufgeführt habe. Wie schon erwähnt, darf man *p*H-Änderungen nicht im Titrationsbereich des Austauschers verwenden, und es ist wichtig, katonische Puffer auf Anionenaustauschern anzuwenden und umgekehrt. Aus diesen Gründen war früher der *p*H-Bereich für die Proteinchromatographie stark begrenzt. Auf DEAE-C und TEAE-C konnte man Proteine nur zwischen *p*H 7,3 (untere Grenze der Pufferwirkung des TRIS) und etwa *p*H 8,9 chromatographieren, da das *p*K′ dieser Anionenaustauscher etwa 9,5 ist. Mit der von uns eingeführten GE-C ist die alkalische Grenze stark nach oben verschoben worden. Sie reicht theoretisch bis etwa *p*H 11. Die saure Grenze konnte mit Piperazin/HCl- oder Piperazin/Acetat-Puffern bis etwa 4,4 herabgesetzt werden. Es ist also möglich, z. B. Proteine im alkalischen Milieu zu adsorbieren und sie durch Verschiebung des *p*H ins saure Milieu zu eluieren, ohne daß die Elutionsmittelkonzentration (Cl^- oder Acetat) geändert wird, wobei immer nur kationische Puffer verwendet werden. Auf diese Weise erhält man eine Fraktionierung, die hauptsächlich durch die Lage der isoelektrischen Punkte bedingt ist und die natürlich mehr oder weniger einer Fraktionierung durch die Elektrophorese entspricht.

4. Schließlich ist es oft möglich, in der Chromatographie biochemisch-spezifische Mechanismen anzuwenden. Man kann z. B. die elektrische Ladung und damit die chromatographischen Eigenschaften eines Proteins selektiv ändern. Es ist bekannt, daß die meisten Substrate und kompetitiven Hemmstoffe der Enzyme Ionen sind. In Gegenwart von solchen Ionen muß also die Affinität des Enzyms zum Adsorbens eine andere sein als in ihrer Abwesenheit. Wir haben Versuche in dieser Richtung durchgeführt, welche bereits Hinweise auf die Hauptbedingungen gegeben haben[45]. Es ist

[56] G. SEMENZA, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 401.

klar, daß die Anwesenheit des Substrats allein nicht imstande ist, die Elution des Enzyms zu verursachen, weil die Substrate gewöhnlich nur eine oder zwei Ladungen besitzen. Da die Enzymproteine meistens eine große Zahl von Ladungen tragen, kann durch die Bindung des Substrats an das Fermentprotein keine wesentliche Änderung der elektrischen Eigenschaften des letzteren eintreten. Es ist auch wichtig, daß nur diejenigen Substrate gebraucht werden, die keine Interaktion mit den Ionenaustauschern aufweisen, sonst hat man eine partielle Änderung der Form des Austauschers und damit unerwünschte Änderungen des *p*H, der Ionstärke usw. Schließlich ist es wichtig, daß das Enzym sich auch unter den Bedingungen der Chromatographie (*p*H, Temperatur usw.) mit dem Substrat oder dem kompetitiven Hemmstoff verbindet. Wir haben schon verschiedene Enzyme auf diese Weise chromatographiert, und unsere Resultate zeigen, daß es möglich ist, nach diesem Prinzip Enzyme befriedigend zu chromatographieren.

MALMSTRÖM konnte vor wenigen Jahren die Enolase (ein Mg-aktiviertes Enzym) auf SM-C reinigen. Das Enzym wurde auf SM-C [Mg] adsorbiert und dann mit NaCl-Lösungen zusammen mit dem Mg eluiert[57]. Es handelt sich also um ein besonderes Beispiel von «spezifischem» Ionenaustausch.

Weitere Beispiele «spezifischer» Cellulosederivate, die keine Ionenaustauscher *strictiori sensu* sind, habe ich oben erwähnt.

Anwendung auf biochemische Probleme

Der große Vorteil der Chromatographie zur Trennung und Reinigung von Enzymen und anderen Proteinen liegt im großen Trennvermögen und bei den hohen Ausbeuten, die für diese Technik typisch sind. Reinigung auf das 5- bis 100fache und Ausbeuten von 80 bis 100% sind häufig. Eine Begrenzung besteht für die Methode jedoch in der relativ niedrigen Kapazität der Adsorbentien. Bei Chromatographien mit stufenweiser Elution bei neutralen oder alkalischen *p*H-Werten trennt man gewöhnlich etwa 5 mg Protein je cm^3 feuchten Austauscher. Man kann aber in gewissen Fällen bis 100 mg je cm^3 erreichen, wie z. B. im Fall von Chromatographien in saurem Milieu, also unter Bedingungen, unter denen nur ein Teil der Proteine des Gemisches adsorbiert wird.

Für präparative Zwecke ist die Verwendung der Chromatographie somit hauptsächlich für die letzten Stufen der Reinigung angezeigt. In vielen Fällen ist es aber nicht unbedingt nötig, völlig reine Proteine zu gewinnen, um gewisse biochemische und biologische Probleme lösen zu können.

[57] B. G. MALMSTRÖM, *Arch. Biophysics 70* (1957) 58.

Oft stellt die Chromatographie zur Lösung solcher Probleme die geeignetste Methode dar. Einige Beispiele seien hier hervorgehoben.

Es wurde behauptet, daß das Biotin sowohl am «Malic Enzyme» als auch an der Oxalacetat-Carboxylase gebunden sei. Es ist uns gelungen, mit einer einzigen Chromatographie, die «Malic Enzyme»-Aktivität von dem im Extrakt enthaltenen Biotin vollkommen zu trennen. Im Fall der Oxalacetat-Carboxylase, die wir auf einer Avidino-azobenzyl-Cellulose chromatographiert haben, zeigte die Aktivität ein ganz anderes chromatographisches Verhalten als das im Extrakt enthaltene Biotin. Hier wäre das Problem im Fall der Oxalacetat-Carboxylase nur schwierig durch die Reindarstellung des Enzyms zu lösen gewesen, weil das Enzym während der Reinigung sehr unstabil wird[40].

Ein zweites Beispiel: Vor einigen Jahren hat man behauptet, daß eine Dipeptidase, die Cysteinylglycinase, eine proteinfreie Ribonucleinsäure sei. Diese Behauptung war auf die chemischen Eigenschaften gegründet, die eine gereinigte Enzympräparation anscheinend aufwies.

Durch weitere chromatographische Reinigung des Enzyms auf DEAE-C ist es uns aber gelungen, die Enzymaktivität quantitativ von der Ribonucleinsäure zu trennen. Die auf diese Weise erhaltene Cysteinylglycinase zeigte alle chemischen Eigenschaften eines Proteins[56]. Dieses Problem wäre wahrscheinlich ohne Chromatographie nicht zu lösen gewesen. Man hat Hinweise dafür, daß die Cysteinylglycinase im Extrakt als relativ stabiler Komplex, wahrscheinlich mit Ribonucleinsäure, vorkommt. Es ist fraglich, ob das aktive Protein und die Nucleinsäure sich durch andere Verfahren so vollständig hätten trennen lassen. Ich glaube, daß man die Chromatographie als beste Methode empfehlen kann, um Proteine von Nucleinsäuren quantitativ zu trennen.

Um die Existenz zweier verschiedener Aldolasen in der Leber nachzuweisen, hat man Proteinfraktionen an DEAE-C[58] oder an AE-C[59] chromatographiert. Dabei tritt eine starke Verschiebung im Verhältnis der Aktivität gegen Fructose-1-phosphat und Fructose-1,6-Diphosphat ein. Dies ist ein indirekter Beweis, daß die beiden Enzymaktivitäten nicht am selben Enzymmolekül gebunden sind.

Um einen Eindruck von der Fülle der Möglichkeiten zu geben, habe ich in Tabelle 3 eine Reihe von in der Literatur beschriebenen Beispielen für Chromatographien an Cellulosederivaten zusammengestellt. Vollständigkeit wurde nicht angestrebt und wäre auch bei der außerordentlich raschen Verbreitung, die die Methode zurzeit erfährt, kaum zu erreichen. Übersichten von SOBER und PETERSON sind jetzt im Druck: H. A. SOBER und E. A. PETERSON, in *J. P. Greenstein Memorial Symposium*, herausgegeben von J. T. EDSALL, S. 61, New York 1960; E. A. PETERSON und H. A. SOBER, in *The Plasma Proteins*, herausgegeben von F. W. PUTNAM, Band I, S. 105, New York 1960; *id.* und *id.*, in *Biochemical Preparations*, herausgegeben von A. MEISTER, Band 8 (1960), im Druck; *id.* und *id.*, in *Methods in Enzymology*, herausgegeben von S. P. COLOWICK und N. O. KAPLAN, Band 5, New York 1960, im Druck.

[58] U. GMÜNDER-KALETTA, H. P. WOLF und F. LEUTHARDT, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1027.

[59] D. VISCHER, noch nicht veröffentlichte Versuche (1960).

Tabelle 3. Einige Beispiele chromatographischer Anwendung von Cellulosederivaten

	Cellulosederivat	Literatur
Plasma- und Serumproteine: (Siderophilin, «Methämalbumin», Cöruloplasmin, Thrombin, Orosomucoid usw.)	DEAE-C	H. A. Sober, F. J. Gutter, M. M. Wijckoff und E. A. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 756. H.A.Sober und E.A.Peterson, *Vox Sanguinis 2* (1957) 62.
id. (Protein-gebundene Kohlenhydrate und Cholesterin, Siderophilin, Thyroxin-bindendes Protein, B_{12}-bindendes Protein, alkalische und saure Phosphatase, jodiniertes Albumin und Myeloma-Proteine)	DEAE-C	J. L. Fahey, P. F. McCoy und M. Goulian, *J. Clin. Invest. 37* (1958) 272.
id. (Blutgruppen-Antikörper, Transferrin usw.)	DEAE-C	R. J. Speer, M. D. Prager, T. F. Kelley und J. M. Hill, *J. Lab. Clin. Med. 54* (1959) 685.
id. (Patienten mit Myeloma oder akuter Leukämie)	DEAE-C	M. D. Prager, R. J. Speer, J. M. Hill, J. Williams und M. Goerner, *J. Lab. Clin. Med. 54* (1959) 694.
id. (γ-Globuline, Siderophilin, Cöruloplasmin, M-Blutgruppe-Antikörper, andere Antikörper; Serum eines Patienten mit Chorioepiteliom)	DEAE-C	H. A. Sober und E. A. Peterson, *Fed. Proc. 17* (1958) 1116.
id.	DEAE-C	H. Goodman, Ch. de Vaux-St-Cyr, H. Cleve und P. Grabar, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 19.
id.	DEAE-C	K. B. Cooke, M. P. Tombs, R. D. Weston, F. Souter und N. F. MacLagan, *Chim. Clin. Acta 4* (1959) 779.
id. (Hühnerserum)	DEAE-C	R. J. Block, S. Keller und D. W. Miller, *Arch. Biochem. Biophysics 83* (1959) 426.
id. (Cöruloplasmin)	DEAE-C	B. E. Sanders, O. P. Miller und M. N. Richard, *Arch. Biochem. Biophysics 84* (1959) 60.
id.	DEAE-C	G. Curzon und L. Vallet, *Biochem. J. 74* (1960) 279.
id. (α-Globuline)	DEAE-C CM-C	M. P. Tombs und N. F. MacLagan, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 42.
id. (γ-Globuline)	DEAE-C	J. L. Fahey und A. P. Horbett, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2645.
id. (id.)	DEAE-C	H. B. Levy und H. A. Sober, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 103* (1960) 250.
id. (Albumine)	DEAE-C	S. Keller und R. J. Block, *Arch. Biochem. Biophysics 85* (1959) 366.
id. (Reaginen)	DEAE-C	J. H. Humphrey und R. R. Porter, *Lancet 1 (4)* (1957) 196.
id. (Patienten mit primär-chronischer Polyarthritis)	DEAE-C	J. Lospalluto und M. Ziff, *Proceedings of the International Congress on Rheumatic Disease, Toronto, Canada*, Juni 1957.
id. (id.) (Chymotrypsin-Hemmstoff)	DEAE-C	H. Coke, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 12.
id. (Anti-diphtherie)	SM-C	J. Porath, *Ark. Kemi 11* (1957) 97.
id. (Antikörper)	Albumin-azobenzyl-C	D. H. Campbell, E. Lüscher und L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 37* (1951) 575.
id. (Plasminogen)	CM-C	J. J. Hagan, F. B. Ablondi und E. C. De Renzo, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1005.
id. (Plasminogen)	DEAE-C	P. Wallén und K. Bergström, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1464.
id. (Blutgerinnungsfaktoren: VII, IX, X und PPA)	DEAE-C	F. Duckert, E. T. Yin und W. Straub, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 14.
id. (Antihämophyles Globulin)	DEAE-C	S. van Creved, H. A. Veder, C. N. Pascha und W. F. Kroeze, *Thromb. Diath. Haemorr. 3* (1959) 572.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
id. (Fibrogen)	DEAE-C	M. D. Prager, R. J. Speer und P. S. Work, *Fed. Proc. 19* (1960) 73.
«Fibrinopeptide»	DEAE-C	J. A. Gladner, J. E. Folk, K. Laki und W. R. Carroll, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 62.
id.	DEAE-C	V. Nussenzweig, M. Seligmann und P. Grabar, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 33.
Serum-Haptoglobine	DEAE-C	R. Kluthe und H. Isliker, *Helv. Physiol. Pharm. Acta 18* (1960) 404.
Amino-oxydase aus Ochsenserum	AE-C	G. Semenza, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1057.
id. (Folsäure-Vorstufe und «Plasmafaktor»)	TEAE-C DEAE-C	G. Tonnies und P. M. Phillips, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2369.
Wachstumsfaktor aus Ochsenserum	DEAE-C	I. Lieberman und P. Ove, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 637.
Proteolytischer Hemmstoff aus Ochsenserum	DEAR-C	J. L. Gray, S. G. Priest, W. F. Blatt, U. Westphal und H. Jensen, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 56.
Trypsin-Hemmstoff aus Ochsenserum	DEAE-C	F. C. Wu und M. Laskowski, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1680.
Hormone:		
Schafs-ACTH	Oxycellulose	I. J. Geschwind, J. O. Porath und C. H. Li, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2121.
Schweins-«Corticotropin B»	Oxycellulose	J. W. Richter, D. E. Ayer, A. W. Bazemore, N. G. Brink und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 1952.
Schweins-ACTH	DEAE-C CM-C	T. H. Farmer, *Biochem. J. 73* (1959) 321.
Schafs-Hypophysenvorderlappen-Hormone (FSH, LN, TSH, GH) und Proteinase I	DEAE-C	S. Ellis, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 63.
Schafs-Hypophysenvorderlappen-FSH	DEAE-C	S. L. Steelman und A. Segaloff, *39th Meeting of the Endocrine Society*, New York, May 1957, Abstracts, S. 158.
Schafs-Hypophysenvorderlappen-Hormone (FSH, ICSH)	DEAE-C	M. C. Woods und M. E. Simpson, *Fed. Proc. 18* (1959) 173.
Schafs-Hypophysenvorderlappen GH	CM-C DEAE-C	S. Ellis und M. E. Simpson, *J. Biol. Chem. 220* (1956) 939.
Ochsen-Hypophysenvorderlappen-Hormone (TSH, LH)	DEAE-C CM-C	P. G. Condliffe, R. W. Bates und R. M. Fraps, *Biochem. Biophysica Acta 34* (1959) 430.
Ochsen-Hypophysenvorderlappen-Hormone: TSH	CM-C	P. G. Condliffe und R. W. Bates, *J. Biol. Chem. 223* (1956) 843.
Ochsen-TSH	DEAE-C	M. E. Carsten und J. G. Pierce, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 78.
id.	DEAE-C	P. G. Condliffe, R. W. Bates, M. M. Garrison und T. B. Howard, *Biochim. Biophysica Acta 37* (1960) 150.
Ochsen-, Schafs- und Wals-TSH	DEAE-C TEAE-C	L. K. Wynston, C. A. Free und J. G. Pierce, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 85.
Menschliche Hypophysenvorderlappen-Hormone (FSH, ICSH)	DEAE-C	C. H. Li, P. G. Squire und U. Gröschel, *Arch. Biochem. Biophysics 86* (1960) 110.
Schweins-Hypophysenhinterlappen-Hormone (β-MSH, Oxytocin, Vasopressin)	Oxycellulose SM-C TEAE-C DEAE-C	J. Porath, *Zone Electrophoresis in Columns and Adsorption Chromatography on Ionic Cellulose Derivates as Methods for Peptide and Protein Fractinations*, Thesis, Uppsala 1957. Derselbe, *Ark. Kemi 11* (1957) 259.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Neurophysin aus Schafs-Hypophysenhinterlappen	CM-C	J. Chauvet, M. T. Lenci und R. Acher, *Biochim. Biophysica Acta 38* (1960) 266.
Ochsen-Parathormon	CM-C	S. Friedman und P. L. Munson, *Biochim. Biophysica Acta 35* (1959) 509.
Insulin	DEAE-C	M. Volini und M. A. Mitz, *Fed. Proc. 19* (1960) 334.
Secretin	CM-C	V. Mutt, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1247.
Menschliche Gonadotropine im Harn	DEAE-C	R. A. Reisfeld, D. M. Bergenstal und R. Hertz, *Arch. Biochem. Biophysics 81* (1959) 456.
Gewebe-Extrakte, Enzyme und andere Proteine:		
Hühnereiweiß (Ovomucoid, Flavoprotein, Ovalbumine, Globulin, Conalbumin, Avidin, Lysozym)	CM-C-	M. B. Rhodes, P. R. Azari und R. E. Feeny, *J. Biol. Chem. 230* (1958) 399.
Hühnereiweiß-Flavoprotein	DEAE-C CM-C	M. B. Rhodes, N. Bennett und R. E. Feeny, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2054.
id.	AE-C	G. Semenza, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1057.
Hühnereiweiß (Conalbumin)	CM-C	R. C. Woodworth und A. L. Schade, *Arch. Biochem. Biophysics 82* (1959) 78.
Trypsin- und Chymotrypsin-Hemmstoffe aus Hühnereiweiß	DEAE-C CM-C	M. B. Rhodes, N. Bennett und R. E. Feeny, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1686.
Acetyltrypsin	DEAE-C	I. E. Liener, *Biochim. Biophysica Acta 30* (1958) 252.
Acetyltrypsinogen	DEAE-C	I. E. Liner und T. Viswanatha, *Biochim. Biophysica Acta 36* (1959) 250.
Ochsen-Pancreassaft (Carboxypeptidase B, Chymotrypsinogen B, Procarboxypeptidasen A und B, DNase)	DEAE-C	P. J. Keller, E. Cohen und H. Neurath, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 344.
Procarboxypeptidase A	DEAE-C	P. J. Keller, E. Cohen und N. Neurath, *J. Biol. Chem. 230* (1958) 905.
Procarboxypeptidase B aus Ochsenpancreas	DEAE-C	J. F. Pechère, G. H. Dixon, R. H. Maybury und H. Neurath, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 1364.
α-Chymotrypsinogen-Derivate	CM-C	D. M. Abadi und P. E. Wilcox, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 396.
Pancreas-Elastase und -Insulinase	DEAE-C	U. J. Lewis und E. H. Thiele, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 755.
RNase aus Schafspancreas	DEAE-C CM-C	S. E. Åqvist und C. B. Anfisen, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1112.
RNase (Ochsenpancreas)	CM-C	G. Taborsky, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2652.
Phosphorilierte RNase	CM-C	G. Taborsky, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2915.
RNase (red.-ox.)	CM-C	F. H. White, *Fed. Proc. 19* (1960) 333.
Adenosin-Deaminase aus Kalbs-Duodenalschleimhaut	DEAE-C	T. G. Brady, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 8.
Pepsinogen aus Schweinsmagenschleimhaut	DEAE-C	I. E. Liener, *Biochim. Biophysica Acta 37* (1960) 522.
Glykosidasen (Invertase, Maltase und Trehalase) aus Schweinsdarmschleimhaut	DEAE-C	B. Borgström und A. Dahlqvist, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 1997.
Invertase und Maltase aus Darmschleimhaut	TEAE-C	A. Dahlqvist, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1817.
Proteasen aus Kaninchenmagensaft	DEAE-C	M. A. Karasek, *Fed. Proc. 19* (1960) 345.
Schweins-Parapepsinogen II	DEAE-C	A. P. Ryle, *Biochem. J. 75* (1960) 145.
«Intrinsic Factor» aus Schweinsmagenschleimhaut	DEAE-C	L. Ellenbogen, *Fed. Proc. 19* (1960) 332.
Schlangengift-Phosphodiesterase *(Crotalus adamanteus)*	CM-C	M. Privat de Garilhe und M. Laskowski, *Biochim. Biophysica Acta 18* (1955) 370.
Schlangengift *(Crotalus adamanteus)* (Phosphodiesterase, DNase, Lecithinase A, L-Aminosäure-Oxydase)	DEAE-C	H. G. Boman und U. Kaletta, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 619; *Nature 178* (1956) 1394.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Schlangengift *(Hemachatus hemachatus)* (Phosphodiesterase, DNase, Lecithinase A, Acetylcholinesterase)	DEAE-C	W. Björk und H. G. Boman, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 503.
Schlangengift-Phosphodiesterase *(Bothrops Atrox)*	DEAE-C CM-C	F. Felix, J. L. Potter und M. Laskowski, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1150.
Acetylcholinesterase aus Gehirn	Oxycellulose CM-C, SM-C DEAE-C	G. Toschi, *Rend. Ist. Super. Sanità 21* (1958) 1.
Aldolasen aus Kaninchenleber	DEAE-C	U. Kaletta-Gmünder, H. P. Wolf und F. Leuthardt, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1027.
Saure Prostata-Phosphatase	DEAE-C	H. G. Boman, *Ark. Kemi 12* (1958) 453.
Oxalacetatcarboxylase aus Hühnchenleber	DEAE-C Avidin-azobenzyl-C	G. Semenza, L. S. Prestidge, D. Menard-Jecker und M. Bettex-Galland, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 669.
«Malic Enzyme» aus Hühnchenleber	DEAE-C	*ibidem.*
Biotin-fixierendes System (aus Hühnchenleber)	AE-C	F. Leuthardt und A. Gilgen, in Vorbereitung.
Xantosinsäure-Aminase aus Taubenleber	DEAE-C	U. Lagerkvist, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 143.
Renin aus Schweinsnieren	DEAE-C	G. T. Passasanti, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 246.
Kathepsin D aus Ochsenmilz	DEAE-C CM-C, SM-C	E. M. Press, R. R. Porter und J. Cebra, *Biochem. J. 74* (1960) 501.
Tyrosin-α-Ketoglutarat-Transaminase aus Rattenleber	DEAE-C	F. T. Kenney, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2707.
Alkoholdehydrogenase aus Pferdeleber	DEAE-C	A. D. Merritt und G. M. Tomkins, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2778.
Proteinase I aus Hypophysenvorderlappen	DEAE-C	S. Ellis, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1694.
Glutathion-synthetisierendes System	DEAE-C	H. M. Bates und F. Lipman, *J. Biol. Chem. 235* (1960) PC 22.
γ-Glutamylcystein-Synthetase	DEAE-C	D. H. Strumeyer und K. Bloch, *J. Biol. Chem. 235* (1960) PC 27.
UDPG-Pyrophosphorylase aus Kaninchenmuskel	DEAE-C	C. Villar-Palasi und J. Larner, *Arch. Biochem. Biophysics 86* (1960) 61.
Milchsäure-Dehydrogenase aus Kaninchen-Cornea	DEAE-C	B. W. Moore und B. Wortman, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 260.
Milchsäure-Dehydrogenase verschiedener Organe	DEAE-C	B. Hess, *Europäisches Symposium über Medizinische Enzymologie*, Mailand, 28./29. März 1960.
Alkohol-Dehydrogenase aus Pferdeleber	CM-C	K. Dalziel, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 459.
L-Gulonsäure-Dehydrogenase aus Rattenleber	DEAE-C	Y. Mano, K. Yamada, K. Suzuku und N. Shimazone, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 563.
β-Hydroxypropinat-Dehydrogenase aus Schweinsnieren	DEAE-C	H. Den, W. G. Robinson und M. J. Coon, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1666.
Kathepsin aus Ochsennieren	DEAE-C	M. A. Mitz und S. S. Yanari, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2649.
Katalase aus Ochsenleber	DEAE-C	*ibidem.*
Rhodanese aus Ochsennieren	DEAE-C	J. Westley und J. R. Green, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2325.
Lactaldehyd-Reductase aus Schweinsnieren	DEAE-C	N. K. Gupta und W. G. Robinson, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1609.
Schweinsnieren-Cysteinglycinase	DEAE-C	G. Semenza, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 401.
Schweinsnieren-Leucinamidase und Glycilglycinase	DEAE-C	A. T. Matheson und C. S. Hanes, *Biochim. Biophysica Acta 33* (1959) 292.
Schweinsherz-G-A-Transaminase	CM-C	H. Lis, *Biochim. Biophysica Acta 28* (1958) 191. H. A. Sober und E. A. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1711.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Threonin-aktivierendes Enzym (aus Kalbsleber)	DEAE-C	G. Acs, G. Hartmann, H. G. Boman und F. Lipman, *Fed. Proc. 18* (1959) 178.
Enzyme aus Rattenleber (Aldolase, Isomerase, Milchsäure-Dehydrogenase, Glucose-6-P-Dehydrogenase, 6-P-Gluconsäure-Dehydrogenase)	DEAE-C	B. W. Moore, *Fed. Proc. 18* (1959) 289.
Ferritin aus Rattenleber	DEAE-C	A. Mazur, S. Green und A. Carleton, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 595.
Extrakte aus Rattengeweben (Proteine, Nucleinsäuren, Glucose-6-P-Dehydrogenase, 6-P-Gluconsäure-Dehydrogenase usw.)	DEAE-C	B. W. Moore, *Fed. Proc. 19* (1960) 331.
Rattenleber-Extrakte (nach Behandlung mit Azofarbstoffen)	CM-C DEAE-C	J. M. Whitcutt, D. A. Sutton und J. R. Nunn, *Biochem J. 75* (1960) 557.
Transamidinase aus Schweinsnieren	AE-C GE-C	G. Semenza, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1057.
Milz-Phosphoprotein-Phosphatase	TEAE-C	J. A. Glomset, *Biochim. Biophysica Acta 32* (1959) 349.
Leucin-aminopeptidase aus Schweinsnieren	DEAE-C	J. E. Folk, J. A. Gladner und T. Viswanatha, *Biochim. Biophysica Acta 36* (1959) 256.
Schweinsnieren-Amidase	CM-C DEAE-C	H. A. Sober und E. A. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1711.
Kalbsmilz (RNase, DNase, Kathepsine)	DEAE-C	H. A. Sober und E. A. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1711.
Extrakte aus Krebszellen	DEAE-C	P. U. Angeletti, B. W. Moore, S. Solaric und V. Suntzeff, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 103* (1960) 329.
DNase und RNase aus Milz	DEAE-C	M. E. Maver und A. E. Greco, *Fed. Proc. 13* (1954) 261. M. E. Maver. E. A. Peterson, H. A. Sober und A. Greco, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 81* (1959) 599.
Prostata-Desoxyribonuclease	DEAE-C	H. G. Boman, *Ark. Kemi 12* (1958) 467.
Xanthosinsäure-Glutamin-Amintransferase aus Kalbsthymus	DEAE-C	R. Abrams und M. Bentley, *Arch. Biochim. Biophysics 79* (1959) 91.
Mevalonsäure-Kinase und «Decarboxylase»	DEAE-C	K. Bloch, S. Chaykin, A. H. Phillips und A. de Waard, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2595.
Tyrosinase aus Harding-Passey-Melanoma	DEAE-C	F. C. Brown und D. N. Ward, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 77.
Froschleber-Carbamyl-phosphat-Synthetase	DEAE-C P-C	M. Marshall, R. L. Metzenberg und P. P. Cohen, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 102.
Vitamin-K_1-Reductase aus Hundeleber	DEAE-C	W. D. Wosilait, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1196.
Alanin-aktivierendes Enzym aus Rattenleber	DEAE-C	R. W. Holley und J. Goldstein, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1765.
Hypoxanthin-Dehydrogenase aus Hühnernieren	DEAE-C	E. J. Landon und C. E. Carter, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 819.
Phosphorylase aus menschlichem Muskel	DEAE-C	A. A. Yunis, E. H. Fischer und E. G. Krebs, *Fed. Proc. 19* (1960) 260.
Carboanhydrase aus Ochsenerythrocyten	DEAE-C	S. Lindskog, *Biochim. Biophysica Acta 39* (1960) 218.
Enzyme aus Erythrocyten (Enzyme der Glykolyse, des Horeckerschen Zyklus, Nucleosid-phosphorylase, TPNH-MetHb-Reductase, Glutathion-Reductase)	DEAE-C	M. A. Hennessey, A. M. Haffner und B. W. Gabrio, *Fed. Proc. 19* (1960) 65.
Hämoglobine	CM-C	Th. J. Huisman, E. A. Martis und A. Dozy, *J. Lab. Clin. Med. 52* (1958) 312.
id. und Derivate	CM-C	A. Saha, *Biochim. Biophysica Acta 32* (1959) 258.
id. von Mensch, Pferd und Hund	CM-C	F. J. Gutter, E. A. Peterson und H. A. Sober, *Arch. Biochem. Biophysics 80* (1959) 353.
Blutgruppensubstanzen aus menschlichem Speichel	DEAE-C	H. Baer und U. Rasmussen, *Fed. Proc. 19* (1960) 69.
Bence-Jones-Proteine	DEAE-C	B. Jirgensons, *Arch. Biochem. Biophysics 85* (1959) 89.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Harnproteine	DEAE-C	CH. DE VAUX-ST-CYR, H. CLEVE, H. GOODMAN und P. GRABAR, *Die Proteide der biologischen Flüssigkeiten*, 8. Kolloquium, Sint Jans Hospital, Brügge (Belgien), Mai 1960, Zusammenfassung, S. 13.
Collagen aus Rattenschwanz	CM-C	A. KESSLER, H. ROSEN und S. M. LEVERSON, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 989; *Nature 184* (1959) 1640.
Collagen und Gelatine aus Kalbshaut	CM-C	K. A. PIEZ und E. WEISS, *Fed. Proc. 19* (1960) 342. K. A. PIEZ, E. WEISS und M. S. LEWIS, *J. Biol, Chem. 235* (1960) 1987.
Muskelproteine (5'AMP-Desaminase, Tropomyosin, Y-Protein, Ribonucleoprotein usw.)	DEAE-C	S. V. PERRY und M. ZYDOWO, *Biochem. J. 71* (1959) 220.
L-Myosin	DEAE-C	S. V. PERRY, *Biochem. J. 74* (1960) 94.
Myosin A	DEAE-C	J. BRAHMS, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 4997.
Myosin, L-Meromyosin, H-Meromyosin	DEAE-C	H. MUELLER und S. V. PERRY, *Biochim. Biophysica Acta 40* (1960) 187.
L-Meromyosin	DEAE-C	A. G. SZENT-GYÖRGYI, C. COHEN und D. E. PHILPOTT, *J. Molecular Biol. 2* (1960) 133.
Myosin aus Hühnerembryo	DEAE-C	D. S. LOVE, *Fed. Proc. 19* (1960) 256.
Ribonucleoprotein aus Muskel	DEAE-C ECTEOLA-C	S. V. PERRY und M. ZYDOWO, *Biochem. J. 72* (1959) 682.
Kernextrakte	DEAE-C	S. M. AMER und H. BUSCH, *Fed. Proc. 19* (1960) 339.
id.	CM-C	J. R. DAVIES und H. BUSCH, *Cancer Res. 19* (1959) 1157.
Kalbsthymus-Histone	CM-C	P. F. DAVISON, *Biochem. J. 66* (1957) 708.
id.	P-C	G. L. BROWN und A. V. BROWN, *Symp. Soc. Exper. Biol. 12* (1958) 6.
id.	CM-C	D. M. P. PHILLIPS und E. W. JOHNS, *Biochem. J. 72* (1959) 538.
Überstehendes von Rattenleber (Phosphoproteine)	TEAE-C ECTEOLA-C SM-C	J. GLOMSET, *Acta Chem. Scand. 11* (1957) 512.
id.	TEAE-C	J. GLOMSET, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 641.
E. coli-Extrakte (Glucose-6-P-dehydrogenase, Phosphoglucomutase, β-Galactosidase usw.)	DEAE-C	D. B. COWIE, G. H. COHEN, E. T. BOLTON und H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 39.
E. coli-DNS-Polymerase	DEAE-C	I. R. LEHMAN, M. J. BESSMAN, E. S. SIMMS und A. KORNBERG, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 163.
D-Mannonsäure-Dehydrogenase aus *E. coli*	DEAE-C	J. D. SMILEY und G. ASHWELL, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1571.
2-Keto-3-Desoxy-D-Glucono-Kinase aus *E. coli*	DEAE-C	M. A. CYNKIN und G. ASHWELL, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1576.
Alkalische Phosphatase aus *E. coli*	DEAE-C	A. GAREN und C. LEVINTHAL, *Biochim. Biophysica Acta 38* (1960) 470.
Galactose-1-P-Uridyl-Transferase aus *E. coli*	DEAE-C	K. KURAHASHI und A. SUGIMURA, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 940.
β-Galactosidase aus *E. coli*	DEAE-C	A. S. L. HU, R. G. WOLFE und F. J. REITHEL, *Arch. Biochem. Biophysics 81* (1959) 500.
Glutaminsäure-Decarboxylase aus *E. coli*	DEAE-C	R. SHUKUYA und G. W. SCHWERT, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1649.
Hefe-Enolase	SM-C	B. G. MALMSTRÖM, *Arch. Biochem. Biophysics 70* (1957) 58.
Milchsäure-Dehydrogenase aus Hefe	DEAE-C	A. P. NYGAARD, *Biochim. Biophysica Acta 35* (1959) 212.
Isocitronensäure-lyase aus Hefe	DEAE-C	J. A. OLSON, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 5.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Malat-synthetase aus Hefe	DEAE-C	G. H. Dixon, H. L. Kornberg und P. Lund, *Biochim. Biophysica Acta 41* (1960) 217.
β-Galactosidase aus Hefe	DEAE-C	J. D. Duerksen und H. Halvorson, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 1113.
UDPGal-4′-Epimerase aus Hefe	DEAE-C	E. S. Maxwell und H. de Robichon-Szulmajster, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 308.
Succino-AICAR-spaltendes Ferment (Adenylo-succinase) aus Hefe	DEAE-C	R. W. Miller, L. N. Lukens und J. M. Buchanan, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1806.
Protein-phosphokinase aus Hefe	DEAE-C	M. Rabinowitz und F. Lipman, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1043.
O-Phosphoserin-Phosphatase aus Hefe	DEAE-C	M. Schramm, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 1169.
Häm-Proteine aus Chromatium	DEAE-C	R. G. Bartsch und M. D. Kamen, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 825.
Katalase aus *Rhodopseudomonas spheroides*	DEAE-C	R. K. Clayton, *Biochim. Biophysica Acta 36* (1959) 40.
Cytochrom C aus *Rhodospirillum rubrum*	CM-C	S. Paléus und H. Tuppy, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 641.
Chloroperoxydase aus *Caldariomyces fumago*	DEAE-C	P. Shaw und J. Beckwith, *Fed. Proc. 19* (1960) 47.
Glucono-δ-Lactonase aus *Pseudomonas fluorescens*	DEAE-C	M. A. Jermyn, *Biochim. Biophysica Acta 37* (1960) 78.
Polyphenol-oxydase aus Pilzen	Verschiedene Phenol-azobenzyl-C	L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 39* (1953) 232.
id.	DEAE-C	E. Frieden und M. Ottesen, *Biochim. Biophysica Acta 34* (1959) 248.
D- und L-Milchsäure-Dehydrogenase aus *Lactobacillus plantarum*	DEAE-C	D. Dennis und N. O. Kaplan, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 810.
L-Milchsäure-Dehydrogenase aus *Lactobacillus arabinosus*	DEAE-C	A. M. Snoswell, *Biochim. Biophysica Acta 35* (1959) 574.
Phosphotransbutyrylase aus *Clostridium butyricum*	DEAE-C	R. C. Valentine und R. S. Wolfe, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1948.
Threonin-Synthetase aus *Neurospora crassa*	DEAE-C	M. Flavin und C. Slaughter, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1103.
20β-Hydroxy-Steroid-Dehydrogenase aus *Streptomyces hydrogenans*	DEAE-C	H. J. Hübener, F. G. Sahrholz, J. Schmidt-Thomé, G. Nesemann und R. Junk, *Biochim. Biophysica Acta 35* (1959) 270.
Phosphoarabinose-Isomerase aus *Propionibacterium pentosaceum*	DEAE-C	W. A. Volk, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 1550.
Formiat-aktivierendes Ferment aus *Micrococcus aerogenes*	DEAE-C	H. R. Whiteley, M. J. Osborn und F. M. Huennekens, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1538.
Collagenase aus *Clostridium histolyticum*	DEAE-C	N. H. Grant und H. E. Alburn, *Arch. Biochem. Biophysics 82* (1959) 245.
Glutaminsäure-Racemase aus *Lactobacillus arabinosus*	DEAE-C	L. Glaser, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 2095.
Amyloglucosidase aus *Aspergillus niger*	DEAE-C	J. H. Pazur und T. Ando, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 1966.
UDP-Acetylglucosamin-4′-Epimerase aus *Bacillus subtilis*	DEAE-C	L. Glaser, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 2801.
Trehalase aus *Phormia regina*	DEAE-C	S. Friedman, *Arch. Biochem. Biophysics 87* (1960) 252.
Meerrettich (Peroxydase und saure Phosphatase)	TEAE-C	H. G. Boman und L. E. Westlund, *Arch. Biochem. Biophysics 70* (1957) 572.
Meerrettich-Peroxydase	CM-C	K. G. Paul, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 1312.
Elastase (aus Ficin-Präparationen)	CM-C	J. Thomas und S. M. Partridge, *Biochem. J. 74* (1960) 600.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Erlenpollen-Allergene	DEAE-C SM-C	S. Herbertson, J. Porath und H. Colldahl, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 737.
Hämagglutinin aus Soyabohnen	DEAE-C	S. Wada, M. J. Pallansch und I. E. Liener, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 395.
Viren:		
Tabak-Mosaik-Virus	ECTEOLA-C	B. Commoner, J. A. Lippincott, G. B. Shearer, E. E. Richman und J. Wu, *Nature 178* (1956) 767.
id.	CM-C	G. W. Cochran, J. L. Chidester und D. L. Stocks, *Nature 180* (1957) 1281.
id.	DEAE-C	Ö. Levin, *Arch. Biochem. Biophysics 78* (1958) 33.
id.	ECTEOLA-C	P. von Tavel, *Arch. Biochem. Biophysics 85* (1959) 491.
X-Virus der Kartoffel	DEAE-C	Ö. Levin, *Arch. Biochem. Biophysics 78* (1958) 33.
ECHO-Virus, Coxackie-Virus, Coloradofieber-Virus	ECTEOLA-C	B. H. Hoyer, E. T. Bolton, R. A. Ormsbee, G. LeBouvier, D. B. Ritter und C. L. Larson, *Science 127* (1958) 859.
Q-Fieber-Rickettsiae	ECTEOLA-C	*ibidem.*
Polio-Virus	ECTEOLA-C DEAE-C	*ibidem.*
Polio-Virus	ECTEOLA-C CM-C	R. A. Ormsbee und B. H. Hoyer, *Fed. Proc. 17* (1958) 529.
Virus-Vakzine	ECTEOLA-C	B. H. Hoyer, R. A. Ormsbee, E. Bolton und D. B. Ritter, *Fed. Proc. 17* (1958) 517.
Bacteriophagen T1, T2 und T2r	ECTEOLA-C	A. Taussig und E. H. Creaser, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 448. E. H. Creaser und A. Taussig, *Virology 4* (1957) 200.
Nucleinsäuren und Derivate:		
DNS aus T2r-Bacteriophagen	Histone-azobenzyl-cellulose	G. L. Brown und A. V. Martin, *Nature 176* (1955) 971. G. L. Brown und A. V. Brown, *Symp. Soc. Exper. Biol. 12* (1958) 6.
DNS aus verschiedenen Geweben	ECTEOLA-C	A. Bendich *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3671, *80* (1958) 3949; *Symp. Soc. Exper. Biol. 12* (1958) 31 und viele andere Arbeiten.
DNS	ECTEOLA-C	N. Kondo und S. Osawa, *Nature 183* (1959) 1602.
DNS	ECTEOLA-C	S. Kit, *Arch. Biochem. Biophysics 87* (1960) 318, 330.
Oligodesoxynucleotide (aus DNase-Hydrolysat)	ECTEOLA-C	L. Astrachan und E. Volkin, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 130.
Thymidin-Oligonucleotide	DEAE-C ECTEOLA-C	G. M. Tener, H. G. Khorana, R. Markham und E. H. Pol, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6223.
RNS	ECTEOLA-C	D. F. Bradley und A. Rich, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5898.
RNS (aus Kaninchenmuskel)	ECTEOLA-C	E. Mihalyi, D. F. Bradley und M. I. Knollen, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6387.
RNS (aus Rattenleber)	ECTEOLA-C	D. A. Goldthwait, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 3245.
RNS (aus Hefe)	ECTEOLA-C	J. Starr und D. Goldthwait, *Fed. Proc. 19* (1960) 317. D. A. Goldthwait und J. L. Starr, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 2025.
RNS und DNS aus *E. coli*, *B. megatherium* und *M. pyogenes*	ECTEOLA-C	A. Taussig und E. H. Creaser, *Arch. Biochem. Biophysics 83* (1959) 436.
Oligonucleotide aus RNase-Hydrolysat	ECTEOLA-C	K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan 31* (1958) 393.
id. und Polyadenylsäuren	DEAE-C	M. Staehelin, E. A. Peterson und H. A. Sober, *Arch. Biochem. Biophysics 85* (1959) 289; *Biochim. Biophysica Acta*, im Druck.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Cellulosederivat	Literatur
Flavinnucleotide	DEAE-C	J. G. Moffat und H. G. Khorana, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 3756.
Freie Nucleotide	ECTEOLA-C	E. D. Korn, *Biochim. Biophysica Acta 32* (1959) 554.
id. aus Rattenleber	TEAE-C	J. Glomset, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 641.
Sulfat-Nucleotide	ECTEOLA-C	N. R. Ringertz und P. Reichard, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1467.
Polysaccharide:		
Dextrin, Araban, Pektinsäure, Arabinoxylan, Mehlpolysaccharide, Glykogen	DEAE-C	H. Neukom, H. Deuel, W. J. Heri und W. Kündig, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 64.
Bodenpolysaccharide	DEAE-C	M. Müller, N. C. Metha und H. Deuel, *Z. Pflanzernähr. Düng. Bodenkde. 90* (1960) 139.
Heparin, β-Heparin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfonsäure	ECTEOLA-C	N. R. Ringertz und P. Reichard, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 1467.
Varia:		
Phosphatidyläthanolamin und Phosphatidylserin	P-C	G. Rouser, A. J. Bauman, J. O'Brien und D. Heller, *Fed. Proc. 19* (1960) 233.
Folsäure-Derivate	TEAE-C	E. Usdin und J. Porath, *Ark. Kemi 11* (1957) 41.

Zur analytischen Chemie der Seltenen Erden

Einfaches chromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen

Von G. Brunisholz und J. P. Quinche

Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Besprechung der Seltenen Erden und ihrer wichtigsten Trennverfahren wird eine Übersicht über ihre Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Danach werden die geläufigsten Analysenmethoden aufgeführt, wobei etwas näher auf die Röntgenspektrographie eingegangen wird. Hierauf wird ein neues, chromatographisches Analysenverfahren beschrieben: Nach der Entwicklung des Chromatogramms in einem Kapillarrohr werden die unter UV-Bestrahlung gut sichtbaren Zonen der einzelnen Erden ausgemessen. Man kann nach dieser Methode in einer Mischung der Seltenen Erden folgende Elemente oder Elementgruppen quantitativ erfassen: La, Ce, Pr, Nd, Sm + Eu, Gd + Tb + Y, Dy, Ho, Er, Tm und Yb + Lu. In einigen Fällen lassen sich selbst kleine Mengen von Begleitelementen in gereinigten Präparaten ermitteln (z. B. Lanthan in Praseodym oder Praseodym und Samarium in Neodym). Das Verfahren läßt sich auch zur Analyse anderer Elemente (z. B. Co, Ni, Cu, Mn usw.) verwenden, worüber später berichtet werden soll.

Einleitung

Die Gruppe der Seltenen Erden umfaßt die Elemente Scandium, Yttrium und die Serie Lanthan (Ordnungszahl 57) bis Lutetium (71). In dieser Serie wird beim Übergang von einem Element zum folgenden nicht die äußerste Elektronenschale aufgebaut, sondern die innere 4*f*-Schale aufgefüllt. Die Erhöhung der Kernladung ohne Auftreten eines zusätzlichen Außenelektrons bewirkt infolge des größeren Kernfeldes eine stärkere Anziehung der gesamten Elektronenhülle; infolgedessen nehmen die Atom- und Ionenradien in der Serie vom Lanthan zum Lutetium ab*[1] (La^{+++}: 1,22 Å; Lu^{+++}: 0,99 Å). Gleicher Bau der peripheren Elektronenschale und annähernd gleiche Ionenradien bewirken die große Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften dieser Elemente. Mit dem Dysprosium (Dy^{+++}: 1,07 Å) wird der Ionenradius des Yttriums (Y^{+++}: 1,06 Å) erreicht, während derjenige des Scandiums wesentlich kleiner ist (Sc^{+++}: 0,83 Å). In der Serie des Lanthans lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden[2]: Die Ceriterden

* Die im allgemeinen Teil angeführten Literaturzitate stellen nur eine kleine Auswahl aus dem sehr reichhaltigen Schrifttum dar.

[1] «Lanthanidenkontraktion»; V. M. Goldschmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges. 60* (1927) 1263; siehe auch: D. H. Templeton und C. H. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 5237.

[2] W. Klemm und H. Bommer, *Z. anorg. allg. Chem. 231* (1937) 138. G. Schwarzenbach und R. Gut, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1589.

umfassen die Elemente Lanthan bis Europium, die Yttererden diejenigen vom Gadolinium zum Lutetium einschließlich des Yttriums, das diese stets begleitet. Das Scandium fällt etwas aus der Reihe; es bildet infolge seines kleineren Ionenradius vielfach bedeutend stabilere Komplexe als die übrigen Glieder der Gruppe und läßt sich wenn nötig relativ leicht von diesen abtrennen. Es kommt aber in den verbreitetsten Mineralien der Seltenen Erden höchstens in Spuren vor, während alle übrigen stets vergesellschaftet sind, wobei die Ceriterden oder die Yttererden überwiegen können.

Trennung der Seltenen Erden. Die Trennung und Reindarstellung der Seltenen Erden war lange Zeit eine der schwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie. Die meisten dieser Elemente sind in ihren Verbindungen ausschließlich dreiwertig; Ausnahmen bilden vor allem das Cer, dessen vierwertige Verbindungen auch in Lösung beständig sind, sowie Samarium, Europium und Ytterbium, die zur zweiwertigen Stufe reduziert werden können. Diese Elemente müssen jedoch bereits in größerer Konzentration vorliegen, damit man sie auf Grund ihres besonderen chemischen Verhaltens isolieren kann. Beim Cer gibt es in dieser Hinsicht keine Schwierigkeit, da es etwa die Hälfte der Seltenen Erden des Monazits ausmacht; die andern hingegen sind vor ihrer Abtrennung anzureichern.

Zur Aufarbeitung der Ceriterden wird (nach Abscheidung des Cers durch oxydativ-hydrolytische Verfahren[3]) immer noch die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation, vorab der Ammoniumdoppelnitrate, industriell angewandt[4]. Man stellt auf diese Weise reines Lanthan und technisch verwertbare Konzentrate von Praseodym und Neodym her. Die fraktionierte Fällung der Hydroxyde durch luftverdünntes Ammoniakgas nach TROMBE[5] führt ebenfalls rasch zu hochprozentigem Lanthan. Dank der neuen Verfahren der Ionenaustausch-Chromatographie[6] und der Gegenstromextraktion[7] sind jetzt alle Elemente der Gruppe (mit Ausnahme des Scandiums) in größereren Mengen und vorzüglicher Reinheit erhältlich. Zur Isolierung von Samarium, Europium und Ytterbium werden auch Reduktionsverfahren (zur zweiwertigen Stufe[8] oder zum Metall mittels Elektrolyse[9] oder Natriumamalgam[10]) verwendet.

Verwendung. Die Preise der meisten reinen Seltenen Erden sind immer noch hoch, so daß ihre Anwendung nur in relativ wenigen Fällen wirtschaftlich ist; die Ceriterden hingegen werden (in natürlicher Mischung oder teilweise aufgearbeitet) in größeren Mengen technisch eingesetzt. Seit langem bekannt ist die Verwendung des «Mischmetalls» (Legierung der Ceritmetalle) in der Zündsteinfabrikation, der Ceritfluoride zur Herstellung der Kohlenelektroden für Bogenlampen und verschiedener Ceriterden zur Entfärbung des Glases[11].

Neueren Datums ist die Verwendung der Ceritoxyde als hochwertiges Poliermittel für optische Gläser (bessere Oberflächengüte bei kürzerer Polierzeit) sowie der Einsatz einiger Seltener Erdmetalle in der Metallurgie[12] und als nichtflüchtige «Getter» in der Elektronenröhrenfabrikation.

Keramische Massen aus Seltenen Erden werden als Baustoffe für Hochfrequenzkondensatoren verwendet; Gadolinium- und Yttriumferrate (III) dienen als Ferroelektrika.

Ceroxyd wird in der immer noch wichtigen Glühkörperindustrie (Leuchtgas- und Gasolinlicht!) und neuerdings als Stabilisator für Strahlenschutzglas verwendet.

Lanthan dient zur Herstellung von Elektrodengläsern sowie von optischen Gläsern mit großem Brechungsindex und kleiner Dispersion[13]; Praseodym- und Neodymoxyd werden verschiedenen Spezialgläsern zugesetzt (Schmuck-, Blendschutz-, Brillengläser[14]), während Cer als Photosensibilisator in lichtempfindlichen Gläsern dient.

Praseodymphosphat und Cermolybdat finden Verwendung als Emailfarben, Lanthan-, Samarium-, Europium- und Gadoliniumverbindungen als Aktivatoren in Leuchtmassen.

Viel untersucht werden gegenwärtig die katalytischen Eigenschaften der Seltenen Erden, doch sind noch keine beachtenswerten Erfolge bekanntgeworden.

Zwei Verbindungen der Seltenen Erden haben eine gewisse Bedeutung in der Medizin erlangt: «Ceroxalat» (Oxalat der Ceriterden) wird gegen Brechreiz verwendet; Neodymsulfoisonicotinat («Trombodym» ®) hemmt die Blutgerinnung.

Auf dem Gebiete der Atomindustrie scheinen den Seltenen Erden viele interssante Anwendungsmöglichkeiten offenzustehen. Das natürliche Isotopengemisch des Europiums hat einen Neutroneneinfangsquerschnitt von 4800 b; durch Absorption von Neutronen entsteht eine ununterbrochene Reihe von Isotopen mit ebenfalls hohem Einfangsquerschnitt (z. B. ^{155}Eu mit 13000 b).

[8] Neuerdings werden auch Extraktionsverfahren, z. B. mit Tributylphosphat, angewandt.

[4] O. SMETANA, *Österr. Chem.-Ztg. 60* (1959) 44.

[5] F. TROMBE *et al.*, vgl. *Chem. Abstr. 51* (1957) 4664.

[6] J. MASSONE, *Chem. Techn. 10* (1958) 591. W. NODDACK, *ibid. 10* (1958) 586. J. LORIERS und J. QUESNEY, *C. R. Acad. Sci. 239* (1954) 1643. E. J. WEELWRIGHT und F. H. SPEDDING, *U.S. AEC JSC-637*, vgl. *Chem. Abstr. 50* (1956) 16510; P. KRUMHOLZ *et al.*, *Proceedings on the Second U. N. International Conference of Atomic Energy*, Vol. 28, S. 184.

[7] W. FISCHER *et al. Angew. Chem. 66* (1954) 317. D. J. BAUER *et al.*, vgl. *Chem. Abstr. 54* (1960) 9225.

[8] C. DE ROHDEN, *Energie Nucl. 2* (1958) 21. H. N. MCCOY, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 2279.

[9] E. I. ONSTETT, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 2129.

[10] J. K. MARSH, *J. Chem. Soc. 1942*, 398. C. DE ROHDEN[8].

[11] Ce-IV-Verbindungen dienen als Oxydationsmittel, «Didymoxyde» (Praseodym plus Neodymoxyd) zur optischen «Entfärbung» des Fe-III-haltigen Glases (Komplementärfarben!).

[12] Z. B. bewirken 0,5% Ce in einer Al-Legierung eine erhebliche Kornverfeinerung und Erhöhung der Korrosionsfestigkeit.

[13] Zusammensetzung z. B. BaO 5,7, B_2O_3 33,3, La_2O_3 30,9, Ta_2O_5 17,1, ZrO_2 6,2, WO_3 6,8.

[14] Z. B. Glasbläserbrillen, welche das gelbe Na-Licht absorbieren.

Kontrollstäbe aus Europiumoxyd sollen lange Lebensdauer bei fast gleichbleibender Neutronenabsorption besitzen.

Bei der Uranspaltung entstehen bekanntlich Isotope der Seltenen Erden in beträchtlichen Mengen; infolge ihrer großen Neutronenabsorption wirken sie als «Spaltgift». Baut man nun in die an ^{235}U angereicherten Brennelemente von Anfang an bestimmte Mengen Samarium oder Gadolinium ein, so läßt sich die Betriebsdauer beträchtlich erhöhen: Durch Neutroneneinfang gehen Sm und Gd in Isotope mit kleinerem Einfangsquerschnitt über, so daß sich die Neutronenbilanz im Reaktor trotz Entstehen der Spaltgifte weniger rasch verändert.

Wie SPEDDING fand, diffundiert Uran selbst bei 1000° nicht in Yttriummetall; da Yttrium nur einen sehr kleinen Neutroneneinfangsquerschnitt aufweist, kommt es als Umhüllung für Uran in Reaktoren hoher spezifischer Leistung in Frage.

Als letztes Beispiel sei eine Anwendung des Reinelementes Thulium erwähnt, das durch Neutronenbeschuß in das Isotop ^{170}Tm (Halbwertszeit 105 d) übergeht. ^{170}Tm emittiert γ-Strahlen schwacher Energie und wird als tragbare, stromlose «Röntgenquelle» eingesetzt.

Möglichkeiten der analytischen Bestimmung[15]

1. Diverse Verfahren

Die Summe der Seltenen Erden läßt sich, gegebenenfalls nach vorgängiger Abtrennung von Fremdelementen, durch komplexometrische Titration in Gegenwart von Urotropin und Xylenorange ermitteln[16]; Cer bestimmt man oxydimetrisch[17], Europium reduktometrisch[18] oder polarographisch[19], Ytterbium polarographisch[20], Yttrium durch indirekte Analyse[21].

Die Bogenspektren der Seltenen Erden sind außerordentlich linienreich, so daß die Spektralanalyse mit Instrumenten hoher Dispersion ausgeführt werden muß und nur für Spuren- und Reinheitsbestimmungen eingesetzt wird[22]; die Flammenspektrographie ist bis jetzt noch wenig angewandt worden[23].

Die Reinheitsprüfung von Sc-, Y-, La- und Lu-Präparaten kann durch Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgen, da sich schon geringe Beimengungen anderer Erden durch deren Paramagnetismus bemerkbar machen.

Die Seltenen Erden lassen sich papierchromatographisch trennen[24].

2. Spektrophotometrie

Die Ionen der Elemente Ce bis Yb besitzen charakteristische Absorptionsspektren, mit oft sehr scharf ausgeprägten Banden, die schon lange zur Verfolgung des Trenneffektes bei präparativen Arbeiten herangezogen wurden. Seitdem die modernen Spektrophotometer zur Verfügung stehen, ist die Absorptionsanalyse eine sehr wichtige Bestimmungsmethode der Seltenen Erden geworden. Die Analyse komplizierter Mischungen bietet jedoch infolge Überlappung vieler Absorptionsbanden große Schwierigkeiten[25]; ferner verursacht die Anwesenheit von Fremdsalzen beträchtliche Störungen.

3. Röntgenspektrographie

Die Röntgenemissionsspektrographie war seit bald vierzig Jahren ein wichtiges Hilfsmittel einiger spezialisierter Laboratorien. In jüngster Zeit machten die umwälzenden Fortschritte im Apparatebau die Röntgenfluoreszenzspektrographie zu einer universellen Schnellmethode zur Analyse der Elemente von der Ordnungszahl 11 (Na) an aufwärts. Das Prinzip ist kurz folgendes: Das Präparat wird mit «weißem» Röntgenlicht intensiv bestrahlt, wobei durch Photoeffekt die vorhandenen Elemente, unabhängig von ihrem Bindungszustand, zur Emission ihrer charakteristischen, relativ einfach gebauten Röntgenspektren angeregt werden. Ein paralleles Bündel der Sekundär- oder «Fluoreszenz»-Strahlung fällt auf einen drehbaren Analysatorkristall, der mit einem Szintillations- oder Durchflußzähler gekoppelt ist. Für jede vorhandene Wellenlänge erfolgt bei einem bestimmten Winkel θ Diffraktion, und die gebeugte Strahlung (Winkel 2θ) trifft auf den Zähler. Das Spektrum wird von einem Schreiber registriert; ein «Diskriminator»[26] erlaubt, störende Linien anderer Ordnungen weitgehend zu unterdrücken. (In gewissen Grenzen läßt sich eine Diskrimination auch durch geeignete Wahl der Anregungsbedingungen erreichen: Betreibt man z. B. die Molybdänröhre mit 16 kV und 24 mA, so wird die *K*-Serie von Mo und Y nicht angeregt, während man ein noch gut auswertbares Spektrogramm der *L*-Serien der übrigen Seltenen Erden erhält.)

Die qualitative oder halbquantitative Analyse selbst komplizierter Mischungen ist recht einfach; allerdings sind geringe Mengen einzelner Erden infolge Überlappung der Spektrallinien oft schwierig zu erkennen.

Abb. 1 zeigt das Röntgenspektrogramm erster Ordnung eines Yttererdengemisches, aufgenommen mit

[15] Für eine umfassende Zusammenstellung siehe A. BRUKL und A. FAESSLER, *Fresenius' Handbuch der analytischen Chemie*, 2. Auflage, Band IIIa β/IIIb, S. 163–414, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

[16] J. KÖRBL, R. PRIBIL und N. A. EMR, vgl. *Z. anal. Chem. 156* (1957) 292. G. BRUNISHOLZ und M. RANDIN, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1932.

[17] Z. B. mit $KMnO_4$ in pyrophosphathaltiger Lösung, G. GOFFART, *Anal. Chim. Acta 2* (1948) 140.

[18] D. C. FORSTER und H. E. KREMERS, *Anal. Chem. 25* (1953) 1921.

[19] L. HOLLECK, *Z. anal. Chem. 116* (1939) 161.

[20] L. HOLLECK, *Z. anal. Chem. 126* (1943) 1. Siehe auch: J. O. HIBBITS *et al.*, *APEX-Report 405* (1958).

[21] Z. B. Auswaage der Oxyde und komplexometrische Titration, siehe G. BRUNISHOLZ[16].

[22] R. N. KNISELEY *et al.*, vgl. *Chem. Abstr. 53* (1959) 8927.

[23] T. C. RAINS *et al.*, *Anal. Chim. Acta 22* (1960) 315.

[24] M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta 15* (1956) 46.

[25] T. MOELLER und J. C. BRANTLEY, *Anal. Chem. 22* (1950) 433. L. HOLLECK und L. HARTINGER, *Angew. Chem. 67* (1955) 648. D. C. STEWART und D. KATO, *Anal. Chem. 30* (1958) 164.

[26] «Pulse Hight Analyser.»

einem Philips-Vakuumspektrographen[27]. Die in den Bereich der *L*-Serie fallende zweite Ordnung der *K*-Serie ist durch Diskrimination weitgehend unterdrückt. Die *L*-Serien sind jedoch bereits recht linienreich, und das Spektrogramm weist eine große Anzahl von Überlappungen und Koinzidenzen auf, was die Auswertung erschwert. Diese Schwierigkeit kann zum Teil durch Registrierung der zweiten Ordnung umgangen werden, deren Auflösung besser ist (Abb. 2). Die in diesen Bereich fallenden *K*-Serien (erste Ordnung eventuell anwesender Fremdelemente und höhere Ordnungen von Mo und Y) sind durch Diskrimination ausgeschaltet.

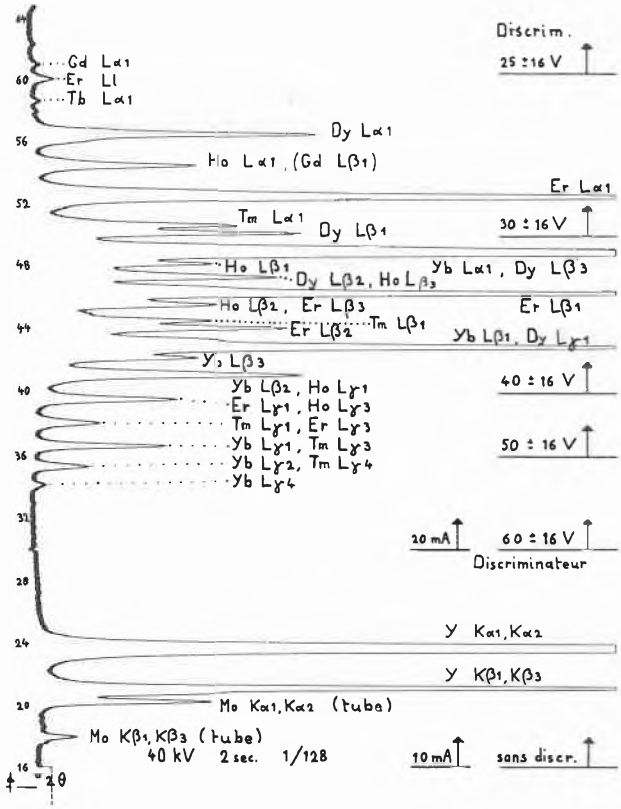


Abb. 1. Röntgenspektrogramm eines Yttererdenoxyds (LiF-Kristall; Mo-Anode; 40 kV)

Die quantitative Analyse erfolgt durch Bestimmung der Intensitäten geeigneter Spektrallinien (Zählen der Impulse während einer gegebenen Zeit oder Messen der zur Erreichung einer bestimmten Impulszahl erforderlichen Zeit). Sie ist bedeutend heikler als die qualitative Auswertung der Spektren: Da die Intensität der Spektrallinien eines Elementes nicht nur von dessen Gehalt, sondern auch von der Zusammensetzung der Probe abhängig ist, muß man über Standardpräparate ähnlicher Zusammensetzung verfügen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 3 bis 10% des Gehaltes[28]. Spurenbestimmung (> 0,01%) ist in reinen Erden möglich, jedoch in Gemischen meistens sehr schwierig.

4. Ionenaustausch-Chromatographie

Die Trennung der Seltenen Erden durch Chromatographie auf Ionenaustauschern mittels Komplexelution wurde im Rahmen des «Manhattan-Project» entwikkelt[29]; während das Verfahren in der Folge für die präparative Reindarstellung dieser Elemente sehr wichtig geworden ist, hat es analytisch bloß eine untergeordnete Bedeutung erlangt.

a) *Elutionschromatographie* («Auswaschanalyse»)[30]. Dieses Verfahren ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß im Laufe der Elution die Komponenten einer

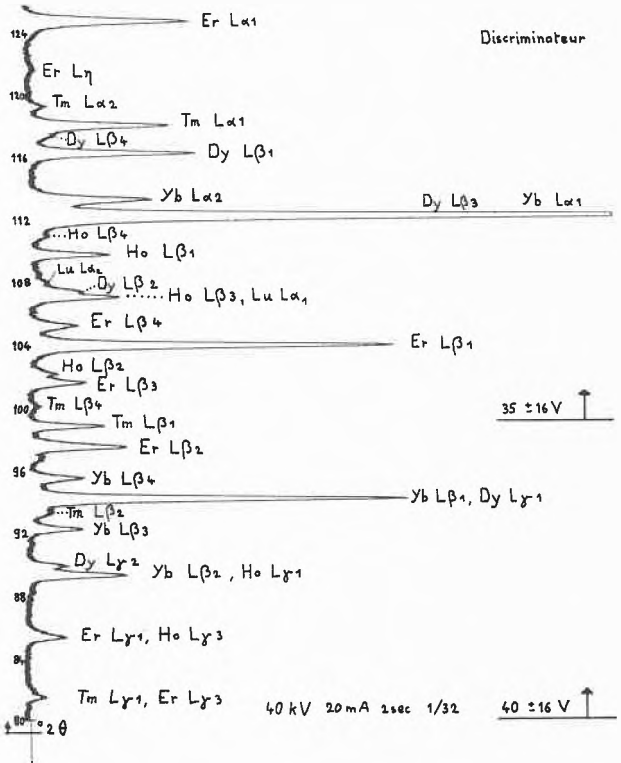


Abb. 2. Gleiches Präparat; registriert ist die zweite Ordnung der *L*-Serie

Mischung durch reines Elutionsmittel voneinander getrennt werden; verfährt man nach der Technik der Durchlaufchromatographie, so erscheinen die einzelnen Komponenten in Form von «Wellen» im Eluat.

Die Methode eignet sich zur Analyse radioaktiver Seltener Erden, wie sie in den Spaltprodukten des

[27] Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei auch an dieser Stelle für die Gewährung der Mittel zur Anschaffung eines Vakuum-Röntgenspektrographen bestens gedankt.

[28] F. W. Lytle, K. R. Stever und H. H. Heady, *Proceedings on the Second U.N. International Conference of Atomic Energy*, Vol. 28, S. 617.

[29] S. W. Mayer und E. R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2866. G. E. Boyd, L. S. Myers und A. W. Adamson, *ibid. 69* (1947) 2849. F. H. Spedding *et al.*, *ibid. 69* (1947) 2777.

[30] Man unterscheidet bekanntlich drei Arten chromatographischer Arbeitsweise: Elutionschromatographie, Frontalanalyse und Verdrängungschromatographie. Siehe dazu z. B.: E. Lederer, *Chromatographie*, Vol. I, Masson, Paris 1959; E. Blasius, *Chromatographische Methoden*, Enke, Stuttgart 1958.

Urans[31a] vorkommen oder durch Neutronenaktivierung[31b] erhalten werden; hierbei wird laufend die Aktivität des Eluats registriert.

b) *Verdrängungschromatographie*[30]. Bei dieser Arbeitsweise werden die Komponenten in direkt aufeinander folgende Zonen getrennt. Dabei wird eine bedeutend höhere Beladungsdichte des Austauschers erreicht und somit eine bessere Ausnutzung der Kapazität erzielt, weshalb bei der präparativen Trennung der Seltenen Erden fast ausschließlich nach diesem Verfahren gearbeitet wird. Das Eluat wird fraktioniert; man erhält neben Fraktionen mit reinen Erden jedoch unvermeidlich Zwischenfraktionen mit zwei Komponenten. Die Analyse der vielen Fraktionen ist außerordentlich mühsam, weshalb die Verdrängungschromatographie unseres Wissens nicht für quantitative Bestimmungen verwendet wird.

Im folgenden beschreiben wir eine Variante der Verdrängungschromatographie, die sich für analytische Zwecke eignet und die Bestimmung einer ganzen Reihe Seltener Erden mit einfachen Hilfsmitteln ermöglicht.

Neues chromatisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung

Prinzip. Die Seltenen Erden (= R) werden in einem genügend langen Kapillarrohr in im wesentlichen bereits bekannter Weise[32, 33, 43] chromatographisch getrennt. Als Austauscher dient ein Sulfonsäureharz in der Cu^{++}/H^{+}-Form[32] und als Elutionsmittel eine mittels Ammoniumformiat bzw. -acetat gepufferte Lösung von $(NH_4)_3H$-AeDTA (AeDTA = Äthylendiamin-tetraessigsäure). Das Cu^{++}/H^{+}-Harz wirkt als «Ionenbarriere»[33]: Die auf diese Schicht auftreffenden AeDTA-Komplexe der Seltenen Erden werden zerlegt und die freigesetzten Ionen dieser Elemente auf dem Harz fixiert, während der Komplexbildner als H_2[Cu-AeDTA]-Lösung abfließt[34]. Die einzelnen Elemente ordnen sich dabei nach zunehmender Stabilität ihrer Komplexe[35] in unmittelbar aufeinander folgenden, scharf begrenzten Zonen an. Sorgt man durch geeignete Bedingungen dafür, daß in der ganzen mit R^{+++} belegten Zone eine konstante Beladungsdichte herrscht, so ist (konstanter Rohrdurchmesser und gleichmäßige Harzfüllung vorausgesetzt) die Länge der Zone jeder Seltenen Erde proportional ihrem Gehalt in der ursprünglichen Mischung.

Das Harz muß schwachgefärbt und schwachvernetzt sein. Auf einem solchen Harz sind nach der Entwicklung des Chromatogramms die Zonen der stärker gefärbten Erden, vor allem jene von Pr und Nd, ohne weiteres sichtbar. Eine ganze Anzahl weiterer Seltener Erden läßt sich durch Bestrahlung der Säule mit filtriertem ultraviolettem Licht erkennen[36]. Durch das die Säule treffende langwellige UV wird das Harz zu bläulichweißer Fluoreszenz angeregt. Die Zonen jener Seltenen Erden, die im sichtbaren Teil des Spektrums genügend starke Absorptionsbanden besitzen, heben sich nun durch verschiedene Färbungen oder Tönungen ab. Außer Pr und Nd lassen sich so noch Sm, Eu, Dy, Ho, Er und Tm sichtbar machen. Eu hebt sich jedoch nicht gegen Sm ab. Die Ce^{+++}-Ionen besitzen im langwelligen UV eine starke Absorptionsbande; die Cer-Zone erscheint infolgedessen dunkler als die hell fluoreszierende Lanthan-Zone, die sich ihrerseits scharf gegen das mit NH_4^{+} belegte Harz abhebt.

Man kann also in einer Mischung aller Seltenen Erden folgende Elemente oder Elementgruppen quantitativ erfassen (Zonen von oben nach unten): La, Ce, Pr, Nd, Sm + Eu, Gd + Tb + Y, Dy, Ho, Er, Tm und Yb + Lu. Allfällig anwesendes Scandium wird nicht erfaßt, da der sehr stabile Komplex dieses Elementes durch die Cu^{++}-Barriere nicht zerlegt wird[37].

Apparatur. Die notwendigen Geräte (aus Pyrex- oder Jenaer Glas) sind in Abb. 3 skizziert. Als Trennsäulen werden Kapillarrohre von etwa 2 mm lichter Weite mit angeschmolzenem Rohrstück von 8 bis 9 mm innerem Durchmesser verwendet. Die Ausführung *A* dient für gewöhnliche Analysen, die Ausführung *B* für die Spurenbestimmung. Die Rohre müssen möglichst gleichmäßig zylindrisch sein[38].

Die Trennsäulen werden mit einer Fritte *C* und einem Kopfstück *D* versehen. Als Vorratsgefäß dient ein Tropftrichter *E* von 250 ml mit abgebogenem und verengtem Auslaufrohr. Um die Verdunstung der Elutionslösung zu verhindern, wird sie mit

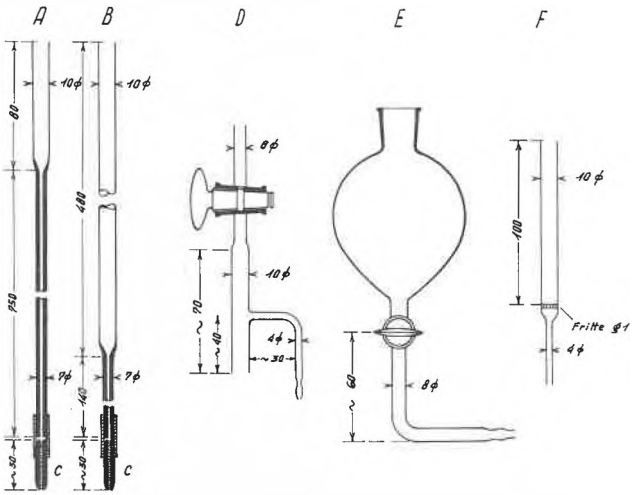


Abb. 3. Geräte für die Analyse durch Verdrängungschromatographie (Maße in mm)

[31a] S. W. Mayer und E. C. Freiling, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5647. G. T. Seaborg *et al.*, *ibid. 76* (1956) 6229. J. Fuger, *Bull. Soc. Chim. Belg. 66* (1957) 151.

[31b] F. W. Cornish, vgl. *Chem. Abstr. 51* (1957) 3355. A. Almasy, vgl. *Z. anal. Chem. 167* (1959) 284.

[32] J. K. Marsh, *J. Chem. Soc. 1957*, 978.

[33] F. H. Spedding, J. E. Powell und E. J. Weelwright, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2537.

[34] Nach Marsh[32]. Beim Arbeiten mit abgepufferten Elutionslösungen sind die Verhältnisse komplizierter, und es entsteht im Laufe der Elution eine mit NH_4^{+}/Cu^{++} beladene Zone.

[35] Stabilitätskonstanten: siehe G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 937.

[36] Beobachtung von M. Randin im hiesigen Laboratorium.

[37] F. H. Spedding, J. E. Powell *et al.*, vgl. *Chem. Abstr. 53* (1959) 2910.

[38] Die Verwendung von KPG-Rohren ist angezeigt, aber kostspielig.

einer etwa 2 cm hohen Schicht von Kerosen bedeckt. Vorratsgefäß *E* und Säulenkopf *D* werden mit englumigem Schlauch aus Weich-PVC verbunden.

Man braucht ferner ein Filterröhrchen *F* (verlängertes Jenaer Filterröhrchen 12G1) und eine Chromatographierröhre (etwa 500 × 40 mm) mit grobporiger Fritte.

Zur Herstellung der Glasfritten *C* füllt man in ein abgeschmolzenes Kapillarrohr Pulver der gleichen Glassorte (Körnung 0,2 bis 0,3 mm) möglichst dicht ein. Man erhitzt das schräg in die Gebläseflamme (Luft–Gas) gehaltene Rohr über eine größere Strecke bis zum Erweichen des Glases und Sintern des Pulvers. Dann wird das Rohr etwa alle 4 cm auf 3 bis 4 mm verengt. Das Glas wird an diesen Stellen geschnitten; nach Abfeilen der scharfen Ränder (nicht Rundschmelzen!) sind die Fritten gebrauchsfertig.

Man benötigt noch eine Analysenquarzlampe[39] und einen an der Trennsäule festklemmbaren Maßstab[40] (siehe Abb. 4).

Allgemeines über die Elution mit AeDTA-Lösungen. Ammoniakalische AeDTA-Lösungen mit *p*H-Werten von 8 bis 9, wie sie üblicherweise für die chromatographische Trennung der Seltenen Erden verwendet werden[41], enthalten noch $(NH_4)_3$H-AeDTA. Beim Ablösen der Seltenen Erden vom Harz werden H^+-Ionen freigesetzt nach:

$$\mathbf{R}^{+++} + 3\,NH_4^+ + (H\text{–AeDTA})^{---}$$
$$\rightarrow \quad 3\,\mathbf{NH_4^+} + H^+ + [R\text{–AeDTA}]^-$$
$$\leftrightarrows \quad 2\,\mathbf{NH_4^+} + H^+ + NH_4^+ + [R\text{–AeDTA}]^-$$

(Halbfette Symbole: Ionen in der Harzphase)

Dies kann zur Bildung schwerlöslicher Verbindungen, wie z. B. H[La-AeDTA],6H_2O, führen[42]. Solche Störungen treten vor allem bei den Ceriterden auf; die Komplexsäuren H[R-AeDTA] der Yttererden sind bedeutend löslicher.

Ist der *p*H-Wert in der Säule zu hoch, so erhält man eine unbefriedigende Trennung, da infolge der großen Stabilität der Komplexe die Austauschvorgänge viel zu langsam verlaufen. Die Ceriterden lassen sich zwar noch bei einem *p*H von 4,6 trennen; bei den Yttererden ist jedoch ein wesentlich tieferer Wert (2,5 bis 3) einzuhalten. Die Freisetzung von H^+-Ionen durch die vorstehenden Reaktionen läßt sich nun zur Einstellung des günstigsten *p*H-Wertes heranziehen. Man versetzt dazu die Elutionslösung, deren Konzentration an verfügbaren H^+-Ionen bekannt sein muß, mit berechneten Mengen Ammoniumformiat oder -acetat[43].

Erfahrungsgemäß arbeitet man am besten mit 0,04-*m* AeDTA-Lösungen. Sind dieselben für ein *p*H von 3,0 eingestellt, wie es für die Analyse der Yttererden erforderlich ist, so bleibt bei Anwesenheit von Lanthan die Fällung von H[LaAeDTA],6H_2O eben noch aus. Für die Analyse der Ceriterden sind Elutionslösungen vorzuziehen, die für einen *p*H-Wert von 4,6 abgepuffert sind; dadurch wird die Bildung von H[La-AeDTA],6H_2O sicher vermieden. Unter diesen Bedingungen läßt sich neben den Ceriterden noch die Summe der Yttererden (vorwiegend sind meist Gd und Y) erfassen.

Es ist wichtig, das Harz mit Cu^{++}- und H^+-Ionen im richtigen Verhältnis zu belegen. Ist zuviel Cu^{++} vorhanden, so erfolgt, besonders bei langsamer Elution, leicht die Bildung des schwerlöslichen, tiefblauen Komplexes Cu[Cu-AeDTA], 5H_2O[44]; ist hingegen das Harz zu sauer, so tritt die Fällung von H_4-AeDTA auf (siehe S. 349).

Ammonium-AeDTA-Lösungen von *p*H über 7,5 besitzen bereits eine beträchtliche NH_3-Tension; jeder NH_3-Verlust erhöht natürlich die verfügbare Acidität und verschiebt das eingestellte Pufferungsverhältnis. Wir arbeiten deshalb mit Lösungen mit einem *p*H von etwa 7; ihre Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $(NH_4)_3$H-AeDTA.

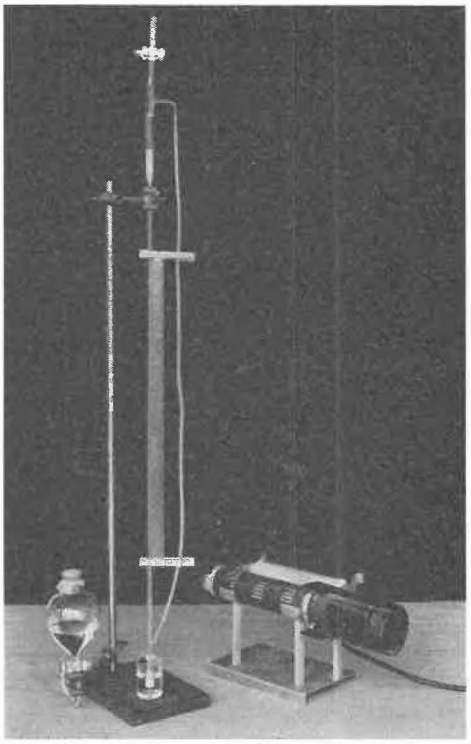


Abb. 4. Kapillarkolonne zur chromatographischen Analyse, Maßstab und Analysenstablampe mit zusätzlichem Blendschutz

Herstellung der Elutionslösungen. Am zweckmäßigsten werden alle Lösungen mit Austauscherwasser angesetzt.

Vorratslösung I: $(NH_4)_3$H-AeDTA 0,4-*m*.

Man wägt 116,8 g analysenreine Äthylendiamin-tetraessigsäure ab, löst in NH_3 und stellt einen *p*H-Wert von etwa 7 ein (Spezialindikatorpapier); darauf verdünnt man zum Liter. Die Lösung ist in einer Polyäthylen- oder Hartglasflasche aufzubewahren.

Bestimmung der verfügbaren Acidität. Man legt 20 ml einer etwa 0,2-*m* $LaCl_3$- oder $La(NO_3)_3$-Lösung[45] vor, versetzt mit einigen Tropfen Tashiro-Mischindikator (Methylrot + Methylenblau) und neutralisiert gegebenenfalls mit NaOH-*n* bis zum Umschlagspunkt. Nun läßt man 20 ml der auf das Vierfache verdünnten AeDTA-Lösung einlaufen, titriert mit NaOH 0,1-*n* die nach

$$(H\text{–AeDTA})^{---} + La^{+++} \rightarrow [La\text{-AeDTA}]^- + H^+$$

freigewordene Säure und berechnet die Molarität der verfügbaren Acidität.

[39] Z. B. Analysenstablampe Hanau, die mit einem zusätzlichen Blendschutz versehen werden muß (siehe Abb. 4). Zur Erkennung der Elemente Ce, Dy und Tm ist vollständige Verdunkelung notwendig.

[40] Ein Maßstab aus rostfreiem Stahl wird auf einen T-Stab aus Antikorrodal befestigt und mit zwei Klammern versehen; die Montage muß so erfolgen, daß die Kante des Maßstabs das Kapillarrohr berührt.

[41] Z. B. L. I. Martynenko, *Chem. Abstr. 53* (1959) 13863; siehe auch [32] und [33].

[42] G. Brunisholz, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2006.

[43] G. Brunisholz, *Chimia 12* (1958) 180.

[44] Nach Marsh[32]; trotz richtiger Beladung kommt es im Laufe der Chromatographie zu einer leichten Übersättigung an Cu[Cu-AeDTA], 5H_2O. Um eine Kristallisation zu vermeiden, darf die Säule keinen Vibrationen ausgesetzt werden (Vorsicht beim Versetzen des Vorratsgefäßes!).

[45] Man kann auch die Nitrate der Ceriterden verwenden.

Vorratslösung II: CH_3COONH_4 1-*m*.

Man bereitet aus analysenreinem, krist. Ammoniumacetat eine etwa 1-*m* Lösung. Die genaue Konzentration wird durch Titration der mittels Ionenaustausch (z.B. Dowex 50X4, 100 bis 200 mesh) freigesetzten Essigsäure bestimmt.

Vorratslösung III: $HCOONH_4$ 1-*m*.

(Ammoniumformiat crist., reinst, z.B. Riedel de Haën). Die Titerstellung erfolgt in gleicher Weise wie für die Ammoniumacetatlösung.

Elutionslösung A: 0,04-*m* AeDTA, gepuffert für *p*H 4,6 in der Trennsäule.

Beispiel eines Ansatzes:

Die Vorratslösung I sei 0,4024-*m* an AeDTA und 0,4304-*m* an verfügbarer Acidität. Die Lösung II sei 0,9829-*m* an CH_3COONH_4.

Zur Herstellung von 1000 ml Elutionslösung benötigt man 0,04 Mol AeDTA, entsprechend 99,40 ml Lösung I mit 0,04278 Äq. verfügbaren H^+.

Diese Acidität wird beim Ablösen der Seltenen Erdionen vom Harz nach den Gleichungen auf Seite 348 frei und muß in Essigsäure übergeführt werden. Dazu benötigt man 0,04278 Mol CH_3COONH_4, also 43,53 ml der Lösung II.

Die freigesetzte Essigsäure muß nun auf *p*H 4,6 gepuffert werden. Nach dem Massenwirkungsgesetz sind dazu noch

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{[H^+]} =$$

$$= \frac{0{,}04278 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{2{,}5 \cdot 10^{-5}} = 0{,}03066 \text{ Mol } CH_3COONH_4,$$

entsprechend 31,19 ml der Lösung II nötig.

Man mißt also ab: 99,4 ml Vorratslösung I und 43,53 + 31,19 ml = 74,7 ml Vorratslösung II, und füllt zum Liter auf. Die Elutionslösung ist in einer Polyäthylen- oder Hartglasflasche aufzubewahren.

Elutionslösung B: 0,04-*m* AeDTA, gepuffert für *p*H 3,0 in der Trennsäule.

Die Lösung wird aus den Vorratslösungen I und III bereitet; die Berechnung erfolgt analog wie für die Elutionslösung *A*, unter Einsetzung der Dissoziationskonstante der Ameisensäure ($K_a = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$).

Bemerkung: Diese einfache Berechnungsart, welche die komplizierten Verhältnisse in der Trennsäule – hohe Elektrolytkonzentration, Bildung von Komplexsäuren usw. – nicht berücksichtigt, hat natürlich nur Näherungswert. *p*H-Messungen der Eluate zeigen trotzdem gute Übereinstimmung mit der Berechnung (auf etwa 0,1 *p*H-Einheiten).

Behandlung des Harzes. Das Harz (vorzüglich eignet sich die Sorte Dowex 50 WX2, 200 bis 400 mesh USA) wird unter Vermeidung von Lufteinschlüssen in das Chromatographierrohr 500 × 40 mm eingefüllt und zunächst gründlich mit H_2O gewaschen. Zur Entfernung von Schwermetallspuren läßt man eine etwa 0,5-*m* Diammoniumcitratlösung durchfließen bis zur vollständigen Überführung des Harzes in die NH_4^+-Form. Wenn nötig wird mit Austauscherwasser geschlämmt. Darauf wird das Harz in dünner Schicht in einer Kristallisierschale mit flachem Boden ausgebreitet und mit wenig Wasser bedeckt. Man entfernt alle sichtbaren Fremdkörper und dunkel gefärbten Harzteilchen durch Absaugen (Spritzflasche aus Polyäthylen mit teilweise herausgezogenem Rohr).

Etwa die Hälfte des sorgfältig gereinigten Harzes wird in der Ammoniumform unter Wasser in verschlossener Flasche aufbewahrt.

Der Rest wird in die Cu^{++}/H^+-Form übergeführt, wobei eine Beladung im Äquivalentverhältnis H^+/Cu^{++} von etwa 1 erreicht werden muß. Man füllt das Harz in das Chromatographierrohr und läßt eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung durchfließen (1,3-*n* an H_2SO_4 und 0,4-*n* an $CuSO_4$, aus analysenreinen Reagentien hergestellt), bis das Harz gleichmäßig mit Kupfer beladen erscheint; darauf wäscht man gründlich mit Wasser aus. Zur Kontrolle eluiert man einige ml des Harzes mit konzentrierter KCl-Lösung und bestimmt im Eluat Cu^{++} und H^+. Auch diese Harzpartie wird in verschlossener Flasche unter Wasser aufbewahrt.

Füllen der Trennsäulen. Man taucht den Kolonnenkopf in eine Aufschlämmung des Cu^{++}/H^+-Harzes und saugt dieselbe hoch; Eindringen von Luft ist unbedingt zu vermeiden. Im Säulenkopf beläßt man eine Harzschicht von 2 bis 3 cm. Überstehendes Wasser wird abgesaugt.

Ein Trockenlaufen der Säule ist nicht zu befürchten; infolge der Feinheit des Harzes sind die Kapillarkräfte genügend groß, um das Eindringen von Luft in die Harzschicht zu verhindern.

Vorbereitung der Analysenprobe. Für die Analyse benötigt man etwa 0,3 mg-Atom R in Form einer annähernd neutralen Lösung; komplexbildende Anionen (auch Acetat) müssen abwesend sein. Die genaue Menge des eingesetzten Materials braucht nicht bekannt zu sein.

In das Filterröhrchen *F* füllt man Austauscherharz in der NH_4^+-Form etwa 3 cm hoch luftblasenfrei ein. Man übergießt das Harz mit der Lösung der zu analysierenden Probe, saugt dieselbe vorsichtig durch die Harzschicht und wäscht mit Wasser nach. Nur etwa die Hälfte des Harzes soll mit Seltenen Erden belegt sein, was in der Durchsicht leicht festzustellen ist.

(Sind die Seltenen Erden in Form ihrer AeDTA-Komplexe, so wird H^+/Cu^{++}-Harz in das Röhrchen *F* gegeben.)

Der Inhalt des Röhrchens wird nun mit möglichst wenig Wasser in die vorbereitete Trennsäule gespült; man achte darauf, den Cu^{++}/H^+-Austauscher möglichst wenig aufzuwühlen. Nachdem sich das Harz gesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgesaugt. Das Kopfstück *D* wird mittels eines Gummischlauches auf die Säule aufgesetzt und mit der Elutionslösung aus dem angeschlossenen Vorratsgefäß *E* gefüllt.

Das Trennrohr läßt man in ein Gefäß mit Wasser eintauchen.

Entwicklung des Chromatogramms. Um eine vollständige Trennung der Seltenen Erden zu erreichen, genügt es in den meisten Fällen, die Zone dieser Elemente um 1,5 bis 2 Längen zu verschieben[46]. Bei einzelnen, schwierig zu trennenden Paaren ist diese Weglänge allerdings größer; bei Eu-Gd[47] z.B. beträgt sie etwa 6. Es muß aber noch eine konstante Beladungsdichte erzielt werden; zur Erreichung des Gleichgewichts zwischen R^{+++} und NH_4^+ muß erfahrungsgemäß die Zone der Seltenen Erden um etwa 4 Längen vorrücken.

Die Elutionsgeschwindigkeit darf bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 0,04 ml/cm²/min betragen. Nun nehmen im oberen Rohrteil der Trennsäule 0,3 mg-Atom R eine Zone von etwa 1 cm Länge ein, im Kapillarteil hingegen von etwa 25 cm. Man richtet es deshalb so ein, daß die Seltenen Erden bereits im Kolonnenkopf um ungefähr zwei Zonenlängen wandern können, was wesentlich weniger Zeit beansprucht als im Kapillarrohr.

Man geht also folgendermaßen vor: Zunächst wird das Vorratsgefäß hochgestellt; mit grobporigen Kapillarfritten rücken bei einer Niveaudifferenz (Δh) von etwa 70 cm die Seltenen Erden in etwa 36 bis 48 h vollständig in den kapillaren Teil des Trennrohres vor. Man vermindert hierauf Δh auf 40 bis 50 cm; in den nächsten 24 bis 36 h wandert die Zone um etwa 25 cm weiter. Nun kann die erste Messung vorgenommen werden; etwa 3 h vorher muß jedoch Δh auf wenige cm reduziert werden. Bei dieser sehr geringen Elutionsgeschwindigkeit bilden sich die Grenzen zwischen den Seltenen Erden sehr scharf aus. Man bestrahlt die Säule bei stark gedämpftem Licht oder im verdunkelten Raum mit der Analysenlampe und markiert die

[46] J. E. Powell und F. H. Spedding, *U.S. AEC Report, ISC-617* (1955).

[47] M. Randin, Diss. Lausanne 1959; eine diesbezügliche Veröffentlichung erfolgt später.

einzelnen Zonen[48]. Hierauf mißt man die Länge jeder Zone. Zu beachten ist, daß sich einige Verunreinigungen (Ca^{++}, Mg^{++}) oberhalb der La-Zone festsetzen; sie heben sich von dieser (vor allem in der Durchsicht) gut ab und sind bei der Berechnung der Seltenen Erden nicht zu berücksichtigen.

Nach dieser ersten Messung wird die Niveaudifferenz auf 10 bis 15 cm erhöht; am nächsten, sowie eventuell am übernächsten Tag wird die Messung in gleicher Weise wiederholt (also bei vorhergehender Reduktion von Δh auf wenige cm). Die Messungen stimmen im allgemeinen auf 1 bis 2% überein. Man berechnet die Mittelwerte und findet das Resultat nach

$$\text{Atom-\% } R_x = \frac{l_x \cdot 100}{L}.$$

l_x: Länge der Zone mit R_x.
L: Gesamtlänge der mit Seltenen Erden belegten Zone.

Erfassen geringer Beimengungen. Sind kleine Mengen eines Elementes in andern Seltenen Erden zu bestimmen, so muß die zur Analyse eingesetzte Probe größer gewählt werden, damit die Länge der Gesamtzone im Kapillarrohr etwa 500 mm beträgt. Entsprechend muß man mehr Cu^{++}/H^+-Harz in den Kolonnenkopf geben (etwa 5 cm). Auf diese Weise lassen sich noch Gehalte von einigen Promille abschätzen.

Genauere Resultate erhält man bei Verwendung der Trennsäule *B*. Das obere Rohrstück wird 28 bis 30 cm hoch mit Cu^{++}/H^+-Harz gefüllt. Zur Analyse werden etwa 3 mg-Atom R eingesetzt, welche auf 12 bis 15 ml Harz in der NH_4^+-Form fixiert werden (Verwendung eines Allihnschen Filterrohres 15 a G 3 statt des Röhrchens *F*, siehe S. 349). Bei hochgestelltem Vorratsgefäß läßt man die Zone der Seltenen Erden um etwa drei Längen wandern und mißt sie aus, bevor sie das Ende des oberen Rohrteiles erreicht. Meistens sind die Fronten nicht horizontal; man bestimmt so genau als möglich die mittlere Länge der Gesamtzone. Nachdem die untere Front etwa 5 cm in das Kapillarrohr vorgerückt ist, wird die Elutionsgeschwindigkeit herabgesetzt (Δh etwa 20 cm), so daß sich im Laufe von zwei bis drei Tagen die Zonen der schwereren Begleitelemente gut ausbilden. Nachdem dieselben ausgemessen sind, erhöht man die Elutionsgeschwindigkeit wieder, um die Hauptmenge der Seltenen Erden rasch aus der Säule zu verdrängen, vermindert sie jedoch nochmals, sobald die obere Front in das Kapillarrohr gelangt; man kann nun die leichteren Begleitelemente bestimmen. (Wie üblich muß die Elutionsgeschwindigkeit 2 bis 3 h vor jeder Messung stark vermindert werden.) Die Dauer einer derartigen Analyse beträgt etwa zehn Tage; der effektive Arbeitsaufwand ist jedoch gering.

Zur Berechnung der Resultate muß der «Kolonnenfaktor *F*» bekannt sein; er entspricht der Länge l_k, die ein Zonenvolumen von 1 cm Länge im oberen Rohrteil beim Überführen in den Kapillarteil einnimmt; *F* ist gleich D^2/d^2. Die Durchmesser *D* und *d* sind durch Auswiegen von Wasser oder Quecksilber leicht genau zu bestimmen.

Man findet:

$$\text{At. \% } R_x = \frac{x}{L \cdot F} \cdot 100.$$

L: Länge der Gesamtzone der Seltenen Erden im oberen Rohrteil,
x: Länge der Zone von R_x im Kapillarteil,
F: D^2/d^2 = «Kolonnenfaktor».

Schnellanalyse bei erhöhter Temperatur. Bekanntlich wird die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Harzphase bestimmt; diese nimmt bei steigender Temperatur beträchtlich zu, so daß schon bei 50° bis 60° die Analysendauer stark verkürzt werden kann. (Man kann nicht bei noch höheren Temperaturen chromatographieren, da sonst die sehr schwerlöslichen Komplexsäuren $H[R\text{-}AeDTA]$, xH_2O der Ceriterden[49] entstehen.)

[48] Sehr geeignet ist der Bleistift «Swan All-Stabilo 8008».
[49] G. Brunisholz, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 456.

Um das Auftreten von Gasblasen zu vermeiden, ist die Harzaufschlämmung vor dem Einbringen in die Trennsäulen unter Vakuum zu entgasen.

Beschleunigte Normalanalyse: Eine wie gewohnt vorbereitete Trennsäule wird in einen Kasten gestellt, dessen Temperatur auf 50° bis 60° reguliert wird (Abb. 5); das Vorratsgefäß muß, außerhalb des Kastens, so hoch gestellt werden, daß die Zone der Seltenen Erden innert 24 h in die Mitte des Kapillarrohres wandert (Δh etwa 50 cm); 1 h vor der Messung wird Δh auf 20 cm reduziert.

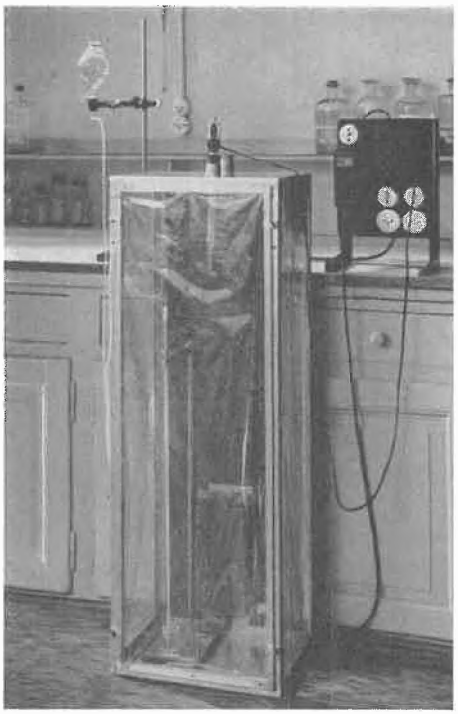


Abb. 5. Mit Mylarfolie bespannter Wärmekasten für zwei Trennsäulen. Die Heizung erfolgt durch an der Rückwand befestigte, auf Eternit montierte Heizkörper (total 500 W), die durch ein Kupferblech abgeschirmt sind; die Temperaturregulierung wird mittels Kontaktthermometer und Relais vorgenommen

Die Säule muß unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kasten ausgemessen werden, oder man stellt Δh auf 5 cm und mißt nach 1 h.

Orientierungsanalyse. Kann man sich mit weniger genauen Resultaten begnügen, so läßt sich eine Analyse in 6 bis 9 h ausführen. In diesem Fall füllt man nur den Kapillarteil eines Trennrohres A mit Cu^{++}/H^+-Harz, setzt 0,1 bis 0,15 mg-Atom R ein (so daß die Zone der Erden 10 bis 12 cm betragen wird) und füllt dementsprechend auch weniger NH_4^+-Harz in das Filterröhrchen *F* ein. Nachdem die Kolonne fertig vorbereitet ist, wird bei 50° bis 60° chromatographiert; die Niveaudifferenz wird so gewählt, daß die Zone der Seltenen Erden in 5 bis 8 h etwa in die Mitte des Kapillarrohres vorrückt; 1 h vor der Messung stellt man Δh auf etwa 20 cm. Man mißt unmittelbar nach dem Herausnehmen der Kolonne aus dem Kasten; weitere Messungen können erst nach dem vollständigen Auskühlen der Säulen vorgenommen werden.

Regenerierung des Harzes. Die Regenerierung des Harzes läßt sich nicht in den Kapillarkolonnen vornehmen, da einerseits das Auswaschen zu lange dauern würde und anderseits nur durch Einbringen einer Aufschlämmung des Cu^{++}/H^+-Harzes eine homogene Füllung erreicht werden kann.

Nach beendigter Analyse werden deshalb die Kolonnen geleert; das Harz wird unter Wasser aufbewahrt, bis eine genügende Menge beisammen ist, und danach in eine größere Chromatographierröhre gebracht. Man eluiert die Seltenen Erden

mit gepufferter AeDTA-Lösung[43], wäscht das Harz gründlich mit Wasser aus und belädt es mit Cu^{++} und H^{+}, wie bereits beschrieben.

Anwesenheit fremder Kationen. Kleine Mengen Mg^{++} und Ca^{++} stören nicht (siehe S. 350). Sc^{+++}, Cu^{++} (wahrscheinlich auch Ni^{++}) sowie Fe^{+++} (falls in kleinen Mengen anwesend) und Th^{++++} werden rasch aus der Zone der Seltenen Erden ausgewaschen und stören deshalb nicht, werden aber auch nicht im Resultat erfaßt. Störend sind jene Kationen, die sich zwischen zwei Seltene Erden einschieben, wie z. B. Zn^{++} und Cd^{++}, oder sich in einer bestimmten Bande ausbreiten, wie Pb^{++}, Mn^{++} und Co^{++}. Gegebenenfalls muß die zu analysierende Probe einer einfachen oder doppelten Oxalatfällung unterzogen werden; Pb^{++} wird mit H_2S gefällt.

Beleganalysen. Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode. Zur Erläuterung sind einige davon detailliert angeführt.

Mit den Yttererden haben wir noch wenig Erfahrung und führen deshalb nur ein Beispiel an; es scheint, daß die Elution langsamer vorgenommen werden muß als bei den Ceriterden. Wir werden später darauf zurückkommen.

Alle Resultate sind in Atom-% angegeben. Die in Klammer gesetzten *p*H-Werte beziehen sich auf die verwendete Elutionslösung.

1. Beispiel. Synthetische Mischung (*p*H = 4,6)

R	Gegeben	Gefunden		Mittel	Fehler in %
		a	*b*		
La	50,0	49,9	49,7	49,8	- 0,4
Sm	50,0	50,1	50,3	50,2	+ 0,4
Länge der Gesamtzone		200 mm	235 mm		
Dauer		3 Tage	4 Tage		

2. Beispiel. Synthetische Mischung (*p*H = 4,6)

R	Gegeben	Gefunden	Fehler in %
La	16,66	16,4	− 1,6
Ce	16,66	16,7	+ 0,2
Pr	16,66	16,7	+ 0,2
Nd	16,66	16,4	− 1,6
Sm	16,66	16,6	− 0,4
Y	16,66	17,2	+ 3,2

3. Beispiel. Cerfreie Ceriterden des Handels (*p*H = 4,6)

R	*a*	*b*	Mittel
La	44,5	44,1	44,3
Ce	0,4	0,4	0,4
Pr	7,9	7,5	7,7
Nd	35,4	35,7	$35,5_5$
Sm (+Eu)	6,6	6,7	$6,6_5$
Yttererden	5,2	5,6	5,4

4. Beispiel. Analyse eines Löslichkeitsansatzes (*a* und *b*: *p*H = 4,6; *c*: *p*H = 3,0)

R	*a*	*b*	*c*	Mittel	Abweichung vom Mittel, %		
					a	*b*	*c*
La	33,6	34,4	34,3	34,1	− 1,5	+ 0,9	+ 0,6
Sm	66,4	65,6	65,7	65,9	+ 0,8	− 0,5	− 0,3

Komplexometrisch und spektrophotometrisch wurde gefunden: Sm: 66,3; La (Differenz): 33,7.

5. Beispiel. Analyse eines Löslichkeitsansatzes (Analysenprotokoll). Beginn der Elution: 6. April 1960, um 18 h. (Die Meßwerte sind in mm)

*p*H	3,0			4,6		
Messung	La	Sm	La/Sm	La	Sm	La/Sm
8. April	14,1	202,3	0,0697	17,7	245,6	0,0721
9. April	14,7	203,7	0,0722	16,8	241,0	0,0697
10. April	14,6	205,0	0,0712	16,3	240,0	0,0679
11. April	14,9	205,1	0,0726	16,1	237,5	0,0678
Mittel	14,6	204,0		16,7	241,0	
Atom-% . .	*6,7*	*93,3*		*6,5*	*93,5*	
Mittel . . .	*6,6*	*93,4*				
Relative Abweichung %	+1,5	−0,1		−1,5	+0,1	

6. Beispiel. Bestimmung kleiner Mengen Lanthan und Neodym in Praseodym (siehe S. 350).

(Das Präparat enthielt etwas Zink, das sich bei der Chromatographie zwischen der Cu- und der Nd-Zone einschiebt. Dasselbe wurde bei der Berechnung des Resultats nicht berücksichtigt.)

Durchmesser des weiten Rohres: D = 9,3 mm
Durchmesser des engen Rohres: d = 2,3 mm
Kolonnenfaktor $F = D^2/d^2 = 16{,}55$
Mittlere Länge der SE-Zone im weiten Rohrteil: 112,3 mm
Länge der La-Zone im Kapillarrohr: 3,0 mm
Länge der Nd-Zone im Kapillarrohr: 2,6 mm
Atom-% La = $0{,}1_6$
Atom-% Nd = $0{,}1_4$

Analysendauer: Entwicklung des Chromatogramms im oberen Rohrteil: 4 d
Bestimmung des Nd: 3 d
Bestimmung des La: 3 d

7. Beschleunigte Normalanalyse. 0,3 mg-Atom R.

Versuch angesetzt um 8.30 h. Laufzeit: 24 h bei 50° bis 60°; Niveaudifferenz zunächst 125 cm, ab 15 h 45 cm. 1. Messung anderntags um 8.30 h *sofort* nach Abstellen der Heizung und Reduktion von Δh auf 10 cm; 2. Messung nach 2 h, Stehen bei Zimmertemperatur (Δh etwa 5 cm).

	1. Messung		2. Messung		Mittel Atom-%	Vergleich: Chromatographie bei Zimmertemperatur
	mm	Atom-%	mm	Atom-%		
La	124,0	57,8	119,0	57,5	$57,6_5$	58,3
Sm	90,5	42,2	88,0	42,5	$42,3_5$	41,7

8. Schnellanalyse. 0,15 mg-Atom R.

Versuch angesetzt um 9.20 h bei 50° bis 60°; Niveaudifferenz zunächst 150 cm, ab 15 h Δh = 45 cm, ab 16 h Δh = 25 cm; um 16.45 h, Abstellen der Heizung und Δh = 10 cm; 1. Messung sofort, 2. Messung um 18 h nach Stehen bei Zimmertemperatur.

	1. Messung		2. Messung		Vergleich: Normalanalyse bei Zimmertemperatur mit 0,3 mg-Atom R
	mm	Atom-%	mm	Atom-%	
La	64,2	57,5	62,8	57,6	57,0
Ce	—	—	—	—	0,4
Pr	7,2	6,4	6,0	5,5	6,2
Nd	33,2	29,8	32,9	30,2	29,1
Sm	7,0	6,3	5,3	4,9	4,9
Yttererden			2,0	1,8	2,4

9. Kristallisationsfraktion von Yttererden (*p*H = 3,0); Resultate der Messungen an vier aufeinanderfolgenden Tagen

	Gd + Tb + Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb + Lu
a	26,9	3,0	2,7	19,8	4,4	43,2
b	26,4	3,3	2,8	20,0	4,5	43,0
c	27,1	3,1	2,5	19,5	4,6	43,2
d	26,8	3,0	2,8	19,3	4,7	43,4

Diskussion. Die Vorteile der beschriebenen Methode – geringer Aufwand an apparativen Hilfsmitteln, kleine Analysenproben, geringer Reagentienverbrauch, geringer effektiver Zeitaufwand – brauchen wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden. Die lange Dauer (5 bis 6 Tage) der bei Zimmertemperatur ausgeführten Chromatographie mag oft von großem Nachteil sein; in solchen Fällen wird man die Analysen bei 50° bis 60° ausführen (beschleunigte Normalanalyse in etwa 24 h oder Orientierungsanalyse in 6 bis 9 h).

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate ist befriedigend; in dieser Beziehung ist die Methode andern Verfahren – Spektrophotometrie, Röntgenspektrographie, Lichtbogenspektrographie – mindestens ebenbürtig.

Die Methode ist empfindlich genug, um in geeigneten Fällen zu Reinheitsprüfungen herangezogen zu werden.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Zum Vorkommen von Monohydroxy-α-carotin*

Die starke Verbreitung der Hydroxycarotine in der Natur und besonders in grünen Pflanzen ließen die Vermutung aufkommen, daß sich diese Stoffe an den Stoffwechselvorgängen in der grünen Pflanze beteiligen[1]. Über ihre Funktionen gehen die Ansichten allerdings stark auseinander. Die Carotine und die Dihydroxycarotine (wie Xanthophyll, Zeaxanthin usw.) sind die auffälligsten Carotinoide der grünen Pflanze und wurden deshalb schon früh beschrieben. Die Monohydroxycarotine nehmen eine Zwischenstellung zwischen den beiden Gruppen ein. Man hat gute Gründe, anzunehmen, daß sie funktionell wie genetisch mit diesen in enger Beziehung stehen. Vorkommen und Eigenschaften der Monohydroxycarotine liefern deshalb wertvolle Hinweise zur Klärung dieser Fragen. Sie sind weit verbreitet, freilich in nicht sehr großen Mengen. Bereits 1933 wurde ein 3-Hydroxy-β-carotin[2] gefunden und als Kryptoxanthin bezeichnet. Seither wurden noch 3-Hydroxy-α-carotin (Zeinoxanthin[3]) und 3′-Hydroxy-α-carotin (Physoxanthin[4] oder α-Kryptoxanthin[5]) entdeckt. L. Cholnoky und Mitarbeiter halten das von C. Bodea und Mitarbeitern gefundene Physoxanthin[4] für ein *cis*-Isomeres des Kryptoxanthins, während diese die Identität von Physoxanthin und α-Kryptoxanthin bewiesen haben wollen. Die Frage ist noch nicht entschieden. An einigen Orten wird bloß von einem Hydroxy-α-carotin berichtet ohne Angaben über die Stellung der OH-Gruppe[6–9]. An der Struktur der natürlich vorkommenden Hydroxycarotine ist auffallend, daß sich die Hydroxylgruppen stets in 3- oder 3′-Stellung befinden.

In der Frage über die Biosynthese hydroxylierter Carotine sind L. Cholnoky und Mitarbeiter der Ansicht, daß durch wechselseitigen Zusammenbau hydroxylierter und nicht hydroxylierter C_{20}-Komponenten Kohlenwasserstoffe, Mono- und Dihydroxyverbindungen entstehen[10]. Andererseits ist bewiesen worden, daß Carotin[11] und verwandte Systeme[12] durch Autoxydation *in vitro* direkt hydroxyliert werden. Die zweite Auffassung wird auch gestützt durch die Beobachtung von Bodea, daß Monohydroxy-α-carotin *in vitro* oxydativ in Xanthophyll übergeht[13]. Möglicherweise kommt den Carotinoiden im Stoffwechsel eine sauerstoffübertragende Wirkung zu. L. Cholnoky und Mitarbeiter haben bei der Untersuchung der Pigmente in Früchten und Blättern von Paprika gefunden, daß bei Assimilationstätigkeit stets Verbindungen mit α-Struktur zu finden sind, und daraus geschlossen, daß bei der Sauerstoffaufnahme β-Carotin oder Hydroxy-β-carotine in Epo-

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 29. August 1960.

[1] L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy und M. Panczel, *Nature 178* (1956) 410.

[2] R. Kuhn und Ch. Grundmann, *Ber. dtsch. chem. Ges. 66* (1933) 1746.

[3] E. N. Petzold und F. W. Quackenbush, *Arch. Biochem. Biophysics 86* (1960) 163.

[4] C. Bodea und E. Nicoara, *Liebigs Ann. Chem. 609* (1957) 181.

[5] L. Cholnoky, J. Szabolcs und E. Nagy, *Liebigs Ann. Chem. 616* (1958) 207.

[6] J. W. White, F. P. Zscheile und A. M. Brunson, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 2603.

[7] J. B. Moster, F. W. Quackenbush und J. W. Porter, *Arch. Biochem. Biophysics 38* (1952) 287.

[8] A. L. Curl, *Food Res. 21* (1956) 689.

[9] H. E. Wright, W. W. Burton und R. C. Berry, *Arch. Biochem. Biophysics 82* (1959) 111.

[10] L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy und M. Panczel, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 16* (1958) 227.

[11] C. Bodea, E. Nicoara, M. Florescu und J. Gross, *Chem. Abstr. 52* (1958) 16411.

[12] W. Bergmann und M. B. Meyers, *Liebigs Ann. Chem. 620* (1959) 57.

[13] C. Bodea und E. Nicoara, *Liebigs Ann. Chem. 622* (1959) 190.

xyde übergehen, die, wenn sie ihren Sauerstoff wieder abgeben, sich in α-Carotin oder Hydroxy-α-carotine umwandeln.

Wir sind zurzeit damit beschäftigt, die Carotinbildung in grünen Blättern während der herbstlichen Verfärbung genauer zu studieren. Dabei gelang es, bei der Aufarbeitung eines Extraktes aus gelben Ahornblättern einen Stoff zu isolieren, dessen Eigenschaften sehr gut mit denjenigen eines Monohydroxy-α-carotins übereinstimmen und der in grünen Blättern nicht vorkommt.

Der epiphasische Anteil ergab im Chromatogramm an Al_2O_3 mit Petroläther-Äther-Gemischen direkt über dem β-Carotin eine scharfe Zone. Der Farbstoff verhielt sich vollkommen epiphasisch und zeigte wie α-Carotin ein Spektrum mit Maxima bei 475, 446 und 423 mμ in Petroläther (50–70°). Ihn kristallin auszufällen gelang nicht. Die Verseifung mit methanolischer Kalilauge lieferte eine saure farblose Komponente (noch nicht identifiziert, aber wahrscheinlich Palmitinsäure) und einen Farbstoff mit demselben Spektrum wie der unverseifte, aber mit vermehrt hypophasischem Verhalten. Aus Benzol/Petroläther bildeten sich dunkelrote Kristalldrusen. Beurteilt nach der Menge handelt es sich um ein Hauptcarotinoid dieser Herbstblätter.

Eigenschaften:

Absorptionsmaxima	in Petroläther (80–102°)	475	447	422 mμ
	Benzol	488	457 mμ	
	CS_2	507	473 mμ	

Extinktionswerte	(bezogen auf das Hauptmaximum in Petroläther)	0,87 (475 mμ) 0,65 (463 mμ) 1,00 (447 mμ) 0,67 (428 mμ) 0,70 (422 mμ)
Verteilung	in Petroläther/Methanol 90%	verteilt
	Petroläther/Methanol 95%	hypophasisch

Schmelzpunkt (umkristallisiert aus Benzol/Petroläther) 172–174° (korrigiert)

Die Annahme, es handle sich um ein all-*trans*-3- oder 3'-Hydroxy-α-carotin wird durch folgende Überlegungen gestützt:

1. Die iodkatalytische Isomerisierung liefert kein längerwellig absorbierendes Isomeres.
2. Das Spektrum spricht für ein α-Carotin-Gerüst.
3. Verseifbarkeit und Verteilung lassen auf eine OH-Gruppe schließen.
4. Die natürlichen Hydroxy-α-carotine tragen OH-Gruppen nur in 3- oder 3'-Stellung.

Zur Verbrennung sowie zur Durchführung des Tests auf Allyl-OH-Gruppen lag leider zu wenig Substanz vor.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß im Extrakt kein α-Carotin, dagegen Xanthophyllester gefunden wurden.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche (Dr. A. Winterstein) danken wir für die Überlassung von Vergleichssubstanzen und für das unsern Arbeiten entgegengebrachte Interesse.

E. C. Grob und W. Eichenberger
Organisch-Chemisches Institut und
Botanisches Institut der Universität Bern

Zur Struktur des Palustrins*

6. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide

Kürzlich haben wir in dieser Zeitschrift[1] über Abbauversuche am Palustrin (Hauptalkaloid des Sumpfschachtelhalms) berichtet, welche einerseits die Natur des basischen Bezirkes klärten und andererseits die makrozyklische Natur dieses Alkaloides sicherstellten.

Es ist uns nun gelungen, ein weiteres wesentliches Abbaustück aus Palustrin zu isolieren:

Dihydropalustrin wurde mit Methyljodid quaterniert und nach der Umwandlung ins Hydroxyd der Pyrolyse bei 0,01 Torr unterworfen. Nach der katalytischen Reduktion der erhaltenen Desbase mit Pd/Kohle (Absorption 1 Mol H_2) folgte eine Aufspaltung der Säureamidgruppe mit halbkonzentrierter Salzsäure. Die so gewonnenen Hydrolyseprodukte wurden hierauf mit *n*-Butanol-Pyridin-Wasser (2 : 1 : 1) an einer Cellulosesäule aufgetrennt. Die gesuchte Dimethylaminocarbonsäure ließ sich anhand ihrer optischen Aktivität in den Fraktionen lokalisieren (starke Linksdrehung). Sie ist ninhydrinnegativ und spricht auf die üblichen Alkaloidreagentien und mit Säure-Basen-Indikatoren schlecht an. Sie wandert ziemlich rasch durch die Säule (R_f 0,61; hinter ihr folgen: Pyridinhydrochlorid, R_f 0,23; Methylpropylputrescin, R_f 0,14; sowie andere, nicht identifizierte Basen).

Die papierchromatographisch einheitliche, aber nur langsam kristallisierende Dimethylaminocarbonsäure hat $[\alpha]_D^{22}$ −60,5° (Äthanol); Äthylester (nach Fischer-Speier), Sdp. etwa 80°/10^{-4} Torr (Luftbad), $[\alpha]_D^{22}$ −25,4° (in Äthanol), wichtige Banden im IR (CCl_4): 3636, 3472, 3333 (OH), 1727 (Estercarbonyl). Analyse des Esters: $C_{13}H_{25}O_3N$; Hydrobromid farblose Nadeln, Smp. 174 bis 176° (unkorrigiert).

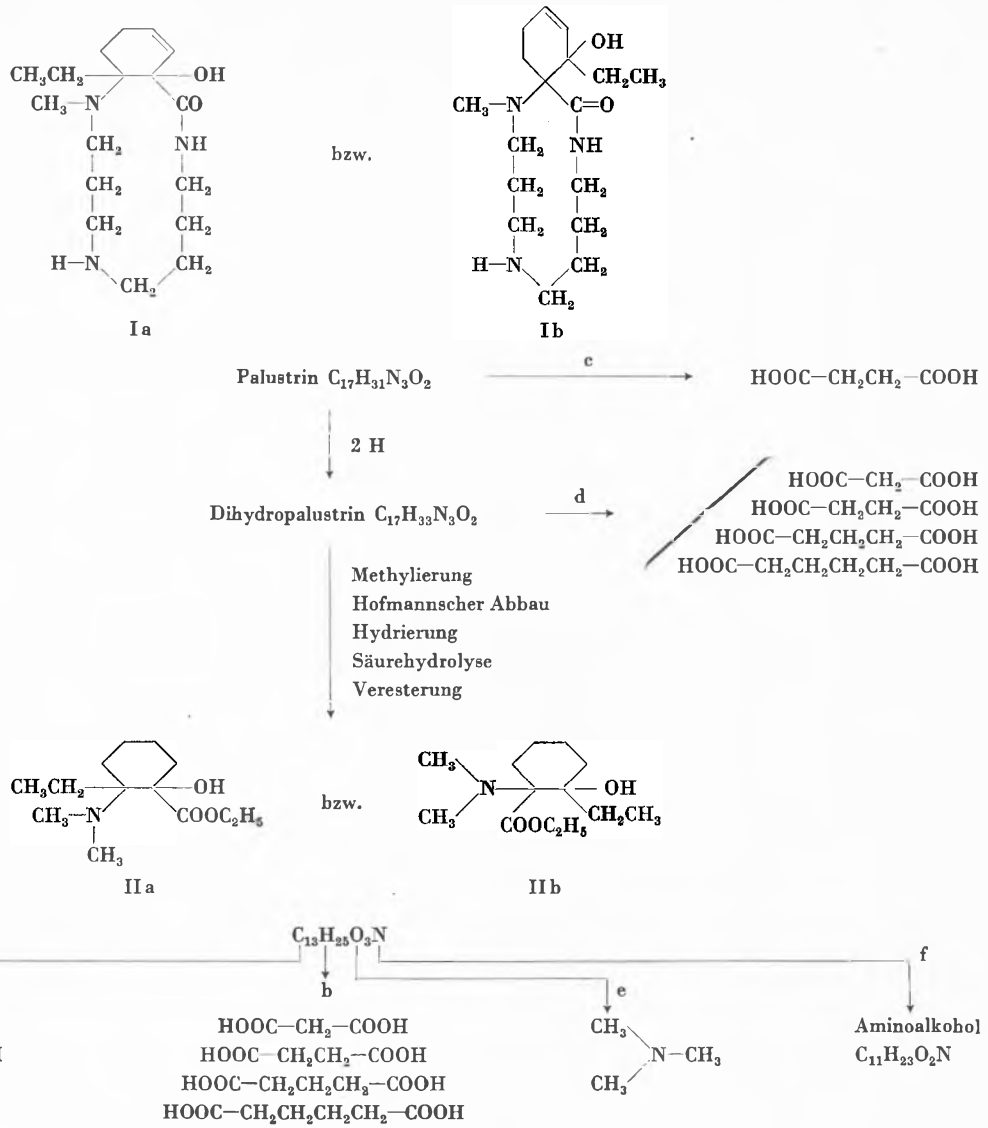
Die Struktur dieser Dimethylamino-carbonsäure kann aus folgenden Versuchen abgeleitet werden:

a) Der modifizierte Mikrochromsäureabbau liefert Essigsäure und Propionsäure.

Dies beweist zusammen mit dem Experiment c), daß in der Dimethylaminocarbonsäure noch dieselbe Äthylseitenkette vorhanden ist wie im Palustrin und Dihydropalustrin.

* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen am 24. September 1960 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

[1] 5. Mitteilung über Schachtelhalmalkaloide: C. G. Baumann, W. Dietsche und C. H. Eugster, *Chimia 14* (1960) 85.



b) Vanadinpentoxyd-katalysierte Salpetersäure-Oxydation liefert (papierchromatographisch nachgewiesen) Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure.

c) Analoge Oxydation am Dihydropalustrin ergibt dieselben Dicarbonsäuren wie unter b), während

d) die analoge Oxydation am Palustrin nur Bernsteinsäure (und eventuell Malonsäure) liefert.

e) Quaternierung des Dimethylaminoesters mit Methyljodid und nachfolgender Hofmannscher Abbau spaltet, in allerdings schlechter Ausbeute, Trimethylamin ab.

f) Reduktion des Dimethylaminoesters mit $LiAlH_4$ in Äther führt zu einem Aminoalkohol $C_{11}H_{23}O_2N$, Sdp. etwa 100°/10^{-4} Torr (Luftbad), $[\alpha]_D^{22}$ −10,5°.

Diese Ergebnisse erlauben, dem Aminoester die Strukturen IIa bzw. IIb mit einiger Sicherheit zuzuweisen. IIa entspricht dabei einer «Isoserin»-Stellung der Substituenten, IIb einer «Serin»-Stellung. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen versuchten wir durch quantitative Mikroperjodsäuretitration am Aminoalkohol ($LiAlH_4$-Reduktion; f) zu erreichen: In zwei Versuchen wurde unter Standardbedingungen ein deutlicher, wenn auch langsamer Verbrauch festgestellt. Ein halbes Mol Perjodat war erst nach 35 min verbraucht, wonach die Oxydation weiterging, ohne bei 1 Mol stehenzubleiben.

Diese Resultate erlauben noch keine Entscheidung zwischen den Strukturen Ia und Ib für Palustrin bzw. IIa und IIb für Dihydropalustrin.

Die Kohlenstoffdoppelbindung im Palustrin dürfte sich in Allylstellung zur tertiären Hydroxylgruppe befinden, worauf Hydrogenolyseversuche mit Pt/H_2 sowie die oben erwähnten c) und d) Salpetersäureoxydationen sprechen.

Für biogenetische Überlegungen ist das gleichzeitige Vorkommen von *Palustrin, Nicotin* und *Dimethylsulfon* in verschiedenen Schachtelhalmarten wichtig:

Equisetum palustre:	Nicotin, Palustrin, Dimethylsulfon (ferner β-Methoxypyridin, Palustridin und weitere Nebenbasen)
Equisetum arvense:	Nicotin, Palustrin, Dimethylsulfon (ferner β-Methoxypyridin und Nebenbasen)
Equisetum maximum:	Nicotin (?), Dimethylsulfon (fertile Sprosse!)
Equisetum hiemale:	Nicotin, Dimethylsulfon
Equisetum limosum:	Nicotin, Palustrin, Dimethylsulfon (sowie weitere Basen)
Equisetum silvaticum:	Nicotin, Palustrin, Dimethylsulfon (?) (sowie weitere Basen)
Equisetum robustum:	Nicotin (und weitere Basen)

Die Biogenese des Spermidins in Mikroorganismen ist heute weitgehend geklärt[2]: Die C_4-Kette des Spermidins stammt aus Putrescin (bzw. Ornithin), während die C_3-Kette ihren Ursprung im Methionin hat. Dieses Aufbauprinzip trifft offensichtlich auch für den Spermidinteil des Palustrins zu, worauf unter anderem das daneben vorkommende Dimethylsulfon hinweist. Andererseits ist ebenfalls bekannt[3], daß der Pyrrolidinring des Nicotins aus Putrescin (bzw. seinem biologischen Äquivalent) stammt. Folglich kann die Kondensation des Putrescins in Schachtelhalmarten einerseits *intramolekular* zur Pyrrolidinhälfte des Nicotins, andererseits *intermolekular* zum Spermidin (Palustrin) führen. Weitere Einblicke in die Biogenese des Palustrins dürfte das Studium der Nebenalkaloide aus Schachtelhalmen erbringen.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit wird in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen.

Unsere Untersuchungen wurden vom Schweizerischen Nationalfonds in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

[2] H. Tabor, S. M. Rosenthal und C. W. Tabor, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 907; *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2978. R. C. Greene, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3929.

[3] Siehe z. B. E. Leete, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2162, 4393.

W. Dietsche und C. H. Eugster
Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Ruzicka-Preis. Der Schweizerische Schulrat hat Dr. Heinrich Zollinger, Professor an der ETH Zürich, den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1960 verliehen in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Farbchemie und der Erforschung der Reaktionsmechanismen von Substitutionsreaktionen und Färbeprozessen.

Universität Basel. Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat Dr. Max Thürkauf die *Venia docendi* für physikalische Chemie erteilt. Privatdozent Dr. Alfred Pletscher wurde zum außerordentlichen Professor für angewandte Toxikologie befördert und Privatdozent Dr. Jürg Im Obersteg zum Extraordinarius für gerichtliche Medizin.

Universität Lausanne. Prof. Dr. Henri Goldstein, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Lausanne, tritt aus Gesundheitsrücksichten auf den 15. Oktober 1960 zurück. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. Dr. Hans Dahn, Basel, ernannt, mit Amtsantritt am 15. April 1961. Gleichzeitig wurde Dr. Roland Jaunin, professeur associé, zum Extraordinarius befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Professor Dr. John Eggert, Ordinarius für Photographie an der ETH, wegen Erreichung der Altersgrenze unter bester Verdankung der geleisteten Dienste auf den 1. Oktober 1961 in den Ruhestand versetzt.

Universität Fribourg. Der Landtag des Fürstentums Liechtenstein hat beschlossen, der Universität Fribourg einen einmaligen Betrag von 100000 Franken zum raschen Ausbau ihrer Institute auszurichten. Es soll dadurch der nötige Raum geschaffen werden, um noch mehr Studierende aus den afrikanisch-asiatischen Entwicklungsländern aufnehmen zu können.

† Dr. Alfred Winterstein. Auf einer Vortragsreise in Japan starb im Alter von 61 Jahren Dr. ing. chem. Alfred Winterstein, Vizedirektor der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel und Privatdozent für spezielle Gebiete der Biochemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Neuer Vizedirektor der Schweizer Mustermesse. Im Hinblick auf die ständig wachsende Belastung der Messeorganisation, insbesondere durch die zunehmende Zahl von Fachmessen und Kongressen, die in Basel durchgeführt werden, hat der Verwaltungsrat der Schweizer Mustermesse eine Erweiterung der Messedirektion beschlossen und Herrn Georges E. Kindhauser zum Vizedirektor ernannt.

Ein Metallforschungszentrum. In St-Sulpice (Waadt) wurden das europäische Metallforschungszentrum und die angeschlossenen Chemie-, Physik- und Materialprüfungslaboratorien sowie die von der Gesellschaft «Soudures Castolin S.A.» ins Leben gerufene metallurgische Werkstätte eingeweiht.

Informations Informationen Notizie

Korrosionstagung. Vom 14. bis 17. November 1960 findet in Paris eine Tagung betitelt «Journées de la Protection contre la Corrosion» statt, veranstaltet von der Fédération Européenne de la Corrosion. In 24 Vorträgen werden Probleme der Korrosionsverhinderung, der chemischen Oberflächenbehandlung sowie Methoden der Korrosionskontrolle diskutiert. Außerdem sind Besichtigungen oberflächenbearbeitender Firmen vorgesehen. Nähere Auskunft erteilt: La Société de Chimie industrielle, 28, rue Saint-Dominique, Paris 7e.

Corrosion and Metal Finishing Exhibition. Diese Ausstellung findet vom 29. November bis 2. Dezember 1960 in Olympia, London, statt. Gleichzeitig werden Vorträge über korrosionsbeständige Kunststoffe und den Einfluß bewegten Wassers auf die Korrosion gehalten. Auskunft erteilt: The Exhibition Director, 9 Eden Street, London, N. W. 1.

International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Pergamon Press, Oxford, plant die Herausgabe einer Internationalen Enzyklopädie für physikalische Chemie

und weitere Gebiete, in denen Physik und Chemie sich überschneiden. Sie soll zwischen 50 und 100 Bände umfassen, die in etwa 20 verschiedene Fachgruppen unterteilt sind. Als Herausgeber zeichnen Professor E. A. GUGGENHEIM (Reading), Professor J. E. MAYER (California, La Jolla) und Dr. F. C. TOMPKINS (Imperial College, London). Jeder Band ist auf etwa 200 Seiten beschränkt und kann separat bezogen werden. Als erster Band ist soeben erschienen: *Elements of the Kinetic Theory of Gases*, von E. A. GUGGENHEIM. Der Preis beträgt 17s6d. Es wird uns nicht möglich sein, die zahlreichen Bände hier einzeln zu besprechen.

Russian Chemical Reviews. Nach dem *Russian Journal of Physical Chemistry* hat The Chemical Society, London, nun auch mit der Herausgabe einer englischen Übersetzung der *Russian Chemical Reviews (Uspekhi Khimii)* begonnen. Der Abonnementspreis beträgt jährlich £ 12 (für Universitäten £ 9). Die Einzelnummer kostet £ 1 6s 8d. Für weitere Auskunft und für Bestellungen wende man sich an Cleaver-Hume Press Ltd., 31 Wright's Lane, Kensington, London W.8.

Polymer Science USSR. Pergamon Press, Oxford, kündigt die Herausgabe von englischen Übersetzungen der russischen Zeitschrift *Visokomolekuliarnye Soedineiia* an. Der Preis beträgt pro Jahrgang etwa £ 20 und für das Einzelheft etwa £ 5 5s. Interessenten wenden sich an: The Secretary, Pergamon Institute, Headington Hill Hall, Oxford (oder 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.).

Vorträge

Association des Chimistes de Genève. 4. November: Prof. Dr. H. DAHN (Organisch-Chemische Anstalt, Universität Basel), Les isotopes de l'oxygène en chimie organique.

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Oktober: Prof. Dr. R. HUISGEN (Institut für Organische Chemie der Universität München), 1,3-Dipolare Additionen. – 10. November: Prof. Dr. G. KORTÜM (Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen), Ionendipole und Bjerrumsche Ionenpaare in Elektrolytlösungen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Oktober: Prof. Dr. R. HUISGEN (Institut für Organische Chemie der Universität München), 1,3-Dipolare Additionen. – 9. November: Prof. Dr. H. ZAHN (Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen), Peptidylverschiebungen, Disulfidaustausch und Lanthioninbildung in der Wollchemie. – 16. November: Prof. Dr. H. H. INHOFFEN (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig), Thema noch unbekannt.

Photographisches Kolloquium ETH. 3. November: Prof. Dr. G. HAASE (Institut für angewandte Physik der J.W. Goethe-Universität, Frankfurt), Was lehren spektroskopische Untersuchungen über den Aufbau des latenten Bildes und die Existenz von Exitonen? – 17. November: Prof. Dr. H.G. MÜLLER (Deutscher Wetterdienst, Aerologische Station München), Über die meteorologischen Einflüsse auf die Ausbreitung radioaktiver Substanzen.

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

Herbsttagung

Samstag, den 29. Oktober 1960, in Zürich-Oerlikon

Thema: Pyrochemie

I. Teil: Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co., Birchstraße 155, oberer Angestelltensaal des Wohlfahrtshauses

10.00 Uhr Einführungs- und Übersichtsvortrag (Dr. A. GERBER)

Raketentreibstoffe und Triebwerkkonstruktionen auf der Basis der festen Treibstoffe (E. BRANDENBERGER)

Probleme der Treibpulverherstellung (Dr. G. PLATTNER)

Moderne Entwicklungen auf dem Sprengstoffgebiet (Dr. K. TRAUTZL)

Laborierung von Geschossen (F. SPRING)

Allgemeine Diskussion

II. Teil: Schießkanal der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co. und anschließend im Angestelltensaal des Wohlfahrtshauses

15.00 Uhr Demonstration: Alte und neue Munition. Alte und neue Sprengstoffe. Schub- und Druckverlauf von Raketentriebwerken. Meßapparatur im Versuch (Dr. A. GERBER)

Filmvorführung: Brennversuche mit Flüssigkeitstriebwerken (Dr. A. GERBER)

16.30 Uhr Ende der Veranstaltung

Um 12.30 Uhr findet im Restaurant Waid, Zürich, ein Mittagessen statt. Die Einzelheiten sind in der persönlichen Einladung enthalten, die den Mitgliedern zugestellt wird. Nichtmitglieder, die an den behandelten Themen speziell interessiert sind, wenden sich um Auskunft über die Möglichkeit der Teilnahme an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8. Telephon (051) 32 90 69.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat Juli bzw. in den ersten sieben Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	Juli	Total Januar bis Juli
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 665	19 324
Organische chemische Erzeugnisse	29	33 929	234 029
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	30 679	196 908
Düngemittel	31	353	1 489
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	37 168	243 742
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 392	30 058
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 903	22 614
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	504	4 138
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	87	501
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	10	82
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6 618	69 686
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 529	63 721
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	1 909	15 857
Total		130 746	902 149

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat Juli bzw. in den Monaten Januar bis Juli 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	Juli	Total Januar bis Juli
Maschinen und Apparate	159 455	1 009 047
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	31 831	242 974
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	27 520	172 609
Diverse Fahrzeuge	8 887	39 827
Diverse Metalle	37 348	241 758
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	14 884	107 545
Uhren	129 515	675 459
Chemische Erzeugnisse	130 746	902 149
Textilien	77 484	569 315
Erzeugnisse übriger Industrien	77 258	526 448
Total	694 928	4 487 131

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat Juli bzw. in den ersten sieben Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	Juli	Total Januar bis Juli
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	8 627	62 573
Organische chemische Erzeugnisse	29	31 637	193 740
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	3 495	27 274
Düngemittel	31	4 794	21 621
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	6 419	39 340
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	2 352	13 139
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	1 891	10 847
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	918	5 137
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	281	900
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	195	1 181
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	4 777	26 320
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	16 418	105 511
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	10 904	60 808
Total		92 708	568 391

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat Juli bzw. in den Monaten Januar bis Juli 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	Juli	Total Januar bis Juli
Maschinen und Apparate	75 775	505 386
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	30 640	187 539
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	11 917	74 131
Diverse Fahrzeuge	62 377	538 691
Diverse Metalle	112 580	702 349
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	20 251	134 054
Uhren	2 628	15 958
Chemische Erzeugnisse	92 708	568 391
Textilien	73 657	529 229
Erzeugnisse übriger Industrien	331 891	2 140 531
Total	814 424	5 396 259

Griechenland

Das von den zuständigen Instanzen nunmehr der Regierung vorgelegte Industrialisierungsprogramm sieht, sofern keine Abänderungen mehr erfolgen, u. a. die Errichtung von Fabriken zur Herstellung folgender Waren vor: Soda, Calciumcarbonat, Phosphatdünger, Stickstoffdünger, Schwefelsäure, Cellulose (Papiermasse), Furfurol und ätherischen Ölen.

USA

Nach einer im Federal Register veröffentlichten vorläufigen Verordnung der US-Food and Drug Administration muß inskünftig bei allen Mustersendungen von Medikamenten der genaue toxische Gehalt angegeben und eine ausführliche Zusammensetzung der Pharmazeutika an sichtbarer Stelle angebracht werden.

Iran

Um ein weiteres Anwachsen der Lagerbestände zu verhindern und unnötige Devisenauslagen zu vermeiden, wird die bisher von der Bank Meli Iran und anderen iranischen Banken gewährte Einfuhrerleichterung in Form eines Rialkredites bis zu 30% des Warenwertes ab Ende Juli 1960 nicht mehr bewilligt. Von dieser Maßnahme werden u. a. folgende Waren betroffen: pflanzliche Färb- und Gerbstoffe, Pflanzenextrakte für den medizinischen Bedarf, chemische Produkte für die Industrie, diverse pharmazeutische Produkte, Natriumcarbonat, Cochenille und andere Farbstoffe.

Ceylon

Nach einer im Amtsblatt Nr. 12183 vom 1. August 1960 veröffentlichten Zollverordnung Nr. 60/1 ist eine Reihe von Zöllen erhöht worden, so u. a. auf Parfüms und Kosmetika.

Peru

Die peruanische Regierung hat Ende Juli 1960 zwei Verfügungen zur Neuordnung des Pharmasektors erlassen. Darnach wird im Interesse der Bevölkerung die Senkung der Arzneimittelpreise sowie die Förderung der einheimischen Industrie angestrebt.

Argentinien

Die argentinische Zolldirektion hat eine Resolution Nr. 433 erlassen, nach welcher bei Einfuhren, welche 90 Tage nach deren Veröffentlichung im *Boletin Oficial* vom 23. Juli 1960 erfolgen – somit ab 21. Oktober 1960 – neben der legalisierten Handels- und Konsulatsrechnung wieder die Vorlage von Packlisten erforderlich ist.

Gemäß Dekret Nr. 9695 vom 18. August 1960 unterliegt die Einfuhr von Polyäthylen (flüssig, als Paste, Pulver oder fest) nunmehr einem Importaufschlag von 80% (bisher 40%).

Türkei

Das türkische Wirtschaftsministerium hat bekanntgegeben, daß inskünftig keine Einfuhren auf Kredit mehr zugelassen werden.

Kolumbien

Der Banco de la Republica hat mit Wirkung vom 4. August 1960 die Einfuhrdepotsätze einer Reihe wichtiger Einfuhrgüter auf 20 bzw. 65% des Warenwertes (früher 130%) herabgesetzt. Darunter fallen u. a. auch verschiedene Chemikalien und Pharmazeutika.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Demain l'atome. Par Y. SOUSSELIER. XXVI + 413 pages. Presses documentaires, Paris 1960. Broché 58 NF. – Le meilleur témoignage qui puisse être porté à cet ouvrage est contenu dans sa préface, signée du Professeur PERRIN, Haut Commissaire à l'énergie atomique française. *Demain l'atome* est un ouvrage de haute vulgarisation scientifique, qui apporte à tous les lecteurs étrangers au domaine nucléaire, une vue précise d'un sujet de grande actualité. Très bien documenté et richement illustré il apporte des renseignements précis dans chacun des domaines touchés par la jeune science nucléaire et ses principales applications. – Dans sa plus grande partie, il est accessible à toute personne cultivée, mais il ne renonce pas pour autant à formuler mathématiquement certains problèmes, afin de les traiter avec la précision nécessaire. L'ingénieur y trouvera donc aussi son compte. – Après une introduction rappelant les principes de la physique nucléaire et l'action des radiations ionisantes sur l'homme, il aborde la physique des réacteurs. La technologie des matériaux constituant les piles est ensuite passée en revue, puis c'est l'étude du réacteur en marche, problèmes de sécurité et de contrôle, qui est discutée en détail. L'auteur décrit alors les principaux types de piles existants et les projets envisagés pour l'avenir, réacteurs à fusion compris. Dans les chapitres suivants, il passe successivement en revue le cycle de l'uranium et les produits de fission, étudie les possibilités et conséquences d'un développement massif de l'énergie atomique. Un chapitre est consacré aux accélérateurs de particules et aux radioéléments artificiels, un autre aux différents moyens d'utiliser l'énergie nucléaire. – Enfin, l'ouvrage évoque le développement des programmes atomiques des pays les plus avancés en ce domaine et conclut en se posant la question brûlante du futur... *P. Lerch*

Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen. Von K. SCHWABE. 95 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Broschiert DM 12.50. – Je nach den Ansprüchen hinsichtlich Präzision und Richtigkeit bietet schon die Bestimmung des *p*H, definiert als $-\log a_{H^+}$, in verdünnten wässerigen Lösungen bei Raumtemperatur mehr oder weniger große Schwierigkeiten. In viel höherem Maße trifft dies zu, wenn man zu stark sauren und alkalischen Lösungen, zu höheren Temperaturen oder zu nichtwäßrigen Lösungen übergeht. Wenn es auf elektrometrischem Wege mit Hilfe einer sorgfältig ausgearbeiteten Versuchsanordnung auch gelingt, einigermaßen reproduzierbare Zahlenwerte zu gewinnen, so stellen diese zwar ein Maß für die Azidität dar, dürfen aber nicht als Wasserstoffionenaktivität schlechthin interpretiert werden. K. SCHWABE, der zu den führenden Fachleuten auf dem Gebiete der *p*H-Meßtechnik zählt, legt dies in klarer und wohlfundierter Weise dar, wobei er sich zu einem guten Teil auf Arbeiten seiner eigenen Schule stützen kann. *K. Huber*

The Alkaloids. Chemistry and Physiology, Vol. VII. Von R. H. F. MANSKE. XIII + 559 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 17.00. – In Heft 7/1960 (Seite 274) dieser Zeitschrift ist der Band VI, der erste Ergänzungsband der Buchfolge *The Alkaloids. Chemistry and Physiology*, eingehend gewürdigt worden. Die dort betonten Vorzüge, wie gute Koordination zwischen Haupt- und Ergänzungswerk, klare und übersichtliche Darstellung von Formelbildern und Berücksichtigung der modernen Strukturchemie gelten gleicherweise für den kürzlich erschienenen Band VII, der die beiden restlichen Kapitel von Band II und die Bände III, IV und V bis auf den Stand der Jahre 1957 bzw. 1958 ergänzt. Wie die nachfolgende Übersicht zeigt, sind die 15 darin behandelten Kapitel wiederum hervorragenden Fachleuten anvertraut worden. Die Titel und Autoren sind: 10. Kapitel (die Numerierung schließt sich an Band VI an): The Indole Alkaloids (J. E. SAXTON); 11. Kapitel: The Erythrina Alkaloids (V. BOEKELHEIDE); 12. Kapitel: Quinoline Alkaloids, Other than Those of Cinchona (H. T. OPENSHAW); 13. Kapitel: The Quinazoline Alkaloids (H. T. OPENSHAW); 14. Kapitel: Lupin Alkaloids (N. J. LEONARD); 15., 16. und 17. Kapitel: Steroid Alkaloids: The Holarrhena Group, The Solanum Group und The Veratrum Group (O. JEGER, V. PRELOG); 18. Kapitel: The Ipecac Alkaloids (R. H. F. MANSKE); 19. Kapitel: Isoquinoline Alkaloids (R. H. F. MANSKE), 20. Kapitel: Phthalideisoquinoline Alkaloids (J. STANĚK); 21. Kapitel: Bisbenzylisoquinoline Alkaloids (M. KULKA); 22. Kapitel: The Diterpenoid Alkaloids from Aconitum, Delphinium and Garrya Species (E. S. STERN); 23. Kapitel: The Lycopodium Alkaloids (R. H. F. MANSKE); 24. Kapitel: Minor Alkaloids of Unknown Structure (R. H. F. MANSKE). Vergleicht man den Raum, den die verschiedenen Kapitel im Hauptwerk und im Band VII einnehmen, so wird die Entwicklungsrichtung der letzten Jahre auf den ersten Blick klar. Das Gebiet der Indolalkaloide hat wohl den größten Aufschwung erlebt und ist von 110 auf 200 Seiten angewachsen. Dabei ist die Zahl der bekannten und in ihrer Struktur größtenteils aufgeklärten Rauwolfia-Alkaloide allein von 7 auf über 40 angestiegen. Intensiv wurden auch die im 11., 14., 15., 16., 17. und 22. Kapitel beschriebenen Alkaloidgruppen bearbeitet. Im Gegensatz dazu war die Erforschung der einfacheren Isochinolin-Alkaloide im Zeitpunkt der Herausgabe von Band IV (1954) weitgehend abgeschlossen, so daß die 198 Seiten starke Kapitelfolge 25 bis 32 lediglich eine Ergänzung von 16 Seiten benötigt. Abschließend sei noch das von J. E. SAXTON verfaßte Kapitel über Indolalkaloide etwas näher beleuchtet. Es lehnt sich in seiner Gliederung an ein vom gleichen Verfasser im Jahre 1956 in den *Quarterly Reviews* (London) veröffentlichtes Übersichtsreferat an, das indessen durch die neu erkannten Zusammenhänge bedeutend er-

weitert und durch viele neue Befunde bereichert worden ist. Einige der damals absichtlich weggelassenen Alkaloidgruppen haben hier Aufnahme gefunden. Leider konnte die Originalliteratur nur bis zum ersten Drittel des Jahres 1957 berücksichtigt werden. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß einige um jene Zeit sich anbahnende Entwicklungen, die heute, im Zeitpunkt der Herausgabe des Bandes VII, zum guten Teil abgeschlossen sind, nur in ihrer Initialphase erfaßt worden sind. Es sind dies z.B. die Arbeiten an der Strukturaufklärung der Iboga- und Voacanga-Alkaloide, oder der Indolbasen aus Calebassen-Curare. Trotz dieser kleinen Mängel bildet das erwähnte Kapitel wie auch der ganze Band VII für den Alkaloidchemiker ein unentbehrliches Hilfsmittel, das durch ein sorgfältig zusammengestelltes Autoren- und Sachregister noch wesentlich an Wert gewinnt. *J. M. Müller*

Destillation im Laboratorium. Extraktive und azeotrope Destillation. «Fortschritte der physikalischen Chemie», Band 5. Von H. Röck. XIII + 164 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1960. Broschiert DM 26.–. – Es ist dem Autor gelungen, im 5. Band der Serie «Fortschritte in der physikalischen Chemie» eine gut ausgewählte und vor allem für die Laboratoriumspraxis brauchbare Zusammenfassung des an vielen Stellen der Literatur behandelten Gebietes der Destillation, mit besonderer Berücksichtigung der extraktiven und azeotropen Destillation, zu schaffen. Die Mischphasenthermodynamik ist im Teil I des Buches in Hinsicht auf die Destillationsprobleme diskutiert. Die thermodynamischen Beziehungen werden in einer für die Destillation anwendbaren Form dargeboten. Besonderes Gewicht ist auf die Darstellung azeotroper Systeme gelegt. Auch wird die Ermittlung azeotroper Daten mit Hilfe empirischer Formeln und graphischer Methoden behandelt. Immer, wenn eine praktische Anwendung von diskutierten Beziehungen möglich ist, wird diese mit Hilfe von Beispielen vorgeführt. Viele und klare graphische Darstellungen veranschaulichen den behandelten Stoff. Ein besonderes Kapitel ist der für die Thermodynamik von Mischphasen wichtigen Größe der «Excess Free Enthalpy» gewidmet. Auf thermodynamischer Grundlage wird die Wahl der Zusatzkomponenten bei der extraktiven und azeotropen Destillation, wiederum unter Anführung von Beispielen, diskutiert. Den heterogenen Azeotropen ist ein eigenes Kapitel eingeräumt. Die Messung von Verdampfungsgleichgewichten wird eingehend beschrieben, wobei auch die Ermittlung des bei der extraktiven Destillation wirksamen Trennfaktors mit Hilfe der Gaschromatographie zur Sprache kommt. Gut nachgeführte und umfassende Literaturhinweise stehen zur Verfügung. In einem Anhang zu Teil I findet man eine Tabelle mit Werten maximaler «Excess Free Enthalpy» binärer Systeme sowie Literaturhinweise über Daten von azeotropen Gemischen und Dampfdrücken reiner organischer Verbindungen. – Der Teil II ist der praktischen Durchführung der Laboratoriumsdestillation gewidmet. Eine allgemeine Betrachtung über Destillationskolonnen und eine einfache Theorie der absatzweisen Destillation dienen als Grundlagen dieses Teiles. Die Konstruktion und der Betrieb von diskontinuierlichen Laboratoriumskolonnen werden ausführlich dargestellt, wobei auch Einzelteile, wie Kolonnenköpfe, Steuerungen, Dosierpumpen und andere Bauelemente sorgfältig beschrieben sind. Viele Abbildungen veranschaulichen die Beschreibungen. Das Buch wird jedem, der sich mit Destillation beschäftigt, wertvolle Dienste leisten. *M. Thürkauf*

Lehrbuch der organischen Chemie. 13., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von P. Karrer. XX + 1057 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1959. Gebunden DM 60.–. – In der 13. Auflage ist dieses bekannte Lehrbuch wiederum nach der klassischen Art aufgebaut erschienen. Dadurch behält es seine Einprägsamkeit für den Studierenden und seinen Wert als Nachschlagewerk für den fertigen Chemiker. Neu jedoch sind die Ausweitungen, die der Textteil erfahren hat; erstmals wurden dabei vom Verfasser einige anerkannte Spezialisten zugezogen. So erscheinen in dieser Auflage u.a. neue Abschnitte über die Beschreibung der chemischen Bindung mit dem Atommodell, über die Konformationsanalyse, synthetische makromolekulare Stoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel und über die Biogenese von Naturstoffen. Solchermaßen auf den neuesten Stand gebracht, befriedigt der «Karrer» auch den anspruchsvolleren Leser und wird sowohl beim Studium als auch als Nachschlagewerk beste Dienste leisten. *A. Wyttenbach*

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. 8. Auflage. Von A. F. Hollemann und L. Schuler. XX + 172 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Broschiert DM 9.80. – Das Büchlein behandelt etwa vierhundert zum größten Teil Reagensglasversuche aus allen Gebieten der organischen Chemie und ist für Studierende, Lehrer an höheren Schulen sowie zum Selbstunterricht bestimmt. Im Text finden sich Hinweise auf die einschlägigen theoretischen Ausführungen im *Lehrbuch der organischen Chemie* von Hollemann/Richter, 1960. Leider ist die moderne Formelschreibweise des Lehrbuches nicht in die 8. Auflage des Laborbuches übernommen worden. Im übrigen unterscheidet sich diese Neuauflage kaum von den früheren und kann weiterhin empfohlen werden. *E. Rey*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Röntgenstrahlinterferenzen. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von M. von Laue. X + 476 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1960. Gebunden DM 75.–.

Chemiewirtschaft in Zahlen. Zusammengestellt vom Verband der Chemischen Industrie e.V. 4. Auflage. 142 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf 1960. Broschiert DM 10.20.

Der Hochschulchemiker. Wegleitung für das akademische Chemiestudium. Von E. Rey und E. Ziegler. Herausgegeben vom Schweizerischen Chemiker-Verband. 48 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1960. Broschiert Fr. 2.80.

International Review of Neurobiology, Vol. 2. Von C. C. Pfeiffer und J. R. Smithies. XII + 410 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 11.00.

The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. A Symposium Sponsored by the Office of Naval Research and The Electrochemical Society, Inc. Herausgegeben von H. C. Gatos, J. W. Faust und W. J. LaFleur. XII + 526 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 12.50.

Polarographisches Praktikum. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band IV. Von J. Heyrovsky. Zweite, neubearbeitete Auflage. VIII + 116 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 19.80.

Qualitative Analyse. Von H. Hofmann und G. Jander. Sammlung Göschen, Band 247/247a. 308 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Broschiert.

The Proton in Chemistry. Von R. P. Bell. VIII + 224 Seiten. Cornell University Press, Ithaca (New York) 1959. Gebunden $ 4.75.

Physical Chemistry of Surfaces. Von A. W. Adamson. XIV + 630 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 12.75.

The Plasma Proteins, Vol. 2: *Biosynthesis, Metabolism, Alterations in Disease.* Von F. W. Putnam. XVI + 518 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 14.50.

Gifte und radioaktive Substanzen im Abwasser. «Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie», Band 7. Herausgegeben von H. Liebmann. 231 Seiten. Verlag R. Oldenburg, München 1960. Gebunden DM 48.–.

Mean Amplitudes of Vibration in Molecular Structure Studies. Von S. J. Cyvin. Acta Politechnica Scandinavia (Acta P. 279/1960). Physics Including Nucleonics Series No. 6. VI + 226 Seiten. Institute of Theoretical Chemistry, Technical University of Norway, Trondheim 1960. Broschiert Sw. Kr. 21.00.

Advances in Clinical Chemistry, Band 3. Herausgegeben von H. Sobotka und C. P. Stewart. XIV + 400 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 12.00.

Advanced Organic Chemistry. 3. Auflage. Von G. W. Wehland. XII + 871 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 17.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Sapamin PB*, ein Originalprodukt der Ciba, ist ein hochwirksames Griffappreturmittel für die Veredlung von Wirkwaren aus Polyamidfaserstoffen und wird im speziellen als Antikleber im Postboarding-Verfahren für Polyamidstrümpfe eingesetzt.

®*Uvitex CF konz.* ist ein optischer Aufheller für Cellulosefaserstoffe, Polyamidfaserstoffe, Wolle und deren Mischungen untereinander. Die erzielten Effekte zeichnen sich durch kräftige, reine Nuancen, gute Lichtechtheit und sehr gute Waschechtheit aus. Uvitex CF konz. ist für alle Arbeitsstufen verwendbar und eignet sich besonders für den Einsatz in Knitterfest-, «Wash-and-Wear-» und anderen Kunstharzausrüstungen auf Baumwolle und Viscosezellwolle.

® Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 11 1960 Pag. 361–392

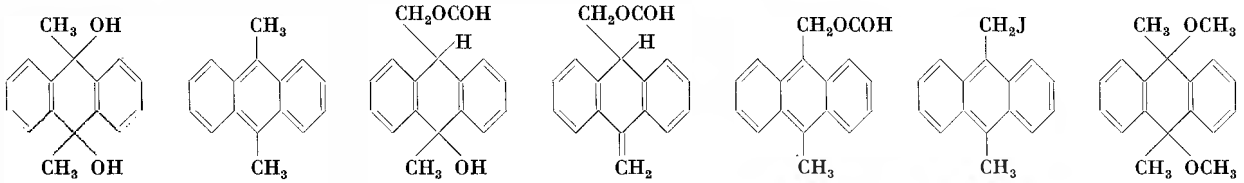
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Eine Umlagerung in der Anthracenreihe Katalyse durch Schwefelverbindungen*

Die metallkatalysierte Umlagerung von Estern von tertiären ungesättigten Alkoholen ist vor kurzem beschrieben worden[1]. Im folgenden wird ein Spezialfall in der Anthracenreihe beschrieben, wo sich neben Metall katalysatoren auch Schwefelkatalysatoren als sehr nützlich erwiesen haben. Unter Verwendung von Thioharnstoff als Katalysator erhält man aus dem Diol I durch zweistündiges Kochen mit 50prozentiger Essigsäure, Toluol und Zinkstaub in einer Ausbeute von 90% das Dimethylanthracen II. Ohne Thioharnstoffzusatz wird Verbindung II entweder nur in Spuren oder meistens gar nicht gebildet.

Als Metallkatalysatoren sind Silbersalze die geeignetsten und geben die gleichen Ausbeuten wie die Schwefelkatalysatoren, nur sind sie weniger allgemein anwendbar. Zweiwertiges Zinn ist den Silbersalzen nur wenig unterlegen. Die Lösung wird dabei zweckmäßig mit Zinkacetat gepuffert.



I II III IV V VI VII

Eine viel schwächere katalytische Aktivität haben Stickstoffbasen, wie Triäthylamin oder Pyridin, die auch als Lösungsmittel benutzt werden können, in Verbindung mit Ameisensäure.

Das Arbeiten mit einem Gemisch von Pyridin und 98prozentiger Ameisensäure gibt zugleich einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Während ein 2:1-Gemisch das Diol I bei Zimmertemperatur in eine farblose Substanz umwandelt, möglicherweise III oder IV, gibt ein 1:2-Gemisch eine gelbe Substanz V. Erstere reagiert nicht mit Pikrinsäure, aber V gibt ein rotes Pikrat. Die farblose Substanz reagiert momentan mit Natriumjodid in Eisessig und liefert das bekannte gelbe Jodid VI[2]. Verbindung V hingegen gibt das gleiche Jodid erst nach einigen Minuten. Die Bildung des Jodids VI ist jedoch kein sicherer Anhaltspunkt dafür, daß das erste Umwandlungsprodukt tatsächlich die Struktur III (IV) hat, denn dem aus dem Diol darstellbaren Dimethyläther wird in der Literatur die Struktur VII zugeschrieben, trotzdem er auch augenblicklich mit Natriumjodid dasselbe Jodid VI gibt. Das Diol I jedenfalls gibt die Jodidreaktion nicht. Wahrscheinlich hat in beiden Fällen Umlagerung stattgefunden.

V läßt sich leicht zu Dimethylanthracen reduzieren, entweder mit Stannochlorid in Aceton unter Zusatz von HCl und NaJ oder durch Zink und 10prozentige Ameisensäure in Toluol. Die Reduktion des Formiats V scheint besonders leicht zu erfolgen; bei höheren Estern wäre ein Zusatz erforderlich[3].

Wie oben bemerkt sind Schwefelkatalysatoren sehr nützlich und besonders breit anwendbar. Auch elementarer Schwefel ist aktiv[4]. Aus Hyposulfit ($Na_2S_2O_3$)

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

[1] G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1945 (Umlagerung von Propargylacetat durch Silbersalze). Einen Hinweis auf die kupferkatalysierte Zersetzung von Linalylacetat bei der Destillation bei P. BACHMANN, *Notions Pratiques de Génie Chimique*, Genève 1959, S. 60.

[2] R. B. SANDIN und R. KITCHEN, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1305.

[3] Zwei Spezialfälle, in welchen anscheinend das Reduktionsmittel (Stannochlorid und Phenylhadrazin) zugleich Umlagerungsmittel ist, sind für die Darstellung von Dimethylanthracen beschrieben worden: R. W. RIMMER, R. G. CHRISTIANSEN, R. K. BROWN und R. B. SANDIN, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2298, und K. J. CLARK, *J. Chem. Soc. 1956*, 1511. Weniger durchsichtig ist die Methode von R. B. SANDIN und R. KITCHEN, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1305, bei welcher ohne vorheriger Isolierung des Diols I, die Grignard-Lösung aus Anthrachinon und Methylmagnesiumjodid unmittelbar mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure zum Jodid VI umgesetzt wird, wobei Umlagerung eintritt.

[4] P. DE BRUYN, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 228* (1949) 1809.

durch Extraktion darstellbarer S_6-Schwefel[5] ist auch in Spuren schon hochaktiv, während Handelsschwefel gewöhnlich inaktiv ist. Oxydation vom Thioharnstoff mit Benzoylperoxyd gibt aktiven Schwefel, während andere Oxydationsmittel wieder inaktiven Schwefel liefern.

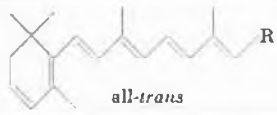
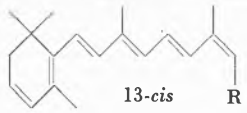
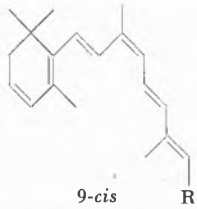
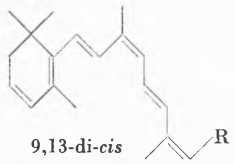
Thioharnstoff z. B. in 90prozentiger Ameisensäure hat die interessante Eigenschaft Zink schnell aufzulösen. Die nach vollständiger Auflösung des Zinks erhaltene weiße Suspension zeigt immer noch reduzierende Eigenschaften (I → II). Möglicherweise handelt es sich beim Umsetzungsprodukt um ein Derivat des Thiocarbaminsäurealdehyds.

P. DE BRUYN
Laboratoire de Recherches, 1, rue du Mail, Paris 2e

[5] P. D. BARTLETT, G. LOHAUS und C. D. WEIS, *J. Amer. Chem. Soc.* *80* (1958) 5064.

Synthesen des Vitamins A_2+

In Anlehnung an Synthesen des Vitamins A* konnten, ausgehend von Dehydro-β-C_{14}-aldehyd[1], Dehydro-β-ionon[2] sowie *cis*- und *trans*-Dehydro-β-ionylidenacetaldehyd[3], vier Isomere des Vitamins A_2 dargestellt werden. Das all-*trans*-Vitamin A_2 wurde erstmals in kristalliner Form erhalten.

	R = CH_2OH Smp.	R = CH_2–O–CO–⟨⟩–N=N–⟨⟩ Smp.	R = CHO Smp.	R = COOH Smp.
 all-*trans*	17–19°	74–76°	77–78°	183–184°
 13-*cis* R	73–74°	96–98°	–	154–156°
 9-*cis* R	77–79°	83–85°	54–56°	159–161°
 9,13-di-*cis* R	unterhalb −30°	81–83°	–	120–122°

+ Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

* O. ISLER *et al.*, *Vitamins & Hormones XVIII*, im Druck.

[1] O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG und G. SAUCY, D. Pat. 1 005 956 (1957).

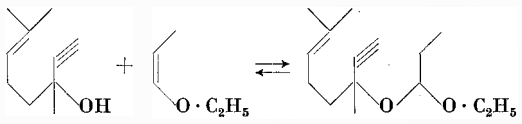
[2] H. POMMER und W. SARNECKI, Belg. Pat. 570 838 (1958).

[3] M. MATSUI *et al.*, *J. Vitaminol.* (Osaka) *4* (1958) 178.

U. SCHWIETER
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Eine neue Synthese von Pseudojonon und analogen Verbindungen*

Tertiäre Acetylencarbinole geben mit Aldehydenoläthern stabile gemischte Acetale[1], die leicht durch Destillation gereinigt werden können. So reagiert z. B. Dehydrolinalool mit Propenyläther in Anwesenheit katalytischer Mengen Säure folgendermaßen:

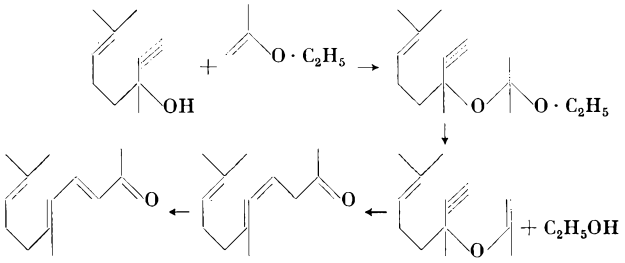


[1] A. STURZENEGGER, U. S. Pat. 2 861 109, 1958.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

Das erhaltene Acetal zerfällt beim Erwärmen mit Säure wieder in den Aldehydenoläther und Dehydrolinalool.

In ganz anderer Weise reagieren Ketonenoläther mit tertiären Acetylencarbinolen. Aus Dehydrolinalool und Isopropenyläthyläther z. B. entsteht das erwartete Ketal nur als ein im Dünnschichtchromatogramm nachweisbares äußerst instabiles Zwischenprodukt, das sofort Äthanol abspaltet (offenbar unter Bildung eines ebenfalls instabilen Enoläthers) und dann zu einem Allenketon umgelagert wird. Aus diesem entsteht durch Isomerisierung, vorzugsweise mit verdünnter alkoholischer Lauge, Pseudojonon.



Wenn man mit einem Überschuß an Isopropenyläther den abgespaltenen Äthanol abfängt, wobei Acetondiäthylketal entsteht, erhält man mit der neuen Synthese Pseudojonon in einer Ausbeute von über 90%. Ebenso leicht lassen sich auch analoge Verbindungen herstellen: Pseudoiron, aus Methyldehydrolinalool und Isopropenyläther; Isomethyl-ψ-jonon, aus Dehydrolinalool und 1-Methyl-propenyläther [$CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5) = CH\text{–}CH_3$]; Isomethyl-$\psi$-iron, aus Methyldehydrolinalool und 1-Methylpropenyläther.

R. Marbet und G. Saucy
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Optimalgesetze in der chemischen Reaktortechnik*

Die Formulierung und Behandlung von Fragen der chemischen Reaktortechnik als Optimalprobleme hat uns veranlaßt, für gewisse Gruppen von Ausbeuteproblemen bestimmte Optimalgesetze zu vermuten.

Ist der Ablauf einer bestimmten Reaktion, also z. B. die Konzentration-Zeit-Verteilung hinreichend bekannt, so sind bei isothermer, absatzweiser Reaktionsführung die günstigsten Bedingungen ohne weiteres angebbar. Man wählt dann für gegebene Anfangsbedingungen diejenige Reaktionszeit, bei welcher die Konzentration des gewünschten Endproduktes ein Maximum beträgt.

Bei kontinuierlich durchgeführten Reaktionen hingegen sind die zur besten Ausbeute gehörigen Bedingungen nicht offensichtlich. Man wird dann oftmals in die Lage kommen, als Reaktionsapparat eine mehrstufige Rührkesselkaskade in Betracht zu ziehen. In diesem Falle hängt die Ausbeute natürlich von den Bedingungen in jedem einzelnen Kessel ab, und die Optimierung erfordert eine optimale Werteverteilung der Reaktionsvariablen auf die einzelnen Kessel. Wir haben uns zunächst mit dem Problem der Verteilung der einzelnen Verweilzeiten befaßt und alle anderen Reaktionsvariablen (Druck, Temperatur usw.) in allen Rührkesseln als gleich vorausgesetzt.

Da der Ablauf einer Reaktion durch deren Kinetik gegeben ist, liegt es nahe, für ganze Gruppen von kinetisch verwandten, zusammengesetzten Reaktionen bestimmte gemeinsame Gesetzmäßigkeiten zu vermuten. Wir versuchten also, einen Zusammenhang zwischen dem kinetischen Schema der Reaktion und der dazugehörigen optimalen Verweilzeitverteilung einer idealen, N-stufigen, isothermen Rührkesselkaskade herzuleiten.

Die in der chemischen Industrie technisch zu realisierenden Umsetzungen sind meistens durch mehrere gleichzeitige, stöchiometrisch unabhängige Einzelreaktionen beschreibbar. Sind alle diese Einzelreaktionen von derselben Ordnung q, so nennen wir das System homogen bezüglich der Kinetik und bezeichnen es als «zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik der Ordnung q». Wenn wir für die rechnerische Behandlung der Probleme die Darstellung in der Matrizenschreibweise verwenden, so lautet das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz

$$(r) = K\,(c^q)\,,$$

wobei in der Matrix K nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auftreten[1].

Die von Denbigh[2] für die Folgereaktion erster Ordnung

$$A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$$

mit A_2 als gesuchtem Endprodukt angedeutete Lösung, daß bei einer mehrstufigen Kaskade im Optimalfalle die Verweilzeiten in allen Kesseln gleich groß sind, ließ uns vermuten, daß hier ein auch für allgemeinere Reaktionsschemata gültiges Optimalgesetz vorliegen dürfte.

Da wir uns zur Lösung von Optimalproblemen schon früher der Methoden der dynamischen Programmierung bedient haben[1], verwendeten wir auch hier die entsprechenden Rekursionsformeln, obwohl es uns in diesem Falle nicht um das numerische Auffinden einer optimalen Politik für einen bestimmten Einzelfall ging,

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. Oktober 1960.

[1] W. F. Grütter und B. H. Messikommer, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, April 1960, Amsterdam, *Chem. Eng. Sci.*, im Druck.

[2] K. G. Denbigh, Second European Symposium on Chemical Reaction Engineering, April 1960, Amsterdam, *Chem. Eng. Sci.*, im Druck.

sondern vielmehr darum, einen allgemeinen Beweis für die Optimalbedingungen unseres N-stufigen Entscheidungsprozesses zu finden.

Wir haben auf diesem Wege folgende Optimalgesetze bewiesen:

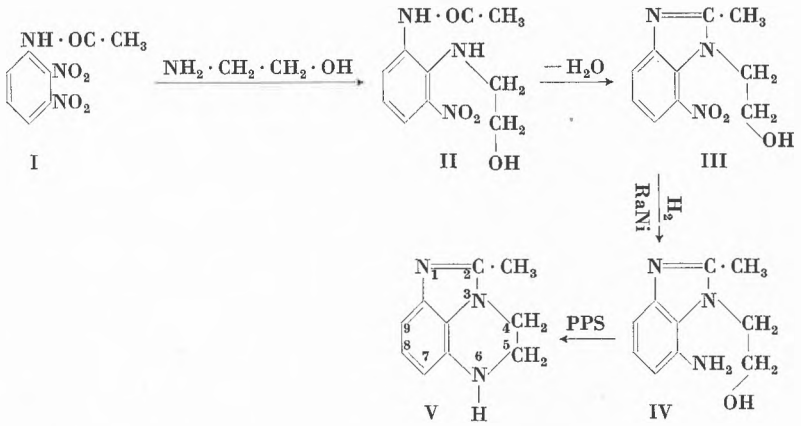
1. Die optimale Verweilzeitverteilung in einer N-stufigen, isothermen, idealen Rührkesselkaskade ist für jede beliebige zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik erster Ordnung gleichförmig. Das heißt, für das Erreichen einer maximalen Ausbeute an irgendeinem gewünschten Endprodukt ist notwendig, daß die einzelnen mittleren Verweilzeiten in allen N Kesseln gleich groß sind. Der Wert der optimalen Verweilzeit kann bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion für jede beliebige Stufenzahl N berechnet werden.
2. Für eine beliebige, zusammengesetzte Reaktion homogener Kinetik der Ordnung Null spielt die Verweilzeitverteilung keine Rolle.

Über die eigentliche mathematische Technik und Beweisführung soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

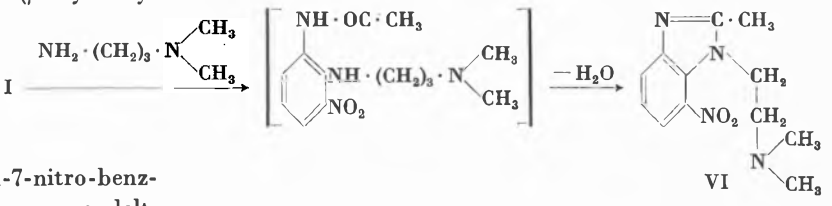
W. F. Grütter und B. H. Messikommer
Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen*

1-(2'-Hydroxyäthyl)-7-amino-benzimidazole konnten durch wasserentziehende Mittel in 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylene (V, X, XVIII) umgewandelt werden, wie folgende Beispiele zeigen: Das von C. B. Kremer und A. Bendich[1] hergestellte 2,3-Dinitro-acetanilid (I) lieferte durch Kochen mit 2-(β-Hydroxy-äthylamino)-3-nitro-acetanilid (II) vom Smp. 151 bis 152° in 84prozentiger Ausbeute. II wurde von Säuren, Alkalien oder Thionylchlorid (in Acetonitril gelöst) mit etwa 90% Ausbeute in das 1-Hydroxyäthyl-2-methyl-7-nitro-benzimidazol (III) vom Smp. 147 bis 148° umgewandelt. III ergab bei der katalytischen Reduktion das entsprechende, in 92prozentiger Ausbeute, 7-Amino-2-methyl-benzimidazol (IV), Smp. 215 bis 216°. Mit der fünffachen Menge Polyphosphorsäure (PPS) auf 185° erhitzt, konnte IV in das 2-Methyl-1,3,6-triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (V) umgewandelt werden:



I mit 3-Dimethyl-amino-propylamin in alkoholischer Lösung gekocht, lieferte das 1-(Dimethyl-amino-propyl)-2-methyl-7-nitro-benzimidazol (VI, Smp. 68 bis 69°) in guter Ausbeute, ohne daß dabei eine II-ähnliche Zwischenverbindung gefaßt werden konnte:



Die Bildung der Benzimidazolderivate VI und III zeigt, daß in I vorwiegend die zur Acetylamino-Gruppe benachbarte Nitrogruppe durch nucleophile Reagenzien ausgetauscht wird.

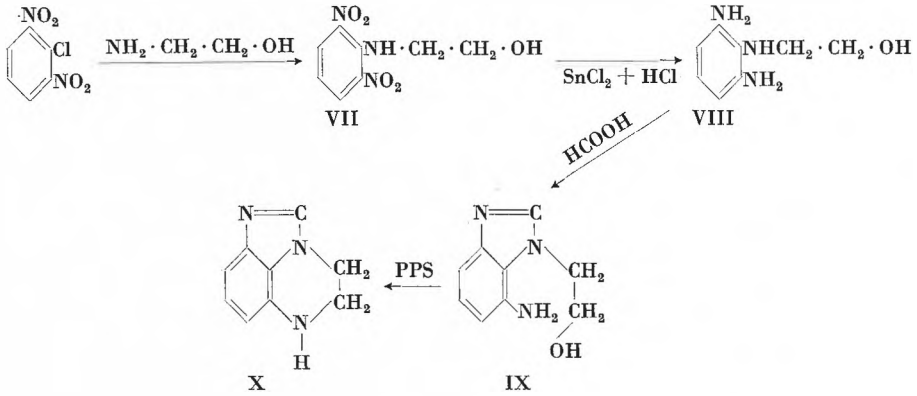
Das 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (X) konnte ähnlich wie V synthetisiert werden. 2,6-Dinitro-chlorbenzol[2] lieferte mit β-Hydroxy-äthylamin das 2,6-Dinitro-(2'-hydroxyäthyl)-anilin (VII) vom Smp. 79,5°

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 24. September 1960 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Aarau.

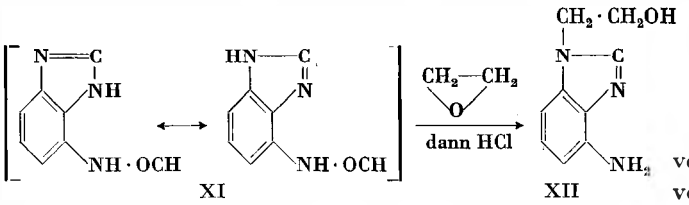
[1] *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 2660.

[2] L. Welsh, *J. Amer. Chem. Soc. 63* (1941) 3278.

in 60prozentiger Ausbeute, das durch Reduktion mit $SnCl_2$ in conc. HCl in das 2,6-Diamino-(2′-hydroxyäthyl)-anilin (VIII) überführt wurde. Dieses wurde nicht isoliert, sondern mit Ameisensäure erhitzt und in das 1-Hydroxyäthyl-7-amino-benzimidazol (IX; Smp. 188,5°) umgewandelt. Ausbeute in den letzten zwei Schritten etwa 70%. IX lieferte nach Erhitzen mit Polyphosphorsäure das 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (X) in 76prozentiger Ausbeute (Smp. 158°).



Es wurde auch die Darstellung des 1-(2′-Hydroxyäthyl)-7-amino-benzimidazols IX aus dem Formyl-amino-benzimidazol XI versucht. Dessen Behandlung mit Äthylenoxyd führte aber zum isomeren 1-(2′-Hydroxyäthyl)-4-amino-benzimidazol (XII: Smp. 182°, Mischschmelzpunkt mit IX: 160°). Daraus konnte durch Erhitzen mit PPS kein 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen erhalten werden.



Für die Gewinnung von in Stellung –8 mit Cl substituierten Triaza-tetrahydro-acenaphthylenen diente *p*-Dichlorbenzol als Ausgangsmaterial. Die Synthese verlief über folgende Zwischenstufen (s. Formeln unten).

Als funktionelle Derivate des 2-Methyl-1,3,6-triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylen (V) wurden hergestellt,

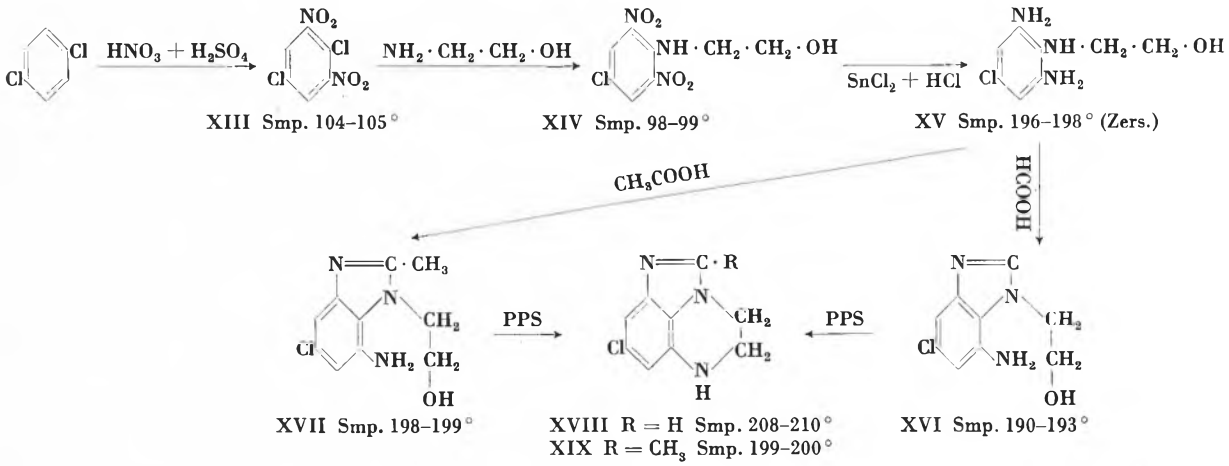
mit HNO_2: das 6-Nitroso-Derivat vom Smp. 79 bis 80°;

mit Acetylchlorid in Dimethylformamid-Lösung: das 6-Acetylderivat vom Smp. 175 bis 176°;

mit Allylsenföl in alkoholischer Lösung: das 6-Allyl-thioharnstoffderivat vom Smp. 175 bis 176,5°.

Mit Methyljodid gab V ein quaternäres Jodmethylat vom Smp. 257 bis 259°. Das bromwasserstoffsaure Salz von V in absolutem Methylalkohol gelöst und unter Druck auf 185° erhitzt, lieferte das 2,6-Dimethyl-3-brommethylat, Smp. 250°.

Der Autor dankt Herrn Professor Th. Wagner-Jauregg für wertvolle Ratschläge bei der Ausführung der Versuche und der Zusammenstellung des Manuskripts.



Istvan Molnár
Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen

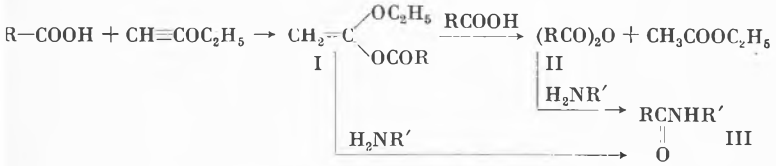
3. Europäisches Peptid-Symposium*

Vom 5. bis 8. September 1960 tagten in Basel im Rahmen des 3. Europäischen Peptid-Symposiums rund achtzig Peptidchemiker aus zwölf Ländern und einige prominente überseeische Gäste. Zweck des von Professor M. BRENNER (Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel) im Auftrage des Komitees der europäischen Peptidchemiker organisierten und mit Unterstützung der Basler chemischen Industrie durchgeführten Symposiums war eine Diskussion über aktuelle Fragen der Synthese und Analyse von Peptiden. Den wissenschaftlichen Vorsitz führte Professor LEONIDAS TH. ZERVAS, Athen, dem die Universität Basel anläßlich ihres diesjährigen Jubiläums die Würde eines Doktors *honoris causa* verliehen hat.

Bei den nachstehend abgedruckten Zusammenfassungen der am Symposium gehaltenen Vorträge handelt es sich um Autoreferate.

J. F. ARENS (Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Utrecht), *Reaktion von Äthoxyacetylen mit N-Acylaminosäuren*

Die Bildung von Peptid aus N-Acylaminosäure und Aminosäureester mit Äthoxyacetylen verläuft über das Additionsprodukt I der Säure und Äthoxyacetylen, das entweder direkt oder nach vorhergehendem Umsatz zum Anhydrid II mit dem Aminosäure-ester das Peptid III bildet.



Es wurden in guter Ausbeute eine Anzahl Anhydride von Cbo- oder Phthalylaminosäuren dargestellt durch Einwirkung der Acylaminosäuren auf Äthoxyacetylen in Äther oder Äthylacetat. Das Anhydrid des leicht zu racemisierenden Cbo-L-phenylalanins wurde optisch rein erhalten (Hydrolyse lieferte sofort optisch reines Cbo-L-phe zurück).

Die Cbo-Aminosäureanhydride sind in siedendem Äthylacetat unstabil. Beim Cbo-gly-anhydrid wurde die dabei stattfindende Reaktion untersucht. Es bildete sich ein Komplex (Smp. 102°) aus N,N'-bis-Cbo-gly-gly (Smp. 134 bis 135°) und Cbo-gly. Beide Komponenten wurden isoliert. Die Bildung der ersten Verbindung findet durch Spuren von Wasser statt. Cbo-gly-anhydrid $\xrightarrow{H_2O}$ Cbo-gly; Cbo-gly + Cbo-gly-anhydrid → N,N'-bis-Cbo-gly-gly + Cbo-gly. Da immer wieder Cbo-gly gebildet wird, genügt eine winzige Spur Wasser zur vollständigen Umsetzung. Aus äquimolaren Mengen Cbo-gly-anhydrid und Cbo-gly bildet sich die bis-Cbo-Verbindung rasch in guter Ausbeute. Der genannte Komplex (Smp. 102°) konnte auch aus den beiden Komponenten synthetisiert werden.

Das Anhydrid aus einer Cbo-DL-Aminosäure ist entweder ein Gemisch aus D,D + L,L-Anhydriden, oder es besteht aus einem D- und einem L-Rest.

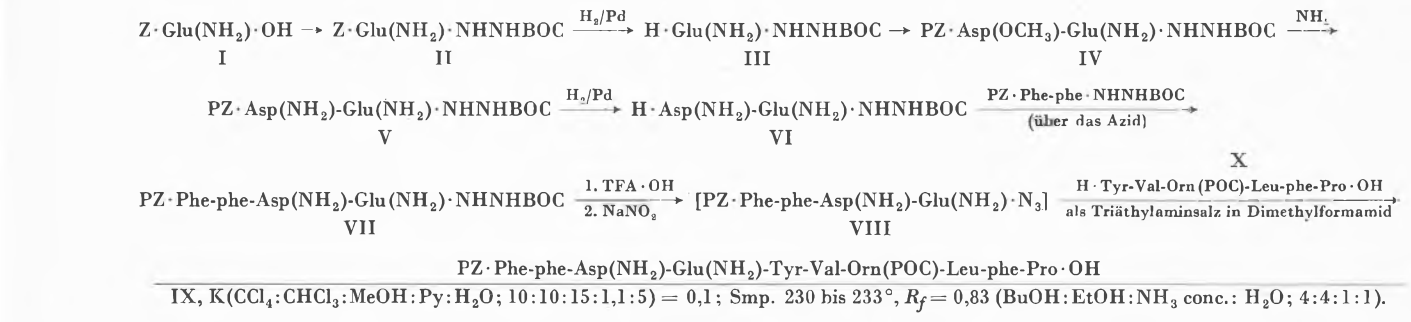
Das Infrarot-Absorptionsspektrum des mittels Äthoxyacetylen aus Cbo-D,L-phe erhaltenen Anhydrids (Smp. 125 bis 126°) ist sehr wesentlich verschieden vom Spektrum des Cbo-L-phe-anhydrids (Smp. 133 bis 134°). Die Unterschiede sind viel größer als zwischen den Spektren von Cbo-DL-phe und Cbo-L-phe. Sehr wahrscheinlich besteht es also aus einem D- und einem L-Rest; d. h. aber, daß das Addukt I aus entweder L- oder D-Säure stereospezifisch mit einem Molekül Cbo-Säure der entgegengesetzten Konfiguration zum Anhydrid II reagiert. Diese Frage wird weiter bearbeitet.

R. SCHWYZER, E. SUREECK-WEGMANN und H. DIETRICH (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Neue Anwendungsformen der Azidsynthese; Synthese einer geschützten Dekapeptidsequenz des Tyrocidins A*

Der Schutz der Carboxylfunktion durch die t-Butyloxycarbonyl-hydrazid-Gruppe wurde am Beispiel des Aufbaues der Dekapeptidsequenz des Tyrocidins A[1] näher untersucht. Die früher gefundene, ausgezeichnete Eignung dieser Gruppe, welche leicht in die Azidfunktion übergeführt werden kann, zur Synthese höherer Plypeoptide[2] hat sich vollauf bestätigen lassen.

Im erwähnten Beispiel haben sich Schwierigkeiten dadurch ergeben, daß das der Verbindung VII entsprechende freie Hydrazid auch in Eisessig sehr schwer löslich ist, so daß die übliche Überführung in das Azid nicht gelang. Es konnte nun gezeigt werden, daß in solchen Fällen in einfacher Weise in Trifluoressigsäure (TFA·OH) gearbeitet werden kann: Die Verbindung VII wurde in TFA·OH gelöst, wobei innert kurzer Zeit die BOC-Gruppe abgespalten wurde. Nach 1 Stunde bei Zimmertemperatur wurde auf −10° gekühlt und die berechnete Menge $NaNO_2$ eingetragen. Nach weiteren 10 Minuten wurde *in vacuo* die TFA·OH abdestilliert. Das zurückbleibende Azid (VIII) wurde dann in Dimethylformamid aufgenommen und zur Kondensation mit dem Hexapeptid (X) verwendet. Das Azid konnte aber auch mit Wasser aus der TFA·OH-Lösung ausgefällt und weiterverwendet werden.

Die erwähnte Synthese gestaltete sich folgendermaßen[3]:



* Sonderdrucke dieses Berichtes, einschließlich der in nächster Zukunft in vollem Wortlaut erscheinenden drei Vorträge von K. BIEMANN, H. ZAHN und H. ZUBER, sind in Vorbereitung und können von Interessenten beim Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, bestellt werden.

[1] A. PALADINI und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 688.

[2] R. SCHWYZER, *Angew. Chem. 71* (1959) 742.

[3] Folgende Abkürzungen (siehe folgende Seite, unten) werden in den Peptidformeln verwendet:

J. Rudinger and J. Honzl (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czechoslovak Academy of Science, Prague), *Amide Formation during Azide Syntheses*

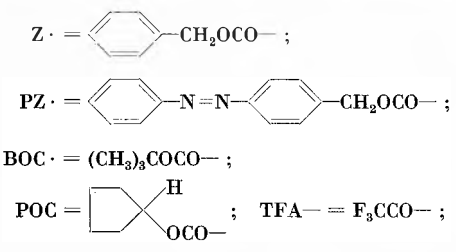
In peptide syntheses by the azide method, amides corresponding to the starting hydrazides have occasionally been isolated as by-products or even chief products; derivatives of cysteine are notoriously liable to this reaction. Contrary to earlier suggestions, we find that the amide arises not from the azide but from the hydrazide or a common intermediate (e.g., a nitrosohydrazide) by a reaction mode alternative to azide formation. Using N-Benzyloxycarbonyl-S-benzyl-L-cysteine hydrazide as the test object, we have been able to confirm and extend the observation of Maclaren, Savige and Swan that the extent of amide formation depends on the reaction conditions. The reaction mixtures were analysed by chromatography after coupling with glycine ethyl ester and removal of the benzyloxycarbonyl group. In a heterogeneous system (ethyl acetate-water) the extent of amide formation is dependent on the acid used (hydrochloric, perchloric or toluene-*p*-sulphonic) and increases with rising reaction temperature. In the homogeneous system tetrahydrofuran-water, amide formation is suppressed by increasing the concentration of hydrochloric acid and working at low temperatures. With butyl nitrite or nitrosyl chloride as the nitrosating reagents amide formation can be eliminated practically completely. Preparatively useful procedures, giving high yields of peptides and negligible amounts of amide, have been worked out using sodium nitrite-hydrochloric acid in a one-phase system, nitrosyl chloride, or butyl nitrite.

F. Weygand (Technische Hochschule München), *Peptidsynthesen in Eisessig*

Aktivierte Ester von Acylaminosäuren oder Acyl-peptiden kondensieren in heißem Eisessig mit Aminosäuren oder Peptiden zu Acyl-peptiden. Bei der Kombination Carbobenzoxy-aminosäure-thiophenylester + Aminosäuren wurden bei 121° die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Hierbei wirken sich die Seitenketten in den Z-Aminosäure-thiophenylestern stärker reaktionsgeschwindigkeitshemmend aus als in den Aminosäuren. Am langsamsten reagieren sekundäre Aminosäuren. Neben der Peptidsynthese verläuft eine Acetylierung der Aminosäuren oder Peptide, die jedoch durch geeignete Maßnahmen, z.B. durch Verwendung eines wiedergewinnbaren Überschusses an aktiviertem Ester, hintangehalten werden kann.

Eine große Anzahl von Peptiden wurde auf die neue Weise hergestellt, darunter auch die für die Gas-Chromatographie benötigten N-Trifluoracetyl-dipeptid-methylester, indem N-TFA-Aminosäure-thiophenylester mit Aminosäuren kondensiert und die erhaltenen N-TFA-Dipeptide mit Diazomethan verestert wurden.

Die erste ausführliche Veröffentlichung ist in den *Chemischen Berichten* im Druck.



groß geschriebene Symbole für die Aminoacylreste = natürliche Konfiguration, klein geschriebene = D-Konfiguration.

St. Goldschmidt und G. Rosculet (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München), *Zur Frage der Racemisierung bei der Peptidsynthese nach der «Phosphorazo»-Methode*

Zur Prüfung der Frage, ob die Herstellung von Peptiden nach der Phosphorazo-Methode unter Erhaltung der optischen Aktivität verläuft, wurden unter Einsatz aktiver Aminosäuren zahlreiche Di- und Tripeptide hergestellt. Aus den Tabellen 1 bis 3 ergibt sich, daß die Darstellung der gewonnenen Peptide ohne Racemisierung verlief[1].

Tabelle 1: Dipeptide

Freies Peptid	Ausbeute Z-Peptid-Ester	Optische Aktivität	
		Gefunden	Literatur
Gly-L-Leu	88,6	$(\alpha)_D^{20} = -36{,}0$	$(\alpha)_D^{20} = -36{,}3$
L-Leu-Gly	85,4	$(\alpha)_D^{20} = +89{,}8$	$(\alpha)_D^{20} = +90{,}1 \pm 0{,}5$
Gly-L-Tyr	72,5	$(\alpha)_D^{20} = +48{,}4$	$(\alpha)_D^{20} = +48{,}6$
L-Tyr-Gly	71,3	$(\alpha)_D^{20} = +82{,}9$	$(\alpha)_D^{20} = +82{,}6$
S-Bz-L-Cys-Gly	88,4	$(\alpha)_D^{20} = +26{,}7$	$(\alpha)_D^{20} = +27{,}0$
L-Lys-Gly · HCl	82,0	$(\alpha)_D^{22} = +40{,}6$	$(\alpha)_D^{24} = +40{,}7$
L-Lys-Gly · H_2SO_4	78,5	$(\alpha)_D^{22} = +31{,}2$	$(\alpha)_D^{22} = +30{,}0$
Gly-L-Lys · HCl	86,4	$(\alpha)_D^{21} = -12{,}7$	$(\alpha)_D^{20} = -13 \pm 2$
L-Lys-L-Ala · HCl	81,4	$(\alpha)_D^{21} = +2{,}5$	$(\alpha)_D^{24} = +2{,}7$

Tabelle 2: Dipeptide

Freies Peptid	Ausbeute Z-Peptid-Ester	Optische Aktivität	
		Gefunden	Literatur
L-Lys-D-Ala · HCl	80,7	$(\alpha)_D^{23} = +80{,}2$	$(\alpha)_D^{24} = +80{,}4$
L-Ala-L-Lys · HCl	78,6	$(\alpha)_D^{21} = -7{,}8$	$(\alpha)_D^{24} = -7{,}4$
D-Ala-L-Lys · HCl	77,2	$(\alpha)_D^{22} = -31{,}2$	$(\alpha)_D^{24} = -30{,}4$
L-Lys-L-Tyr · CH_3CO_2H	73,8	$(\alpha)_D^{21} = +16{,}9$	$(\alpha)_D^{15} = +17 \pm 0{,}4$
L-Lys-L-Asp. Säure	71,4	$(\alpha)_D^{21} = +23{,}3$	$(\alpha)_D^{20} = +23{,}0$
L-Lys-L-Lys · 3HCl	76,2	$(\alpha)_D^{21} = +8{,}2$	$(\alpha)_D^{24} = +8{,}2$
L-Orn-L-Leu · HCl	80,7	$(\alpha)_D^{21} = +2{,}3$	$(\alpha)_D^{18} = +2{,}0$
L-Val-L-Orn · HCl	78,4	$(\alpha)_D^{20} = +18{,}6$	$(\alpha)_D^{19} = +18{,}0$

Tabelle 3: Tripeptide

Freies Peptid	Ausbeute Z-Peptid-Ester	Optische Aktivität	
		Gefunden	Literatur
L-Lys-L-Lys-|-L-Lys · 3HCl	70,5	$(\alpha)_D^{22} = -2{,}2$	$(\alpha)_D^{24} = -2{,}2$
L-Lys-|-Gly-Gly · HCl	83,5	$(\alpha)_D^{22} = +44{,}2$	–
L-Lys-Gly-|-Gly · HCl	81,7	$(\alpha)_D^{22} = +43{,}9$	–
Gly-Gly-|-L-Lys · HCl	72,7	$(\alpha)_D^{21} = -12{,}1$	–
Gly-L-Lys-|-Gly · HCl	73,2	$(\alpha)_D^{21} = -31{,}7$	$(\alpha)_D^{25} = -32{,}1$
L-Orn-|-Gly-Gly · HCl	74,8	$(\alpha)_D^{21} = +25{,}9$	–
Gly-Gly-|-L-|-Orn · HCl	70,6	$(\alpha)_D^{21} = -8{,}8$	–
L-Leu-Gly-|-Gly	76,1	$(\alpha)_D^{21} = +57{,}5$	$(\alpha)_D^{20} = +57{,}7$
L-Leu-|-Gly-Gly	73,6	$(\alpha)_D^{21} = +56{,}9$	–

[1] Vgl. *Chem. Ber. 93* (1960) 2387.

M. Bodanszky and Carolyn A. Birkhimer (The Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, N. J.), *Racemisation Studies with the Aid of Active Esters*

Stauffer, Jarvis and du Vigneaud have observed that *p*-nitrophenyl S-benzyl-N-benzyloxycarbonyl-L-cysteinate in dimethylformamide (DMF) solution racemizes if triethylamine is present. Further investigation has shown that the compound does not racemize in DMF containing 1% acetic acid or in acetic acid alone.

Comparative stabilities of the *p*-nitrophenyl esters of a number of α-benzyloxycarbonyl-L-amino acids were measured by keeping 2% solutions in DMF containing 1% triethylamine at 20 °C and observing changes in rotation with time. The glutamine and asparagine derivatives were stable. Slow changes were observed with proline, leucine, isoleucine, and δ-benzyloxycarbonyl-ornithine analogs; phenylalanine, tyrosine, methionine and tryptophane derivatives were somewhat faster, and the S-benzylcysteine derivative the most rapid. The α-Benzyl-oxycarbonyl-δ-tosyl-L-ornithine ester was anomalous in showing an initial increase followed by a decrease in rotation. In 1% acetic acid in DMF lactam formation with accompanying increase of rotation was demonstrated.[1]

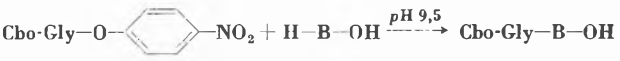
p-Nitrophenyl S-benzyl-N-benzyloxycarbonyl-L-cysteine was stable in ethyl acetate, tetrahydrofuran, dioxane, chloroform and pyridine. However, racemization occurred in all of these solvents if triethylamine was present, the least in dioxane.

Comparable experiments with the *p*-nitrophenyl esters of benzyloxycarbonyl- and phthaloyl-L-leucine showed that the benzyloxycarbonyl compound was the most resistant to racemization.

[1] Lactam of α-benzyloxycarbonyl-δ-tosyl-L-ornithine M. P. 158 °C $[\alpha]_D^{20} = -48°$ (DMF + 1% AcOH). The corresponding lactam of ditosyl ornithine was reported by J. Rudinger, Proceedings of the Symposium on Methods of Peptide Synthesis held at Prague, September 1958, Special Issue of *Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 24* (1959) 95.

St. Guttmann (Sandoz S. A., Bâle), *Sur la racémisation du p-nitrophénylester des dipeptides*

Iselin et coll.[1] ont montré que le groupe carboxyle d'un acide aminé ou d'un polypeptide N-protégé réagit avec le tri-*p*-nitrophénylphosphite (TNPP), en solution dans la pyridine, en donnant naissance, avec un rendement excellent, à l'ester *p*-nitrophénylique correspondant. Nous avons synthétisé, selon le schéma :



les dipeptides avec B = L-Ala, L-AspN, L-GluN, L-Leu, ε-Cbo-L-Lys, L-Met, L-Phe, L-Pro, L-Ser et L-Tyr. Afin d'étudier le comportement de l'acide aminé B, de point de vue de la racémisation, lors de la condensation du TNPP avec le dipeptide Cbo–Gly–B–OH, nous avons fait réagir ce dernier avec un léger excès de TNPP en solution dans la pyridine pendant 3–4 h à 20°. Le mélange de réaction ainsi obtenu a été divisé en trois parties. La première partie a été évaporée à sec et soumise sans autre purification à une hydrolyse totale. De la deuxième partie nous avons isolé le dipeptide-ester formé et l'avons hydrolysé. Le dipeptide-ester isolé de la troisième partie a été saponifié au *p*H 11,5. Les hydrolysats des fractions 1 et 2, les dipeptide-esters des fractions 2 et 3, ainsi que le dipeptide saponifié obtenu à partir de la fraction 3 ont tous, sauf pour B = Pro, montré un pouvoir rotatoire nul. Il en est de même si la pyridine est remplacée par le tétrahydrofuranne ou le diméthylformamide. Dans ces derniers cas le rendement en dipeptide-nitrophénylester ne dépasse pas 50%. Ainsi la synthèse directe du *p*-nitrophénylester d'un dipeptide du type Cbo–A–B–OH (où A et B sont des acides aminés) n'a pas pu être réalisé en préservant l'activité optique de l'acide aminé B, sauf pour B = Pro.

[1] *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 373.

J. I. Churgin (Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau), *Hydrolyse der p-Nitrophenylester der Peptide und ihrer Carbobenzoxyderivate* (es ist kein Referat eingegangen).

L. Kisfaludy, S. Dualszky und J. Bayer (Gedeon Richter, Budapest), *Nebenreaktionen bei der Decarbobenzoxylierung der Aminodicarbonsäureester mittels HBr-Eisessig*

Zum vorübergehenden Schutz der Carboxylgruppen bei der Synthese von Peptiden eignen sich vorzüglich Benzylester, besonders wenn das Peptidmolekül auch eine N-Cbo-Schutzgruppe trägt. In diesem Fall lassen sich nämlich die beiden schützenden Gruppen unter sehr milden Bedingungen – mittels katalytischer Hydrierung – *in einem Arbeitsgang* entfernen. Anders sind die Bedingungen, wenn nur die Cbo-Gruppe entfernt werden soll und die OBz-Gruppe noch benötigt wird. Unter solchen Umständen ist eine katalytische Hydrierung selbstverständlich unbrauchbar, die Cbo-Gruppe muß dann mit Eisessig-Bromwasserstoff entfernt werden. In solchen Fällen fanden wir, daß besonders die γ- bzw. β-Benzylester der Glutamin- bzw. Asparaginsäure während der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in gewissem Grad Zersetzung erleiden. Da in der Literatur über eine solche «Hydrolyse» keinerlei Hinweise zu finden sind, da weiterhin z. B. Ben-Ishai und Berger mittels Eisessig-Bromwasserstoff aus Cbo-Asp-$(OBz)_2$ in vorzüglicher Ausbeute HBr-Asp-$(OBz)_2$ herstellten, hielten wir es für interessant, diese Frage zu untersuchen und mittels quantitativer Bestimmungen den Grad der obenerwähnten «Hydrolyse» festzustellen. Hierzu schien uns die chromatographische Methode am geeignetsten.

Die freien Aminosäuren bzw. Aminosäureester wurden in vollständig reinem Zustand im *n*-BuOH–AcOH–H_2O = 4:1:5-System chromatographiert, und die mit Ninhydrin hervorgerufenen Flecken wurden ausgemessen.

Je 20 mg der zu prüfenden Materialien wurden mit 0,5 ml 30prozentigem Eisessig-HBr 15 Minuten lang behandelt, dann fällten wir das Bromhydrat mit 5 ml abs. Äther aus und lösten dieses unter Äther in 0,5 ml Wasser. Anschließend wurde die wäßrige Schicht unverzüglich chromatographiert und ausgemessen. Aus den einzelnen Flecken wurde mit Hilfe der durch die Standardsubstanzen erhaltenen Eichkurven die Menge der Aminosäurederivate errechnet. Die errechneten Werte bezogen wir einheitlich auf Glutamin- bzw. Asparaginsäure und erhielten das prozentuelle Verhältnis der Diester, Monoester und Säuren.

Die wäßrigen Lösungen wurden nach 24 Stunden wieder chromatographiert und dann die Chromatogramme ausgemessen.*

Eisessig-Bromwasserstoff

Substanz	15′			15′ + 24 Stunden			R_f
	Di-ester	Mono-ester %	Säure	Di-ester	Mono-ester %	Säure	
Glu-$(OBz)_2$	42	41	17	25	42	33	0,82
Asp-$(OBz)_2$	76	18	6	55	27	18	0,82
Glu-γ-OBz	0	27	73	0	10	90	0,58
Asp-β-OBz	0	84	16	0	67	33	0,62
Glu-α-OBz	39	43	18	22	41	37	0,59
Asp-α-OBz	0	90	10	0	80	20	0,63
Glu-$(OEt)_2$	64	36	0	8	40	52	0,68
Glu-γ-OEt	0	84	16	0	47	53	0,46
Asp-β-OEt	0	96	4	0	86	14	0,35

* Über die Prüfungsmethode werden wir ausführlicher an anderer Stelle berichten.

Obige Zahlenwerte, die einen Durchschnitt mehrerer Versuchsergebnisse darstellen, bedeuten demnach jene Di-, Monoester- bzw. freie Säuremengen in Prozenten, die nach Behandlung obiger Substanzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im Reaktionsgemisch enthalten sind. Aus den Daten der Tabelle läßt sich folgern:

Die Ester der Glutamin- und Asparaginsäure erleiden während der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Zersetzung in verschiedenem Grade. Diese unerwünschte Nebenreaktion ist besonders bei den γ- bzw. β-Benzylestern bedeutend.

1. Unter den Hydrolysen der Glutaminsäurebenzylester ist jene des γ-Esters am größten. Bei der Behandlung des Dibenzylesters entstehen 41 % Monoester. Es gelang uns, dies auch präparativ zu beweisen, da aus Glu-$(OBz)_2$ nach einstündiger Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff, darauffolgender Einengung im Vakuum und Zugabe von Trimethylamin in absolutem, äthanolischem Medium, *umkristallisierter* Glutaminsäure-α-benzylester erhalten wurde, und zwar in einer Ausbeute von 48%. Diese Reaktion beweist ferner, daß die «Hydrolyse» nicht infolge des *Wassers* eintritt, das gegen Ende der Behandlung dem Reaktionsgemisch zugefügt wird. Es dürfte von Interesse sein, daß sich bei der Behandlung des α-Benzylesters chromatographisch das Entstehen einer beträchtlichen Menge – ungefähr 40% – Dibenzylesters nachweisen ließ.

2. Die Hydrolyse der Asparaginsäurebenzylester ist von weit geringerem Grad als jene der entsprechenden Glutaminsäurederivate. So ergeben sich bei der Behandlung des Dibenzylesters insgesamt nur 18% Monoester, und dies stimmt gut mit der Tatsache überein, daß 84% des β-Benzylesters unverändert bleiben. Die Hydrolyse des α-Benzylesters kann auf Grund ihres geringen Grades vom präparativen Gesichtspunkt aus vernachlässigt werden. Interessant ist jedoch, zu erwähnen, daß wir die Bildung eines Diesters in keinem Falle feststellen konnten, wie dies beim entsprechenden Glutaminsäurederivat der Fall war.

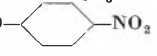
3. Die Äthylester der beiden Versuchsgruppen erleiden unter obigen Bedingungen eine weitaus geringere Zersetzung als die entsprechenden Benzylester.

4. Schließlich läßt sich feststellen, daß in *wässeriger* Bromwasserstofflösung die obenerwähnte Hydrolyse in bedeutend erhöhtem Grade verläuft. Dies beweisen jene Zahlenwerte, die wir mit identischen Versuchen nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur erhielten.

ROLF HÄUSSLER (VEB-Berlin Chemie, Berlin-Adlershof, DDR),
Über die Verwendung von Benzylestern bei Peptidsynthesen

Unseren Untersuchungen liegt die Problemstellung zugrunde, unter Verwendung der Carbobenzoxyschutzgruppe solche Peptidester als Zwischen- bzw. Endprodukte einzusetzen, die

	Methode	Ausbeute	F	α
Z-L-Pro-L-Phe-OBz	A	99–100%	124–126°	−53° Chlf −40° A
	C	75–77 %	123–125°	−51° Chlf −36° A
	D	38 %	117–120°	−38° Chlf −34° A
	E	85 %	124–125°	−51° Chlf −41° A
Z-L-Pro-D-Phe-OBz	A	52 %	82–84°	−43° Chlf +5,9° A
	B	~ 80 %	Sirup nach 8 Mon. beg. Kristallisation	–
Z-L-Phe-L-Pro-OBz	A, B, C	60–65 %	Sirup	–
Z-L-Phe-L-Pro-OBz·NO_2	B	verharzt	–	–
Z-D-Phe-L-Pro-OBz	A, B, C	40–50 %	Sirup	–
Z-L-Pro-Gly-OBz	C	50 %	Sirup	–
Z-L-Pro-Gly-OBz·NO_2	A	41 %	96–97,5°	–
	B	40 %	Sirup	–
	C	75,5 %	96–97°	+48,6°
Z-D-Leu-D-Phe-OBz	C	80–85 %	100–102°	+26° +29°
	C	56 % 66,5 %	97–100° 122–127°	+73° +15,2°
Z-D-Leu-L-Phe-OBz	C	83 %	127–128°	−42°
Z-L-Leu-L-Phe-L-Pro-OBz	C	70 %	114–117°	−59,1°

Abkürzungen: A: Gem. Anhydride mit $ClCOOC_2H_5$
B: Aktive Ester mit HO–  –NO_2
C: Dicyclohexylcarbodiimid
D: Tetraäthylpyrophosphit
E: Phosphorazo

nach beendeter Knüpfung der Peptidbindung nichthydrolytisch in die Peptidsäuren umgewandelt werden können, um vor allem das Risiko der alkalischen Verseifung zu umgehen. Aus der Literatur ist seit langem die Verwendbarkeit der Benzylesterschutzgruppe für diesen Zweck bekannt, die jedoch nur selten selektiv abgespalten werden konnte, ohne die Cbo-Gruppe gleichzeitig zu entfernen, bzw. umgekehrt. Da eine systematische Untersuchung über die Begrenzung dieser Reaktion noch fehlt, unternahmen wir erste Schritte in dieser Richtung.

Wir synthetisierten die folgenden Peptide unter Variation des Kondensationsmittels (s. Tabelle).

In einigen Fällen wurden statt der Benzylester die 4-Nitrobenzylester synthetisiert, um Vergleiche zwischen diesen beiden Gruppen ziehen zu können.

Bei den Versuchen, durch die Ausnutzung eventuell vorhandener Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der katalytischen Hydrierung die selektive Abspaltung der Cbo-Gruppe zu erreichen, ergab die Verfolgung der H_2-Aufnahme in einer analytischen Apparatur mit einer ebenfalls geschüttelten Barytlauge-Falle keine Anhaltspunkte für unterschiedliche RG; die H_2-Aufnahme stieg stetig an. Ohne Einfluß war auch die Katalysatormenge sowie dessen Konzentration auf einem Träger sowie dessen Art (Kohle, $BaSO_4$).

Bei der protonenkatalysierten Abspaltung gelang es nur im Falle des Cbo-L-Leu-L-Phe-OBz, die Cbo-Gruppe unter Erhaltung der Benzylestergruppe abzuspalten; die Reaktionszeit unter 20 min mußte gehalten werden.

In allen anderen Fällen wurden mit Eisessig-HBr, Essigester-HBr und methanolischer HCl unter mannigfaltigen Variationen der Reaktionsbedingungen nur Sirupe bzw. bei extrem langen Einwirkungszeiten die freien Peptide erhalten, die papyrographisch nachgewiesen wurden.

G. W. Anderson (Lederle Laboratories, Pearl River, N.Y.), *The Use of N,N'-Carbonyldiimidazole as a Reagent in Peptide Synthesis*

Good results are obtained if the reagent is carefully prepared and used. Reaction with acylamino acids or acylpeptides must be done in an anhydrous inert solvent, and an excess of reagent must be avoided. The resulting acylimidazoles can be isolated, and they are stable enough to be reacted with amino acids or peptides in aqueous solution. Racemization of acylpeptides can be minimized by forming the imidazole derivatives at about −15 °C. Much exploratory work remains to be done in order to properly evaluate the reagent. The synthesis of peptides in aqueous buffer by the reaction of acylaminoacylimidazoles with amino acids or peptides deserves careful investigation.

G. C. Stelakatos (Laboratory of Organic Chemistry, University of Athens, Greece), *On the Carboxyl Activation for Peptide Synthesis* *

Carbobenzoxy- and tosyl-L-amino acids dissolved in acetic anhydride show a peculiar change of the optical rotation.

Apparently, the formation, at first, of an intermediate takes place with considerable reaction rate. This compound is then transformed very slowly to another one, probably of cyclic structure, which possesses the high values of rotation.

The product formed during the first few hours of the reaction is a mixed or a symmetrical anhydride, or, more likely, a mixture of them. Lyophilization of the acetic anhydride solution of carbobenzoxyglycine (diluted with benzene), 8 to 24 hours after the dissolution of the amino acid, afforded the symmetrical carbobenzoxyglycine anhydride in almost quantitative yield (M.P. 118 to 119°).

Acetic anhydride solutions of other carbobenzoxy-L-amino acids lyophilized, as described, within a few hours (1 to 8) after the dissolution of the carbobenzoxyamino acid, afforded viscous oils or solid substances (as in the case of carbobenzoxy-L-alanine, and tosyl-L-valine). The residue at the lyophilization step served for coupling purposes with L-amino acid esters in chloroform solution in the presence of triethylamine.

Table II

Z-amino acid used	Dipeptide ester formed	Yield %	$[\alpha]_D^\circ$ Found	$[\alpha]_D^\circ$ Reference
Z-Ala	Z-Ala-Gly · OBz	40	−16.2	−15.7
Z-Met	Z-Met-Met · OMe	20	−27.3	−27.0
Z-Val	Z-Val-Gly · OEt	15	−10.7	−11.1
Z-Pro	Z-Pro-Glu · $(OBz)_2$	60	−48.1	−44.7

The yield can be considered good, since half of the amino acid used can recovered. The yields, though, of the dipeptide ester formed, and the carbobenzoxyamino acid recovered, are getting lower, as long as lyophilization of the acetic anhydride solution is performed after more than 24 hours since the dissolution of the carbobenzoxyamino acid. This is an indication that the products with the high rotation values are no longer a mixture of symmetrical and mixed anhydrides of carbobenzoxyamino acids.

The case of carbobenzoxy-L-proline is quite interesting. Probably, the residue at the lyophilization step contains appreciable amounts of the mixed anhydride, since the yield is above the 50%. The structure of carbobenzoxy-L-proline prevents the formation of a cyclic product during the acetic anhydride treatment, and therefore the reaction stops at the anhydride formation without any further change.

This method of coupling *via* carbobenzoxyamino acid anhydrides, which have been introduced by Wieland, is restricted, of course, to the stepwise lengthening of the peptide chain at the amino end. Carbobenzoxypeptides will racemize quickly in acetic anhydride solution, like the N-acylamino acids and N-acylpeptides, as it has been shown by Bergmann and Zervas.

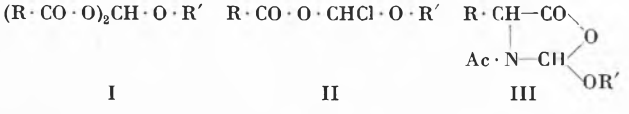
* This investigation was supported by the Royal Hellenic Research Foundation.

Table I: Behavior of Z- and Ts-amino acids in acetic anhydride solution
($c = 10\%$, $t = 17°$, $l = 2$ dm)

Time	α° Z-L-Ala	Z-L-Val	Z-L-Met	Z-D-Phe	Z-L-Pro	Ts-L-Val
0.3 hrs	− 3.2	− 0.16	− 5.47	+ 0.82	− 9.91	−0.48
8 hrs	− 2.61	− 0.70	− 4.74	+ 0.85	−10.10	−1.74
24 hrs	− 0.15	+ 0.27	− 1.92	− 0.25	−10.02	−0.94
3 days	+ 9.64	+ 2.94	+ 6.90	− 4.50	−10.06	+1.42
5 days	+13.83	+ 5.20	+13.17	− 7.99	−10.10	+3.42
10 days	+16.42	+10.27	+18.64	−12.70	−10.09	+7.63

K. Poduška und H. Gross (Institut für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, und Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin), *Reaktion von Dichlormethyl-alkyl-äthern mit Aminosäurederivaten*

In Anlehnung an die Versuche von Arens und Mitarbeitern mit Methoxyacetylen und α,α-Dichlordiäthyläther wurde die Anwendbarkeit des asym-Dichlordimethyläthers und anderer Dichlormethyl-alkyl-äther in der Peptidsynthese untersucht. Durch Reaktion von Carbobenzoxy-, Tosyl- und Phthalylaminosäuren mit Dichlormethyl-alkyl-äthern in der Kälte in Gegenwart einer tertiären Base wurde eine Reihe von kristallinen, relativ stabilen Derivaten hergestellt, für welche die Struktur von Bis-(acylamino-acyloxy)methyl-alkyl-äthern (I) bewiesen wurde; Alkoxy-chlormethylester des Typs II oder Alkoxyoxazolidone der Formel III konnten nicht erhalten werden.



I II III

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht das Phthalylglycinderivat (I; R = PhthN·CH_2, R′ = CH_3) unter Abspaltung von Methylformiat in das entsprechende symmetrische Anhydrid über; aus dem Tosylglycinderivat (I, R = TosNH·CH_2, R′ = CH_3) ensteht unter denselben Bedingungen das N-tosyl-N-(Tosyl-glycyl) glycin. Aminolyse der Verbindungen I ergab die entsprechenden Amide bzw. Peptide, jedoch erwartungsgemäß nur in bis 50prozentiger Ausbeute bezogen auf Acylaminosäure.

Bei dem Erhitzen von Tosyl- und Phthalylaminosäuren mit überschüssigem asym-Dichlordimethyläther entstehen die Säurechloride, aus Carbobenzoxyaminosäuren analog die N-Carboxyanhydride. Die Produkte können durch einfaches Abdestillieren des Überschusses von Dichlordimethyläther in hoher Ausbeute und sehr reiner Form erhalten werden.

G. W. Anderson (Lederle Laboratories, Pearl River, N. Y.), *Tertiary Butyl Esters in Peptide Synthesis*

Tertiary butyl esters have the advantage of ready removal by acid catalysis. They are relatively resistant to bases, and are unaffected by catalytic hydrogenation. These properties make them valuable in peptide synthesis.

Amino acid tertiary butyl esters are most readily prepared by the sulfuric acid-catalyzed reaction of amino acid sulfates[1] or acylamino acids[2] with isobutylene. In the latter case the acyl group must be subsequently removed.

Amino acid t. butyl esters are resistant to self-condensation; their storage and use as the free bases is advantageous in peptide synthesis. The resistance of peptide t. butyl esters to self-condensation, to hydrazine and to bases in general makes possible the practical use of the phthaloyl amine-protecting group in combination.

The utility of t. butyl esters in avoiding side reactions of alkaline saponification is illustrated by studies with Z·gly-cys·OtBu(L) and Z·gly-cys·OEt. Maclaren[3] showed
SBz SBz
that saponification of the latter compound was accompanied by partial racemization. In contrast, we have found no racemization in the acid-catalyzed removal of the t. butyl ester of the former. As to be expected, alkaline hydrolysis of the t. butyl ester gave complete racemization.

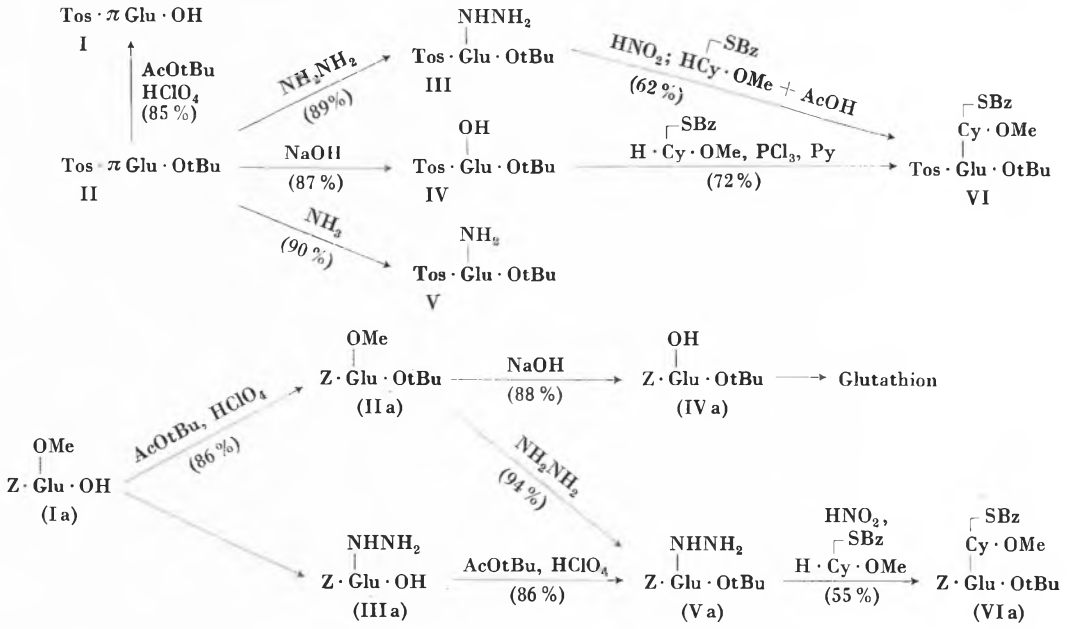
[1] R. W. Roeske, *Chem. & Ind. 1959*, Sept. 5.
[2] Anderson and Callahan, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 3359.
[3] *Australian J. Chem. 11* (1958) 360.

J. M. Theobald, M. W. Williams and G. T. Young (Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford), *The Synthesis of Methyl and Benzyl Esters of Amino Acids by Means of Alkyl Sulphites*

High yields of the toluene-*p*-sulphonates of the benzyl esters of leucine, phenylalanine, aspartic acid, and glutamic acid may be obtained by heating the amino acid (1 mole) with toluene-*p*-sulphonic acid (1.1 to 1.2 moles) in dibenzyl sulphite (5 to 10 moles) at 100°. Hydrogenation of the esters so formed gave optically active amino-acids. For glycine, initial heating at 125 to 130° for ca. 45 min. is required; the method failed with alanine, lysine, and proline. Analogously, dimethyl sulphite gives good yields of methyl ester toluene-*p*-sulphonates from glycine, leucine, proline, aspartic acid, and glutamic acid.

E. Taschner, Cz. Wasielewski, J. Biernat und T. Sokołowska (Politechnika Gdańska, Gdańsk, Polen), *Über die Darstellung von α-tert. Butylestern der Glutaminsäure und ihre Anwendung zur Synthese von Peptiden*

Die in der Peptidchemie angewandten Methoden der Darstellung von Glutaminsäurepeptiden sind nicht immer ein-



deutig, da sowohl bei ungeschützter wie auch während der alkalischen Hydrolyse der alkylgeschützten Carboxylgruppe zugleich α- und γ-Isomere entstehen.

Bei Darstellung von γ-Peptiden fällt noch die Tatsache ins Gewicht, daß diese Bindung sehr empfindlich ist und während der alkalischen Hydrolyse der Estergruppen in Mitleidenschaft gezogen wird.

Anwendung von Benzylestern als Carboxylschutzgruppen hebt diese Mängel nur teilweise auf.

Zur Behebung dieser Schwierigkeiten wird von den Verfassern vorgeschlagen, die α- oder die γ-Carboxylgruppe durch tert. Butylester zu schützen.

In dieser Arbeit wird die Darstellung von Glutaminsäure-α-tert. Butylestern und von γ-Peptiden beschrieben.

Die tert. Butylester werden hier nach modifiziertem Verfahren (*Angew. Chem. 71* [1959] 743) aus N-acylierter Säure (1 mMol), AcOtBu (3 bis 5 cm³) und $HClO_4$ (0,2 mMol) bei 20° nach 3 bis 5 Tagen erhalten.

Folgende Tatsachen wurden festgestellt:

a) I kann verestert werden, ohne daß der Pyrrolidonring aufgespalten wird (II).
b) Der tert. Butylrest kann in Anwesenheit einer Carbomethoxygruppe ohne Transesterifikation eingeführt werden (IIa).
c) Die tert. Butylestergruppe ist gegenüber elektrophilen Agentien, wie NH_3(V), NH_2NH_2 (III) oder OH (IV), resistent.
d) Die Carbomethoxygruppe kann in Anwesenheit einer tert. Butylestergruppe selektiv entweder verseift (IVa) oder gegen einen Hydrazinrest (Va) ausgetauscht werden.

hier die Knüpfung in Anwesenheit von AcOH durchgeführt wurde.

Aus IVa wurde Glutathion erhalten, was im folgenden Referat beschrieben wird.

E. Taschner und T. Sokołowska (Politechnika Gdańska, Gdańska, Polen), *Über die Anwendung von tert. Butylestern als Carboxylschutzgruppen bei Synthese von Glutathion*

Als Ausgangssubstanzen für die Glutathionsynthese, in welcher die α-Carboxylgruppe durch einen tert. Butylester geschützt wäre, wurden die im vorherigen Referat beschriebenen Verbindungen wie Z·Glu(OH)α-OtBu (I) und Z·Glu $(NHNH_2)\alpha$·OtBu (II) gewählt.

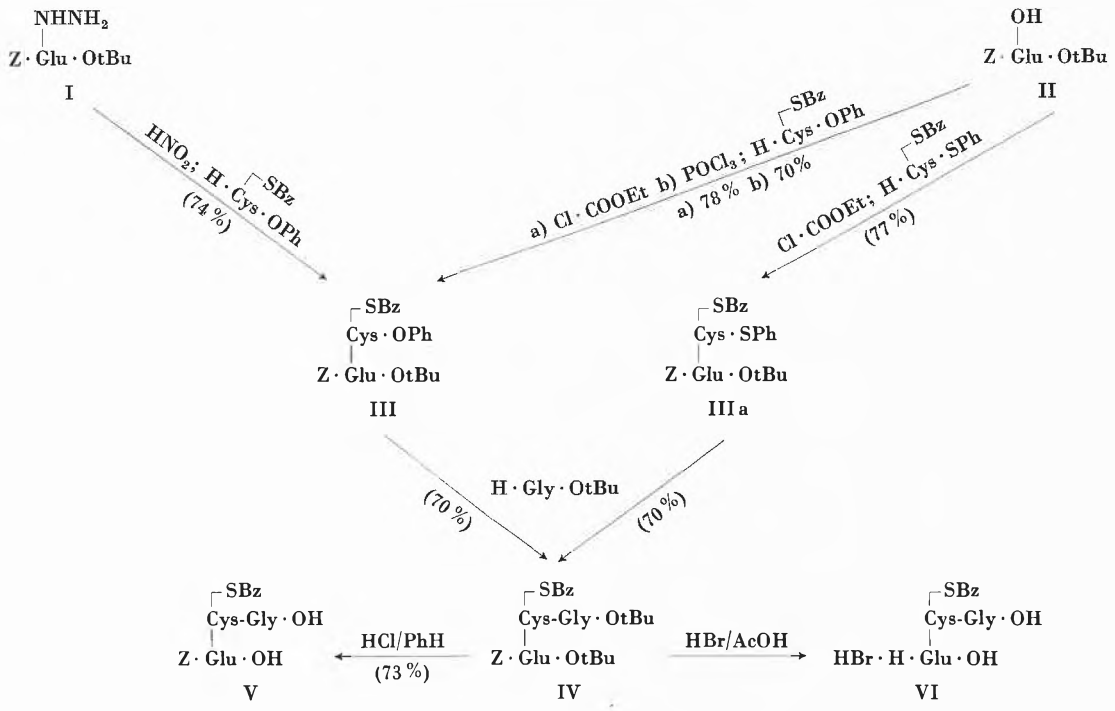
Um aus diesen Verbindungen Glutathion zu erhalten, in welchen auch die endständige Carboxylgruppe durch den tert. Butylrest geschützt wäre, müßte man zwei Wege in Betracht ziehen: Weg A, in welchem der tert. Butylester des S·Benzyl-cysteinyl-glycins an die Glutaminsäurekomponente geknüpft wäre, oder Weg B, in welchem diese Knüpfung nacheinander erfolgen würde.

Der erste Weg erwies sich als undurchführbar, da der N-freie Dipeptidester nicht dargestellt werden konnte. Versuche im TFA-Dipeptidester, die TFA-Gruppe mit NH_3, ja mit NaOH abzuspalten, schlugen fehl.

Damit der Weg B erfolgreich ausfalle, müßte die Carboxylgruppe der Cysteinkomponente durch eine aktive Estergruppe geschützt werden, was durch Anwendung von Phenyl- und Thiophenylestern geschah.

Die Glycylkomponente wurde aus Phth-Gly·OtBu durch Hydrazinolyse erhalten. Die N-freien tert. Butylester der

Schema der Glutathionsynthese



Durch Azid, Cyclohexylcarbodiimid oder durch gemischte Anhydride aktivierte γ-Carboxylgruppe des IV ließ sich mit Aminosäureestern nicht umsetzen, da der Ringschluß die Oberhand bekam und I quantitativ erhalten wurde.

Die Peptidknüpfung konnte durch die Goldschmidtsche Reaktion erreicht oder über das Azid erzwungen werden, wenn

Aminosäuren lassen sich ohne Zersetzung destillieren, sind sehr haltbar und unterliegen keiner Selbstkondensation, was für peptidsynthetische Zwecke von großer Wichtigkeit erscheint.

Die Verbindungen IV und V hatten scharfe Schmelzpunkte und zeigten einen Drehwert IV $[\alpha]_D^{20} = -35$; V $[\alpha]_D^{20} = -33$.

P. A. JAQUENOUD (Sandoz S.A., Bâle), *Formation de la liaison peptidique avec les acides aminés secondaires*

Au cours de la synthèse de la bradykinine[1], nous avons dû résoudre à plusieurs reprises le problème de la formation de liaisons peptidiques avec le groupe amino secondaire de la proline.

RYDON et coll.[2] ont montré il y a quelques années que la liaison glycyl-proline se formait beaucoup plus difficilement que la liaison prolyl-glycine, en particulier avec la méthode de l'anhydride mixte[3].

En faisant réagir à température ordinaire la Cbo-Gly-ONP (NP = *p*-Nitrophenyl) ou la Cbo-Pro-ONP en solution dans le tetrahydrofuranne, avec le sel de sodium en solution aqueuse de la L-proline, on obtient les dipeptides Cbo-Gly-L-Pro-ONa et Cbo-L-Pro-L-Pro-ONa avec un rendement pratiquement quantitatif et dans des temps de réaction allant de 15 minutes à 2 heures.

Si nous essayons par cette même méthode de former le tétrapeptide Cbo-L-(NO_2)Arg-L-Pro-L-Pro-Gly-OH, en faisant réagir le Cbo-L-(NO_2)Arg-L-Pro-ONP (optiquement actif) avec le H-L-Pro-Gly-ONa, on voit dans ce cas que la réaction du *p*-nitrophénylester avec le groupe amino secondaire de la L-proline est lente.

Le milieu alcalin provoque alors la saponification du *p*-nitrophénylester, qui devient une réaction secondaire non négligeable. Pour éviter cet inconvénient, il faut ajouter un excès de H-Pro-Gly-ONa dont la solution aqueuse ne dépasse pas le *p*H 8,5. On maintient ce *p*H constant au fur et à mesure de la réaction par adjonction de NaOH au moyen d'un «*p*H-stat» automatique.

L'étude de la consommation du NaOH dans le temps, nous renseigne sur la vitesse de réaction des *p*-nitrophénylesters d'acides aminés avec le groupe amino d'autres acides aminés.

Par exemple, Cbo-L-(NO_2)Arg-L-Pro-ONP réagit en 15–30 minutes avec H-Gly-ONa et en 4–5 heures avec H-L-Pro-Gly-ONa pour former le tripeptide ou le tétrapeptide désiré, avec des rendements respectifs de 80% et 65%.

Si l'on synthétise le tétrapeptide décrit ci-dessus en utilisant la dicyclohexylcarbodiimide[4] pour former les liaisons avec le groupe amino de la L-proline, on observe une formation abondante d'acyl-dicyclohexylurée. Cette réaction secondaire est peut-être favorisée par la lenteur avec laquelle réagit la L-proline.

En conclusion, on observe que le groupe amino de la L-proline réagit dans de nombreux cas plus lentement que celui d'autres acides aminés. Des synthèses faites avec la N-methyl-L-tyrosine ont aussi montré que ce groupe amino secondaire était généralement moins réactif que l'amino primaire de la L-tyrosine.

[1] BOISSONNAS et coll., *Experientia 16* (1960) 326.
[2] *J. Chem. Soc. 1956*, 3642.
[3] BOISSONNAS, *Helv. Chem. Acta 34* (1951) 874, et VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3547.
[4] SHEEHAN et coll., *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1067.

H. C. BEYERMAN (Techn. Hogeschool, Delft, Netherlands), *Synthesis of Nona- and Decapeptides Related to Oxytocin and Vasopressin*

Some preparative aspects of a new synthesis of the posterior pituitary hormone oxytocin were discussed, together with some points of interest in syntheses of tyrosine and serine «analogues» and «homologues» of oxytocin and vasopressin.

The reader is for further details referred to:

H. C. BEYERMAN, J. S. BONTEKOE, and A. C. KOCH, A Synthesis of Oxytocin, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78* (1959) 935.
id., Synthesis of a Tyrosine «Homologue» of Oxytocin, *ibid. 79* (1960) 105.
id., Synthesis of a Tyrosine «Homologue» of Lysine-Vasopressin, *ibid. 79* (1960) 1034.
id., Synthesis of a Tyrosine «Homologue» of Oxypressin, *ibid. 79* (1960) 1039.
H. C. BEYERMAN and J. S. BONTEKOE, Synthesis of a Tyrosine «Homologue» of Lysine-Vasotocin, *ibid. 79* (1960) 1044.
id., Synthesis of Tyrosine^3-Lysine^8-Vasopressin, *ibid. 97* (1960) 1050.
id., Synthesis of an Analogue of Lysine-Vasopressin, with Phenylalanine «replaced» by two consecutive Tyrosyl Radicals, *ibid.* (in the press).
id., *ibid.* (manuscripts in preparation).

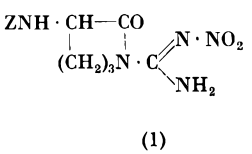
M. E. CLUBB, P. M. SCOPES, and G. T. YOUNG (Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford), *The Synthesis of Peptides Related to Arginine-Vasopressin*

In the original synthesis of arginine-vasopressin,[1] the guanidino-group of arginine was protected by protonation. Very recently,[2] ω-nitroarginine has been used for the preparation of the C-terminal tripeptide, but if the nitro-group is to be retained as far as the nonapeptide stage it is necessary to have a method for its removal which can be used in the presence of cysteine residues, which usually prevent catalytic hydrogenation. We have found that ω-nitro-L-arginine can be converted nearly quantitatively to L-arginine, by electrolytic reduction at a mercury cathode. Analogously, ω-nitro-L-arginylglycine, -L-glutamic acid, and -L-phenylalanine gave pure L-arginyl dipeptides.

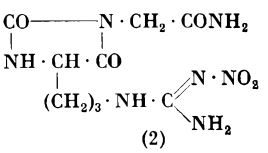
The attempted coupling of benzyloxycarbonyl-ω-nitro-L-arginine with glycineamide by the carbonic mixed anhydride method or by the use of phosphorus oxychloride gave a product which from its reactions is considered to have structure (1). The action of methanolic ammonia on benzyloxycarbonyl-ω-nitro-L-arginylglycine methyl ester gave a product shown by synthesis to be the hydantoin (2), but under controlled conditions a high yield of the required amide was obtained. Hydrogen bromide in acetic acid removed the benzyloxycarbonyl group, and the resulting dipeptide amide was coupled with benzyloxycarbonyl-L-proline *p*-nitrophenyl ester to give benzyloxycarbonyl-L-prolyl-ω-nitro-L-arginylglycineamide (3). The preparation of this tripeptide by a different route has since been reported by STUDER and DU VIGNEAUD.[2]

The intermediates (4) to (6), containing S-benzylthiomethylcysteine residues,[3] have been prepared by conventional procedures.

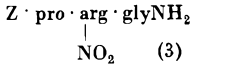
[1] V. DU VIGNEAUD, D. T. GISH, and P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4751.
[2] R. B. STUDER and V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 1499.
[3] P. J. E. PIMLOTT and G. T. YOUNG, *Proc. Chem. Soc. 1958*, 257.



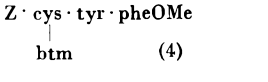
(1)



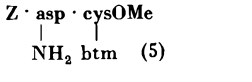
(2)



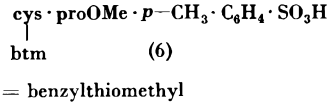
(3)



(4)



(5)



(6)

Z = benzyloxycarbonyl, btm = benzylthiomethyl

D. F. ELLIOTT and D. MORRIS (National Institute for Medical Research, Mill Hill, London, N.W.7), *Some Reactions of Dicarbobenzoxyhistidine*

Dicarbobenzoxyhistidine, prepared by the method of AKABORI, OKAWA and SAKIYAMA (1958)[1] was coupled with leucine benzyl ester and leucine *p*-nitrobenzyl ester with the aid of

dicyclohexylcarbodiimide. Racemisation did not occur in several coupling experiments, but it appeared to have taken place in one case. This problem is still under investigation. Unexpected results were obtained when either of the fully protected dipeptides was treated with 2.6M hydrogen bromide in acetic acid at room temperature. After one hour there appeared to be none of the α-carbobenzoxy derivatives in the reaction mixture, but in addition to the expected benzyl and *p*-nitrobenzyl esters of histidylleucine there were present substances which behaved as *im*-carbobenzoxy derivatives with ninhydrin and Pauly spray reagents. Removal of the *im*-carbobenzoxy group required treatment of the protected dipeptides with hydrogen bromide in acetic acid at room temperature for several hours. On the other hand, when dicarbobenzoxyhistitidylleucine *p*-nitrobenzyl ester was boiled for a few minutes with glacial acetic acid the *im*-carbobenzoxy group was removed. Treatment of the resulting α-carbobenzoxyhistidylleucine *p*-nitrobenzyl ester with hydrogen bromide in acetic acid gave histidylleucine *p*-nitrobenzyl ester in good yield. For preparative purposes it is obviously preferable to remove the carbobenzoxy groups in this stepwise fashion. In a similar way it was possible to prepare a substance which appears to be histidine *p*-nitrobenzyl ester although it has not yet been obtained in the crystalline state. This substance cannot be prepared by the general method of SCHWARZ and ARAKAWA (1959)[2] for preparing *p*-nitrobenzyl esters. Dicarbobenzoxyhistidine was converted into the corresponding *p*-nitrobenzyl ester by the carbodiimide method in about 40% yield. The ester was boiled with glacial acetic acid which removed the *im*-carbobenzoxy group, and the α-carbobenzoxy group was then removed with hydrogen bromide in acetic acid.

These results reveal the curious fact that *im*-carbobenzoxy derivatives are more stable under conditions of strong acidity than are α-carbobenzoxy derivatives, whereas under conditions of mild acidity the reverse is the case. It is possible that protonation of the imidazole ring system is responsible for the greater stability of the *im*-carbobenzoxy group in the presence of strong acid.

[1] S. AKABORI, K. OKAWA, and F. SAKIYAMA, *Nature 181* (1958) 772.
[2] H. SCHWARZ and K. ARAKAWA, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5691.

W. K. ANTONOV, G. A. RAVDEL et M. M. CHEMIAKINE (Institut pour la Recherche des Matières Naturelles de l'Académie de l'U. S. S. R., Moscou), *Nouvelles méthodes d'obtention des α-amino acides α-substitués et emploi de ces substances pour la synthèse de certains peptides*

Les α-amino acides α-substitués entrent dans la composition de certaines substances naturelles de caractère peptidique. En addition à la méthode que nous avons réussi d'établir auparavant[1] pour l'obtention des α-acylamino acides α-substitués et de leurs dérivés à formule générale XC(R)(NHAc)COY (I), où X et Y = OH, OR, NHR, SR etc., nous offrons des nouvelles méthodes pour leurs synthèses. Ces méthodes consistent en ce qu'on fait réagir $Pb(OAc)_4$ sur, par exemple, le 2-phényloxazolone-5 ou l'hippurate de phényle et en traitant ensuite les acétoxy-dérivés formés par l'eau, l'alcool + HCl ou l'amine.

D'autre part, nous avons réussi de synthétiser une série de peptides, contenant en qualité d'amino acides N-terminaux des composés du type I. Pour l'obtention des dipeptides à formule générale XC(R)(NHCOPh) CONHCH(R′)CO_2R″ (II), où R = H, Me; R′ = H, CH_2Ph; R″ = Me, Et, CH_2Ph; X = OH, OMe, $OCMe_3$, OCH_2Ph, la méthode à la dicyclohexyl-carbodiimide était la plus efficace et c'est ainsi qu'à l'aide de cette méthode on a réussi d'obtenir des dipeptides contenant les restes des amino acides opticalement actifs. Pour l'obtention des composés (II) on peut appliquer la méthode des esters activés, ainsi que les méthodes à l'oxazolone et à l'azide. Les esters (II), où R = H, Me; R′ = H, CH_2Ph; R″ = Me, Et, CH_2Ph; X = OMe, $OCMe_3$, OCH_2Ph, se saponifient en acides correspondants. Il est aussi possible de transformer les esters benzyliques du types I ou II en acides correspondants par l'hydrogénolyse à conditions ordinaires. Dans ces conditions 1′-α-benzyloxy groupe reste inattaqué mais on peut l'hydrogénolyser à 50° et 50 atm.

La résolution des α-amino acides α-substitués racémiques en isomères opticalement actifs s'effectuait pendant le proccessus de la synthèse des dipeptides en départant par les composés du type I et des α-L-amino acides. Ainsi, par exemple, par la condensation (I, R = H ou Me; X = OCH_2Ph; Y = OH) avec du L-phenylalaninate de méthyle on a reçu un mélange de deux esters diastéreoisomères de dipeptides résolus par cristallisation qui se saponifient ensuite en acides correspondants. Pour synthétiser la partie peptidique des alcaloïdes de l'ergot nous avons obtenu de l'N-benzoyl-α-(+ ou −)-benzyloxyglycyl-L-phénylalanine et de L-prolinate de méthyle les esters de N-benzoyl-α-(+ ou −)-benzyloxyglycyl-L-phénylalanyl-L-proline et par saponification – les acides correspondants. Nous avons reçu de la même manière les N-benzoyl-α-benzyloxyalanylphénylalanylprolines racémiques et opticalement actifs dans lesquels est reproduite la succession des amino acides de l'ergotamine. Dans ce rapport nous discutons la structure de la partie peptidique des alcaloïdes de l'ergot.

[1] M. M. CHEMIAKINE et coll., *Bull. Soc. Chim. 1959*, 530.

H. DETERMANN, TH. WIELAND und O. ZIPP (Institut für Organische Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main), *Plastein-aktive Oligopeptide*

Plastein entsteht bei der Inkubation konzentrierter Peptidlösungen mit katalytischen Mengen von Proteasen als schwerlöslicher Polypeptid-Niederschlag. Im Rahmen einer eingehenden Untersuchung dieser Reaktion[1] wurde ein weiteres saures Plastein-aktives Peptid

I H·Ileu-Asp-Val-Glu-Glu-Ileu·OH

isoliert und aufgeklärt. Das nach dem Vorbild der bereits bekannten sauren Peptide aufgebaute Pentapeptid

II H·Tyr-Ileu-Gly-Glu-Phe·OH

läßt sich mit Proteasen polymerisieren. Die *Synthese* erfolgte aus Carbobenzoxy-L-tyrosyl-L-isoleucyl-glycin (Smp. 238 bis 239°) und L-Glutamyl-L-phenylalanin (Smp. 196°). Aus dem ungereinigten Ansatz wurde nach Abspaltung der Carbobenzoxy-Gruppe durch präparative Papierelektrophorese das freie Peptid in 35% Ausbeute rein isoliert (N,O-Dinitrophenylderivat, Smp. 203 bis 205°). Ebenso wurde das Pentapeptid

III H·Tyr-Ileu-Gly-Glu-Tyr·OH

mit sehr ähnlichen Eigenschaften gewonnen. Die Variante

IV H·Tyr-Ileu-Gly-Lys-Phe·OH

stellt das erste einheitliche und Plastein-aktive Peptid mit basischem Charakter dar.

Die bisher bekannten sauren Peptide treten vor allem mit Pepsin (bei *p*H 4) in übersichtlicher Weise zu ungelösten Polypeptiden (30 bis 40% Ausbeute) zusammen, während ihre Reaktion unter Chymotrypsin-Katalyse stark vom *p*H-Wert abhängt und bei *p*H 8 zu Lösungen führt, aus denen erst durch Neutralisieren das Plastein ausfällt. Bei den basischen Plastein-Vorstufen sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Je nach der sauren oder basischen Natur des Plasteins ist es als Anion oder als Kation löslich und fällt erst bei *p*H-Änderung aus.

Die Bestimmung des *Polymerisationsgrades* kann spektrophotometrisch mit Hilfe der DNP-Derivate erfolgen. Bei 400 mμ wurde die Extinktion des dinitrophenylierten Plasteins mit dem DNP-Pentapeptid verglichen. Sie ist – bei Bezug auf

gleiche Einwaage – ein direktes Maß für den Polymerisationsgrad. Nachdem an den reinen Stoffen die molaren Extinktionen von N,O-Di-DNP-Tyrosin und O-DNP-Tyrosin bei zwei Wellenlängen ermittelt waren, konnte aus der Absorption des hydrolysierten Plasteins ihr Konzentrationsverhältnis und daraus der Polymerisationsgrad errechnet werden. Für das mit Pepsin aus dem Pentapeptid II gewonnene Plastein wurden nach beiden Verfahren bei verschiedenen Chargen Werte gefunden, die zwischen 2,5 und 3,5 lagen. Das unerwartet niedere Molekulargewicht kann durch die Schwerlöslichkeit der Oligomeren in diesem speziellen Fall erklärt werden.

Die halbquantitative Bestimmung der Aminosäuren im Hydrolysat des Plasteins aus II ergab volle Übereinstimmung mit den für das Pentapeptid gefundenen Werten, d.h. es tritt während der Reaktion keine Abspaltung von Bruchstücken ein; die Reaktionslösung enthält ebenfalls keine Spaltprodukte.

Die Pepsin-katalysierte Plastein-Reaktion erweist sich demnach auch an dem synthetischen sauren Pentapeptid II als Kondensationsreaktion.

[1] Vgl. TH. WIELAND, H. DETERMANN und E. ALBRECHT, *Liebigs Ann. Chem. 633* (1960) 185.

K. MEDZIHRADSZKY (Institut für Organische Chemie der Universität Budapest), *Über die Ermittlung der Bindungsart von Aminodicarbonsäuren in Polypeptiden*

Die Strukturaufklärung der Polypeptide hat nicht nur die Frage der Sequenz der Aminosäurereste, weiterhin die Lage der etwaigen Cystinbrücken und der Säureamidgruppen zu lösen, sondern auch die Bindungsart der Diaminomonocarbonsäure- und der Monoaminodicarbonsäurereste zu ermitteln.

Am ehesten bewährt haben sich zur Ermittlung der Bindungsart der Monoaminodicarbonsäurereste die folgenden drei Methoden: der Hofmannsche Abbau der vorerst amidierten Peptide[1] der sogenannte reduktive Abbau der veresterten Peptide[2] und schließlich die Hydrazinolyse[3].

Bei der den Hofmannschen Abbau verwertenden Methode beträgt die Ausbeute selten mehr als 50%, da eine vollständige Amidierung der Carboxylgruppen kaum zu erreichen ist, und weil oxydative Nebenreaktionen schwer in die Waage fallen. – Beim reduktiven Abbau stört oft die reduktive Spaltung der Peptidbindung selbst[4], eine unerwünschte Nebenreaktion, die zu ganz falschen Rückschlüssen über die Bindungsart der Glutamylreste führen kann. – Mit irreführenden Nebenreaktionen ist auch die Hydrazinolyse verbunden, besonders dann, wenn die Temperatur nicht genügend gemäßigt wird. So haben wir gefunden, daß freie Glutaminsäure selbst auf Einwirkung von Hydrazin bei 105° (6 Stunden) zu Pyroglutaminsäure anhydratisiert wird und diese dann teilweise zu γ-Glutamylhydrazid umgewandelt wird, wodurch die Anwesenheit einer γ-Glutamylbindung im Peptid vorgetäuscht werden kann.

In unserem Institut haben wir versucht, die selektive, auf die veresterten Carboxylgruppen beschränkte, jedoch quantitative Reduktion der Peptidester in einem besseren Lösungsmittel und unter milden Bedingungen zu erreichen. Wir haben gefunden, daß Dimethylformamid als Lösungsmittel auch bei der Reduktion sehr gut anwendbar ist. Lithiumborhydrid ist nämlich in DMFA gut löslich, und der Gehalt an aktivem Borhydrid bleibt auch bei monatelangem Aufbewahren der Lösung unverändert. Wird zur Reduktion diese Lösung des Lithiumborhydrids in großem Überschuß (etwa 10 Mole) angewendet, so ist eine Erwärmung des Reaktionsgemisches nicht nötig, und es kann auch bei Raumtemperatur oder sogar bei 0° eine nahezu quantitative und selektive Reduktion erreicht werden[5].

Wir haben diese Durchführung des reduktiven Abbaus bisher nur bei Modellpeptiden erprobt, die als Monoaminodicarbonsäuren nur Glutaminsäurereste enthielten, beabsichtigen jedoch, unsere Untersuchungen auch auf Asparagylpeptide auszubreiten. Es ist ferner noch zu untersuchen, ob im Laufe der Reduktion als unerwünschte Nebenreaktion nicht etwa auch eine intramolekulare Transpeptidierung erfolgen kann, ein Vorgang, der bei Monoaminodicarbonsäurereste enthaltenden Peptidestern im alkalischen Medium durchaus möglich ist[6].

[1] J. KOVÁCS und V. BRUCKNER, *J. Chem. Soc. 1952*, 4255. V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und H. NAGY, *J. Chem. Soc. 1953*, 148. V. BRUCKNER, J. KOVÁCS, I. KANDEL und A. DÉNES, *Nature 172* (1953) 508; *Acta Chim. Hung. 7* (1955) 223.

[2] A. C. CHIBNALL, M. W. REES und F. M. RICHARDS, *Biochem. J. 68* (1958) 129.

[3] AKABORI, OHNO und NARITA, *Bull. Soc. Chim. Japan.*

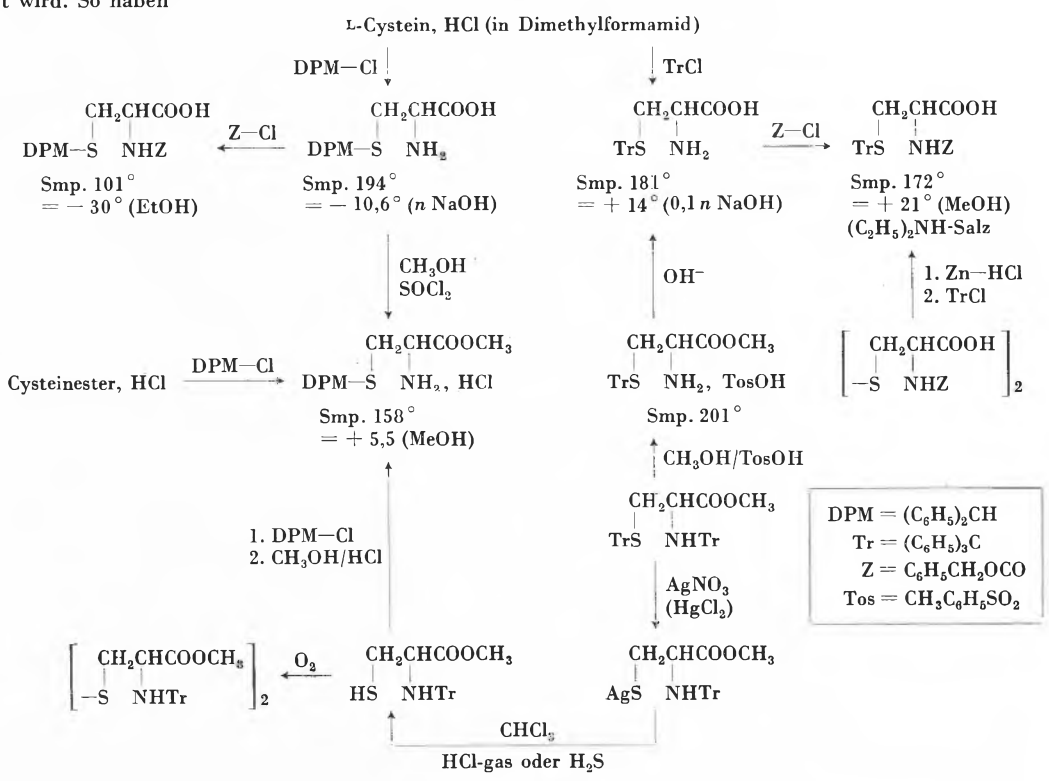
[4] J. C. CRAWHALL und D. F. ELLIOTT, *Biochem. J. 61* (1955) 264. A. C. CHIBNALL und M. W. REES, *Biochem. J. 68* (1958) 105.

[5] V. BRUCKNER, K. MEDZIHRADSZKY, J. KANDEL und M. KANDEL, *Acta Chim. Hung. 21* (1959) 105.

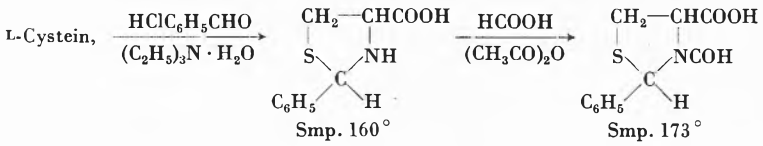
[6] A. R. BATTERSBY und J. C. ROBINSON, *J. Chem. Soc. 1955*, 259.

L. ZERVAS und IPHIGENIA PHOTAKI (Institut für Organische Chemie der Universität Athen), *Über Cystein- und Cystinpeptide*

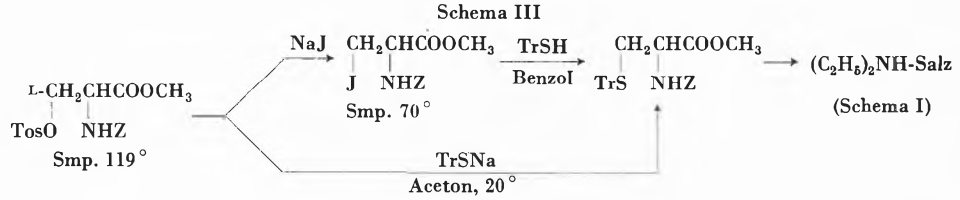
Schema I



Schema II



Schema III



Um an das Problem von Insulin und ähnlichen Proteinen auf synthetischem Wege heranzukommen, muß man zuerst Methoden ausarbeiten, die eine Vernetzung von Peptidketten mittels zwei oder mehreren –S–S-Brücken ermöglichen. Es ist klar, daß diese Aufgabe allein durch Verwendung von Cystinderivaten als Ausgangsmaterialien nicht zu lösen ist; man müßte vielmehr zuerst Peptidketten bereiten, in denen mehrere Cysteinreste mit maskierten SH-Gruppen eingebaut sind. Als besonders geeignete S-Schutzgruppen werden die Diphenylmethyl- und die Tritylgruppe, ferner die Phenylthiazolidingruppierung erachtet.

In der Peptidkette eventuell eingebaute β-Halogenalanin- oder Serinreste können nachträglich auf einfache Weise in S-Tritylcysteinderivate übergeführt werden.

Das folgende Schema IV gibt ein Bild über die Bedingungen, bei denen die N-Carbobenzoxy- und die SH-Schutzgruppen unter Erhaltung der Peptidbildungen und Regenerierung der SH-Gruppen abgespalten werden können.

Schema IV

	2 N HBr/ Eisessig 30 bis 40°	0,2 N HBr/ Eisessig-Äther, 4°	Ag^+, Hg^{++}	0,5 N–HCl
–N–Z	spaltbar	spaltbar	–	–
–S–DPM	spaltbar	nicht spaltbar	nicht spaltbar	nicht spaltbar
–S–Tr	spaltbar	spaltbar	spaltbar	nicht spaltbar
Thiazolidinring	spaltbar	–	spaltbar	spaltbar

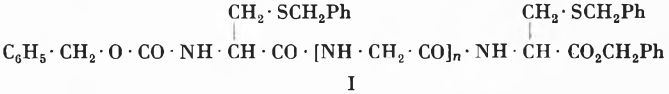
Aus diesen synthetischen Peptidketten, die an manchen von vornherein festgesetzten Stellen mit zweckdienlich[1] S-geschützten Cysteinresten und mit β-Halogenalanin- bzw. Serinresten «gespickt» sind, könnten nunmehr jeweils zwei geeignete Schutzgruppen selektiv entfernt und die freiwerdenden SH-Gruppen der Oxydation unterworfen werden. Dieses Spiel könnte dann mit zwei anderen geeigneten S-Schutzgruppen wiederholt werden, oder zur Abwechslung könnten O-Tosyl- bzw. β-Halogengruppen in S-Tritylgruppen umgewandelt und anschließend, wie angegeben, enttrityliert und weiterhin oxydiert werden[2].

[1] Die Entfernung der Benzylgruppe aus DU VIGNEAUDS S-Benzylcystein kann bekanntlich nur auf hydrogenolytischem Wege geschehen, was eine Sprengung einer bereits vorhandenen –S–S-Brücke zur Folge haben würde. Im Falle seiner Verwendung müßte man nach dem Zustandekommen der ersten –S–S-Brücke die Peptidkette mit andersartig S-geschützten Cysteinresten verlängern. Sehr nützlich dürfte sich ferner das von YOUNG bereitete S-Benzylthiomethylcystein erweisen.

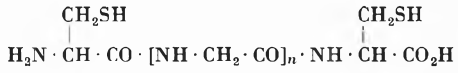
[2] Diese Arbeit wurde mit Mitteln ausgeführt, die uns die Königlich-Griechische Forschungsstiftung in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

D. JARVIS and H. N. RYDON (Washington Singer Laboratories, University of Exeter), *The Synthesis and Oxidation of* L-*Cysteinyl-penta- and -hexa-glycyl-*L-*cysteines*

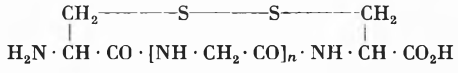
The protected hepta- and octa-peptides (I; $n = 5$ and 6) have been synthesized by azide coupling of suitable intermediates. Bis-*o*-phenylene pyrophosphite[1] was extensively used as coupling reagent[2] in the synthesis of the intermediates; in certain cases this reagent gave a better yield than was obtained by the mixed anhydride procedure and, in the coupling of N-benzyloxycarbonyl-S-benzyl-L-cysteine and glycyl-glycine ethyl ester, gave a product with a much higher rotation than that obtained, using the mixed anhydride procedure, in earlier work.[3]



I



II



III

The protecting groups were removed by the action of sodium in liquid ammonia and the resulting L-cysteinyl-penta- and -hexa-glycyl-L-cysteines (II; $n = 5$ and 6) oxidised in 0.5% aqueous solution at *p*H 8.6. The oxidation products were shown to be the SS′-dehydro compounds (III; $n = 5$ and 6) by degradation[4], of their N-2.4-dinitrophenyl derivatives, their monomeric nature being established by the method of BATTERSBY and CRAIG.[5]

The yields of these cyclic monomers are higher than would be expected on the basis of simple statistical calculations[6] and it is possible that some special factor is in operation. The absence of appreciable amounts of by-products is in contrast to the case of L-cysteinyl-tetraglycyl-L-cysteine (II; $n = 4$),[4] and it is suggested that the occurrence of the 20-membered disulphide ring, as found in the oxidation product of L-cysteinyl-tetraglycyl-L-cysteine, in insulin, oxytocin and the vasopressins is due to a balance between stability and reactivity at this ring size.

As n is increased in the series (III), the optical rotatory power decreases sharply when n is 5; this is no doubt due to some conformational change.

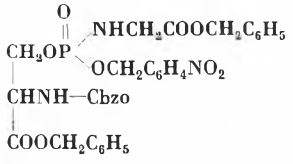
[1] CROFTS, MARKES and RYDON, *J. Chem. Soc. 1958*, 4250.
[2] CROFTS, MARKES and RYDON, *J. Chem. Soc. 1959*, 3610.
[3] HOOPER, RYDON, SCHOFIELD and HEATON, *J. Chem. Soc. 1956*, 3148.
[4] *cf.* HEATON, RYDON and SCHOFIELD, *J. Chem. Soc. 1956*, 3157.
[5] BATTERSBY and CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1887.
[6] RYDON, *Ciba Foundation Symposium on Amino-acids and Peptides with Antimetabolic Activity*, 1958, p. 200; cf. BOISSONNAS and SCHUMANN, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 2229.

D. Theodoropoulos (Laboratory of Organic Chemistry, Technical University of Athens, Greece), *On Phosphopeptides of Serine*

In view of the conflicting evidence on the exact nature of the phosphorus linkages in phosphoproteins[1], the synthesis of model compounds containing phosphomonoester, mixed amide ester, and pyrophosphate bonds has been undertaken. These substances are needed to test theories about the structure of phosphoproteins and the specificity of enzymes that attack them.

Di-*p*-nitrobenzylphospho derivative of glyoxaline, as expected[2], phosphorylates serine or seryl peptide derivatives in 40 to 50% yield. Thus, O-phosphoserine, glycyl-D,L-(O-phospho)-serine, L-(O-phospho)-seryl-L-alanine, α-carbethoxy-L-lysyl-L-(O-phospho)-serylglycine, and α-carbethoxy-L-lysyl-L-leucyl-L-(O-phospho)-serine were synthesized. The latter tripeptides are resistant to tryptic action, while their corresponding unphosphorylated products are readily attacked by the enzyme.[3]

Tetra-*p*-nitrobenzylpyrophosphate[4] in the presence of glyoxaline phosphorylates Cbzo-D,L-serine benzyl ester in 35% yield. The product, Cbzo-D,L-(O-di-*p*-nitrobenzylphospho)-serine benzyl ester[5] was converted into cbzo-D,L-(O-mono-*p*-nitrobenzylphospho)-serine benzyl ester, which with phosphorus pentachloride gave the corresponding chloride. The latter with glycine benzyl ester gave N-(O-*p*-nitrobenzyl-O-carbobenzoxy-D,L-serylbenzylate phosphoryl)-glycine benzyl ester (I). Catalytic hydrogenation of it removed all the protecting groups and the desired product was isolated as the barium salt. This particular mixed amide ester bond, being extremely sensitive in acidic medium, would easily escape detection if it occurred in phosphoproteins.



I, m. p. 155 to 156°

Treatment of Cbzo-D,L-(O-mono-*p*-nitrobenzylphospho) serine benzyl ester with dicyclohexylcarbodi imide[6] produced the symmetrical pyrophosphate, m.p. 114 to 115°.

[1] T. Hofman, *Biochem. J. 69* (1958) 139.
[2] J. Baddiley, J. Buchanan, and R. Letters, *J. Chem. Soc. 1956*, 2812.
[3] D. Theodoropoulos, H. Bennick, and O. Mellander, *Nature 184* (1959) 270; D. Theodoropoulos, J. Gazopoulos, and I. Souchleris, *Nature*, in press.
[4] L. Zervas and I. Dilaris, *Chem. Ber. 89* (1956) 925.
[5] D. Theodoropoulos, J. Gazopoulos, and I. Souchleris, *Nature 185* (1960) 606.
[6] H. Khorana and A. Todd, *J. Chem. Soc. 1953*, 2257.

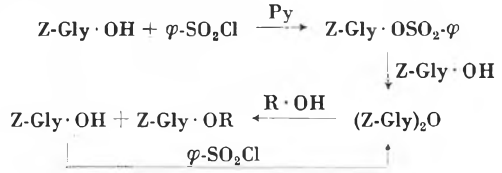
J. Pless und H. Moser (Organisch-Chemische Anstalt, Universität Basel), *Zur Aminoacylierung der Hydroxylgruppe von Serin und verwandten Verbindungen*

Bei den Arbeiten über die Aminoacyl-Einlagerung wurde eine große Anzahl von verschiedenen O-Aminoacyl-Hydroxy-Verbindungen benötigt. Über diese Substanzklasse, wohin auch die sogenannten O-Peptide gehören, findet man in der Literatur nur dürftige Angaben. Die vorläufig zur Verfügung stehenden, wichtigeren und ausprobierten Herstellungsmethoden sind die folgenden: A. Direkte Einführung der Aminosäure durch 1. N – – – – O-Acylwanderung[1,2], 2. N-Carboxy-Anhydride (Leuchs Anhydrid)[3]. Wesentlich vorteilhafter ist B., nämlich die Einführung der Aminosäure über eine Vorstufe oder in geschützter Form, durch 3. Acidoacetylchlorid[4], 4. Carbobenzoxyaminosäureanhydrid, 5. gemischte Anhydride mit a) Isovaleriansäure[4], b) Alkylkohlensäure[5,6], c) Phosgen[7], 6. Aufspaltung von Oxazolinen[8]. Kürzlich sind neue interessante Methoden dazugekommen wie die Veresterung mit 7. N–N-Carbonyl-Diimidazol[9,10], 8. Dicyclohexylcarbodiimid[11,12,13]. Die Vor- und Nachteile dieser Methoden sind bekannt.

Aromatische Sulfochloride in Pyridin sind seit langem bekannte wasserabspaltende Mittel. Brewster und Ciotti[14], später Kupryszewski und Sokołowska[15] haben mit Benzolsulfochlorid Veresterungen und Ammonolysen durchgeführt. Angeregt durch diese Arbeiten, wurde die Methode für Herstellung von O-Aminoacyl-Hydroxyverbindungen ausprobiert. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen jedoch blieb die Ausbeute unter 10 bis 15%, und die Produkte waren nicht genügend rein. Nach Abänderung der Molverhältnisse, Temperatur und Lösungsmittel verläuft die Reaktion glatt und gegenüber anderen Methoden wohl am besten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man löst 2 mMol Carbobenzoxy-Aminosäure in abs. Tetrahydrofuran/Pyridin auf und gibt bei Kohlensäurekühlung 2 mMol Benzolsulfochlorid in abs. Tetrahydrofuran zu. Nach 15 Minuten wird eine tiefgekühlte Lösung von 1 mMol Hydroxyverbindung in abs. Pyridin gelöst (bei ungenügender Pyridinlöslichkeit setzt man etwa 20% Dimethylformamid zu) und dem gebildeten Anhydrid zugesetzt. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet normal auf. Der Rückstand ist meistens kristallin und praktisch rein.

Von 2 mMol Carbobenzoxyaminosäure entsteht mit Benzolsulfochlorid im ersten Schritt das gemischte Anhydrid, das schnell in das symmetrische übergeht. Nach der Zugabe der Hydroxyverbindung wird neben dem gewünschten Ester 1 Mol Carbobenzoxyaminosäure frei. Diese kann sich mit dem vorhandenen Benzolsulfochlorid regenerieren, und so sorgt man für einen ständigen Überschuß an Anhydrid.



Z = Carbobenzoxy

Auf diese Weise konnte man die folgende Hydroxyverbindungen ohne große Mühe aminoacylieren:

Hydroxyverbindung	Carbobenzoxy-Aminosäure	Ausbeute in %
γ-N-Benzoyl-β-hydroxybuttersäureamid	Z-Glycin	73
β-Hydroxybuttersäureamid . .	Z-β-Alanin	66
β-Hydroxybutyryl-glycinamid .	Z-Glycin	68
β-Hydroxybutyryl-glycinmethylamid	Z-Glycin	60
β-Hydroxybutyryl-glycindimethylamid	Z-Glycin	78
Glykolsäureamid	Z-Glycin	71
Salicylsäureamid	Z-Glycin	64
Salicylsäureamid	Z-β-Alanin	62
Salicoyl-glycinmethylester . .	Z-D-Phenylalanin	88
N-Benzoyl-serinamid	Z-Glycin	85
N-Benzoyl-serinmethylamid . .	Z-Glycin	87

[1] D. F. Elliott, *Biochem. J. 50* (1952) 542.
[2] P. Desnuelle und A. Casal, *Biochem. Biophys. Acta 2* (1948) 64.
[3] J. A. Moore *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2884.
[4] E. D. Nikolaides, R. D. Westland und E. L. Wittle, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2887.
[5] R. A. Boissonas, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 874.
[6] J. R. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3547.
[7] M. Brenner, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 604.
[8] E. M. Fry, *J. Org. Chem. 15* (1950) 802.
[9] H. A. Staab, *Angew. Chem. 71* (1959) 194.
[10] H. Brockmann und H. Lackner, *Naturwiss. 47* (1960) 230.
[11] D. F. Elliott, D. W. Russell, *Biochem. J. 66* (1957) 49.
[12] M. Rothe, *Annalen 609* (1957) 88.
[13] L. A. Shukina, S. N. Kara-Murza und R. G. Udovina, *Zhur. Obschei. Khim. 29* (1959) 340.
[14] J. H. Brewster und G. J. Ciotti, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 6214.
[15] G. Kupryszewski und T. Sokołowska, *Acta. Biochem. Polon. 4* (1957) 85.

F. Weygand (Technische Hochschule München), *Gaschromatographische Trennung von N-Trifluoracetyl-dipeptid-methylestern*

Viele N-TFA-Aminosäure-methylester sind thermisch stabil und können gaschromatographisch voneinander getrennt werden. Für die auf einer 2 m Silicon- oder Reoplex-Säule nicht trennbaren Verbindungen verwendet man eine je 1 m lange Kombination beider Säulen. Auch die Trennung vieler N-TFA-Dipeptid-methylester ist auf einer 2 bis 3 m langen Siliconsäule möglich. Für 19 solcher Verbindungen ergaben sich folgende Retentionsvolumina $q_i = \frac{v_i}{v_{st}}$, bezogen auf Myristinsäure-methylester als Standard (2 m O-Säule, Fraktometer 116 von Perkin-Elmer, 204°, 97 Nml/He/min): Myristinsäure-methylester = 1,00; L-Ala-L-Ala 0,30; Gly-L-Ala 0,37; Gly-Gly 0,41; L-Ala-L-Val 0,46; Gly-L-Val 0,55; L-Ileu-L-Ala 0,58; L-Ala-L-Leu 0,59; Gly-L-Ileu 0,71; Gly-L-Leu 0,73; L-Pro-Gly 0,76; L-Ileu-L-Val 0,83; Gly-L-Pro 0,99; L-Pro-L-Leu 1,39; L-Phe-L-Ala 1,97; L-Ala-L-Phe 2,13; L-Phe-Gly 2,15; Gly-L-Phe 2,68; L-Phe-L-Leu 3,68.

Als zusätzliche Identifizierungsmöglichkeit für die in den einzelnen Peaks enthaltenen Dipeptidderivate kann a) die Papierchromatographie nach Abspaltung des TFA-Restes und gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe mit verdünnter Lauge und b) die Massenspektrometrie der N-TFA-Dipeptid-methylester (E. Stenhagen und Mitarbeiter, Göteborg) herangezogen werden. Durch Verwendung von Kapillarsäulen dürfte die gleichzeitige Trennung und Zuordnung einer großen Zahl von N-TFA-Dipeptid-methylestern möglich sein. Noch nicht gelöst ist die Gaschromatographie von Seryl- und Threonyldipeptiden.

Die gaschromatographische Trennung von N-TFA-Aminosäure- und N-TFA-Dipeptid-methylestern ist für die schnelle Sequenzanalyse von Oligopeptiden von großer Bedeutung, ferner für die Bestimmung von Peptidspaltungsgeschwindigkeiten. Für die synthetische Peptidchemie ist von Bedeutung, daß auch diastereoisomere N-TFA-Dipeptid-methylester getrennt werden können. Hierdurch können Racemisierungsprobleme ohne Zuhilfenahme enzymatischer Methoden bearbeitet werden.

A. Niederwieser und G. Pataki (Organisch-Chemische Anstalt, Universität Basel), *Dünnschicht-Chromatographie*

Die Dünnschicht-Chromatographie eignet sich zur Trennung und Charakterisierung von Aminosäuren[1], Peptiden und ihren Derivaten, nicht nur, wie es zunächst angenommen wurde, zur Trennung von lipophilen Stoffen[2].

Wenn man ein zweidimensionales Papier- mit einem zweidimensionalen Dünnschicht-Chromatogramm vergleicht, die beide unter genau denselben Bedingungen erhalten wurden, fällt die viel geringere Diffusion in der Kieselgelschicht auf. Die Flecken sind viel kleiner, wodurch eine bessere Trennung ermöglicht wird. Bei einer Laufstrecke von je 10 cm und den Systemen *n*-BuOH/ AcOH/ H_2O (60/20/20 g/g) und Phenol/ H_2O (75/25 g/g) konnten auf dem Papier 10 Aminosäuren nicht völlig, auf der Dünnschicht aber deren 14 einwandfrei getrennt werden. Dabei wird die Laufzeit für eine Dimension auf 1½ bis 2 Stunden verkürzt und die Empfindlichkeit um eine Zehnerpotenz gesteigert.

Die Methode erweist sich als vorteilhaft zur Reinheitsprüfung. In vielen Fällen kann eine Verunreinigung von 1‰ nachgewiesen werden. Es gelingt mühelos, einige isomere Peptide, wie Leu-Gly(NH_2) und Gly-Leu(NH_2), zu trennen. Die Dünnschicht-Chromatographie kann auch dort eingesetzt werden, wo die Papierchromatographie versagt, z. B. kann man Cystin-Derivate trennen, die auf Papier nicht oder nur mit großem Aufwand trennbar sind. Verbindungen mit freier SH-Gruppe zeigen nach dem Entwickeln mit Nitroprussid-Natrium keine Schwänze[3].

Da die Schicht nur aus anorganischem Material besteht, können zum Nachweis so aggressive Reagenzien wie konz. H_2SO_4 und HNO_3 verwendet und die Platten auf 400° erhitzt werden. Das heißt aber nicht, daß der Ninhydrin- und Chlor-Tolidin-Test an Bedeutung verlieren würden. Soll nur ein Teil des Chromatogramms angefärbt werden, der andere aber nicht mit dem Reagens in Berührung kommen, dann ist nur ein solcher Test möglich, bei dem der Entwickler aufgesprüht werden kann. So muß man beispielsweise zum Chlorieren eine chlorhaltige Lösung (etwa Cl_2 in AcOH) verwenden. Die Flecken verblassen meist rascher als auf dem Papier, weshalb es angebracht ist, sofort eine Kopie anzufertigen (Photokopie oder Zeichnung auf Pergaminpapier), insbesondere da die Schicht gegenüber mechanischer Verletzung empfindlich ist. Wegen der Eigenabsorption der Schicht bleiben kleine Mengen von aromatischen Aminosäuren im UV-Licht unsichtbar. Dies kann teilweise durch Besprühen mit 10^{-4}% Fluoreszeinlösung behoben werden.

Bei aufsteigender Technik sind die R_f-Werte stark vom Sättigungsgrad der Atmosphäre in der Trennkammer abhängig. Man kleidet deshalb die Wände der Trennkammer mit Filterpapier aus, das in die mobile Phase taucht. Wir entwickeln zurzeit eine absteigende Methode, bei welcher diese Schwierigkeit behoben sein wird.

Es liegt nahe, die Dünnschicht-Chromatographie zur Sequenzanalyse heranzuziehen, da es uns gelang, DNP-Derivate zu trennen. Zum Eluieren wird die Schicht an der betreffenden Stelle abgestreift, mit Elutionsmittel aufgeschlämmt und filtriert. Dabei kann Wasser nicht verwendet werden, weil die Kieselgelschicht etwas Gips enthält und dieser sich in Wasser löst, was beim Eindampfen und Wiederaufnehmen des Eluats in eine Kapillare stört. Bisher haben sich *n*-BuOH und AcOH als Elutionsmittel bewährt. Bei Verwendung anderer Adsorptionsmittel als des von Stahl eingeführten Kieselgels-G (Merck) könnte man sowohl den störenden Einfluß der Eigenabsorption im UV-Licht wie auch die vom Gipsgehalt der Schicht herrührenden Schwierigkeiten beseitigen.

Wir glauben nicht, daß die Dünnschicht- die Papier-Chromatographie verdrängen wird, sind aber überzeugt, daß sie der Papierchromatographie ebenbürtig und in manchen Fällen sogar überlegen ist.

[1] E. Mutschler und H. Rochelmeyer, *Arch. Pharm. 292* (1959) 449. E. Nürnberg, *Arch. Pharm. 292* (1959) 610. M. Brenner und A. Niederwieser, *Experientia 16* (1960) 378.

[2] E. Stahl, *Pharm. Rdsch. 2* (1959) 1.

[3] Mitteilung von H. Curtius, Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

A. Rakadjieva, Z. Beránková, I. Rychlík, J. Rudinger (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czechoslovak Academy of Science, Prague), *Action of Leucineaminopeptidase on some Amino Acid Derivatives Encountered in Peptide Synthesis*

In the course of synthetic work it may often be desirable to apply the leucineaminopeptidase degradation method of determining optical purity to intermediates containing "unnatural" amino acids, or amino acid residues with protected side-chain functions. In this connection any information about the behaviour of such derivatives to the enzyme is of interest.

We have found the amides of some substituted tyrosine derivatives to be hydrolysed at rates falling into the following series: Phe(*p*-F) > Tyr > Tyr(OMe) ⩾ Tyr(OBz) ⩾ GluNH$_2$. N^{γ}-Tosyl-L-α,γ-diaminobutyrylglycine, N^{δ}-phthaloyl-L-ornithylglycine, and N^{γ}-phthaloyl-L-α,γ-diaminobutyrylglycine amide are also split by the enzyme. Peptides of S-benzyl-L-cysteine [e.g., H·Cys(Bz)-Gly·OH, -Gly·NH$_2$, -Tyr·OH, -Tyr·NH$_2$, -Phe·OH, -Leu·NH$_2$, -Tyr(OMe·OH)] are also hydrolysed by leucineaminopeptidase. The relative rate of hydrolysis of S-benzyl-L-cysteine amide (L-leucine amide = 100) was about 50; in the presence of one molar equivalent of S-benzyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-leucylglycine amide the rate was decreased by one half. The tetrapeptide amide itself was resistant to the enzyme, as was S-benzyl-L-cysteinyl-N-methyl-L-tyrosine. S,S′-Dibenzyldihydrooxytocin and the corresponding bisbenzylthiomethyl derivative were attacked only very slowly by leucineaminopeptidase. These results indicate that leucineaminopeptidase may be inhibited by certain peptides or amino acid sequences.

Die DNP-Dipeptide wurden unter der Einwirkung von TFA in DNP-Aminosäuren und C-terminale TFA-Aminosäuren gespalten. Daneben entstanden Spuren von freien C-terminalen Aminosäuren. Die TFA-Aminosäuren wurden dann mit NH_3 gespalten und die so erhaltenen N-freie Aminosäuren identifiziert.

[1] E. Taschner und G. Kupryszewski, *Roczniki Chem. 31* (1957) 711. E. Taschner und G. Kupryszewski, *Résumés des Communications du XVI^{e} Congrès International de Chimie Pure et Appliqué, Paris 1957*, vol. II, p. 238. G. Kupryszewski, Dissertation der Technischen Hochschule, Gdańsk 1958.

[2] E. Taschner, G. Kupryszewski und T. Uniński, *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III*, 7 (1959) 867.

K. Vogler, J. Würsch, R. O. Studer und P. Lanz (Hoffmann-La-Roche, Basel), *Die UV-Absorption als Hilfsmittel bei Peptidsynthesen*

Aromatische Schutzgruppen, wie z.B. der Tosyl- und der Carbobenzyloxy-Rest, absorbieren im UV erwartungsgemäß schwach, wie bereits I. Leube *et al.*[1] gefunden haben. Immerhin zeigen diese Reste deutliche Maxima, so daß entsprechende geschützte Peptid-Zwischenprodukte durch UV-Analyse bestimmt werden können. Dieses Hilfsmittel, das bis heute von Synthetikern kaum benutzt wurde, hat bei Syntheseversuchen in der Polymyxinreihe gute Dienste geleistet[2]. Es war möglich, den Tosyl-, den Carbobenzyloxy- und den Phenylalanin-Rest bei gleicher Wellenlänge zu erfassen, entweder bei 257 mμ oder bei 263 mμ, wo alle absorbierenden Gruppen Maxima aufweisen. Als Lösungsmittel kann Eisessig, Feinsprit oder Wasser benutzt werden, ohne Änderung der ε-Werte oder Verschiebung der Maxima. Resultate, die an verzweigten geschützten Dekapeptiden erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: ε-Werte für die offenen geschützten Dekapeptide der Polymyxinreihe in Eisessig

Offenes geschütztes Dekapeptid der Struktur[3]	Mol.-Gewicht	ε_{257} berechnet	ε_{257} gefunden	Abweichung vom berechneten Wert	ε_{263} berechnet	ε_{263} gefunden	Abweichung vom berechneten Wert
8 γ (4 Z, 1 Tos, 1 Phe)	1954,2	1469	1507	+ 2,5 %	1322	1350	+ 2,1 %
7 γ (4 Z, 1 Tos, 1 Phe)	1954,2	1469	1456	− 0,9 %	1322	1310	− 0,9 %
8 α (3 Z, 2 Tos, 1 Phe)	1974,3	1712	1692	− 1,3 %	1659	1630	− 2,0 %
7 α (2 Z, 3 Tos, 1 Phe)	1994,3	1957	1952	− 0,3 %	1996	2010	+ 0,7 %

Die additiv berechneten ε-Werte der Tabelle 1 für die Schutzgruppen stammen aus Messungen der betreffenden geschützten Aminosäuren in Feinsprit. Es wurden folgende Werte erhalten:

Absorbierende Gruppe	ε bei 257 mμ	ε bei 263 mμ
Tos	452	505
Phe	187	168
Z	208	145

Das vorliegende Analysenverfahren kann auch auf andere Schutzgruppen ausgedehnt werden, z.B. die Nitrogruppe.

[1] *Z. Naturforsch. 9b* (1954) 186.

[2] Vgl. K. Vogler *et al.*, *Experientia 15* (1959) 334; *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 574.

[3] Vgl. K. Vogler, R. O. Studer, W. Lergier und P. Lanz, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1751.

E. Taschner und A. Chimiak (Politechnika Gdańska, Gdańsk, Polen), *Über die Spaltung von DNP-Peptiden mit Hilfe wasserfreier Trifluoressigsäure*

Seinerzeit stellte einer der Verfasser dieser Mitteilung fest, daß acylierte aromatische Amide und Peptide durch Essigsäure in Anwesenheit saurer Katalysatoren unter wasserfreien Bedingungen in acetylierte Amide oder acetylierte Aminosäuren und im kleinen Maßstabe in N-freie Aminosäuren gespalten wurde[1]. Diese Reaktion wurde auch näher mit Hilfe 1-^{14}C-Essigsäure untersucht[2].

In Anlehnung an diese Beobachtung versuchten die Autoren die Wirkung wasserfreier Trifluoressigsäure (TFA) auf die acetylierten Amide, Aminosäuren und DNP-Peptide, in Abwesenheit saurer Katalysatoren, zu bestimmen.

Acetanilid, Hippursäure, Acetylvalin und Acetylmethionin mit TFA im eingeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade einige Stunden lang erwärmt, gaben die entsprechenden TFA-Amide oder Aminosäuren in 44 bis 75 % Ausbeute.

Es wurde dann untersucht, inwieweit die Tosyl- und die DNP-Gruppe in Tosyl- und DNP-Aminosäuren durch TFA umgetauscht werden. Die Tosylgruppe wurde nur in kleinem Maßstabe umgetauscht, die DNP-Gruppe weder umgetauscht noch angegriffen.

Danach wurden DNP-Gly-Leu, DNP-Gly-Phe und DNP-Gly-Tyr unter den oben angegebenen Bedingungen mit TFA erwärmt und chromatographisch untersucht.

H. GIBIAN und K. LÜBKE (Hauptlaboratorium der Schering AG, Berlin), *Synthese heteromerer Peptide mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil*

Die Bedeutung, welche die Polypeptidwirkstoffe in den letzten Jahren erlangten, ließ auch die Synthese heteromerer Peptide mit Hydroxysäuren als Heterobestandteil (Peptolide[1]) interessant erscheinen.

Die bereits von TH. CURTIUS[2] beschriebene Reaktion von Carboxyl-Gruppen mit Diazoessigsäure-äthylester konnte so modifiziert werden, daß durch Umsatz N-geschützter Aminosäuren z. B. mit Diazoessigsäureestern in guter Ausbeute zum Aufbau höherer Peptolide geeignete Ausgangsstoffe erhalten werden:

Schutzgruppe-Aminoacyl-hydroxysäure-ester.

Nach Abspaltung der N-Schutzgruppe bzw. unter geeigneten Bedingungen nach Hydrogenolyse des Benzylesters können diese Verbindungen analog einer Peptidsynthese untereinander oder mit Aminosäuren bzw. Peptiden zu höheren Peptoliden umgesetzt werden.

Auf diesem Wege wurden Tri-, Tetra-, Penta- und Hexapeptolide erhalten, z. B. D-Valyl-D-valyl-glykolyl-benzylester·HBr, F. 98 bis 99°; Formyl-D-valyl-D-valyl-glykolsäure, F. 139 bis 140°; Formyl-(D-valyl-D-valyl-glykolyl)$_2$-benzylester, F. 140 bis 145°.

[1] D. W. RUSSELL und M. E. BROWN, *Biochim. Biophys. Acta 38* (1960) 382.

[2] TH. CURTIUS und N. SCHWAN, *J. prakt. Chem. 51* (1895) 353.

K. BIEMANN (Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry, Cambridge, Mass.), *The Application of Mass Spectrometry in Amino Acid and Peptide Chemistry**.

H. ZAHN (Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen), *Anwendung der röntgenographischen Methoden zur Charakterisierung von Peptiden**.

H. ZUBER (CIBA AG, Basel), *Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden**.

* Der Vortrag kommt in einer der nächsten *Chimia*-Nummern *in extenso* zum Abdruck.

Chronique Chronik Cronaca

Robert Durrer siebzigjährig

Am 18. November dieses Jahres begeht Prof. Dr. ROBERT DURRER in Zumikon seinen 70. Geburtstag.

Der Jubilar, eine international anerkannte Autorität auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens, kann auf ein bedeutendes Lebenswerk zurückblicken. Sproß eines alt-urschweizerischen Geschlechtes, kam er nach dem frühen Tod seiner Eltern nach Deutschland, wo er die höhern Schulen durchlief, an der technischen Hochschule in Aachen die Diplomprüfung als Hütteningenieur bestand und mit Auszeichnung promovierte. Durch Publikationen in der Fachliteratur bereits in den Kreisen der Praxis wie der Wissenschaft bekanntgeworden, wurde ROBERT DURRER 1928 zum ordentlichen Professor und Leiter des Institutes für Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg gewählt. Hier hat er als akademischer Lehrer, Forscher und Verfasser zahlreicher wissenschaftlicher Werke, die in mehreren Sprachen erschienen sind, sowie als Berater metallurgischer Unternehmen eine vielseitige und fruchtbare Tätigkeit entfaltet, die auch mit ausgedehnten Reisen nach Übersee, so namentlich nach China, verbunden war.

Nachdem Professor DURRER fast vierzig Jahre in Deutschland gelebt hatte, berief ihn die Eidgenössische Technische Hochschule im Jahre 1943 nach Zürich. Hier wurde ihm die ordentliche Professur für Metallurgie übertragen. Gleichzeitig übernahm er die Leitung der metallurgischen Betriebe der Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG, der er ab 1946 während sechs Jahren als technischer Generaldirektor vorstand. Im Jahre 1952 erfolgte seine Wahl zum Präsidenten des Direktoriums. Nach seinem Rücktritt aus der aktiven Tätigkeit bei von Roll Ende 1959 wurde ihm im Mai dieses Jahres die Nachfolgeschaft von alt Bundesrat Dr. STAMPFLI als Präsident des Verwaltungsrates des Gerlafinger Unternehmens übertragen.

Mit dem mitten in der Kriegszeit erfolgten Eintritt des bedeutenden Wissenschafters und Metallurgen als Unternehmer und Industrieführer in die schweizerische Eisenindustrie erhielt diese viele neue Impulse. So war Professor DURRER auch bemüht, die Erzlagerstätte im Fricktal, das größte schweizerische Eisenerzvorkommen, im Rahmen des Möglichen nutzbar zu machen und die einheimische Eisenversorgung sicherzustellen, wofür er sich mit seiner ganzen Kraft einsetzte. Ferner förderte Professor DURRER die Entwicklung neuer Verfahren zur Eisen- und Stahlgewinnung – vor allem mit Sauerstoff und im Elektroofen – und widmete sich dem Studium von Rohstoff- und Energieproblemen.

Durch Professor DURRER leistete damit unser Land, dessen quantitativer Anteil an der Welteisenerzeugung ganz unbedeutend ist, in wissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Hinsicht einen namhaften Beitrag an die Entwicklung der eisenschaffenden Industrie. Sein Wirken wurde denn auch durch verschiedene internationale Ehrungen gewürdigt. 1947 ernannte ihn das britische Iron and Steel Institute zu seinem Honorary Vice-President. 1952 verlieh ihm die Montanistische Hochschule in Leoben die Würde eines Dr. mont. e. h. Im gleichen Jahr ernannte ihn die Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg zum Ehrensenator. 1955 wurde Professor DURRER Ehrenmitglied des Instituto del Hierro y del Acero in Madrid. Zwei Jahre später ehrte ihn die Montanistische Hochschule in Leoben «Eisenhütte Österreich», Leoben, durch Verleihung der ersten Peter-Tunner-Medaille. Im Jahre 1956 wurde er Ehrenmitglied des Verbandes Schweizerischer Eisengießereien. 1957 erhielt er vom britischen Iron and Steel Institute die Bessemer-Medaille in Gold und 1959 – vom Jernkontor in Stockholm – die Rinman-Medaille in Gold, die vor ihm nur ein einziger Nichtschwede erhalten hatte. Anläßlich der nur wenige Tage zurückliegenden 100-Jahr-Feier des Vereins deutscher Eisenhüttenleute ehrte dieser Professor DURRER mit seiner höchsten Auszeichnung, der Carl-Lueg-Denkmünze.

Wir wünschen Professor DURRER an der Schwelle eines neuen Lebensjahrzehnts, daß es ihm vergönnt sein möge, seine Arbeit zum Nutzen von Wissenschaft und Industrie noch lange Jahre weiterzuführen.

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Preis für das Jahr 1959 an Dr. phil. et Dr. med. h. c. ALBERT WETTSTEIN, Mitglied des Direktionskomitees der CIBA Aktiengesellschaft in Basel, verliehen für seine hervorragenden Forschungen auf dem Gebiet der Steroidhormone, die zu einer Vertiefung der Einsichten in die Lebensvorgänge geführt haben.

Nobelpreis für Medizin. Der Nobelpreis 1960 für Medizin ist gemeinsam Sir FRANK MACFARLANE BURNET, Professor für experimentelle Medizin an der Universität Melbourne, und PETER BRYAN MEDAWAR, Professor für Zoologie und vergleichende Anatomie an der Universität London, zuerkannt worden für die Entdeckung der eingetretenen immunologischen Toleranz.

Nobelstiftung. Prof. Dr. A. TISELIUS, Uppsala, Nobelpreisträger für Chemie 1948, wurde als Nachfolger von BRIGER EKEBERG zum neuen Vorsitzenden der Nobelstiftung gewählt.

Max-Planck-Medaille. Die Max-Planck-Medaille 1960 wurde an LEV LANDAU, Professor für theoretische Physik an der Universität Moskau, verliehen. Professor LANDAU beschäftigt sich vor allem mit Problemen des Magnetismus, der Supraleiter und der Quantenfeldtheorie. Besondere Arbeiten galten der Superfluidität des Heliums.

† *Dr. Max Kunz.* In Zürich starb im Alter von 85 Jahren Dr. phil. und Dr. sc. techn. h.c. MAX A. KUNZ. Der Verstorbene war von 1932 bis 1938 als Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen tätig und von 1940 bis 1946 Chefstellvertreter der Sektion für Chemie und Pharmazeutika und Leiter des Büros für Ersatz- und Neustoffe im Kriegs-, Industrie- und Arbeitsamt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Association des Chimistes de Genève. 18 novembre: PD Dr J. MATHYER (Institut de police scientifique, Lausanne), Quelques méthodes chimiques dans la recherche et la découverte des criminels. – 2 décembre: PD Dr C. H. EUGSTER (Ecole polytechnique fédérale, Zurich), Recherches dans le domaine de quinoues naturelles.

Basler Chemische Gesellschaft. 24. November: Prof. Dr. K. ZIEGLER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr), Der Weg der Metallalkyle vom Laboratorium in die Technik. – 8. Dezember: Prof. Dr. G. WITTIG (Chemisches Institut der Universität, Heidelberg), Altes und Neues über Dehydrobenzol. – 15. Dezember: PD Dr. H. MUXFELDT (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig), Synthesen in der Tetracyclin-Reihe.

Berner Chemische Gesellschaft. 22. November: Prof. Dr. K. ZIEGLER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr), Der Weg der Metallalkyle vom Laboratorium in die Technik. – 16. Dezember: Prof. Dr. H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität, Zürich), Neues aus der Chemie der Allylverbindungen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. November: Prof. Dr. H. H. INHOFFEN (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig), Thema noch unbekannt. – 23. November: Prof. Dr. K. ZIEGLER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr), Der Weg der Metallalkyle vom Laboratorium in die Technik. – 7. Dezember: Prof. Dr. G. WITTIG (Organisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg), Altes und Neues über Dehydrobenzol. – 14. Dezember: PD Dr. H. MUXFELDT (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig), Synthesen in der Tetracyclin-Reihe.

Photographisches Kolloquium ETH. 17. November: Prof. Dr. H. G. MÜLLER (Deutscher Wetterdienst, Aerologische Station, München), Über die meteorologischen Einflüsse auf die Ausbreitung radioaktiver Substanzen. – 1. Dezember: Dr. W. BEHRENDT (Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk), Die richtige Gradation und Empfindlichkeit von Farbumkehrfilm. – 15. Dezember: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule, München), Wirkung der Elektronen auf photographische Schichten.

Dokumentationsdienst der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie gibt zusammen mit der Bibliothek der ETH einen Dokumentationsdienst in Kartenform über die Zeitschriftenliteratur aus dem Gebiete der Atomenergie heraus. Jedermann hat auf diese Weise die Möglichkeit, für sein ureigenes Fachgebiet eine Kartothek anzulegen und sich über die einschlägigen Veröffentlichungen auf dem laufenden zu halten. Bestellungen sind an den Literaturnachweis der ETH, Leonhardstraße 33, Zürich, zu richten. Vorläufig kann nur der gesamte Kartendienst abonniert werden. Der Preis beträgt pro Karte Fr. –.15. Wöchentlich werden 40 Karten pro Abonnement verschickt. Überdies steht für Randgebiete der Literaturnachweis der ETH zur Verfügung, und die Originalliteratur kann ebenfalls über die Zentralstelle Literaturnachweis der ETH leihweise bezogen werden.

Sonderausgabe der «Neuen Technik» über das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung. Wie der Verlag Neue Technik AG bekanntgibt, hat er sich entschlossen, zum Anlaß der Inbetriebsetzung des Schwerwasserreaktors Diorit dem Fachgebiet der Kerntechnik eine Sonderausgabe zu widmen. Nach einleitenden Referaten von W. BOVERI, M. PETITPIERRE und R. SONTHEIM wird durch zahlreiche Beiträge von Wissenschaftern und Technikern des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung ein gesamthafter, in mehrere Hauptthemen gegliederter Überblick über das neue Fachgebiet der Kerntechnik geboten. Die über 200 Seiten umfassende Schrift kann zum Preise von Fr. 12.– beim Verlag Neue Technik AG, Badenerstraße 21, Zürich, bezogen werden.

Ein neues elektronisches Rechenzentrum in Zürich. Die Firma Omni Ray AG hat in Zusammenarbeit mit der amerikanischen Bendix Corporation (New York) in Zürich an der Dufourstraße 56 ein Rechenzentrum eröffnet, welches mathematische Berechnungen aus den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft, Technik und Verwaltung ausführt. Für den mathematischen Dienst ist ein Stab von Spezialisten vorhanden, dem eine Bendix-G-15-Rechenanlage zur Verfügung steht. Für Interessenten werden regelmäßig Programmierungskurse durchgeführt. Diese Kurse sind von ein- bis zweitägiger Dauer und gestatten, dank den außerordentlich einfachen Programmierungsmethoden, auch Anfängern innert kürzester Zeit das Aufstellen von Programmen zu erlernen, welche dann im Rechenzentrum durchgeführt werden können.

Eastman Research AG in Zürich. Die Tennessee Eastman Company, Kingsport (Tennessee), kündigt zur Erweiterung ihres Forschungsprogrammes für den Frühling 1961 die Gründung einer Tochtergesellschaft in Zürich an, der Eastman Research AG. Diese neue Firma wird mit Büros und Laboratorien ausgestattet und soll in erster Linie der Grundlagenforschung auf den Gebieten der Chemie und Physik von Polymeren, der Katalyse und der synthetischen organischen Chemie dienen.

Neues Laboratorium der Du Pont de Nemours International S.A. in Genf. Ein neues Laboratorium für Kunststoff-Formgestaltung und -verarbeitung wird zur Unterstützung der europäischen Industrie von der Du Pont de Nemours International S.A. in Genf errichtet werden. Es dient dem Zweck, den europäischen Herstellerfirmen zu helfen, neue Verwendungsmöglichkeiten für Kunststoffe zu entwickeln. Die neue Anlage, deren Fertigstellung für April 1961 vorgesehen ist, wird aus einer Abteilung für Formgebung und Kunststoffverwendung,

einer Modellsammlung, einer Werkstatt und einem chemisch-physikalischen Prüflabor bestehen.

Europäische Föderation Korrosion. Der Jahresbericht 1959 der Europäischen Föderation Korrosion liegt vor. Er vermittelt den Fachleuten wertvolle Auskünfte über die auf dem Korrosionsgebiet in Europa geleistete Facharbeit, über Forschungsarbeiten und die auf den Tagungen gehaltenen Vorträge und kann bezogen werden durch das Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Büro Frankfurt am Main, Postfach 7746. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der in der Föderation zusammengeschlossenen Vereine DM 15.–, für Nichtmitglieder DM 30.–, zuzüglich Versandkosten.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. In der Zeit vom 6. bis 10. März 1961 wird in München wiederum ein Abwasserbiologischer Einführungskurs unter der Leitung von Prof. Dr. H. Liebmann durchgeführt. Anmeldungen sind bis zum 26. Februar 1961 an Prof. Dr. H. Liebmann, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, Veterinärstraße 13, München 22, zu richten. Die Kursgebühren, einschließlich der Fahrtkosten für zwei Exkursionen, betragen DM 70.–.

9. Deutsche Kunststoff-Tagung. Die technisch-wissenschaftlichen und Fachorganisationen des Kunststoffgebietes in der Bundesrepublik Deutschland werden vom 12. bis 14. April 1961 in Berlin die 9. Deutsche Kunststofftagung veranstalten. Für Auskunft wende man sich an die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main 9.

3. Weltkongreß über die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten. Dieser Kongreß findet vom 22. bis 27. Mai 1961 in Paris statt. Das Hauptthema ist «Forschung und Fortschritt im Dienste der Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten». Prospekte mit näheren Angaben sowie vorläufige Anmeldekarten können bezogen werden beim Institut national de sécurité, Secrétariat du III^{e} Congrès mondial de préventation des risques professionnels, 9, avenue Montaigne, Paris VIII^{e}, oder bei der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt in Luzern.

14. Internationaler Wasser-Kongreß der Europäischen Föderation Korrosion. Korrosion durch Industriewasser ist das Thema des nächsten Wasser-Kongresses, der vom 5. bis 7. Juni 1961 in Liège (Belgien) stattfindet. Interessenten wenden sich für Auskunft und Anmeldung an: Cebedeau, Tagung 1961, 2, rue A.-Stévart, Lüttich (Belgien).

IX. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Vom 5. bis 10. Juni 1961 wird in Lyon (Frankreich) das IX. Colloquium Spectroscopicum Internationale durchgeführt. Die Hauptthemen lauten: Atomspektralanalyse; Kern- und Radikalspektralanalyse; Molekülspektralanalyse. Näheres ist zu erfahren durch: Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques, L. N. E., 1, rue Gaston-Doissier, Paris XV^{e}. –

Eine Gesamtausgabe der *Vorträge und Referate des VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale 1959 in Luzern* ist soeben im Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, erschienen und zum Preise von Fr. 68.– erhältlich.

18. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. In Montreal (Kanada) wird vom 6. bis 12. August 1961 der 18. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie zusammentreten. Das Arbeitsprogramm umfaßt die folgenden Arbeitsgebiete: Physikalische Chemie (Struktur und Reaktionsfähigkeit kleiner molekularer Arten. Fester Zustand. Chemische und thermodynamische Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Kernchemie). Angewandte Chemie (Struktur und katalytische Aktivität von Metalloberflächen. Metallurgische Vorgänge. Elektrochemie. Kunststoffe und Hochpolymere. Symposium über Holzchemie). Analytische Chemie (Analyse von Metallen und Mineralien. Analytische Chemie der weniger gewöhnlichen Metalle. Analyse der Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln). Symposium über Organische Chemie (Thema: Dynamische Stereochemie). Das erste Rundschreiben, das weitere Einzelheiten über diese Tagung enthält, kann bezogen werden durch: The Secretary Central Committee, XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa, Kanada.

Century 21 Exposition. Vom 21. April bis 21. Oktober 1962 soll eine Weltausstellung in Seattle (USA) zum Thema «Wunder der Wissenschaft und Technik der Zukunft» stattfinden. Man will versuchen, die Wissenschaft vor dem Hintergrund der sozialen und politischen Probleme zu zeigen. Nähere Einzelheiten erfährt man durch William W. Phillips, Century 21 Exposition, American Embassy, Paris.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Generalversammlung und Wintertagung 1961

Am 4. Februar 1961 wird der SCHV in Bern die Generalversammlung mit Jahresessen durchführen. Für den wissenschaftlichen Teil wurde das Thema

Photochemie

gewählt. Das genaue Programm wird in einem späteren Heft 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

Altermatt Hans Dr. sc. nat., Schönenbach 22, Reinach BL
Fallab Silvio Prof. Dr., Grenzacherstraße 103, Basel
Giriodi Massimo Dr., Corso Galileo Ferraris 107, Torino (Italien)
Hengartner Urs, stud. chem., Hebelstraße 4, St. Gallen
Schönenberger Karl, stud. chem., Gartenstraße 4, Goßau SG

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*

72. Jahresversammlung in Winterthur am 2./3. September 1960

G. Brunisholz (Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne), *Les échangeurs d'ions en chimie analytique*

L'auteur donne d'abord un aperçu des différents types d'échangeurs d'ions disponibles aujourd'hui: échangeurs minéraux (aluminosilicates – employés actuellement comme tamis moléculaires – et phosphate de zirconium, p. ex.), résines

* Die Vorträge werden in ihrem vollen Umfang etwa im Februar 1961 in den *Mitt. Lebensm. Hyg.* (herausgegeben vom Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern) veröffentlicht.

échangeuses d'ions et échangeurs cellulosiques. Ensuite sont traitées la structure des échangeurs, les réactions d'échange, les techniques de laboratoire et les principales catégories d'applications des résines échangeuses d'ions. *Autoréféré*

H. WAGNER (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Basel), *Dünnschicht-Chromatographie*

Innerhalb der Vielzahl chromatographischer Methoden hat die Chromatographie an dünnen, auf Glas haftenden Adsorptionsschichten steigende Bedeutung erlangt. Nachdem STAHL ein einfach zu handhabendes Verfahren beschrieben hatte, ließ sich dasselbe auf die Trennung fast aller Stoffklassen anwenden. Die Vorteile der Methode sind:

1. Ein rasches Arbeiten durch einfaches Herstellen der Schichten. Die Laufzeit der Chromatogramme beträgt ungefähr 30 Minuten.
2. Gute Trenneffekte.
3. Sichtbarmachung mit praktisch allen Reagenzien.
4. Leichte Übertragung der Ergebnisse auf die Säulen-Chromatographie.

In zwei Beispielen wurde die Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie auf biochemische Probleme gezeigt.

Autoreferat

J. EICHENBERGER und L. GAY (Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich), *Zur semiquantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer Insektizide in Pflanzenmaterial mit Hilfe der Papierchromatographie*

Zur Ermittlung der Abbaugeschwindigkeit einer Reihe *systemischer Insektizide vom Typus der organischen Phosphate und Thiophosphate* in gespritzten Kulturen und besonders auch zur Analyse derartiger Spritzrückstände in Obst und Gemüse durch die Lebensmittelkontrolle, wurde ein *rein papierchromatographisches Verfahren* ausgearbeitet, welches nicht nur die Identifizierung der verschiedenen Wirkstoffe, sondern auch ihre semiquantitative Bestimmung gestattet. Gleichfalls erfaßt werden einige toxische Umwandlungsprodukte (Metabolite) einzelner Wirkstoffe, wie sie in der lebenden Pflanze und zum Teil auch während des Analysenverfahrens selber entstehen. Die Analysenmethode umfaßt die folgenden *Arbeitsschritte:* Extraktion – Extraktreinigung durch *Ausfällung pflanzlicher Extraktivstoffe* und durch verschiedene Ausschüttelungsoperationen – quantitatives Auftragen der gereinigten Endextrakte auf Whatman-Papier – Chromatographieren mit wässerigen Fließmittelkombinationen. Der Nachweis der Substanzen auf dem Chromatogramm erfolgt durch das Kaliumhexajodoplatinat-Reagens oder durch Blautetrazolium. Für die semiquantitative Bestimmung der Rückstände mit dem papierchromatographischen Verfahren (planimetrische Ausmessung und visuelle Beurteilung der Flecken) empfiehlt es sich – in analoger Weise wie beim quantitativen Bioassay mit Test-Insekten –, mit Vergleichsextrakten (aus im Laboratorium mit bekannten Wirkstoffmengen verstärkten unbehandelten Pflanzenproben) und Kontrollextrakten zu arbeiten.

Es werden *zwei Extraktreinigungsverfahren* beschrieben, welche bisher bei Zuckerrüben (Kraut und Rübenköpfen), Salat, Kartoffeln und Kirschen erprobt wurden. Folgende Insektizide und Metaboliten werden durch das Analysenverfahren erfaßt: *Methylisosystox, Methylisosystoxsulfoxyd, Methylisosystoxsulfon, Thiometon, Thiometonsulfoxyd, Thiometonsulfon, Rogor (L 395), Metabolit S 31 des Rogor, Endothion und Phosphamidon.* Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die verschiedenen Verbindungen ein und dasselbe Extraktreinigungsverfahren mit guter Ausbeute durchlaufen.

Die Identifizierung der einzelnen Insektizide in Proben unbekannter Vorgeschichte ist möglich auf Grund der mit verschiedenen Fließmittelsystemen erhaltenen R_f-Werte, auf Grund der Nachweisreaktionen auf dem Chromatogramm, auf Grund der nachweisbaren Metaboliten und ferner auf Grund des Löslichkeitsverhaltens (Verteilung zwischen Chloroform-Wasser).

Die unteren Bestimmungsgrenzen in Pflanzenmaterial werden für die verschiedenen Insektizide und Metaboliten angegeben. Sie liegen zwischen 0,05 bis 0,2 p.p.m. *Autoreferat*

M. HUBER (Gebrüder Sulzer AG, Winterthur), *Einiges aus der Destillationstechnik*

Die wichtigsten Begriffe der Rektifikation und ihre Herleitung von den Grundlagen werden diskutiert. Mit diesen kann man die für eine Trennung benötigte Kolonne angenähert berechnen, wenn die Siedepunkte der einzelnen Komponenten bekannt sind. Diese Rechnung ist eine Angelegenheit von wenigen Minuten, so daß sie sich auch für Labordestillationen lohnt, besonders weil ja für jede Trennung zwei Größen, die Bodenzahl und das Rücklaufverhältnis, wichtig sind, die im richtigen Verhältnis zueinander stehen müssen, sonst ist die Kolonne schlecht ausgenützt; eventuell ist die Trennung gar nicht mehr möglich.

Im zweiten Teil wird eine Filmkolonne nach KUHN beschrieben. Diese unterscheidet sich von den herkömmlichen Kolonnen dadurch: Alle für die Rektifikation wichtigen Größen sind genau bekannt, daher kann man ihre Bodenzahl berechnen. Die Bodenzahl läßt sich beliebig zwischen 1 bis 250 verändern. Der Druckabfall ist vernachlässigbar. Der Holdup ist sehr klein. *Autoreferat*

W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Über die praktische Anwendung der Gas-Chromatographie*

Die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gas Liquid Chromatography: GLC), die als Spezialfall der verschiedenen chromatographischen Verfahren betrachtet werden kann, wurde im Rahmen einer Übersicht im Hinblick auf ihre praktische Anwendung behandelt. Vorerst wurde die prinzipielle Arbeitsweise dieser physikalischen Trennmethode zusammen mit einigen grundlegenden, den Praktiker interessierenden Begriffen erläutert. Nach einer kurzen Beschreibung des typischen Aufbaus eines Gas-Chromatographen erfolgte eine Behandlung der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie anhand mehrerer Beispiele. Das Anwendungsgebiet wurde dabei eingeteilt in a) qualitative Analyse (Identifizierung und Reinheitsprüfung), b) quantitative Analyse und c) präparative Arbeiten. Unter anderem wurden Beispiele zur Anwendung der Gas-Chromatographie in der Analyse verdünnter wässeriger Lösungen sowie bei der Identifizierung von schwerflüchtigen Verbindungen durch Pyrolyse gezeigt. Im besonderen wurde auf die Möglichkeit des Auftretens von Sekundärreaktionen während des Chromatographiervorganges aufmerksam gemacht.

Abschließend erfolgte eine kurze Betrachtung über den Stand der Entwicklung sowie über Möglichkeiten und Grenzen der Methodik. Im speziellen wurde dabei die Gas-Chromatographie bei hohen Temperaturen, das Arbeiten mit Kapillarkolonnen, die Trennung anorganischer Verbindungen und die Ausführung von Analysen in einer sehr kurzen Zeitperiode beleuchtet. *Autoreferat*

A. L. PRABUCKI (Institut für Tierernährung, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Die Anwendung der Gas-Chromatographie zur Bestimmung der Fettsäuren in natürlichen Fetten*

Es wird auf die verschiedenen Anwendungsarten der Gas-Chromatographie in der Fettchemie hingewiesen und auf die besonders günstige Anwendung zur Ermittlung des Fettsäuremusters. Da bis heute keine stationäre Phase bekannt ist, an der die Säuren direkt getrennt werden können, verwendet man mit Vorteil die Methylester der Monocarbon-

säuren, die eine Kettenlänge von über 6 C-Atomen aufweisen. Es wird ein Arbeitsgang angegeben, um die Substanz chromatographierfertig bereitzustellen. Als stationäre Phasen wurden verschiedene Substanzen, wie Apiezon L und M, Siliconfett, verschiedene Polyglykolester zweibasischer, organischer Säuren und das Handelsprodukt Reoplex 400 auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Dabei erwies sich Siliconfett als unbefriedigend, da keine saubere Trennung zwischen den gesättigten und ungesättigten Homologen möglich war. Apiezon L erwies sich als befriedigend, jedoch lassen sich Linol- und Linolensäure nicht trennen. Gute Trennwirkungen wurden mit den Polyglykolestern erzielt. Bei den Untersuchungen erwiesen sie sich aber als zu wenig thermostabil. Mit Reoplex 400 als stationärer Phase auf Celite 30 bis 80 mesh bei einer Säulenlänge von 4 m konnte eine sehr gute Trennung bei 230 °C erreicht werden. Mit dieser Kolonne konnte in tierischen Fetten eindeutig das Auftreten von Penta- und Heptadecansäure bewiesen werden. Als Beispiele wurden die Ergebnisse von Bestimmungen in pflanzlichen Ölen, Soja- und Weizenkeimöl, angegeben.

Autoreferat

H. HÄNNI (Eidgenössische milchwirtschaftliche Versuchsanstalt Liebefeld-Bern), *Die Rolle des Amylalkohols bei der Fettbestimmung nach Gerber*

Die Methode nach GERBER für die Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten ist rasch, einfach durchzuführen und für Serienuntersuchungen geeignet. Sie spielt deshalb nach wie vor in milchtechnischen Laboratorien eine wichtige Rolle. Leider entsprechen die damit erzielten Ergebnisse hohen Anforderungen an die Genauigkeit nicht. Auch treten Abweichungen gegenüber den mit den gewichtsanalytischen Verfahren nach RÖSE-GOTTLIEB oder SCHMID-BONZYNSKI erhaltenen Zahlen auf.

Diese Abweichungen sind in erster Linie durch die Verwendung von Amylalkohol als Mittel zum Verhindern von Emulsionen zwischen dem Fett und der Schwefelsäure im Butyrometer bedingt.

Amylalkohol löst sich sowohl im Fett als auch in der zum Auflösen der Eiweißstoffe benützten Schwefelsäure. Er reagiert mit der warmen Säure unter Bildung von Di-amyläther, vielleicht auch unter Bildung von Schwefelsäure-amylestern. Diese Reaktionsprodukte sind in der Fettschicht gut löslich und vergrößern ihr Volumen, so daß zu hohe Fettwerte abgelesen werden. Es treten die bekannten Erscheinungen auf, daß 1. die Zugabe von mehr als 1 ml Amylalkohol, 2. das längere Stehenlassen der Butyrometer im Wasserbad vor dem Zentrifugieren und 3. die Anwendung einer geringeren Säurekonzentration höhere Fettwerte vortäuschen.

Es mußten deshalb besonders ausführliche Vorschriften über die Durchführung der Rahmfettbestimmung in den Laboratorien der Butterzentralen aufgestellt werden, die genaue Angaben über die Art des Schüttelns, die Verweildauer der Butyrometer im Wasserbad usw. enthalten.

Noch größere Fehler können auftreten, wenn Amylalkohole verwendet werden, die gewisse Verunreinigungen enthalten. Besonders schädlich wirken die sekundären und das tertiäre Isomere des Amylalkohols.

Solche und viele andere Beimengungen können verhältnismäßig leicht durch Analyse mit dem Gas-Chromatographen nachgewiesen und erkannt werden.

Durch Aufnahme eines einzigen Chromatogramms läßt sich die Eignung eines unbekannten Amylalkohols für seine Verwendung zur Fettbestimmung nach GERBER feststellen.

Autoreferat

R. AESCHBACHER (Laboratorium der Seifenfabrik F. Steinfels AG, Zürich), *Die Gas-Chromatographie in der Stearinfabrikation*

Das bei der Fabrikation von Stearin und Olein verwendete Ausgangsmaterial, die auftretenden Zwischenprodukte und die Endprodukte wurden gas-chromatographisch untersucht. Von den einzelnen Produkten wurden charakteristische Chromatogramme hergestellt. Die aus den Chromatogrammen erhaltenen quantitativen Ergebnisse wurden zurückgerechnet und mit den analytisch ermittelten Kennzahlen in guter Übereinstimmung gefunden. Die anhand der Chromatogramme über das ganze Fabrikationsschema berechneten Bilanzwerte stimmen praktisch mit den Sollwerten überein. Die gas-chromatographische Analyse ergänzt die übliche Betriebsanalyse in aufschlußreicher Weise.

Autoreferat

Von F. RUF, K. GLANDORF und O. GEHRIG (Joh. A. Benckiser GmbH, Chemische Fabrik, Ludwigshafen am Rhein), *Zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten in «phosphatfrei» bezeichneten Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung und zur Brühwurstherstellung*

Die Anwendung der gebräuchlichsten papierchromatographischen Methode nach THILO und GRUNZE zum Nachweis von Mono- und Polyphosphaten zeigte, daß Citronensäure bzw. deren Natriumverbindungen im aufsteigenden Chromatogramm eine nach längerer Zeit wieder verschwindende Blaufärbung an der Stelle des Monophosphates ergeben. Kochsalz läßt sich gleichfalls mit dem Phosphatentwickler in Schwefelwasserstoffatmosphäre an der Stelle des Diphosphates bräunlich-blau anfärben. Dieser Fleck bleibt nicht nur bestehen, sondern seine Farbe wird mit der Zeit noch intensiver. Somit können die in phosphatfreien Brätzusatzmitteln und Mitteln zur Verhinderung der Blutgerinnung vorhandenen Citrate und das Kochsalz sowohl einen Gehalt an Mono- bzw. Diphosphat im reinen Produkt als auch in den damit hergestellten Wurstwaren vortäuschen. Daher ist es erforderlich, die papierchromatographischen Flecken qualitativ auf ihren Phosphatgehalt zu prüfen. Da hierbei eine Mikrotechnik angewendet werden muß, schien es uns einfacher, den Nachweis direkt durchzuführen. Es wurden deshalb zwei quantitative Analysenmethoden zum Nachweis von Mono- und/oder Polyphosphaten in phosphatfreien Kombinationen für die Fleischwarenindustrie beschrieben, die es erlauben, noch 5 mg % bzw. 25 mg % P_2O_5 sicher nachzuweisen. Die heute gleichfalls gebräuchlichen papierchromatographischen Nachweisverfahren für Mono- und Polyphosphate in Brätzusatzmitteln und Brühwürsten nach GRAU und Mitarbeitern sowie nach PELTZER täuschen in phosphatfreien Produkten für die Fleischwirtschaft keine «Phosphatreaktion» und damit einen Phosphatgehalt vor.

Autoreferat

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Chemistry. Von D. J. CRAM und G. S. HAMMOND. XVI + 712 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/London 1959. Gebunden 72 s. – Das Studium der organischen Chemie wird immer umfangreicher: Neben der ständig wachsenden Zahl der Fakten und Reaktionen entwickelt sich die Sprache der «theoretischen» organischen Chemie. Unser Unterricht geht meist so vor, daß er den angehenden Chemiker in seiner Ontogenese die Phylogenese der chemischen Profession wiederholen läßt: Der Student beginnt bei LAVOISIER und LIEBIG und dringt, wenn es gut geht, zuletzt zu INGOLD und WINSTEIN vor. Es fehlt nicht an Versuchen, diesen Weg zu verkürzen, am drastischsten im vorliegenden Lehrbuch zweier ausgezeichneter jüngerer Amerikaner, die sich vorsetzen, bereits den Anfänger mit den modernen Reaktionsmechanismen vertraut zu machen. – In den ersten vier Kapiteln des Buches ist die klassische organische Chemie zusammengedrängt: Elementaranalyse, Strukturformeln, funktionelle Gruppen, Nomenklatur, einfache Reaktionen. Es ist indessen zu

bezweifeln, ob ein Student, der nicht bereits über diese Gegenstände unterrichtet ist, aus diesen knappen Abschnitten wird Nutzen ziehen können. Auch die letzten neun Kapitel wenden sich an Anfänger: Heterozyklen, Kohlenhydrate, Aminosäuren und Alkaloide, Terpene und Steroide, natürliche und künstliche Polymere, Petroleumchemie, Spektren und Farbstoffe und Nomenklatur werden teils behandelt, teils an didaktisch gut ausgewählten Beispielen illustriert (z. B. der Abschnitt über Alkaloide besteht aus einer Tabelle mit zwölf Formeln sowie Beschreibungen der Strukturaufklärung von Chinin und der Totalsynthese von Reserpin). – Den Kern des Buches bilden indessen fünf allgemeinere Kapitel über chemische Bindung, Stereochemie, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität sowie daran anschließend elf Kapitel, in denen die organischen Reaktionen, nach den bekannten Typen geordnet, behandelt werden: nucleophile und elektrophile Substitutionen an gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffatomen, nucleophile und elektrophile Additionen, Eliminationen, homolytische Substitutionen, Redoxreaktionen und Umlagerungen. Die Zahl der aufgenommenen Reaktionen ist überraschend groß und die Darstellung klar und frisch, so daß ein Student in den mittleren Semestern, oder wer sonst eine erste Einführung in die modernen Reaktionsmechanismen wünscht, sehr viel Gewinn von der Lektüre haben wird. Fortgeschrittene werden sich durch den – zielbedingten – Mangel an Literaturangaben und an kritischen Diskussionen behindert fühlen. Für unsere Anfänger ist das Buch sicher zu schwierig. *H. Dahn*

The Harvey Lectures, Series 54. Delivered under the Auspices of the Harvey Society of New York, 1958–1959. XVI + 312 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 7.50. – Von den neun Referaten, die 1958/59 im Rahmen der Vortragstätigkeit der Harvey Society of New York gehalten worden sind, dürften vor allem die folgenden drei beim biologisch orientierten Chemiker auf großes Interesse stoßen: 1. Der Beitrag von J. M. BUCHANAN über die Biosynthese der Purin-Nucleotide; 2. das den Carotinoiden gewidmete Referat von R. STANIER, worin vor allem auf Probleme der Biosynthese und der biologischen Funktion eingegangen wird; 3. der Überblick von P. C. ZAMECNIK über historische und gegenwärtige Aspekte des Problems der Eiweißsynthese, d. h. über eines derjenigen Gebiete der Biochemie, auf welchen im Verlauf der letzten paar Jahre die größten Fortschritte zu verzeichnen gewesen sind. – Was man an diesen Berichten besonders schätzt, das ist ihre persönliche Note. Sie macht die Lektüre anregend und zum Teil geradezu spannend. Das ist z. B. dann der Fall, wenn der Leser Schritt für Schritt die Lösung eines Problems miterleben kann, so im ersterwähnten Beitrag die Aufklärung der Biosynthese des Puringerüstes. Gerade an diesem Beispiel läßt sich ermessen, welch große Hilfe die Tracertechnik und die Verfügbarkeit eines relativ einfachen und übersichtlichen *in-vitro*-Systems für den Biochemiker darstellt. Diese Feststellungen gelten auch für die im letzterwähnten Referat gegebene Darstellung der verschiedenen Etappen der Proteinsynthese. Vor allem die beiden hier hervorgehobenen Beiträge sind gut illustriert und dokumentiert, so daß sie für denjenigen, der sich über den neuesten Stand der Forschung auf diesen Gebieten in Kürze ins Bild setzen will, eine geradezu ideale Informationsmöglichkeit darstellen. – Auch die Lektüre der weiteren Referate mehr biologischer und medizinischer Richtung dürfte für den Chemiker anregend und aufschlußreich sein. Die *Harvey Lectures* dienen mit ihrer recht heterogenen Folge von Übersichtsreferaten ja gerade dem Ziel, dem Nichtfachkollegen etwas zu bieten und damit die einzelnen Disziplinen der naturwissenschaftlichen Forschung einander näherzubringen. *H. Aebi*

Destillier- und Rektifiziertechnik. Dritte, neubearbeitete Auflage. Von E. KIRSCHBAUM. XVI + 415 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 48.–. – Das dem Chemieingenieur und Verfahrenstechniker wohlbekannte Werk über Destillier- und Rektifiziertechnik ist nun in seiner dritten, neubearbeiteten Auflage erschienen. Wiederum werden anschaulich und ausführlich sowohl die Grundlagen wie auch die technischen Ausführungsformen von Destillier- und Rektifizierapparaten behandelt. Durch diese Gestaltung des Stoffes verfügt der Fachmann über ein Handbuch, das ihm eine in die Tiefe gehende Bearbeitung seiner Probleme ermöglicht. Dem Studierenden aber ist ein Lehrbuch gegeben, das ihn in anschaulicher Weise von den Grundlagen zur Vielfalt der technischen Anwendung führt. So sind die Siedegleichgewichte von Zwei-, Drei- und Mehrstoffgemischen in Hinsicht auf ihre Bedeutung bei der Stofftrennung eingehend behandelt. Viele graphische Darstellungen und Bilder veranschaulichen in diesem wie auch in den übrigen Abschnitten des Buches den Stoff. Neben der ausführlichen Beschreibung der Vorgänge in Rektifiziersäulen ist auch die Stofftrennung durch Teilkondensation und einmalige Destillation behandelt. Absatzweise und stetig arbeitende Rektifizieranlagen für Zwei-, Drei- und Mehrstoffgemische werden sowohl hinsichtlich der theoretischen Grundlagen als auch der technischen Ausführungsformen diskutiert. Die jeweils im Anschluß an mathematische Formulierungen angeführten Rechnungsbeispiele erleichtern das Verständnis. Ganz besonderes Gewicht wird auf die technischen Ausführungen gelegt, so daß das Werk auch in dieser Hinsicht wirklich ein Handbuch für den Fachmann darstellt. Im Anhang leisten Tabellen und Kurven von Siedegleichgewichten wertvolle Dienste. – Wie die beiden früheren Auflagen kann auch dieses auf dem Gebiete der Destillier- und Rektifiziertechnik umfassende Werk jedem Chemieingenieur als Hand- und jedem Studierenden der chemischen Verfahrenstechnik als Lehrbuch empfohlen werden. *M. Thürkauf*

Symposium over Kleur en Structuur van Organische Verbindungen, Antwerpen 13./14. Oktober 1956. 197 Seiten. Herausgegeben von der Vlaamse Chemische Vereinigung, Brüssel 1958. Broschiert bfr. 150.–. – Das vorliegende Büchlein enthält die Vorträge, welche am Symposium über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen im Herbst 1956 in Antwerpen gehalten wurden. R. WIZINGER gibt eine Übersicht über die Möglichkeiten, mit Hilfe der konsequenten Ausdehnung des Chromophorbegriffs zu einer umfassenden Farbstoffsystematik zu kommen, während H. ZIEGLER die Zusammenhänge zwischen Absorption und Struktur bei den Formazanen behandelt. Mit Ausnahme dieser zwei Arbeiten sind alle der neun Beiträge in flämischer Sprache abgefaßt und daher für den deutschsprachigen Leser nicht ohne weiteres verständlich, was den Wert der Publikation natürlich stark herabsetzt. Trotzdem kann man sich mit Hilfe der zahlreichen Tabellen und Formeln und der meist französischen oder englischen Zusammenfassungen ein Bild über den Inhalt der Vorträge machen, die vor allem über farbtheoretische und spektroskopische Fragen orientieren. *O. Stamm*

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Drogen und Drogenzubereitungen. «Die chemische Analyse», Band 47. Von O.-E. SCHULTZ und F. ZYMALKOWSKI. X + 295 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1960. Gebunden DM 77.–. – Das Werk bildet den 47. Band der im Jahre 1907 von Prof. Dr. G. JANDER begonnenen Reihe, betitelt «Die chemische Analyse», die eine Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse darstellt und auch das Gebiet der Katalyse, besonders der Biokatalyse, berücksichtigt. In biologischer Richtung weist auch der vorliegende Band, der vor allem den Pharmazeuten, den pharmazeutisch orientierten Chemiker und den Mediziner interessieren dürfte. Nach einem kurzen Überblick über die klassischen Verfahren der Alkaloidisolierung erläutert der allgemeine Teil die modernen Methoden der Säulenchromatographie, des Ionenaustausches, der Gegenstromverteilung und der Papierchromatographie. Trotz gedrängter Darstellung vermitteln diese Kapitel dank reichlicher Literaturdokumentation und vieler wertvoller praktischer Hinweise die für die Laboratoriumsarbeit notwendigen Voraussetzungen. Daran schließt sich eine Übersicht über die quantitativen Bestimmungsmethoden mit Einschluß der polarographischen Verfahren und der quantitativen Auswertung von papierchromatographisch getrennten Alkaloiden. Der spezielle Teil enthält Arbeitsvorschriften für die quantitative Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes in Drogen, zur Einzelbestimmung von Alkaloiden in Gemischen und zur Darstellung von Standardextrakten. Er lehnt sich an die in den offiziellen Arzneibüchern gegebenen Methoden, soweit sie nicht durch die neuen Entwicklungen überholt sind, und trifft eine sorgfältige Auswahl neuerer Verfahren zu ihrer Ergänzung. Der umfangreiche Stoff ist in 26 Alkaloidgruppen gegliedert, und man freut sich, festzustellen, daß auch neue Drogenpräparate, wie z. B. die Rauwolfia-Alkaloide, den ihnen gebührenden Platz gefunden haben. Dem Buch dürfte in Fachkreisen rege Beachtung und vielseitige Verwendung beschieden sein, erfüllt es doch die ihm gestellte Aufgabe der Zeitersparnis und Vereinfachung des Literaturstudiums in vorbildlicher Weise. *J. M. Müller*

Chemical Analysis. Von H. A. LAITINEN. XIV + 611 Seiten. McGraw-Hill, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 97 s. – Die analytische Praxis der Gegenwart zeichnet sich durch eine intensive Verwendung physikalischer Methoden aus. Wenn es der Verfasser unternimmt, in seinem Buch die *chemische* Seite der Analytik zu behandeln, so in der Erkenntnis, daß jeder erfolgreichen Bestimmung mit physikalischen Methoden eine sorgfältige chemische Vorbereitung der Probe vorausgeht. Im ersten Teil werden Säure-Base-Reaktionen in wässerigen und nichtwässerigen Lösungsmitteln besprochen und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Volumetrie beschrieben. Der zweite Teil umfaßt Fällungsreaktionen, wobei auch die Entste-

hung und die Eigenschaften der festen Phasen eingehend beschrieben sind (Keimbildung, Keimwachstum, Mitfällung, Alterung usw.). Der dritte, umfangreichste Teil enthält Redoxreaktionen und ihre Anwendung in Volumetrie und Elektrolyse. Als sehr wertvoll erachtet man die Kapitel über organische Reagentien und über vielstufige Trennungsverfahren. Das Buch schließt mit Abschnitten über Statistik und Probenahme. Die einzelnen Kapitel befassen sich zum größeren Teil mit den theoretischen Grundlagen. Die praktischen Aspekte werden öfters übersichtsmäßig und ohne ausführliche Arbeitsvorschriften dargestellt. Indes kann sich der Leser auf Grund der zahlreichen Hinweise sehr leicht in die Spezialliteratur einarbeiten. Der Rezensent würde es begrüßen, wenn in einer nächsten Auflage auch die europäische Literatur vermehrt zitiert würde. Zusammenfassend darf gesagt werden, daß das in seiner Konzeption einzigartige Buch eine wesentliche Lücke schließt. Es wird jedem Analytiker wertvolle Anregungen geben. *P. Schindler*

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Von H. Biltz, neu herausgegeben von W. Klemm und W. Fischer. X + 213 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1958. Geheftet DM 14.80. – Die beliebte Praktikumsanleitung liegt in ihrer 50. Auflage vor. Während die ursprüngliche Biltzsche Konzeption einer induktiven Einführung in die Probleme der anorganischen und analytischen Chemie nicht geändert wurde, erfuhr das Buch durch die Herausgeber eine gründliche Modernisierung, und sein Inhalt wurde dem jeweiligen Stand der Erkenntnis angeglichen. Für die vorliegende Jubiläumsausgabe wurden wiederum einige Kapitel weitgehend überarbeitet und zudem der ganze Text sachlich und sprachlich revidiert. In einer nächsten Auflage würde man sich eine durchgehende Verwendung von Ionengleichungen wünschen. *P. Schindler*

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. – Die vorliegende Einführung ist weitgehend den Bedürfnissen der angehenden Biologen und Mediziner angepaßt. In den zwanzig Kapiteln des Buches werden vorab diejenigen Begriffe der physikalischen Chemie erörtert, die zum Verständnis biologischer Vorgänge unentbehrlich sind. So sind beispielsweise die Abschnitte über osmotische Erscheinungen, *p*H-Bestimmung, kolloide Lösungen und andere verhältnismäßig speziell gehalten, während anderes (Thermodynamik, chemische Bindung, Strukturlehre) nur knapp gestreift oder überhaupt nicht erwähnt wird. Der mathematische Teil ist so einfach wie möglich gehalten. Um so mehr wird die Anwendungsmöglichkeit der gebotenen Formeln an zahlreichen Beispielen demonstriert. *P. Schindler*

Elementary Titrimetric Analysis. Von A. M. G. Macdonald. VIII + 133 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1960. Gebunden 12s 6d. – Das sorgfältig aufgebaute Büchlein vermittelt dem Leser ein abgerundetes Bild der theoretischen Grundlagen und der praktischen Möglichkeiten der titrimetrischen Analyse. Der Verfasser verzichtet konsequent auf ältere, zum Teil historisch interessante, aber heute nur wenig gebrauchte Methoden, und kann dadurch auch neueste Verfahren erwähnen. Erstaunlich ist die große Zahl praktischer Beispiele in dieser seitenmäßig sehr knappen Darstellung. Das gefällige Taschenbuch eignet sich besonders für Pharmazeuten, Biologen und Mediziner. *P. Schindler*

Nouveau traité de chimie minérale, tome XV, fascicule 1: *Uranium.* Publié sous la direction de P. Pascal. L + 734 pages. Masson & Cie, Paris 1960. Cartonné 127 NF. – Le fascicule 1 du tome XV est entièrement consacré à l'uranium. L'exceptionnelle importance de cet élément, tant technique que scientifique, tant physique, chimique que biologique est due à ses applications à l'énergie atomique et plus spécialement aux réacteurs. Pour embrasser l'ensemble d'un tel sujet, les auteurs ont été contraits de quitter les cadres qu'ils s'étaient préalablement fixés et de pénétrer dans le domaine de la physique et de la chimie physique. Nous ne présenterons, de cet important fascicule, que les parties les plus caractéristiques et les chapitres inhabituels. E. Roth a été chargé de l'exposé concernant les isotopes qui comprend l'abondance et la masse des isotopes de l'uranium, les diverses méthodes de séparations isotopiques: diffusion gazeuse, séparation électromagnétique, diffusion thermique, centrifugation et quelques autres processus. Vient ensuite l'analyse des isotopes par spectrométrie de masse, la spectroscopie optique et les méthodes d'analyse par mesure de la radioactivité α, β et γ; le dosage par comptage des fissions termine ce chapitre. Après une description détaillée des minéraux radioactifs, accompagnée de deux planches en couleur, après un exposé très documenté sur la préparation et l'élaboration de ce métal, il est question de la recristallisation et de la croissance des gros cristaux d'uranium, puis les auteurs traitent en un vaste chapitre les propriétés physiques de l'uranium qui comprennent: propriétés nucléaires, structure électronique, les spectres optiques, la structure cristalline, densité, les propriétés élastiques et thermiques, électriques, magnétiques et mécaniques. Les alliages de l'uranium et leurs propriétés sont présentées en quelques 136 pages, avec plusieurs diagrammes binaires et une étude poussée concernant la cinétique des transformations des systèmes hors équilibre. Le chapitre VII s'intitule: l'uranium et ses alliages considérés comme matériaux combustibles nucléaires et traite de l'action des neutrons sur les réseaux cristallins, le comportement de l'uranium pur dans un flux de neutrons et les éléments combustibles. Le fascicule se termine par les propriétés chimiques, photochimiques, radiochimiques de l'uranium, les méthodes d'analyses tant chimique, physicochimique que radiochimique et enfin les problèmes de corrosion. Très remarquable volume, tant par la documentation et par l'esprit de synthèse qui a présidé à son élaboration que par l'impression et les multiples schémas, graphiques et photographies qui l'illustrent. *D. Monnier*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Rechnen in der Chemie, 2. Teil: *Chemisch-technisches und physikalisch-chemisches Rechnen unter Berücksichtigung der höheren Mathematik.* Von W. Wittenberger. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. X + 498 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1960. Gebunden Fr. 50.20.

Die akademischen Ingenieurberufe. Von A. Imhof. 86 Seiten. Herausgegeben vom Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein (SIA) und der Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH (GEP). Broschiert. Auch in französischer Sprache erhältlich.

Der Technikums-Chemiker. Ein Berufsbild. Herausgegeben von der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung und Lehrlingsfürsorge, Basel und Zürich 1960. 37 Seiten. Broschiert.

Taschenbuch der Stadtentwässerung. 18., verbesserte Auflage. Von K. Imhoff. 342 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1960. Gebunden DM 15.–.

Chemie und Technologie der Silicone. Von W. Noll. XVI + 460 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 39.80.

Transport Phenomena. Von R. B. Bird, W. E. Stewart und E. N. Lightfoot. XXII + 780 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 13.75.

Introduction to a Submolecular Biology. Von A. Szent-Györgyi. X + 135 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 5.00.

Mineral Metabolism. An Advanced Treatise. Volume I, Part A: *Principles, Processes and Systems.* Herausgegeben von C. F. Comar und F. Bronner. XVI + 416 Seiten. Academic Press, New York/London 1960. Gebunden $ 12.00.

Crystal Structures, Supplement V. Von R. W. G. Wyckoff. Interscience Publishers, New York/London 1960. Ungeheftet $ 26.50.

Chemische Unkrautbekämpfung. Von H. Kurth. IX + 229 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1960. Gebunden DM 22.–.

VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, 14. bis 18. September 1959 in Luzern. Gesamtausgabe der Vorträge und Referate. Herausgegeben von der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse. 319 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1960. Broschiert Fr. 68.–.

The Radiochemistry of Indium. Nuclear Science Series NAS-NS 3014. Von D. N. Sunderman und C. W. Townley. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1960. Broschiert $ 0.50.

Insulin. Symposium. Band 16, Nummer 3 (September) 1960 des *British Medical Bulletin.* 90 Seiten. Herausgegeben vom Medical Department. The British Council, London 1960.

Dritter Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers 1956–1958 der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1960. Broschiert Fr. 18.–.

Pure and Applied Chemistry. The Official Journal of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Vol. I, No. 1. Verlag Butterworths, London 1960. Pro Band £ 6.

Encyclopedia of Chemical Technology. Von R. E. Kirk und D. F. Othmer. *Second Supplement Volume. XVI + 970 Seiten.* The Interscience Encyclopedia, Inc., New York 1960. Gebunden $ 25.00.

Annual Reports on the Progress of Chemistry, Vol. LVI (1959). 476 Seiten. Herausgegeben von The Chemical Society, London 1960. Gebunden £ 2.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat August bzw. in den ersten acht Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	August	Total Januar bis August
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3 460	22 784
Organische chemische Erzeugnisse	29	31 895	265 924
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32 317	229 225
Düngemittel	31	205	1 694
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	37 071	280 813
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	3 856	33 914
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 073	25 687
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	524	4 662
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	116	617
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	10	92
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 337	77 023
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	8 247	71 968
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 303	18 160
Total		130 414	1 032 563

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat August bzw. in den Monaten Januar bis August 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	August	Total Januar bis August
Maschinen und Apparate	128 510	1 137 557
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	40 546	283 520
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	21 779	194 388
Diverse Fahrzeuge	3 609	43 436
Diverse Metalle	29 677	271 435
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	16 627	124 172
Uhren	66 538	741 997
Chemische Erzeugnisse	130 414	1 032 563
Textilien	73 937	643 252
Erzeugnisse übriger Industrien	79 837	606 285
Total	591 474	5 078 605

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat August bzw. in den ersten acht Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	August	Total Januar bis August
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	8 932	71 505
Organische chemische Erzeugnisse	29	29 049	222 789
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	4 800	32 074
Düngemittel	31	3 988	25 609
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	6 247	45 587
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	2 390	15 529
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 151	12 998
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	576	5 713
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	185	1 085
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	213	1 394
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	5 102	31 422
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	16 631	122 142
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	9 871	70 679
Total		90 135	658 526

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat August bzw. in den Monaten Januar bis August 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	August	Total Januar bis August
Maschinen und Apparate	70 288	575 674
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	29 026	216 565
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	10 904	85 035
Diverse Fahrzeuge	65 823	604 514
Diverse Metalle	113 811	816 160
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	14 714	148 768
Uhren	2 263	18 221
Chemische Erzeugnisse	90 135	658 526
Textilien	73 746	602 975
Erzeugnisse übriger Industrien	318 360	2 458 891
Total	789 070	6 185 329

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

USA

Die US-Zolltarifkommission wird eine Untersuchung durchführen, um festzustellen, ob Zollerhöhungen oder zusätzliche Einfuhrbeschränkungen für Ultramarinblau u. ä. zum Schutze der einheimischen Industrie erforderlich sind. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung werden am 17. Januar 1961 vor der Zolltarifkommission öffentliche Hearings stattfinden.

Australien

Das australische *Tariff Board* hat in den letzten Monaten verschiedene Zollgutachten, so u. a. über Thiocarbamylchemikalien, erstattet, die u. a. auch die Frage des Zollschutzes für gewisse chemische Industrien berühren. In der nächsten Zeit sind weitere Untersuchungen zu erwarten, so über die Einfuhr von Vinylmonomere, -polymere und -copolymere.

Schweiz

Durch Bundesratsbeschluß vom 19. September 1960 sind die Gebühren für die Anmeldung von Arzneimitteln bei der Eidgenössischen Arzneimittelkommission abgeändert worden.

Türkei

Am 1. Oktober 1960 ist die 5. Importtranche in Kraft getreten. Sie gilt bis Ende Dezember 1960 und enthält u. a. eine Liberalisierungsliste sowie eine mit 45 Millionen $ dotierte globale Einfuhrquotenliste. Die Frist für Einfuhren im Rahmen der ersten bis dritten Tranche wurde bis zum 30. November 1960 verlängert.

Ägypten

Besprechungen zwischen Vertretern der schweizerischen und ägyptischen Behörden führten am 30. September 1960 zum Abschluß einer Vereinbarung. Darnach wurden die geltenden Abkommen den heutigen Gegebenheiten im Waren- und Zahlungsverkehr angepaßt. Die schweizerischen Behörden erklärten sich unter anderem bereit, Ägypten durch vermehrte Gewährung der Exportrisikogarantie den Bezug schweizerischer Produktionsgüter zu den gegenwärtig üblichen, eine gewisse Kreditgewährung einschließenden Zahlungsbedingungen in größerem Umfange zu erleichtern.

Chile

Gemäß Dekret Nr. 551 vom 31. August 1960 wurde die Importliste durch eine Reihe neuer Warenbezeichnungen ergänzt und für diese neue Depot- bzw. Steueransätze festgesetzt. Ferner wurde mit Dekret Nr. 9138 vom 2. September 1960 die Zusatzsteuer auf eine Reihe weiterer Einfuhrwaren ausgedehnt. Die Einfuhrlisten enthalten u. a. auch verschiedene chemische Produkte (vgl. *Schweizerisches Handelsamtsblatt*, Nr. 241 vom 14. Oktober 1960).

Frankreich

Im Zuge der Liberalisierungsmaßnahmen für Einfuhren aus den Ländern der OEEC sowie den USA und Kanada ist im *Journal Officiel* vom 24. September 1960 eine neue Negativliste veröffentlicht worden, die am 26. September 1960 in Kraft trat. Die neue Liste ersetzt die bisherigen Erlasse (vgl. *Schweizerisches Handelsamtsblatt*, Nr. 235 vom 7. Oktober 1960).

Italien

Laut Beschluß des Interministeriellen Ausschusses für die Preisbildung wurden die offiziellen Kunstdüngerpreise um durchschnittlich 8% gesenkt. Ferner verfügte der Ausschuß die Herabsetzung der Verkaufspreise von rund hundert pharmazeutischen Spezialitäten um durchschnittlich 20%.

Uruguay

Uruguay hat am 28. September 1960 die Maßnahmen zur Neuregelung des Einfuhrsystems veröffentlicht. Darnach müssen je nach Wichtigkeit der Einfuhrwaren für alle Importe Recargos von 40, 75 und 150% auf den *cif*-Wert bezahlt werden. Depots sind jedoch nur noch in Höhe von 100% dieses Wertes zu stellen, und zwar für Waren, die laut den Einfuhrlisten einem Importaufschlag von 150% unterliegen, sowie für Waren, welche in den Listen nicht aufgeführt sind. Für diese ist ein Aufschlag von 150% zu entrichten.

Indien

Die indischen Zölle sind mit Wirkung ab 1. Oktober 1960 vom britischen Imperial System auf das metrische System umgestellt worden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

The Geigy Company, Manchester:

344048 (55). Préparation de nouveaux esters de l'acide brassilique, par estérification de ce dernier avec des alcools butyliques. Ces esters sont avantageux pour la plastification des matières plastiques (esters cellulosiques, polymères du chlorure de vinyle).

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye:

344216 (P 54). Masse durcissable sous l'action d'un anhydride d'acide polycarboxylique. Elle contient une résine éthoxyline, à plus d'un groupe époxy par molécule, et une combinaison avec au moins un groupe alcool primaire; la proportion de cette dernière ne dépasse pas le 25% du poids de la résine.

344561 (P 53). Revêtements. On utilise un composé époxy à plus d'un groupe époxy par molécule avec, comme catalyseur, un sel d'un métal de poids atomique compris entre 24 et 210 et d'un acide inorganique dont l'anion renferme au moins deux éléments différents de poids atomique supérieur à 2 (acide fluoborique par exemple).

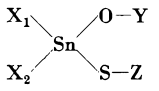
344845 (P 55). Durcissement des composés époxy à plus d'un groupe époxy par molécule au moyen d'anhydrides d'acides polycarboxyliques. On effectue l'estérification par l'anhydride en présence d'un activateur, constitué par une phosphine, arsine, stibine ou bismutine substituée.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Francfort:

344217 (P 54). Polymérisation en masse de composés renfermant le groupement $>C=CH_2$. On opère en présence de peroxydes, hydroperoxydes de formule R–O–O–H et/ou d'esters d'acide percarbonique de formule R′–CO–O–O–R″, où R, R′, R″ sont des restes aliphatiques, aromatiques, alicycliques ou hétérocycliques, et en présence de mercaptans ou de composés renfermant le groupe $>SO_2$, ou d'acides sulfiniques organiques ou de dérivés fonctionnels de tels acides. Polymérisation rapide.

Deutsche Advance Produktion, Cologne:

344408 (P 53, 54). Préparation de nouveaux composés stannoorganiques, utilisables pour la stabilisation et la protection contre le vieillissement des composés polyvinyliques halogénés, des paraffines halogénées, des caoutchoucs halogénés. On fait réagir un dihalogénure de dialcoyl-étain, un alcoolate métallique et un thiol ou son dérivé métallique. Les composés obtenus sont de formule:



où X_1 et X_2 sont des groupes alcoyle, Y est un reste alcoyle ou alcoylène et Z un reste aliphatique ou cycloaliphatique.

344722 (P 53,54). Même objet que le précédent brevet. On fait réagir un dihalogénure de dialcoyl-étain, un sel d'un acide carboxylique et le dérivé métallique d'un thiol. Dans le produit final, Y est alors le reste acyle d'un acide carboxylique.

Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh:

344424 (P 55). Préparation de borate de triéthanolamine, utilisable pour le durcissement de polyéthers glycidyliques et de résines époxydes, par réaction entre de l'acide borique et la triéthanolamine.

On opère en présence d'un mélange de deux solvants, dont l'un dissout seulement les matières premières et l'autre également le produit final, et l'on élimine l'eau engendrée.

345744 (P 54). Copolymère résineux. Par estérification d'un éther mixte aliphatique-aromatique renfermant des groupes oxy libres au moyen d'un acide dicarboxylique saturé et d'un acide dicarboxylique éthyléniquement non saturé, puis copolymérisation avec un monomère oléfinique. Isolation électrique.

American Cyanamid Company, New York:

344560 (P 55). Récupération de thiocyanate sous forme de solution concentrée dans la fabrication des fibres de polyacrylonitrile. La solution diluée de thiocyanate (sous-produit), ayant un *p*H inférieur à 7, est amenée à un *p*H d'au moins 7 puis concentrée.

344733 (P 55). Nouveaux éthers hydroxylés de la benzophénone (2-hydroxy-4'-méthoxybenzo-phénones), destinés à la stabilisation de compositions résineuses polymérisables vis-à-vis de la lumière ultra-violette. On fait réagir un méthoxy-chlorure de benzoyle avec un méthoxybenzène et on désalcoyle le ou les groupes méthoxy en ortho par rapport au groupe carbonyle.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden:

344562 (P 54). Résines contenant de l'aluminium. On fait cuire un alcoolate d'aluminium stabilisé à l'aide d'une combinaison donnant lieu à la transposition céto-énolique avec un alcool polyvalent, et débarrasse le produit de réaction de ses constituants volatils par distillation. Compatibilité avec les huiles et de nombreuses résines.

344843 (P 54). Mélange durcissable en une résine. Il contient une résine époxyde à époxy-équivalence supérieure à 1 et le produit d'addition d'une di- ou polyamine avec une résine époxyde à époxy-équivalence inférieure à 1. Revêtements, collage, objets moulés.

347003 (P 55). Modification de résines à couler à base éthoxyline par estérification. L'estérification se fait avec moins de 20% d'acides gras supérieurs. Meilleure résistance au choc.

Ciba, Bâle:

344846 (55). Nouveaux produits de polymérisation. On soumet à la polymérisation des N-(β-trichlor-α-oxyéthyl)-amides d'acides α,β-non saturés. Rétification et insolubilisation par chauffage et/ou par réaction avec des composés appropriés.

Farbwerke Hoechst, Francfort:

344997 (P 55). Epoxydes d'amides de formule R_1–NH–R_2–NH–R_3, où l'un au moins des deux restes R_1 et R_3 est un reste d'acide gras à au moins 12 atomes de carbone mono- ou poly-non saturé. On effectue l'époxydation à l'aide d'acides performique ou peracétique, dans un solvant d'un genre déterminé. Laques, corps conformés. Haute élasticité et haute résistance aux agents chimiques.

347004 (P 55). Stabilisation des polymères d'oléfines. On incorpore aux oléfines, pendant ou après la polymérisation et à raison de 0,02 à 10%, des combinaisons renfermant des groupes époxy et ayant un poids moléculaire supérieur à 200.

Phillips Petroleum Company, Bartlesville:

345155 (P 55). Purification par filtration à chaud de solutions d'oléfines fortement polymérisées dans des hydrocarbures. On effectue la filtration à une température comprise entre le point de trouble supérieur et le point de trouble inférieur de la solution.

347354 (P 55). Polymérisation d'hydrocarbure (éthylène) en vue de l'obtention d'un polymère solide à poids moléculaire élevé. On utilise un catalyseur comprenant au moins un halogénure, oxyhalogénure, hydroxyhalogénure ou oxyhydroxyhalogénure métallique d'un type donné, et au moins un composé métallique d'un type donné et/ou au moins un halogénure organométallique d'un type donné et/ou au moins un métal d'un type donné. Possibilité d'effectuer la polymérisation à des températures et sous des pressions relativement basses.

Walker Extract, Bolton:

345156 (P 54,55). Fabrication de polymères inorganiques modifiés. Par chauffage d'un chlorure polyphosphonitrilique dans des conditions anhydres avec un composé aromatique présentant au moins deux groupes hydroxy phénoliques. Fabrication d'articles résistant à la chaleur.

C. F. Roser, Stuttgart:

345157 (P 55). Préparation, par synthèse diénique, de polyesters renfermant des groupes Δ^4-tétrahydrophtaliques, substitués ou non substitués. On fait réagir des polyesters renfermant des groupes maléiques ou fumariques avec des composés à doubles liaisons conjuguées. Aptitudes réactives variées.

The Chemstrand Corporation, Decatur:

345158 (P 55). Préparation de téréphtalate de polyéthylène, par transestérification de téréphtalate diméthylique avec de l'éthylèneglycol et polycondensation subséquente sous pression réduite. La transestérification et la polycondensation se font à température élevée, en présence d'un formiate métallique. Accélération de la transestérification; obtention d'un produit remarquablement blanc (fibres).

347639 (P 55). Solutions de polymérisats d'acrylonitrile contenant un pigment en dispersion. On mélange un solvant inerte et une dispersion aqueuse du pigment en particules ne dépassant pas un micron, et on mélange la dispersion obtenue (contenant au plus 3% d'eau) avec un polymère d'acrylonitrile (à au moins 85%) ou avec une solution d'un tel polymère. Fibres.

Montecatini, Milan:

345335 (P 55). Préparation de hauts polymères linéaires, renfermant des groupes méthine et des doubles liaisons conjuguées, des hydrocarbures de formule CH≡C—R (R = hydrogène ou reste d'hydrocarbure). On opère en présence d'une combinaison d'un métal polyvalent des groupes 4 à 8 et en présence d'un composé organométallique dont le métal appartient aux groupes 1 à 3 ou en présence de produits de réaction de ces substances.

Imperial Chemical Industries, Londres:

345460 (P 55,56). Mélange contenant un thermoplaste et un plastifiant. Celui-ci comprend au moins un ester d'un acide organique et de l'un au moins des alcools suivants: 3-méthyl-hexanol-1, 3-éthyl-hexanol-1, 3-méthyl-heptanol-1 et 3-éthyl-heptanol-1.

345742 (P 54, 55). Préparation d'une mousse élastique. On forme d'abord un polyester à partir: d'un acide dicarboxylique ne renfermant pas d'autres groupes réactifs que les groupes carboxyle, d'un glycol ne renfermant pas d'autres groupes réactifs que les groupes alcool, d'un composé renfermant plus de deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate; on fait réagir ce polyester avec un isocyanate organique et de l'eau, en présence d'un catalyseur. Durcissement très rapide, très haute résistance à l'hydrolyse.

The B. F. Goodrich Company, New York:

345743 (P 55). Composition aqueuse stabilisée, contenant des polymères, gonflables dans l'eau, d'acides ou d'anhydrides dibasiques non saturés en α,β et d'éthers vinyl-alcoyliques. Le stabilisant est la 8-hydroxy-quinoléine. Viscosité relativement stable à la conservation. Utilisation comme émulsionnant.

Metal & Thermit Corporation, Rahway:

345883 (53). Préparation d'esters trimercapto-boriques, particulièrement indiqués pour la stabilisation du chlorure de polyvinyle, la protection du caoutchouc contre l'oxydation et comme accélérateurs de vulcanisation et de polymérisation. On fait réagir un composé organo-stannique avec un mercapto-dérivé de l'acide borique.

Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Francfort:

346026 (P 54). Préparation continue de résines phénoliques. La condensation phénol-aldéhyde est conduite en présence d'un catalyseur solide insoluble dans le mélange réactionnel, fermement disposé dans l'enceinte de réaction.

Dr. Ing. Johannes Kleine, Munich:

346027 (P 54). Préparation de polyesters à haut poids moléculaire de l'acide lactique, présentant une activité optique élevée. On part d'acide lactique ou d'un lactide comprenant soit au moins 80% de l'isomère d soit au moins 80% de l'isomère l; la condensation s'effectue au-dessous de 250°. Revêtements, objets moulés ou coulés, feuilles, etc. Point de ramolissement élevé.

Lonza Usines électriques et chimiques, Bâle:

346028 (56). Préparation de dispersions aqueuses contenant plus de 45% d'acétate de polyvinyle et stables au froid, par polymérisation en émulsion en présence d'alcool polyvinylique et d'un catalyseur. On opère en quatre étapes au moins, en ajoutant la portion suivante de monomère seulement lorsque la précédente a réagi. Liants (peintures), colles, produits d'imprégnation, d'apprêt, de revêtement.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

346029 (P 54). Préparation de polymères d'uréido-éthers vinyliques. On opère en présence d'un catalyseur du type azo dans certains cas, du type azo ou d'un type différent dans d'autres cas. Echangeurs d'ions, produits moulés, stratifiés, traitement du papier pour le rendre résistant, etc.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Wuppertal-Elberfeld:

346363 (P 53). Polycondensation continue de l'ester diglycolique de l'acide téréphtalique dans un solvant organique formé de composés à au moins deux anneaux dans la molécule. La solution de l'ester est amenée à couler de haut en bas dans un récipient se trouvant à une température de 220 à 265° et croissant de bas en haut, tandis qu'un courant de vapeurs du même solvant se déplace de bas en haut.

Hercules Powder Company, Wilmington:

346364 (P 55). Polymérisation d'hydrocarbures éthyléniquement insaturés. On opère en présence d'une composition catalysante comprenant: 1) un produit de réaction insoluble dans les hydrocarbures contenant une combinaison d'un métal des groupes IV-B, V-B, VI-B ou VIII ou du manganèse et obtenu dans des conditions particulières; 2) un composé organométallique d'un métal alcalin, alcalino-terreux, terreux, des terres rares, ou du zinc. Concentration plus faible de catalyseur pour obtenir une vitesse donnée.

Devoe & Raynolds Company, New York:

346365 (P 55). Préparation de compositions pour revêtements. On fait réagir une huile à triglycérides non saturés avec une résine époxyde (232–304°), on ajoute au produit homogène obtenu un acide dibasique ou son anhydride et chauffe (177–304°). Compositions solubles dans les solvants organiques.

J. P. Bemberg Aktiengesellschaft, Wuppertal-Oberbarmen:

346695 (P 55). Procédé pour éviter le collage des feuilles cellulosiques non laquées empilées. On fait passer les feuilles dans un bain plastifiant, auquel on a ajouté du stéarate de sodium.

Chemische Werke Hüls, Marl:

346696 (P 56). Stabilisation des polymérisats de chlorure de vinyle avec 0,25–3,0% de α-phénylindole et, simultanément avec 0,1–1,0% de benzalphtalide et 0,5–3,0% d'une huile minérale difficilement volatile.

General Mills, Minneapolis:

346697 (56). Séparation des fractions à bas poids moléculaire des résines obtenues par condensation de formaldéhyde avec un phénol substitué par un reste arylique ou alcoylique. La résine est chauffée sous vide à une température d'au moins 250°, jusqu'à ce qu'une solution à 30% de la résine dans la diméthylformamide présente une viscosité de 5 à 35 centistokes à 30°.

Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul:

346698 (56). Préparation d'un produit d'imprégnation pour textiles. On fait réagir un trihalogénosilane avec un mélange homogène d'acide sulfurique à 80% et de hexaméthyldisiloxane, de façon à obtenir un produit de composition déterminée. Imperméabilisation des fibres de polycaprolactame, d'acétate et de laine de cellulose.

E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington:

347005 (P 53). Préparation d'un polymère renfermant des groupes uréthane et des groupes urée. On fait réagir un isocyanate organique avec un polyalcoylène-éther-glycol de poids moléculaire d'au moins 750, ainsi qu'avec un composé organique renfermant deux groupes NH_2 liés à deux atomes différents. Elastomères durcissables ou non durcissables.

Sandoz, Bâle:

347355 (56). Polymérisation en émulsion de composés renfermant au moins une liaison éthylénique. On utilise comme émulgateur un carboxy-éther (ou un de ses sels) de formule:

$$R\text{–}(OC_2H_4)_n O(CH_2)_m COOH$$

où R est un reste alcoyle ou alcényle (8–20 C) ou un reste alcoylaryle (12–24 C), *m* vaut 1 ou 2 et *n* est un nombre entier compris entre 1 et 40. Emulsions stables.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

347640 (P 55). Préparation de polycarbonates à haut poids moléculaire. Des diaryl-, dialcoyl- ou dicycloalcoyl-esters d'acides dibasiques de formule



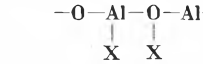
(R = reste de diarylalcane)

sont amenés à réagir à température élevée soit entre eux, soit avec des dioxy-composés. Films, fibres, objets coulés.

Koninklijke Industrieele Maatschappij, Deventer:

345340 (P 54). Composés organo-stanniques, utilisables pour la stabilisation des polymères halogénés. On fait réagir un dérivé organique de l'oxyde d'étain avec un monoester de l'acide maléique.

347641 (P 55). Préparation de sels d'aluminium polymères d'acides organiques, renfermant l'élément structurel



(X = reste d'acide organique)

Par traitement dans un solvant organique indifférent, à l'ébullition, de sels basiques de composition $(HO)_2Al\text{–}X$.

Chimie minérale

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

344044 (P 55). Purification d'une silice précipitée, finement divisée, contenant des ions comme impuretés. On forme une suspension aqueuse de la silice et d'une résine échangeuse d'ions, on dépose la suspension sur un tamis ne laissant passer que la silice et on soumet les particules de résine sur le tamis à un déplacement vers le bord du tamis. Charge pour caoutchoucs notamment.

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg:

344045 (55). Fabrication continue d'acide cyanhydrique par réaction entre de l'ammoniac et de l'oxyde de carbone. Le gaz contenant l'oxyde de carbone est conduit à travers une série de couches de contact disposées l'une après l'autre, chauffé avant chaque couche, et de l'ammoniac est mélangé au gaz chauffé séparément avant chaque couche.

344993 (55). Même objet que le précédent. On opère en présence d'un matériel de contact formé pour au moins 80% d'oxyde d'aluminium, ce dernier étant obtenu par fusion de sels d'aluminium et chauffage rapide du produit fondu à 500–700°.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Francfort:

344709 (P 55). Fabrication d'acide cyanhydrique par réaction entre des hydrocarbures et de l'ammoniac en présence d'un catalyseur à base de métal du groupe du platine. Le catalyseur contient, outre un ou des métaux dudit groupe, encore du magnésium ou un élément du groupe 3 du système périodique, seuls ou en mélange, libres ou sous forme de nitrures ou de composés engendrant des nitrures.

Oscar Neher & Co., Mels:

345329 (59). Préparation de perborate de sodium trihydraté à partir de perborate de sodium tétrahydraté. Le perborate tétrahydraté, sous forme d'un mélange solide humide avec le perborate trihydraté servant à l'inoculation, est chauffé pendant 10 à 25 heures à 40–55° dans un récipient muni d'un dispositif mélangeur, la pression de vapeur d'eau au-dessus du mélange étant maintenue à 75–100% de la saturation.

Ciba, Bâle:

345330 (56). Séparation partielle du niobium et du tantale. Un matériau contenant du niobium et du tantale sous forme oxydée est transformé, par l'action de chlore gazeux en présence d'un réducteur, en un mélange dans lequel le niobium est à l'état d'oxychlorure et le tantale à l'état de pentachlorure, lequel mélange est séparé en fractions par condensation ou sublimation.

Solvay & Cie, Bruxelles:

345635 (P 55). Obtention de chaux et/ou de magnésie et de gaz riche en anhydride carbonique par dissociation thermique des carbonates dans des fours verticaux continus chauffés par des combustibles liquides ou gazeux. On ajoute au carbonate une quantité de combustible solide telle que la quantité de chaleur fournie par celui-ci représente au moins 10% de la quantité de chaleur totale consommée.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

346864 (P 54). Préparation de cristaux de carbure de silicium par sublimation. Du carbure de silicium est sublimé au sein d'un gaz protecteur dans une enceinte limitée par du carbure de silicium.

Elektroschmelzwerk Kempten, Munich:

345877 (56). Préparation de carbure de silicium vert par chauffage d'un mélange de sable et de coke. Pendant la réaction, on introduit du chlore et/ou de l'azote ou une combinaison d'un de ces éléments.

The Beryllium Corporation, Reading:

345878 (57). Préparation de fluorure de béryllium fluide et facile à couler à son point de fusion. On chauffe de l'oxyde de béryllium avec du bifluorure d'ammonium, en présence d'un peu d'eau, et on chauffe le fluorure de béryllium formé à au moins 800 °C, en présence de chlorure de sodium ou de fluorure de magnésium.

Henkel & Cie, Dusseldorf:

346531 (P 55). Préparation de sels d'acides anhydres du phosphore. On condense des sels d'acides du phosphore trivalent avec des composés halogénés du phosphore pentavalent, avec départ d'halogénures.

Buss, Bâle:

347509 (55). Préparation simultanée des acides sulfurique et nitrique. Dans un gaz contenant du SO_2 mais pas ou peu d'oxygène, on provoque la transformation du SO_2 en SO_4H_2 à l'aide de N_2O_3 et d'eau, on introduit alors dans le mélange gazeux l'oxygène nécessaire pour oxyder le NO formé en N_2O_3, on absorbe une partie de ce dernier dans l'acide sulfurique et recycle dans le système, pour le faire réagir avec SO_2, l'acide sulfurique chargé de N_2O_3, tandis qu'on fait réagir avec de l'eau le reste du N_2O_3 pour obtenir de l'acide nitrique.

Préparation et traitement des cuirs, peaux

Böhme Fettchemie, Dusseldorf:

336154 (P 54). Produit pour le graissage des fourrures en peau. Il contient: 1) des amides ou esters d'alcools inférieurs et d'acides gras ou leurs produits de sulfonation ou de sulfitation, ou des huiles minérales ou leurs produits de sulfonation; 2) des cires de polyalcoylèneoxydes, solubles ou dispersables dans l'eau, modifiées par des composés à reste lipophile; 3) des cires naturelles ou synthétiques.

St. Lawrence Corporation, Montréal:

342690 (55). Tannage des peaux. La matière à tanner est imprégnée d'une solution aqueuse contenant un dérivé soluble de la lignine, une aldéhyde soluble, une di- ou polyamide d'un acide polyvalent, puis acidifiée à la température ambiante.

General Electric Company, Schenectady:

344172 (P 54). Amélioration des propriétés hydrophobes et d'autres propriétés du cuir. On traite celui-ci avec une émulsion aqueuse contenant: a) un produit liquide polycondensable, obtenu par hydrolyse et condensation d'un mélange déterminé de méthylchlorosilanes; b) un agent de durcissement pour le produit a) constitué par un sel métallique d'un acide.

Zschimmer & Schwarz, Brilon:

345104 (56). Graissage du cuir au cours du procédé de collage à sec. Après le tannage et la neutralisation mais avant le séchage, le cuir est graissé d'abord avec une liqueur provoquant un graissage en profondeur puis avec une liqueur provoquant un graissage superficiel.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Cibanonschwarz FR Mikropulver für Färbung* liefert in direkter Färbung, ohne Nachbehandlung, ein volles, neutrales Schwarz von sehr guten Gesamtechtheiten, insbesondere vorzüglicher Lichtechtheit. Die Färbungen sind allwetterecht und gegen kombinierte Bleichverfahren beständig (kein Rosa-Ausbluten). Der Farbstoff wird zum Färben von Cellulosefaserstoffen, speziell von Baumwolle in der Flocke, als Kardenband und im Garn für Buntgewebe, welche gebleicht und merzerisiert werden, empfohlen.

®*Cibacronbrillantorange GP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Reaktivfarbstoff für Cellulosefaserstoffe von noch reinerer Nuance als Cibacronbrillantorange G. Er gibt Färbungen und Drucke von guter Licht-, Wasch-, Wasser- und Schweißechtheit; sie sind zudem trockenreinigungs- und «Trubenizing»*-echt und für Gummierungszwecke sowie Kunstharzausrüstungen geeignet. Einer der besonderen Vorteile des Farbstoffs liegt in der leichten Auswaschbarkeit des nichtfixierten Farbstoffanteils. Die Anwendung in der Färberei von natürlichen Cellulosefaserstoffen kann nach allen Foulard- und Kontinue-Verfahren, von regenerierten Cellulosefaserstoffen nach Foulardverfahren und dem Ausziehverfahren erfolgen. Für das Ausziehverfahren ist Cibacronbrillantorange G der neuen Marke vorzuziehen. Cibacronbrillantorange GP läßt sich nach dem ®Neovadin-Färbeverfahren auch auf Wolle applizieren, und zwar als Selbstfarbstoff sowie als Mischkomponente, insbesondere in Kombination mit den Cibacronscharlach- und Cibacronbrillantrot-Marken für Scharlachtöne.

® *Cibacetschwarz B mikrodispers*, Originalprodukt der CIBA, gibt auf Polyester-, Acetat- und Triacetatfaserstoffen in direkter Färbung blumige Schwarztöne oder blaustichige Graunuancen von guten allgemeinen Echtheiten. Der Farbstoff baut gut auf und läßt sich auf Polyester- und Triacetatfaserstoffen auch nach HT- oder Carrier-Verfahren färben. Der Farbstoff ist zum Färben von Mischgespinsten von Interesse, und zwar für Schwarz- und Grautöne auf Mischungen aus Polyester/Cellulosefaserstoffen oder für Grautöne auf Polyesterfaserstoffen/Wolle. Cibacetschwarz B mikrodispers ist für den Direktdruck auf Polyester-, Acetat- und Triacetatfaserstoffen geeignet. Für Polyamid- und Polyacrylnitrilfaserstoffe wird diese Marke nicht empfohlen.

® *Chlorantinlichtgrau AVLL* gibt auf Baumwolle und regenerierten Cellulosefaserstoffen in Färbung und Druck ein blaustichiges Grau von sehr guter Lichtechtheit und guter Wasser- und Schweißechtheit. Der Farbstoff ist verkochbeständig und deckt streifigfärbende Viscosekunstseide. Die Färbungen sind alkalisch weißätzbar und sehr gut für die Kunstharzausrüstungen geeignet. Chlorantinlichtgrau AVLL läßt sich auf allen Apparaten und Maschinen färben und ist insbesondere für die Jiggerfärberei geeignet. Der Farbstoff wird auf Grund seiner guten Verkochbeständigkeit für die Halbwollfärberei empfohlen.

* Trubenizing Process Corporation, New York, USA.

®Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 14 Fasc. 12 1960 Pag. 393–434

3. Europäisches Peptid-Symposium

Basel, 5. bis 8. September 1960

Die drei nachfolgend abgedruckten Vorträge wurden am 3. Europäischen Peptid-Symposium in Basel gehalten. Von den übrigen Vorträgen sind Autoreferate im Novemberheft der *Chimia* zu finden*.

The Application of Mass Spectrometry in Amino Acid and Peptide Chemistry

By K. BIEMANN

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass. U.S.A.)

Zusammenfassung

Im Anschluß an eine kurze Einführung über das Wesen der Massenspektrometrie wird deren Anwendung auf folgende Probleme beschrieben: Identifizierung von Aminosäuren, Strukturbestimmung unbekannter Aminosäuren, quantitative Aminosäure-Bestimmung, Sequenzanalyse von Peptiden, Bestimmung N-terminaler Aminosäuren und freier Aminogruppen in Seitenketten.

Am wichtigsten ist die Möglichkeit einer direkten Sequenzbestimmung in Oligopeptiden bis mindestens zum Pentapeptid. In Kombination mit einer gas-chromatographischen Vortrennung lassen sich auch komplexe Peptidgemische bearbeiten.

Massenspektrometrische Analysen erfordern sehr wenig Material. Bei Serienversuchen ist auch der allgemeine Aufwand und der Zeitbedarf gering. Die quantitative Aminosäure-Bestimmung empfiehlt sich, sobald eine Untersuchung, wie etwa eine Stoffwechselstudie oder die Konstitutionsaufklärung eines Proteins, eine große Anzahl von ähnlichen Analysen erfordert. Für gelegentliche Einzelbestimmungen dagegen verwendet man besser andere Analysenverfahren.

At present, the techniques used for the determination of the primary structure of peptides and proteins rely mainly on chromatographic and electrophoretic separations and the identification of the ultimate degradation products, in general amino acids and derivatives thereof, by nonspecific color reactions. Over the last decade these techniques have led to a dramatic advance of the knowledge of protein structure. For the solution of the many more structural problems in the peptide field there seems to be only one obstacle: the amount of time and manpower required due to the slowness of the methods of separation employed, the tedious procedures used for the determination of the amino acid sequence in the degradation-peptides and the sometimes not very reliable identification of the products by their mobility in chromatographic and electrophoretic systems.

It was primarily in consideration of these factors that we began to investigate the possible use of mass spectrometric methods in this field, because it is a technique which combines speed with a high degree of specificity of information, the latter being also strictly related to the structure of the molecule. Furthermore, the minute sample required meets another prerequisite of any method to be of pratical applicability in this field and it was also felt that the introduction of an entirely new approach might be of a general value. In addition, the isolation of peptides from microorganisms and plants, which frequently contain new amino acids, makes it necessary to determine their structure before elucidation of the sequence in the peptide, and also for this purpose mass spectrometry could be used with success.

The elaboration of mass spectrometric methods was, therefore, aimed at the following problems:

qualitative identification of amino aids,
determination of the structure of new amino acids,
quantitative determination of amino acids,
sequence of amino acids in peptides,
determination of N-terminal amino acids and free $-NH_2$ groups,
determination of C-terminal amino acids and free –COOH groups.

The first five of these have thus far been solved in principle[1-6] and it is the purpose of this review to discuss the methods involved, their potentialities and limitations.

* Sonderdrucke, in denen alle Autoreferate und die drei nachstehend abgedruckten Vorträge von K. BIEMANN, H. ZAHN und H. ZUBER zusammengefaßt sind, können bei genügendem Interesse beim Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, bezogen werden.

[1] K. BIEMANN, J. SEIBL and F. GAPP, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 1* (1959) 307.

[2] K. BIEMANN, C. LIORET, J. ASSELINEAU, E. LEDERER and J. POLONSKY, *Biochim. Biophysica Acta 40* (1960) 369.

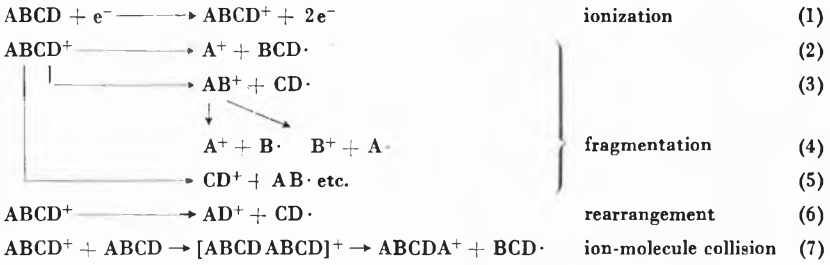
[3] K. BIEMANN and W. VETTER, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 2* (1960) 93.

[4] K. BIEMANN, F. GAPP and J. SEIBL, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 2274.

[5] K. BIEMANN and W. VETTER, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, in press.

[6] K. BIEMANN and W. VETTER, unpublished.

It might be advantageous to first discuss the principle of the mass spectra of organic compounds, without, however, going into the instrumental aspects, reviews of which can be found elsewhere.[7] A mass spectrum is a recording of mass vs. intensity of the positively charged particles formed on electron bombardment of the compound, present in the gaseous state in the ion source of the spectrometer. They are charged molecules and fragments thereof produced on electron impact through the following simplified processes:



The first step leads to the molecular ion, the mass of which discloses the accurate molecular weight. Steps 2 to 5 give rise to fragments representing atoms or groups present as such in the molecule, in contrast to the ion formed in step 6. Reaction 7 produces a particle heavier than the original molecule. The last two processes would seem to limit the usefulness of mass spectrometry for the determination of structure; detailed knowledge of the mechanism of these reactions and the circumstances under which they occur, however, makes it possible to deduce specific structural information also from these ions.

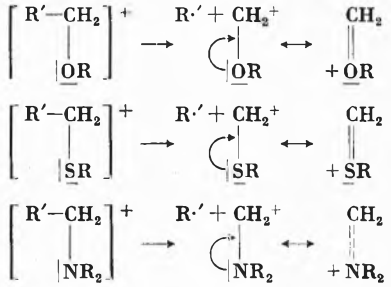
The mass spectrum of even a relatively small organic molecule thus is very complex and contains a large number of peaks, practically one for every possible combination of the atoms present in the molecule. This combined with the high degree of reproducibility of the spectra makes for their usefulness for the proof of identity of two compounds. A consideration of the intensity of the peaks, i. e. the probability of formation of a fragment of a certain mass, is the basis of the interpretation of such a spectrum in terms of the structure of the compound. Since each fragmentation step involves the scission of one or more bonds and the production of two fragments (a positive and a neutral one) the energy required and thus the frequency of the event depends mainly on the strength of the bond to be broken and the stability of the fragments to be formed. The latter factor is the more influential one, and the most intense peaks in the spectrum are due to those fragments in which the positive charge is best stabilized:

[7] L. Jenckel and E. Dörnenburg, in E. Müller, ed., *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Vol. III, Part I, pp. 693 to 752, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. D. W. Stewart, Mass Spectrometry, in A. Weissberger, ed., *Physical Methods of Organic Chemistry* (Technique of Organic Chemistry, Vol. I) 2nd ed., Part II, pp. 1990–2058, Interscience, New York.

Hydrocarbons or alkyl groups are cleaved at the points of branching due to the increase in carbonium ion stabilization in the order

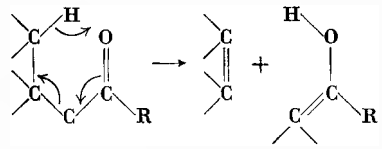
$$CH_3^+,\ RCH_2^+,\ R_2CH^+,\ R_3C^+.$$

Molecules containing atoms with unshared electron pairs are cleaved at the carbon-carbon bond next to this atom due to the resonance stabilization of the positive charge by the available electron pair



These effects are in some respect additive, i. e. the fragmentation of the carbon-carbon bond next to the hydroxyl group is much more pronounced in tertiary alcohols than in primary ones. In other respects they are competitive: in an α-amino alcohol the positive charge is stabilized better on the nitrogen containing fragment which, therefore, appears in the spectrum as a stronger peak than the hydroxylic fragment.

The most common rearrangement reactions of the ions formed in the mass spectrometer are the elimination of H_2O and NH_3 from alcohols and primary amines (NH_2R and NHRR′ from secondary and tertiary amines respectively) and of olefines or similar fragments from carbonyl compounds, esters etc. through



The ion-molecule collisions (step 7 in the above scheme) do not occur in mass spectra obtained under normal conditions with the exception of a peak at one mass unit above the molecular weight which corresponds to a molecular ion which has abstracted a hydrogen atom from another molecule and is thus a protonated molecule which is often more stable than the molecular ion itself

and gives rise to an appreciable "M + 1 peak". Since it arises from a collision of two particles its intensity is not directly proportional to the sample pressure, like all other peaks, but to the square of the pressure. It is also dependent on the conditions in the ion source which in effect alter the relative concentration of the ions. These changes in relative intensity clearly identify the M + 1 peak which thus may be used to establish the molecular weight of a compound which does not exhibit a peak at its molecular weight because of the instability of the molecular ion. A very typical class of such compounds are the polyamino alcohols and polyamines discussed later on.

This rather brief introduction to the fragmentation processes on electron impact will suffice for the following discussion of the mass spectra of derivatives of amino acids and peptides.

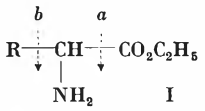
One more point has to be emphasized: In a conventional mass spectrometer for organic materials the sample has to be present in the ion source in the gas phase. For practical purposes, the compound has to be vaporized to produce at least about 10^{-2} mm pressure at the temperature of the inlet system of the instrument which is kept at 140 °C in the author's instrument,* but might be as high as the thermal stability of the sample permits. This necessity of vaporizing the sample without decomposition makes it practically impossible to obtain from free amino acids or peptides mass spectra of the quality required for an unambiguous interpretation. It was, therefore, necessary to convert these materials by specific chemical reactions into more volatile derivatives which, however, still contain all the structural features of the original compounds.

Identification of amino acids

As volatile derivatives of amino acids we have chosen their ethyl esters, because they can be easily prepared, even on a very small scale, by esterification with ethanolic hydrochloric acid and have the advantage over methyl esters of a slower rate of dimerization to diketopiperazines.

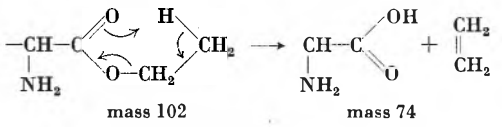
The mass spectra of over thirty of such esters have been investigated[1] and they revealed a number of characteristics which make them suitable for the identification or determination of structure:

If we consider an α-amino ester of the general structure



I

we find, in agreement with the generalizations made above, that either one of the carbon-carbon bonds next to the amino group are easily broken and cleavage at *a* gives rise to the more intense peak (this has also been observed with methyl esters).[8] The latter indicates the size of R and the fragment due to cleavage at *b* will always occur at mass 102, unless it would bear a substituent on the α-carbon atom or the amino group, the size of which could be deduced from the mass number of the corresponding peak after subtraction of 101 mass units. Proline ethyl ester, lacking this group, does not exhibit a peak at m/e 102. Furthermore, this ion of mass 102 always gives rise to a peak at m/e 74 by elimination of ethylene from the alcohol moiety of the ester group



The structure of the group R in I can be deduced from peaks due to preferred fragmentation of bonds in this part of the molecule, e. g. at the points of branching. The esters of leucine (Fig. 1) and isoleucine (Fig. 2) may be distinguished by their peaks at m/e 144, 116, 43 and

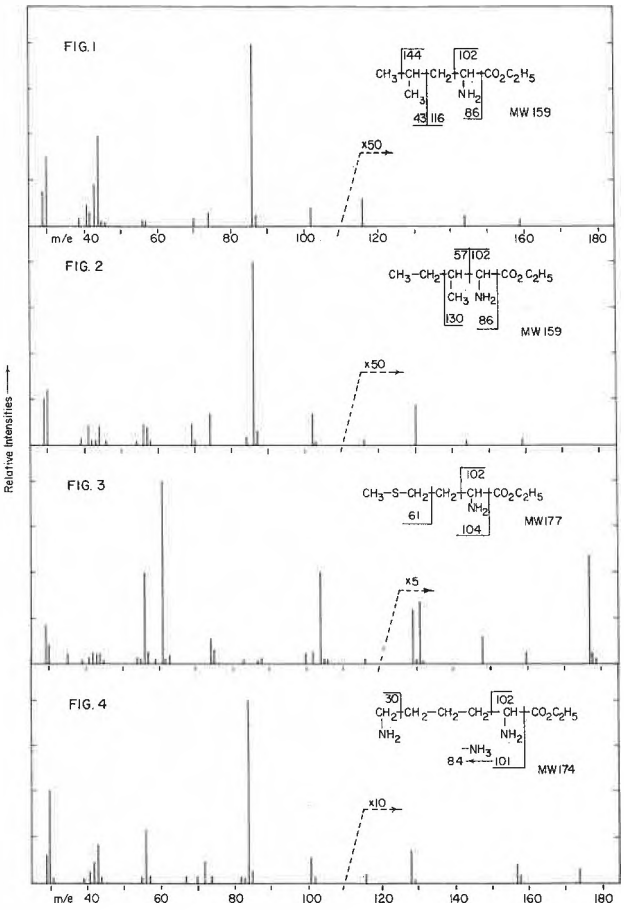


Fig. 1–4. Mass spectra of the ethyl esters of leucine (1), isoleucine (2), methionine (3) and lysine (4)

* A CEC21–103C mass spectrometer has been used for all experiments discussed herein. It has a mass range and useable resolution extending to mass 700. Scanning time m/e 12–700 is 11 to 20 min. A fraction of a milligram of sample is required for a spectrum.

[8] C. O. Andersson, *Acta Chem. Scand. 12* (1958) 1353.

130, 57, respectively.* Furthermore, characteristic differences in these two spectra are due to further decomposition of the fragment (mass 86 in both cases) arising through cleavage at *a* in I. Peaks at mass 44 (C_2H_6N) in leucine and 69 (C_5H_9) in isoleucine ester are due to such processes.

Although in many simple amino acid esters the $R-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH^+}}$ peak is the most intense one in the spectrum, the introduction of a functional group into the side chain frequently gives rise to other very strong peaks, e. g. m/e 84 in lysine ester (Fig. 4)

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH^+ \xrightarrow{-NH_3} \underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}-CH_2-CH_2-CH=CH^+ \quad \text{(or cyclic structure)}$$

or the peak at m/e 61 in methionine ester (Fig. 3), which represents the fragment $CH_3-S-CH_2^+$. Some of the fragments (m/e 56 and 129) in this spectrum are due to elimination of CH_3SH (mass 48) from either the molecular ion or the fragment of mass 104.

The mere identification of an amino acid by a brief interpretation of the mass spectrum of its ester and comparison with the spectrum of an authentic sample is therefore very simple and also highly specific. It is even possible to recognize the individual components in a mixture of amino esters without prior separation by consideration of the intense peaks present in the mass spectrum of the mixture. In this case the use of ionizing electrons of low energy (10–12 eV instead of the otherwise employed 70 eV) is of advantage since the spectrum obtained is much simpler and consists mainly of the peaks due to cleavage at *a* in structure I.

It might be pointed out at this time, that the mass spectra of D and L and racemic forms of optically active molecules are, of course, identical. There are only slight differences in the spectra of aliphatic diastereomeres, in contrast to certain cyclic ones.

Determination of the structure of new amino acids

From the foregoing discussion it is clear that the structure of an amino acid is reflected in detail in the mass spectrum of its ethyl ester, and it should therefore also be possible to deduce the structure of a new amino acid from the corresponding spectrum.

This has been accomplished[2] in the case of an amino acid recently isolated from the crown gall tissue of a number of plants. By the usual analytical methods it had been shown not to be a primary *a*-amino acid, to contain half its nitrogen in an NH_2-group, one $C-CH_3$, no $N-CH_3$ nor $O-CH_3$ and to be probably a diacid of the composition $C_9H_{18}N_2O_4$, although the elemental analysis was made difficult by the retention of crystal solvent. The small amount of material available made it impossible, however, to determine the structure by chemical degradation.

The mass spectrum of the ethyl ester of this compound (Fig. 5) obtained on esterification of 0.4 mg of the acid and regeneration of the free ester with ammonia in dichloromethane (see below) exhibited intense peaks at m/e 84, 156, 184 and 201.

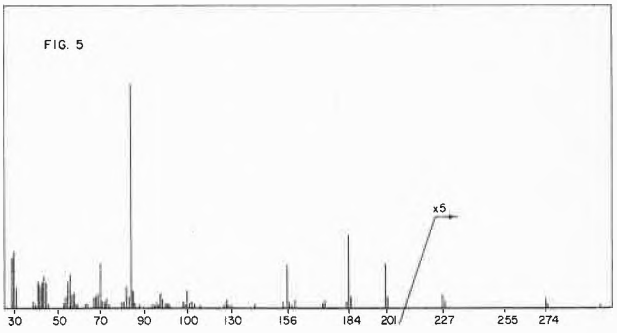


Fig. 5. Mass spectrum of the ethyl ester of lysopine

A small peak at mass 274 was identified as the molecular weight on the basis of the even smaller one at m/e 275 which exhibited the characteristic behaviour of an M+1 peak, mentioned previously. This was corroborated also by the peak at m/e 201, corresponding to a loss of 73 mass units ($-CO_2C_2H_5$). The even molecular weight indicates an even number of nitrogens, most probably two. Mass 201 must still contain a primary amino group because it looses 17 mass units (NH_3) forming the ion of mass 184. The latter eliminates 28 mass units—most probably C_2H_4—to form the particle of mass 156, and it was already pointed out that it is characteristic for fragments containing a carbethoxy group. The very strong peak at m/e 84 is also found in the spectrum of lysine ethyl ester and suggests that also in this new amino acid the two nitrogen atoms are connected by a C_5-chain. The presence of a peak at m/e 30 indicates a $-CH_2-NH_2$ group. These conclusions may be summarized as follows:

Peaks Observed	*Conclusions*
274	molecular weight, even number of nitrogens
↓ $-73\,(COOC_2H_5)$	
201	$R-\underset{\displaystyle N-R'}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$
↓ $-17\,(NH_3)$	
184	$-NH_2$ { $R-\underset{\displaystyle N-R'}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$
↓ $-28\,(C_2H_4)$	
156	$-NH_2$ { $R-\underset{\displaystyle N-R'}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$ } $-COOC_2H_5$
84 $(C_5H_{10}N)$	$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\displaystyle N-}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-$

and lead to structure

$$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3CH-COOH$$

for this new amino acid which was now named lysopine. Synthesis of this structure proved it to be correct.

* In the mass spectra shown in the figures of this paper all peaks are included which have at least 2% of the intensity of the highest peak. In the magnified regions (on the right hand side of the slanted arrows) the minimum peak shown is decreased for the same factor.

Quantitative analysis of amino acid mixtures

Quantitative analysis by mass spectrometry of complex mixtures is widely used in the petroleum industry and its speed and accuracy, in fact, provided the incentive for the development of the mass spectrometers now commercially available. In the discussion of the mass spectra of amino acid ethyl esters it was already pointed out that they exhibit one or very few peaks which are rather intense. For the different amino acids they fall at different mass numbers with little interference by others in most cases, a fortunate situation for quantitative analysis of multicomponent mixtures. Most often the $(R\text{–}CH\text{–}NH_2)^+$ peak is the most intense and useful one: 30 in glycine ethyl ester, 44 in alanine, 58 in α-aminobutyric acid, 72 in valine etc., whereas fragments involving the R-group are often more pronounced in the esters of amino acids containing further functional groups in the sidechain, e. g. mass 61 in methionine ester, 84 in lysine, 107 in tyrosine etc. The most intense peaks in leucine, isoleucine and hydroxyproline, however, fall at the same mass number (86) and, if more than one of these three are present in the mixture, additional characteristic peaks have to be used (e. g. 44, 69 and 68). The composition of a mixture of amino acid ethyl esters can, therefore, be calculated from a single mass spectrum of the mixture in the simplest way by the subtraction of the contributions of one component after the other once a calibration spectrum of each one of the pure esters is available.

The major problem involved in the application to mixtures of amino acids is, however, not one of mass spectrometry or arithmetic, but the fact that the sample to be analyzed is composed of free amino acids which first have to be converted to the free esters and then introduced into the instrument without any fractionation in spite of the widely different boiling points of the components. Furthermore, the formation of diketopiperazines has to be avoided and, most important, the whole procedure should not require more than 1 to 3 mg of the original mixture.

All these requirements were met by the following method:[3] The mixture of amino acids is refluxed with ethanolic hydrochloric acid for three hours, the solvent evaporated in a desiccator and the remaining ester hydrochlorides dissolved or suspended in dichloromethane. Dry ammonia is then passed briefly through this mixture liberating the free esters while ammonium chloride precipitates which is then filtered off. The dichloromethane is now distilled off in a special tube which is then connected with the port on the inlet system of the mass spectrometer. The tube with the ester mixture and some remaining solvent is now cooled to $-60°$ and the latter is pumped off through the pumping system of the instrument. After closing the pump valves the tube is heated quickly to 160° which quantitatively introduces the esters into the mass spectrometer. Since the amino esters, when free, are either in a dilute solution or at very low temperature or in the vapor phase under low pressure the dimerization is prevented. Dichloromethane was chosen as a solvent because it dissolves most of the ester hydrochlorides, has a low boiling point and its mass spectrum interferes least with the spectra of the esters which is important because the last traces of solvent are difficult to remove.

Results obtained on synthetic mixtures are summarized in Table I. The values found are in good agreement with the theoretical ones; tyrosine and ornithine deviate most, the former probably because of the size and polarity of the molecule, the latter because ornithine ester cyclyzes to 3-amino-piperidon-2, the spectrum of which is not very favorable for such an analysis. Difficulties are still encountered with sulfur containing amino acids (except methionine) although it should be stated that we have analyzed lanthionine in mixtures after desulfurization with Raney-nickel to alanine, which in principle is also possible with cystine and cysteine.

Table I: Results of quantitative analyses on four synthetic mixtures of amino acids

Amino Acid	Mass Number[a]	Mixture A		Mixture B		Mixture C		Mixture D	
		Calculated	Found *h*	Calculated	Found *i*	Calculated	Found *j*	Calculated	Found *j*
gly	30[b]	2.64[g]	2.63	2.16	2.09	–	–	–	–
ala	44[b]	1.73	1.75	1.31	1.28	–	–	–	–
abu	58[b]	1.85	1.84	–	–	–	–	–	–
val	72[b]	1.87	1.83	–	–	–	–	1.60	1.65
leu	44[c]	–	–	–	–	1.41	1.38	–	–
ileu	69[c]	–	–	–	–	1.66	1.68	–	–
pro	70[b]	1.30	1.32	–	–	1.18	1.17	–	–
ser	60[b]	–	–	1.44	1.42	–	–	–	–
thr	74[b]	–	–	0.98	0.98	–	–	–	–
opro	86[b]	1.40	1.41	1.01	1.00	–	–	–	–
met	61[d]	–	–	–	–	1.43	1.44	–	–
phe	120[b]	1.00	1.00	–	–	–	–	1.00	1.03
tyr	107[e]	–	–	–	–	–	–	0.80	0.76
asp	116[b]	1.03	1.05	1.00	1.00	1.00	1.02	1.19	1.21
glu	84[c]	1.40	1.41	–	–	–	–	–	–
orn	69[f]	3.10	3.27	–	–	–	–	–	–

(*a*) m/e of peak used for calculation. (*b*) $(R-CH-NH_2)^+$ fragment of $R-CH(NH_2)CO_2C_2H_5$. (*c*) Originates through further fragmentation of (*b*). (*d*) $(CH_3-S-CH_2)^+$. (*e*) $(HO\text{-}C_7H_6)^+$. (*f*) Fragment of orn-lactam. (*g*) Values represent molar ratios. (*h*) Average of 2, (*i*) average of 4, (*j*) average of 3 determinations.

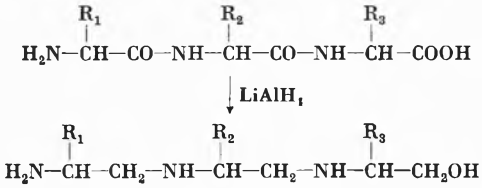
The major advantage of the mass spectrographic analysis over existing methods is the relatively short instrument time (30 to 40 min.) required, while the preparation of the samples itself can be done in larger series. It is thus possible to analyze accurately a large number of samples in a relatively short time, which might be necessary in connection with the structure determination of a protein, studies of metabolism, multiple analyses to increase the accuracy by statistical treatment of the results, etc. The method has little advantages, however, for only occasional, single analyses which might just as well be done with simpler instruments.

Determination of the amino acid sequence in small peptides

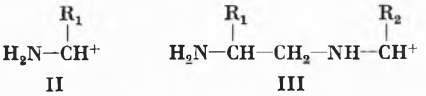
This problem is an important one for the determination of the structure of peptides and proteins which is

commonly attacked by enzymatic and/or hydrolytic degradation to, in most cases very complex, mixtures of small peptides, the amino acid sequence of which has to be determined in order to fit them back to the original structure. This approach obviously involves the separation of as many as possible of these peptides and sequence analysis on them.

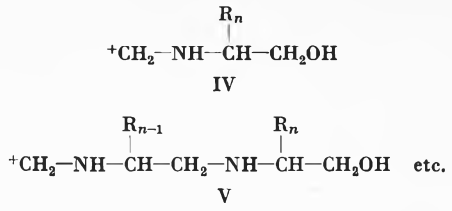
For the mass spectrometric determination of the sequence it is necessary to convert the free peptide into a more volatile derivative, which is of even greater importance for peptides containing polyfunctional amino acids. In consideration of the much lower boiling points of amines compared with the corresponding amides we have chosen to remove completely all the amide and carboxyl groups of the peptide by reduction to the corresponding amino alcohol with lithium aluminum hydride in tetrahydrofuran.[4] The polyamino alcohol thus obtained from a peptide still has the same structure as the parent peptide as far as type and location of the side chains are concerned except that the —CO— groups are replaced by $-CH_2-$:



In these molecules we now have a succession of —NH—C—C—NH— groups, the carbon-carbon bonds of which are easily cleaved on electron impact as discussed previously in the cases where there was only one nitrogen atom attached. These polyamino alcohols, therefore, give rise to fragments due to cleavage of any one of these bonds and since the positive charge is better stabilized on the more substituted carbon atom the fragment pertaining to the N-terminal part of the molecule will be somewhat more pronounced. In general, the spectrum of such an amino alcohol will exhibit a very strong peak due to the N-terminal fragment (II)



the mass number of which identifies the N-terminal amino acid (except differentiation of leucine and isoleucine). A somewhat less intense peak will be found $42 + R_2$ mass units higher (fragment III) which establishes now the amino acid next to the N-terminal and so forth. The reason for the decrease in intensity towards higher mass numbers is, aside from some instrumental factors, due the increased number of possibilities for further fragmentation of the larger particles. The sequence deduced in this way is further borne out by the corresponding peaks due to the fragments originating from the C-terminal part of the molecule:



The peak due to fragment IV found at mass $73 + R_n$ reveals the C-terminal amino acid, the one found $42 + R_{n-1}$ mass units higher (fragment V) the next amino acid and so on. The molecular weight of the polyaminoalcohol is deduced from the "M + 1 peak" which is small but very characteristic in these compounds and further corroborates the interpretation as do some peaks due to loss of any one of the side chains from the otherwise intact molecule. Such a spectrum is shown in Figure 9. It should be noted that the spectrum is of the amino alcohol obtained from acetyl-L-leucyl-L-alanyl-L-proline by reduction with lithium aluminium deuteride and therefore contains a $-CD_2-$ group for each —CO— group of the peptide which thus shifts the

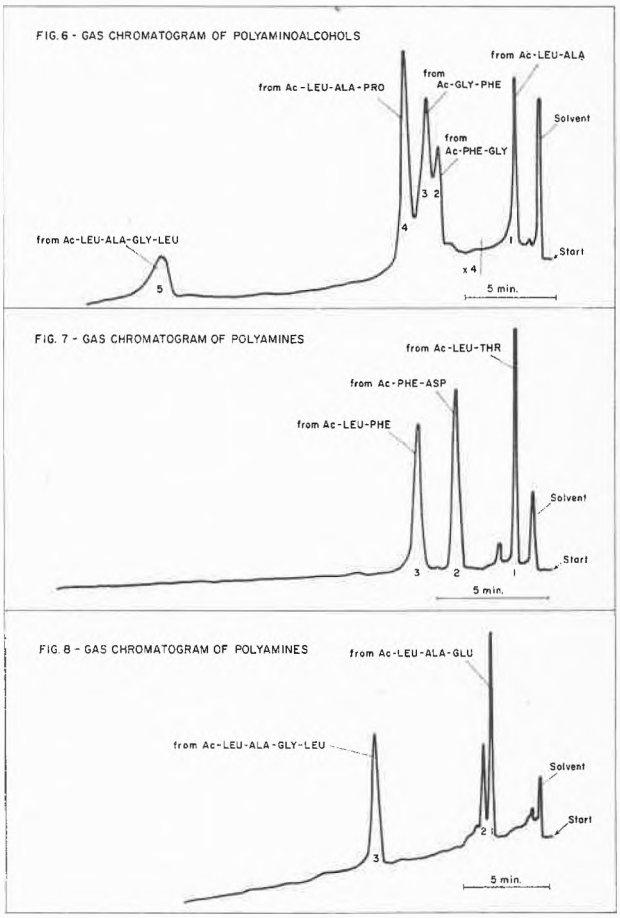


Fig. 6. Gas chromatogram of the polyamino alcohols obtained from a mixture of five acetyl-di- to tetrapeptides

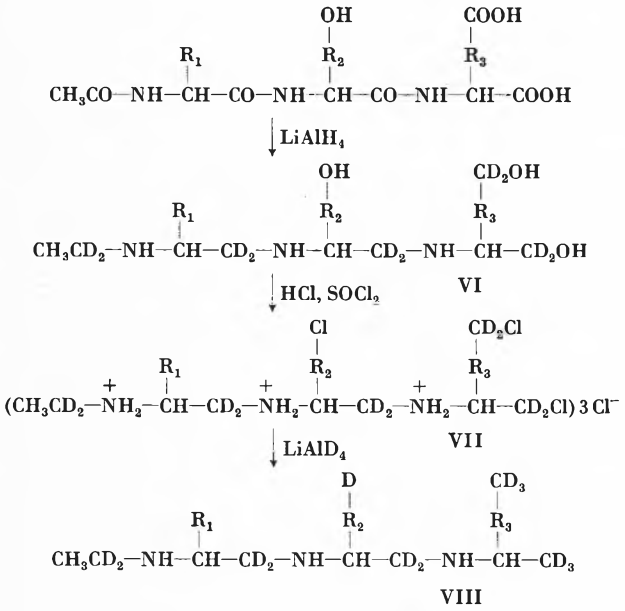
Fig. 7. Gas chromatogram of the polyamines obtained from a mixture of acetyl-peptides containing polyfunctional amino acids

Fig. 8. Gas chromatogram of the polyamines obtained from a mixture of an acetyl-tripeptide containing glutamic acid and an acetyl-tetrapeptide

mass numbers of the fragments up for two mass units per such group contained in it. For reasons outlined below we prefer the use of the deuteride over the hydride. The acetyl peptides were employed in our studies because these were easier synthesized as model compounds and also seem to give better results in general. The largest peptide we have as yet tested successfully with this method was a pentapeptide, Ac-leu-ala-gly-leu-pro.

The relatively good volatility of these derivatives made it attractive to attempt the separation of mixtures of these by gas chromatography and this was accomplished by the use of Apiezon L as stationary phase on columns operated at 260°. Figure 6 shows such a separation of a five component mixture of polyamino alcohols derived from di-, tri- and tetrapeptides. The fractions emerging from the column can be collected and are ready for introduction into the mass spectrometer without any further treatment. Figure 9, in fact, is the spectrum obtained from fraction 4 of this chromatogram. Very satisfactory spectra were obtained even from not completely resolved fractions (2 and 3) by collecting only the less overlapping portions.

The gas chromatographic separation of these products makes it possible to accomplish the reduction of many peptides in one experiment followed by separation into the individual components in a very fast and efficient way if compared with the rather tedious one of separating the peptides themselves by column or paper-chromatography or electrophoresis which always yield the fractions in the form of very dilute, aqueous solutions frequently containing large amounts of salts.



If the peptide contains one or more hydroxy or dicarboxylic amino acids the resulting reduction product will contain two or more hydroxyl groups. Such compounds emerge very late, if at all, from the gas chromatograph because of their high boiling point and polarity. The polyamines resulting by reductive elimination of all hydroxyl groups were expected to be very well suited for this type of separation, and to give good mass spectra which still allow the unambiguous elucidation of the sequence in the original peptide if the position of all the former hydroxyl groups were marked by deuterium. This was accomplished by a second reductive step involving the conversion of the polyamino alcohol (VI) in form of its hydrochloride into the alkyl chloride (VII) and its reduction with lithium aluminum deuteride to the amine (VIII).[5]

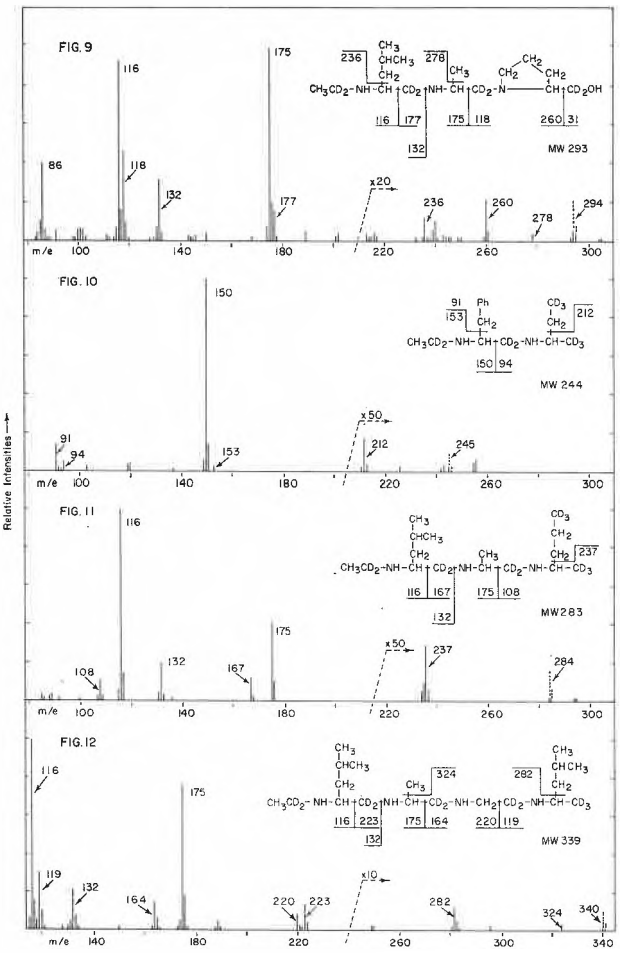


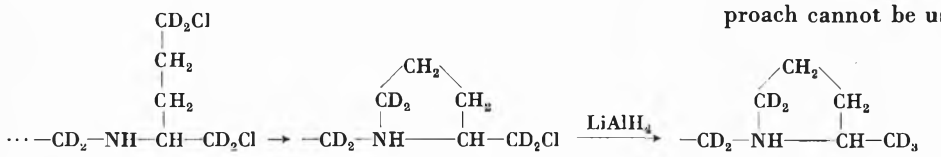
Fig. 9. Mass spectrum of fraction 4 of Figure 6*
Fig. 10. Mass spectrum of fraction 2 of Figure 7*
Fig. 11. Mass spectrum of fraction 1 of Figure 8*
Fig. 12. Mass spectrum of fraction 3 of Figure 8*

Figures 7 and 8 exhibit gas chromatographic separations of such polyamines obtained from mixtures containing peptides of hydroxy- or dicarboxylic amino acids. The reduced trailing of the peaks and the much shorter retention time of the tetramine in Figure 8 compared with the corresponding tetramino alcohol in Figure 7 should be noted.

* The dotted peaks indicate the increase in relative intensity of the M + 1 peak and its isotope peak on switching the ion source from "focused" to "non-focused".

The mass spectra of fraction 2 in Figure 7 and fractions 1 and 3 in Figure 8 are shown in Figures 10, 11 and 12 respectively. The fragmentation pattern closely follows the one outlined above for the polyamino alcohols and the peaks due to cleavage of the —NH—C—C—NH— are even more pronounced. In all these cases both reduction steps were done with lithium aluminum deuteride which makes it possible to differentiate between the side chains due to α-aminobutyric acid, threonine and aspartic acid which are converted to CH_3CH_2—, CH_3CHD— and CD_3CH_2— respectively, or between valine and glutamic acid, proline and hydroxyproline, and alanine and serine in a similar manner.

The mass spectrum of fraction 2 in Figure 8 revealed it to be the product of a side reaction in the reduction of the alkyl chloride intermediate derived from the peptide Ac-L-leu-L-ala-L-glu:



The formation of the five-membered ring appears to be so fast that it competes with the reductive elimination of the chlorine atom although the normal product is still the major one. The presence of the two deuterium atoms makes it possible to distinguish such compounds from the ones derived from proline.

As was already implied earlier the spectra of polyamino alcohols or polyamines derived from peptides differing only in the replacement of a leucyl residue with isoleucyl will have the same major peaks because their side chains have the same mass. They will not, however, be identical because the loss of the side chain is more favored in the case of the isoleucyl derivative due to the difference in the position of the methyl branch. Such peptides can be differentiated only if an authentic sample of one of the two compounds is available.

In the polyamine spectra, as with the polyamino alcohols, no appreciable peak is found for the molecular weight but the characteristic one at one mass unit higher. It might be mentioned at this point that there is consistently a peak at 11 mass units above the molecular weight (in the deuterated compounds a doublet at M + 11 and 12) which, though as yet unexplained, is a further indication of the molecular weight 11 and 12 mass units lower.

It is of importance for the practical implications of this work that only about 1 to 1.5 mg of each original peptide in the mixture is required to obtain a good mass spectrum after the two-step reduction and separation and it will probably be possible to use even smaller amounts if necessary. Because of the small amounts of materials and solvents (0.5 to 2.0 ml) involved, all reactions are simply carried out in sealed ampoules and worked up in centrifuge tubes. The price of the lithium aluminum deuteride is no obstacle because of the minute amounts required.

ANDERSSON indicated in a brief note[8] lacking any data that he obtained a useful mass spectrum from trifluoroacetyl-ala-phe-OMe, and this approach has been extended to a simple tripeptide (Val-gly-ala).[9] It will be of interest to see whether this method can be used for larger peptides and those containing polyfunctional amino acids which present a more severe volatility problem.

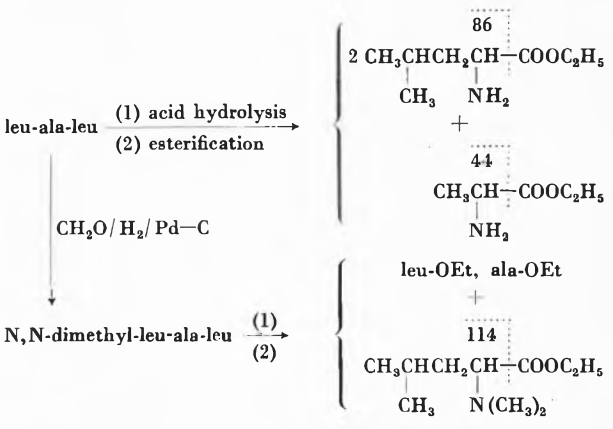
Determination of N-terminal amino acids and free amino groups

Although the N-terminal amino acid in a small peptide can be deduced from the mass spectrum of the corresponding polyamino alcohol or polyamine, this approach cannot be used for peptides which are too large to be subjected to this method without prior degradation to smaller peptides in which case the N-terminal amino acid has to be determined first.

The well-known dinitrophenylation of SANGER[10] seems to have only two minor drawbacks, the cleavage of the DNP-amino acids which occurs to some extent under the conditions of acid hydrolysis giving rise to difficulties in the quantitative estimation of the end groups and, secondly, the identification of the products which, on a small scale, has to be done by R_f-values.

We have combined the dimethylation of the free amino groups[11] with mass spectrometric analysis of the mixture of the amino acid ethyl esters obtained after methylation of the peptide, total hydrolysis and esterification.[6] The dimethyl amino groups have the definite advantage of higher stability towards acid hydrolysis. In the mass spectra of the esters, both the disappearance of the peaks due to the N-terminal amino acid and the appearance of certain peaks 28 mass units higher are used in the interpretation.

We have used a number of small peptides as models for this approach as illustrated on leucyl-alanyl-leucine:



Comparison of the spectra of the ester mixtures obtained before and after dimethylation showed, in the one derived from the methylated peptide, the intensity at mass 44 unchanged whereas mass 86 was decreased to one-half and a new peak at 114 appeared, correspondingly.

Since some of the dimethylated amino esters give rise to peaks isomeric with the ones from unmethylated esters (e. g. dimethylalanine and valine) quantitative evaluation of the spectra is necessary in the more complex cases. The use of isotopically labeled formaldehyde will be of added advantage.

The free amino groups in lysine, which would lead to N_ε-dimethyllysine, could be determined in the same manner.

Conclusions

Mass spectrometric methods have been devised for the solution of a number of basic problems involved in the determination of the structure of peptides and proteins. We feel that the most important contribution appears to be the one for the direct determination of the amino acid sequence in small peptides—up to pentapeptides or, possibly, even higher—since it is much faster and at least as reliable as conventional methods. Gas chromatographic separation of the derivatives used in the sequence determination further facilitates the work on the complex peptide mixtures obtained on partial hydrolysis of proteins. The mass spectrometric quantitative analysis of amino acid mixtures might find its place in those laboratories where a large number of such determinations is required in a relatively short period of time. The value of mass spectrometry for the elucidation of structure as illustrated in the case of lysopine needs no additional comment.

[9] Private communication (by Professor F. WEYGAND) of results obtained by the Swedish group.
[10] F. SANGER, *Biochem. J. 39* (1945) 507.
[11] V. M. INGRAM, *J. Biol. Chem. 202* (1953) 193.

Anwendung der röntgenographischen Methoden zur Charakterisierung von Peptiden

Von H. ZAHN
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Das vorliegende Referat will den präparativen Peptidchemiker an die mannigfaltigen Möglichkeiten erinnern, welche schon einfache Anwendungen der Röntgenstrahlbeugung bieten, die ohne besondere Schulung routinemäßig ausgeführt werden können.

Die theoretischen Grundlagen der Röntgenbeugung (Erzeugung von Röntgenstrahlen, Interferenzerscheinungen bei der Streuung an Kristallen, Beugungsgitter, Braggsche Gleichung) dürfen hier ebenso vorausgesetzt werden wie die wichtigeren Geräte (Röntgenapparate, Röntgenkammern nach DEBYE-SCHERRER, KRATKY u. a.) und Aufnahmemethoden (photographischer Film bzw. Zählrohrgoniometer). Für ausführliche Angaben über die Handhabung der Röntgenmethoden im Laboratorium und Zitate der wichtigsten einschlägigen Lehr- und Handbücher sei auf das Kapitel «X-Ray Diffraction» von H. ZAHN und H. DIETRICH in dem demnächst erscheinenden Band II von *Analytical Methods of Protein Chemistry* (herausgegeben von P. ALEXANDER und R. R. BLOCK, Pergamon Press Ltd.) verwiesen.

1. Unterscheidung mikrokristallin–amorph

Leider kristallisieren bei weitem nicht alle Peptide oder Peptidderivate. Vielfach erhält man Substanzen, die auch unter dem Mikroskop betrachtet keine Kristalle erkennen lassen. Eine einfache Pulveraufnahme in der Debye-Scherrer-Kammer erlaubt die Feststellung, ob es sich um eine wirklich amorphe oder immerhin um eine mikrokristalline Verbindung handelt. Im ersten Fall enthält die Röntgenaufnahme nur einen oder wenige diffuse sogenannte Flüssigkeitshalos, etwa wie das Debyeogramm des bei 85° über P_2O_5 im Vakuum getrockneten Hexapeptides von EUGEN SCHNABEL[1]:

Gly-DL-Ala-Gly-L-Tyr-Gly-DL-Ala

Das Peptid lieferte vor der Trocknung ein linienreiches Debyeogramm und ist daher eindeutig röntgenkristallin. Beim Entzug des Kristallwassers bricht wie bei vielen kristallinen Proteinen das Gitter zusammen.

2. Identifizierung von Peptiden durch Debye-Scherrer- sowie Kratky-Röntgenogramme

Chemisch sehr ähnliche Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen in sterischer Hinsicht, und gerade sterische Einzelheiten beeinflussen besonders stark die Beugung der Röntgenstrahlen. Schon in einer einfachen Debye-Scherrer-Aufnahme sind die Lagen der Linien und ihre relativen Intensitäten durch so viele voneinander unabhängige Parameter festgelegt, daß eine solche Aufnahme eine Art «Fingerabdruck» der Substanz darstellt. Der einfache visuelle Vergleich von Pulverdiagrammen gestattet daher eine sehr sichere Identifizierung von Substanzen. An Vorteilen gegenüber chemischen Methoden sind der geringe Zeit- und Substanzbedarf für eine Aufnahme und der Umstand zu nennen, daß die Substanz bei der Aufnahme nicht zerstört wird. Abb. 1 zeigt z. B. Strichdiagramme von Pulveraufnahmen von zwei diastereomeren Racematen ein und desselben Hexapeptides Ser-Ala-Gly-Gly-Ala-Gly, welche

[1] E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem. 615* (1958) 165.

durch ihre R_f-Werte und ihren Schmelzpunkt nicht zu unterscheiden sind.

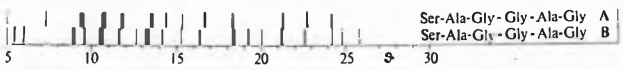


Abb. 1. Strichzeichnungen der Debyeogramme von Seryl-alanyl-glycyl-glycyl-alanyl-glycin[2]. Oben: Racemat A, unten: Racemat B

Eine zusätzliche elegante Identifizierungsmöglichkeit für Peptide stellen Kratky-Aufnahmen dar. Das kommt daher, daß langgestreckte Gebilde wie die Peptidmoleküle im Kristall im allgemeinen parallel ausgerichtet und in Schichten angeordnet sind, wie dies von Paraffinen und ihren Derivaten am längsten bekannt ist. Die Moleküle liegen dabei mit ihrer Längsachse senkrecht oder geneigt zur Basisebene, so daß der Netzebenenabstand gleich der Molekülläge plus zwischenmolekularem Abstand oder, je nach Neigungswinkel, kleiner als diese, jedoch meist groß gegen die seitlichen Abstände innerhalb der Schichten ist. Die von den Basisebenen stammenden Reflexe (gewöhnlich erster und zweiter, oft auch dritter Ordnung) treten daher bei kleinen Abbeugungswinkeln weit entfernt von den anderen Reflexen auf und stehen in enger Beziehung zur Molekülläge. Bei den Paraffinen und ihren Derivaten zeigte sich, daß in einer homologen Reihe von Molekülen mit steigender Kettenlänge auch der Basisabstand stetig wächst, so daß man fehlende Glieder ohne Referenzaufnahme auf Grund ihrer Langperiode identifizieren kann. Von uns gemessene Langperiodenreflexe an einigen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexapeptiden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Langperiodenreflexe einiger Peptide (ausschließlich L-Aminosäuren)

Peptid	Å
Gly-Phe-Phe	19,5
Gly-Tyr-Gly	14,6
Gly-Tyr-Leu	15,5
Gly-Tyr-Asp	19,5
Gly-Tyr-Glu	15,9
Tyr-Leu-Val	21,7
Gly-Phe-Phe-Tyr	16,7
Ala-Leu-Tyr-Leu-Val	26,7 19,0
Gly-Arg-Gly-Ala-Gly	37,8 16,5
Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly	25,0
H·(Ala)$_6$·OH	25,6

Aber auch schon die Zwischenprodukte der Peptidsynthese, besonders die Carbobenzoxyderivate von Peptiden, liefern schöne Kratky-Diagramme. Einige Meßergebnisse an solchen Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgenommen.

[2] E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem. 615* (1958) 173.

Tabelle 2: Langperioden N-acylierter Peptidderivate (ausschließlich L-Aminosäuren)

Peptidderivat	Å
Z·Asp(NH_2)-Glu(OÄt)·OH	15,6
Z·Leu-Tyr·$NHNH_2$	26,7 13,5
Z·Lys(Tos)-Ala·OMe	35,0 17,4
Z·Gly-Phe-Phe-Tyr-Thr-Pro-Lys(Tos)-Ala·OMe	41,4 21,3
Z·Gly-Phe-Phe-Tyr·OBz	16,0 13,1 11,4
Z·Tyr-Leu-Val-Tyr-Leu-Val·OBz	31,5 11,8
Z·(Ala)$_4$·OH	46,6 25,7
Z·(Ala)$_5$·OH	29,1
Z·(Ala)$_6$·OH	32,7
Z·(Ala)$_7$·OH	36,7
Ac·Gly-Lys(Z)-Gly-Glu-Gly·$NHCH_3$	26,9 14,2 11,6

Bei Röntgenuntersuchungen ist stets zu beachten, daß manche Substanzen je nach den Versuchsbedingungen beim Umkristallisieren in mehreren Modifikationen kristallisieren können. Es ist daher erforderlich, stets das Lösungsmittel anzugeben, aus dem die aufgenommene Substanz umkristallisiert worden ist.

3. Prüfung von Präparaten auf Reinheit

Verunreinigungen lassen sich leicht röntgenographisch nachweisen, wenn diese mindestens 5 Gew.-% ausmachen. Man bedient sich hier der stärksten Debye-Scherrer-Linie der Verunreinigung als Indikator und reinigt die Substanz so lange, bis in ihrem Pulverdiagramm der stärkste Reflex der Verunreinigung nicht mehr nachweisbar ist. Zum Beispiel prüfen wir Zwischenprodukte der Peptidsynthese beim Carbodiimidverfahren röntgenographisch auf das Vorkommen von Dicyclohexylharnstoff, der im Röntgenogramm starke Reflexe, entsprechend Netzebenenabständen von 5,12, 4,39 und 4,07 Å, liefert.

4. Feststellung von β-Strukturen

Nach den Arbeiten von BRILL, K. H. MEYER, MARK, ASTBURY u. a. sind die β-Formen natürlicher und synthetischer Polypeptide aus nahezu völlig gestreckten Ketten von Aminosäureresten aufgebaut. Die Carbonyl- und die NH-Gruppen ragen bei einer gestreckten Peptidkette abwechselnd seitlich heraus, so daß die Ketten durch Wasserstoffbrücken zu einem Kettenrost zusammengehalten werden könnten. Die sterische Hinderung durch die Seitenketten der Aminosäuren erzwingt aber eine Verdrehung der Amidgruppen gegeneinander, wodurch sich das *pleated sheet* von PAULING

und COREY[3] ergibt. Wenn darin benachbarte Ketten parallel liegen, beträgt der Abstand aufeinanderfolgender Peptidgruppen in Richtung der Kettenachse 3,25 Å. Diese Anordnung wird für β-Keratin vorgeschlagen. Bei antiparalleler Lage benachbarter Ketten ist der entsprechende Abstand 3,5 Å. Diese Struktur diskutiert man für Seidenfibroin.

Durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten, bauen die *pleated sheets* – aufeinandergeschichtet – die vollständige β-Keratin-Struktur auf.

Röntgendiagramme solcher β-Strukturen sind charakterisiert durch Äquatorreflexe, die von der Packung der Peptidketten abhängen, und durch Meridianreflexe, die auf die regelmäßige Aufeinanderfolge der Peptidgruppen längs der Kette zurückzuführen sind. Man beobachtet demnach beim *parallel pleated sheet* einen Meridianreflex, der einem Netzebenenabstand von 3,25 Å entspricht, beim *antiparallel pleated sheet* einen von 3,5 Å.

Von den Äquatorreflexen fallen besonders diejenigen zwei auf, die dem Abstand zwischen den Ketten und dem der *pleated sheets* voneinander entsprechen. Die Abstände zwischen den *pleated sheets* und damit die Lage der Äquatorreflexe hängen stark von der Größe der Seitenketten ab. Man findet bei Polyglycin 3,44 Å, bei β-Polyalanin und Tussah-Seide 5,35 Å, bei Bombyx-Seide 4,3 Å und bei β-Keratin 9,8 Å. Dagegen verändert sich der Abstand der Ketten in den *pleated sheets* nur wenig mit der Größe der Seitenketten. Die zugehörigen Äquatorreflexe liegen daher mit Ausnahme des Polyglycins (4,36 Å) im allgemeinen zwischen 4,6 und 4,8 Å.

Entsprechende Reflexe treten auch in den Pulverdiagrammen von Peptiden auf. Man kann hier beispielsweise die nach der Kratky-Methode bestimmte Langperiode mit der aus der Synthese bekannten Moleküllänge vergleichen. Beim Seryl-glycyl-alanyl-glycyl-alanyl-glycin (3L) konnten SCHNABEL und ZAHN[4] die Reflexe erster und zweiter Ordnung einer Langperiode von 25 Å auffinden. Sie stimmt zufriedenstellend mit der Moleküllänge von 25,6 Å überein, die man für das Peptid in der gestreckten Form eines β-Peptids berechnet. Im Debyeogramm liegen die intensivsten Reflexe bei 4,61 und 4,14 Å.

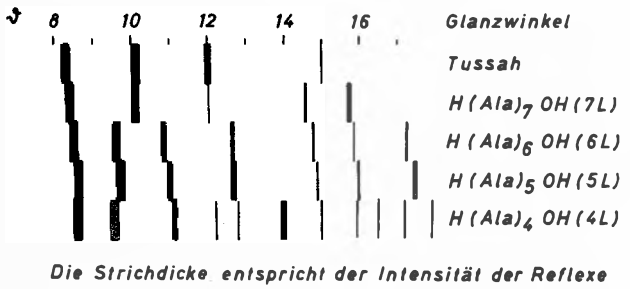


Abb. 2. Lage und Intensität der Reflexe in den Debyeogrammen von Alaninpeptiden und Tussah-Fibroin-Pulver

[3] L. PAULING und R. B. COREY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* [USA] *39* (1953) 253.
[4] E. SCHNABEL und H. ZAHN, *Liebigs Ann. Chem. 614* (1958) 141.

Ein weiteres Beispiel liefert das mit ASTRID MEISSNER synthetisierte Penta-alanyl-alanin (6L). Dieses Hexapeptid ist im Kristall gestreckt angeordnet, da die gefundene Langperiode in guter Übereinstimmung mit der Rechnung 25,6 Å beträgt. Das vermutete Auftreten der für β-Polyalanin bzw. Tussah-Seide charakteristischen Äquatorreflexe wurde jedoch erst beim Heptapeptid Hexaalanyl-alanin (7L) verwirklicht[5] (Abb. 2).

Beim Tussah-Fibroin fanden wir in Übereinstimmung mit der Literatur Netzebenenabstände von $5{,}35 \pm 0{,}10$ und $4{,}35 \pm 0{,}08$ für (002) und (201). Das Heptapeptid liefert als stärkste Reflexe 5,27 und 4,33 Å.

Unser bisher größtes Peptidderivat, das von JOACHIM KUNDE synthetisierte Insulinpeptid B_{23-30} Carbobenzoxy-glycyl-phenylalanyl-phenylalanyl-tyrosyl-threonyl-prolyl-ε-tosyl-lysyl-alanin-methylester, ergibt die erste, zweite und dritte Ordnung einer allerdings diffusen Langperiode von 41 Å. Man berechnet für dieses Peptidderivat eine Länge im gestreckten Zustand von

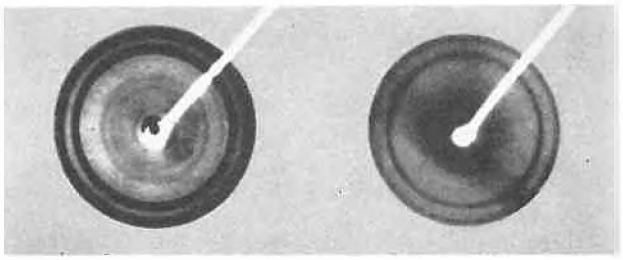
$8 \cdot 3{,}6 = 28{,}8$ Å
dazu 8,5 für den Carbobenzoxyrest
dazu 3 für den zwischenmolekularen
Damit ergibt sich 40,3 Å. Abstand.

Demnach liegt auch hier ein β-Peptidderivat vor.

Es darf hier mit Genugtuung betont werden, daß es gelungen ist, niedermolekulare, einheitliche Modellverbindungen für die β-Proteine aufgefunden zu haben, ohne Einkristalle oder wenigstens orientierte Präparate zur Verfügung zu haben. Lediglich die einfache Technik der Pulveraufnahmen und Kratky-Diagramme ermöglichte die eindeutige Feststellung einer β-Struktur.

Die Fragestellung ergab sich schon 1953, als es mit dem früheren, leider inzwischen verstorbenen Mitarbeiter, PETER RATHGEBER, gelungen war, zu zeigen, daß bereits das niedermolekulare «Nylonpeptid» aus einem Molekül Adipinsäure, flankiert von zwei Molekülen Hexamethylendiamin, $H \cdot (B{-}A)_1 B \cdot H$ in der Nomenklatur BRANDS ausgedrückt, die für Polyamide bekannten paratropen Röntgenreflexe liefert (vgl. Abb. 3).

Die systematische Verfolgung derartiger kristallchemischer Analogien in den Oligomerenreihen vom Perlon-,



Adipoyl-bis-hexamethylendiamin Perlon unverstreckt[6]

Abb. 3

[5] H. ZAHN und A. MEISSNER, *Liebigs Ann. Chem. 636* (1960) 132.
[6] H. ZAHN und P. RATHGEBER, *Melliand Textilber. 34* (1953) 749.

Rilsan-, Polyurethan- und Terylentyp erwies sich als ein besonders fruchtbares und interessantes Teilgebiet der Oligomerenchemie.

Als Beispiel sei auf den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht, ausgedrückt durch die Zahl der Grundeinheiten im Oligomerenmolekül, und der Langperiode in den beiden Reihen der Benzylester und Benzyläther der Dicarbonsäuren bzw. Diole vom Terylentyp aus den Arbeiten mit B. SEIDEL und C. BORSTLAP hingewiesen (Abb. 4).

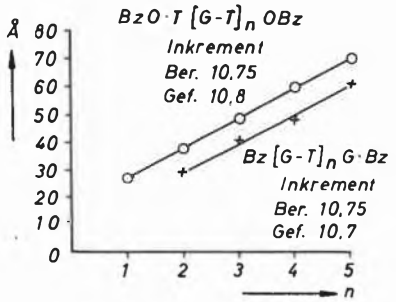


Abb. 4. Lineare Abhängigkeit der Langperioden der Dibenzylester sowie der Dibenzyläther von der Zahl n der sich wiederholenden Glykolterephthalat-Einheiten[7]

5. Nachweis von α-Strukturen

In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß das charakteristische gemeinsame Strukturmerkmal der α-Proteine und α-Polypeptide die von PAULING[8] auf Grund systematischer Überlegungen abgeleitete α-Helix ist. Letztere basiert auf der Planarität der Amidgruppen infolge des durch Resonanz bedingten Doppelbindungscharakters der Amid-C—N-Bindung, auf der Bildung intrachenarer Wasserstoffbrücken zwischen den Windungen der spiralförmigen Peptidkette und auf der Äquivalenz aller Aminosäurereste. Auf jede Windung kommen 3,6 Aminosäurereste mit einer axialen Verschiebung von 1,5 Å pro Rest. Die axiale Höhe einer Windung beträgt daher 5,4 Å, die lichte Weite zwischen den Windungen 5,15 Å.

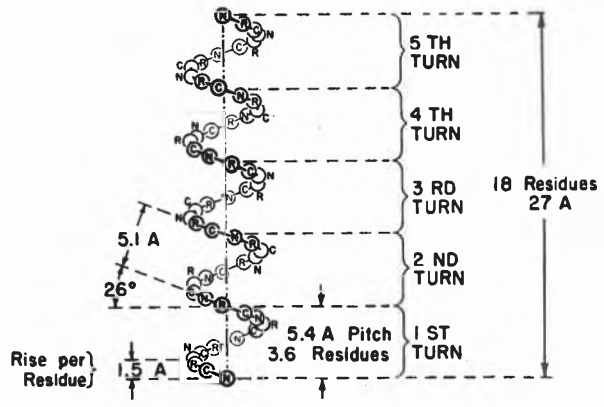


Abb. 5. Dimensionen einer α-Helix mit 3,6 Resten pro Windung[9]

Für den röntgenographischen Nachweis von α-Strukturen eignet sich hauptsächlich der für die α-Helix selbst sehr charakteristische Meridianreflex bei 1,5 Å, welcher dem Höhenunterschied aufeinanderfolgender Peptidgruppen entspricht und bei orientierten Präparaten durch Schwenkaufnahmen aufgenommen werden kann. Er wurde in allen bisher untersuchten α-Proteinen und α-Polypeptiden nachgewiesen und hat eine recht konstante Lage.

Nach Ansicht des Referenten lohnt es sich, mikrokristalline Peptide aus mindestens sechs Aminosäuren aus solchen Lösungsmitteln umzukristallisieren, die das Einrollen der Ketten zur Schraubenform begünstigen, und röntgenographisch zu prüfen. Außer dem charakteristischen 1,5-Å-Reflex wird der Vergleich zwischen gefundener und berechneter Moleküllänge empfohlen. In einem α-Peptid ist eine Verkürzung der Moleküllänge auf weniger als die Hälfte (Zahl der Aminosäuren mal 1,5 Å gegenüber der Zahl der Aminosäurereste mal 3,5 Å) zu erwarten.

Daß diese Hoffnung begründet ist, zeigen die Arbeiten von M. GOODMAN und E. E. SCHMITT[10] an Carbobenzoxyoligo - γ - methyl - glutamyl - glutaminsäurediäthylester, $n = 0$ bis 7.

$$Z \cdot (Glu)_n - Glu \cdot OEt \quad (\gamma\text{-OMet}, \alpha\text{-OEt})$$

Die optischen Drehungen der Verbindungen wurden in Dichloressigsäure[11] und in Dioxan aufgenommen. Vom pentameren Peptid ab wurde eine plötzliche Verschiebung der zunächst negativen Drehung in Dioxan ins Positive beobachtet, die bei hochmolekularen Glutaminsäureestern auf Übergang der statistischen Knäuel in helicale Strukturen zurückgeführt wird.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich unter den von den hier anwesenden Kollegen synthetisierten Deka- und höheren Peptiden bereits ein α-Peptid versteckt. Wenn dieses Referat dazu anregen würde, diese Peptide röntgenographisch zu prüfen und dabei, neben neuen Beispielen für β-Peptide, auch das erste im kristallinen Zustand als Helix-Peptid zu identifizierende Peptid aufzufinden, so wäre der Zweck dieser Ausführungen auf das schönste erfüllt.

[7] H. ZAHN, *IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, 12. bis 17. Oktober 1959*, Kurzmitt. I/B 8, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

[8] L. PAULING und R. B. COREY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* [USA] *37* (1951) 235.

[9] Aus R. B. COREY und L. PAULING, *Proc. Int. Wool Textile Res. Conf.*, Australia 1955, B 249.

[10] M. GOODMAN und E. E. SCHMITT, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 5507.

[11] Statistisches Knäuel in Dichloressigsäure von P. DOTY entdeckt, vgl. z. B. *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 498.

Die Verwendung enzymatischer Reaktionen für die Reinheitsprüfung und Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen[1]*

Von H. ZUBER

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Pharmazeutische Abteilung

Seit der grundlegenden Insulinarbeit von SANGER vor zehn Jahren spielen die proteolytischen Fermente eine entscheidende Rolle bei der Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen[2]. Mit ihrer Hilfe gelingt es nämlich, die Polypeptide sehr spezifisch und schonend in definierte Peptidfragmente verschiedener Größe zu zerlegen. Dadurch ist auch eine Möglichkeit gegeben, an größere Peptide und sogar an Proteine analytisch heranzugehen. Von den Proteasen (Endopeptidasen) – verschiedene sind jetzt in ziemlich reinem Zustand zugänglich – sind hauptsächlich Trypsin, Chymotrpysin und Pepsin verwendet worden. Daneben haben sich auch Subtilisin[3,4,43], Papain[5,6], Schimmelprotease *(Aspergillus oryzae)*[5,7] bewährt. Vermutlich wird die Zahl der für analytische Zwecke verwendbaren Enzyme entsprechend ihrer Reindarstellung weiter anwachsen (z. B. die intracellulären Fermente wie die Kathepsine[8,9], die Pflanzenproteasen[10], die Bakterienproteasen[11] oder auch die Schlangengifte[12,13]). Sehr vielversprechend sind z. B. auch solche, die eine hohe Spezifität besitzen, etwa Thrombin[14], Fibrinolysin (Plasmin)[15,9], Renin[16] und Kallikrein[17,13]. Daneben erwiesen sich von den Peptidasen Carboxypeptidase und Leucinamino-peptidase als sehr geeignet zur Ermittlung der endständigen Aminosäuren und zur Bestimmung der optischen Konfiguration der Aminosäurereste. Auch mit D- und L-Aminosäureoxydase[18] konnten die L- oder D-Formen der Aminosäuren festgelegt werden. Schließlich wurden die Proteasen sowie Cb und LAP auch bei synthetischen Peptiden zur Lösung verschiedener Probleme eingesetzt.

Anwendung der Enzyme

Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen

Die Verwendung der Proteasen und Peptidasen – ich möchte mich im Rahmen dieser Übersicht nur auf Trypsin, Chymotrypsin, Pepsin, Cb und LAP beschränken – ist im Prinzip in dem Schema Abb. 1 wiedergegeben. Man geht meistens so vor, daß man nach Bestimmung der Endgruppen mit Carboxypeptidase und Leucinaminopeptidase oder auch anderer chemischer Reaktionen in parallelen Versuchen mit Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin hydrolysiert, das Peptidgemisch fraktioniert und bei genügend kleinen Peptidbruchstücken deren Sequenz bestimmt. Größere Peptide müssen durch eine zweite Partialhydrolyse weiter zerlegt werden. Aus den Bruchstücken wird dann in geeigneter Weise die Gesamtsequenz abgeleitet. Polypeptide und Proteine mit Disulfidbrücken werden meist erst nach Oxydation mit Perameisensäure (Insulin[19], Ribonuclease A[20]) abgebaut, da erst dann der hydrolyse-hemmende Einfluß

* *Verwendete Abkürzungen:* Carboxypeptidase = Cb; Leucinaminopeptidase = LAP; Dinitrophenyl- = DNP-, abgekürzte Schreibweise für die Aminosäuren siehe E. BRAND und J. T. EDSALL, *Annu. Rev. Biochem. 16* (1947) 224.

[1] Vorgetragen am 3. Europäischen Peptid-Symposium in Basel am 8. September 1960.

[2] A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Advances Protein Chem. 2* (1945) 1. F. SANGER, *Advances Protein Chem. 7* (1952) 1. P. DESNUELLE, *Advances Enzymol. 14* (1953) 261. E. BRICAS und CL. FROMAGEOT, *Advances Protein Chem. 8* (1953) 1. C. B. ANFINSEN und R. R. REDFIELD, *Advances Protein Chem. 11* (1956) 1. G. BRAUNITZER, *Angew. Chem. 69* (1957) 189. A. H. COOK und G. HARRIS, *Progr. Org. Chem. 4* (1958) 140. H. TUPPY, *Naturwiss. 46* (1959) 35.

[3] A. V. GÜNTELBERG und M. OTTESEN, *Nature 170* (1952) 802. H. TUPPY, *Biochim. Biophysica Acta 11* (1953) 449. H. TUPPY und G. BODO, *Mh. Chem. 85* (1954) 1024. K. LINDERSTRÖM-LANG, *Biochim. Biophysica Acta 16* (1955) 297, *17* (1955) 141.

[4] A. P. RYLE, C. B. ANFINSER, *Biochim. Biophysica Acta 24* (1957) 633. L. G. SINN, O. K. BEHRENS und W. W. BROMER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2805.

[5] F. SANGER, E. O. P. THOMPSON und P. KITAI, *Biochem. J. 59* (1955) 509.

[6] H. C. LAWLER, ST. P. TAYLOR, A. M. SWAN und V. DU VIGNAUD, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 87* (1944) 550.

[7] W. G. CRAWTHER und F. G. LENNOX, *Nature 165* (1950) 680.

[8] J. S. FRUTON, G. W. IRVING und M. BERGMANN, *J. Biol. Chem. 138* (1941) 249, *139* (1941) 569, *141* (1941) 763. H. H. TALLAN, M. E. JONES und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem. 194* (1952) 793.

[9] W. F. WHITE und A. M. GROSS, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1141.

[10] D. M. GREENBERG und TH. WINNICK, *Annu. Rev. Biochem. 14* (1945) 43.

[11] E. MASCHMANN, *Ergebn. Enzymforsch. 9* (1943) 155.

[12] O. B. HENRIQUES, M. FICHMAN und S. B. HENRIQUES, *Biochem. J. 75* (1960) 551. O. B. HENRIQUES, M. FICHMAN und W. T. BERALDO, *Nature 187* (1960) 414. P. HOLTZ, H. W. RAUDONAT und C. CONTZEN, *Arch. exper. Pathol. Pharmakol. 239* (1960) 54. H. MICHL und G. KISS, *Mh. Chem. 90* (1959) 604.

[13] E. HABERMANN, *Naturwiss. 47* (1960) 111. E. HABERMANN, *Arch. exper. Pathol. Pharmakol. 236* (1959) 492.

[14] S. SHERRY und W. TROLL, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 95. S. EHRENPREIS, S. J. LEACH und H. A. SCHERAGA, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6086. J. A. GLADNER, J. E. FOLK, K. LAKI und W. R. CARROL, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 62, 67. K. LAKI, J. A. GLADNER und J. E. FOLK, *Nature 187* (1960) 758.

[15] W. TROLL, S. SHERRY und J. WACHMAN, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 85.

[16] L. T. SKEGGS, J. R. KAHN, K. LENTZ und N. P. SHUMWAY, *J. Exper. Med. 103* (1956) 295. L. T. SKEGGS, J. R. KAHN, K. LENTZ und N. P. SHUMWAY, *J. Exper. Med. 106* (1957) 439.

[17] E. WERLE und B. KAUFMANN-BOETSCH, *Naturwiss. 46* (1959) 559, *Z. physiol. Chem. 319* (1960) 52. C. CONTZEN, P. HOLTZ und H. W. RAUDONAT, *Naturwiss. 46* (1959) 402.

[18] R. L. M. SYNGE, *Biochem. J. 44* (1949) 542. T. S. G. JONES, *ibid. 42* (1948) LIX. J. P. GREENSTEIN, S. M. BIRNBAUM und M. C. OTEY, *J. Biol. Chem. 204* (1953) 307. J. R. PARIKH, J. P. GREENSTEIN, M. WINITZ und S. M. BIRNBAUM, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 953. J. P. GREENSTEIN, *Advances Protein Chem. 9* (1954) 121.

[19] F. SANGER und H. TUPPY, *Biochem. J. 49* (1951) 463.

[20] C. H. W. HIRS, ST. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 219* (1956) 611.

der Sekundärstruktur (stabilisiert durch Disulfidbrücken) verlorengeht. Native Proteine werden im allgemeinen nicht durch Trypsin und Chymotrypsin angegriffen[23]. Nur nach Zusatz von Harnstoff[21], Guanidiniumchlorid[22] (Denaturierung durch Aufspaltung der Wasserstoffbrücken) werden sie etwas gespalten. Eine Ausnahme bildet Pepsin. Dieses hydrolysiert auch nichtdenaturierte Polypeptidketten, wie am Beispiel der Ribonuclease[22] gezeigt worden ist. Die Gefahr der Umlagerung der Aminosäuren durch Transpeptidierung (Modellversuche[24]) ist zwar beim enzymatischen Abbau nicht vollständig auszuschließen. Doch hat es bei der Anwendung der Enzyme (arbeiten mit niederer Enzymkonzentration) in dieser Hinsicht noch keine Komplikationen gegeben. Eine derartige Komplikation ist nach SANGER[25] auch weitgehend auszuschließen, wenn man bei der Strukturaufklärung mindestens zwei verschiedene Enzyme und die Säurepartialhydrolyse anwendet. Dabei ist es sehr unwahrscheinlich, daß in allen drei Fällen durch Umlagerung die gleiche Aminosäuresequenz entsteht. Ein sicherer Beweis ist die hohe Ausbeute (80 bis 100%) eines einzelnen Peptidfragmentes, oder auch, wenn z. B. bei einer Trypsin-Spaltung nur 1 Lysin oder 1 Arginin pro Peptidfragment vorkommt[26].

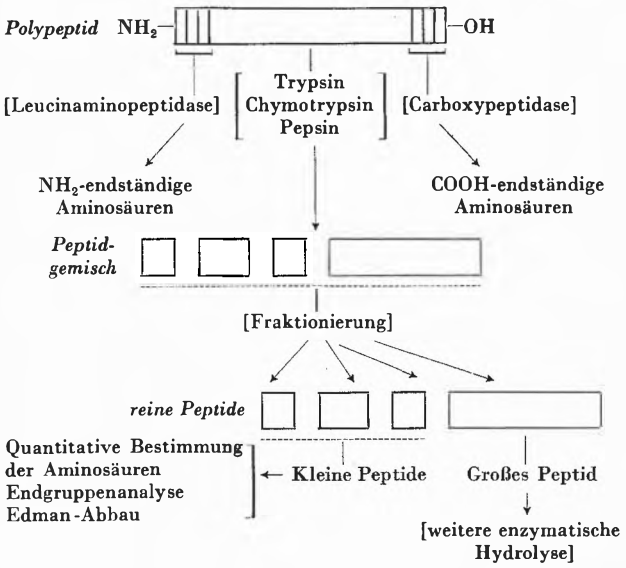


Abb. 1. Anwendung der Proteasen und Peptidasen bei der Strukturaufklärung von Polypeptiden (schematisch)

[21] Siehe [70].

[22] D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN und ST. MOORE, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 648.

[23] Wachstumshormon: Erste Stufe bei der Hydrolyse mit Chymotrypsin ist eine Denaturierung des Proteinmoleküls. C. H. LI, H. PAPKOFF, P. FONSS-BECH, P. G. CONDLIFFE, *J. Biol. Chem. 218* (1956) 41.

[24] S. G. WALEY und J. WATSON, *Nature 167* (1951) 360; *Biochem. J. 57* (1954) 529, 538. R. B. JOHNSTON, M. J. MYCEK und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem. 185* (1950) 629, *187* (1950) 205. J. S. FRUTON, R. B. JOHNSTON und M. FRIED, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 39. J. DURELL und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem. 207* (1954) 487.

[25] F. SANGER und H. TUPPY, *Biochem. J. 49* (1951) 481.

[26] C. H. W. HIRS, ST. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 219* (1956) 633.

Enzymatischer Abbau mit Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin

a) *Reaktionsbedingungen*

Beim enzymatischen Abbau mit Trypsin, Chymotrypsin oder Pepsin ist es ratsam, die optimalen Hydrolysenbedingungen (Reaktionszeit, Temperatur, Enzym : Substrat-Verhältnis bzw. Enzymkonzentration) in jedem Einzelfall abzuklären. Denn infolge der sehr verschieden labilen Peptidbindungen hängt der Hydrolysenweg stark von den Hydrolysenbedingungen ab, bzw. durch die richtige Wahl der Bedingungen kann die Bildung von ganz bestimmten Peptiden gelenkt werden. Qualitativ läßt sich die Reaktion in einfachen Fällen schon durch Papierchromatographie oder Elektrophorese verfolgen. Vorzuziehen ist jedoch die quantitative Methode, bei der sich z. B. durch Kontrolle des NaOH-Verbrauchs (*p*H-Stat)[27, 28] oder durch Umsatz mit Fluordinitrobenzol (DNP-Methode)[29,30] die optimale Spaltung bestimmen läßt. Der besondere Vorteil der DNP-Methode liegt darin, daß sich neben dem Grad der Spaltung auch die Hydrolysengeschwindigkeit jeder einzelnen Bindung, die Anzahl der neugebildeten Peptide und die Art ihrer aminoendständigen Aminosäuren ermitteln läßt. Daneben wurde auch die quantitative Ninhydrinreaktion (Verhältnis NH_2—N zu Gesamt-N) verwendet[26, 31, 32].

Ein Beispiel für die verschieden große Hydrolysengeschwindigkeit der einzelnen Peptidbindungen ist beim Trypsinabbau von Glucagon[33] (Abb. 2) die schnelle Spaltung der Lys-Tyr- und Arg-Arg-Bindung (quantitativ gespalten nach 2,25 Std.) und die langsame Hydrolyse von Arg-Ala (50 Std.). Oder auch bei der Spaltung des β-MSH[27] (*M*elanocyte-Stimulating-*H*ormon) mit Trypsin bzw. Chymotrypsin: Arg-Try wird in 2 bis 3 Min. vollständig, Tyr-Lys und Phe-Arg nach 30 Min. gespalten, während Try-Gly noch nach 16 Std. unvollständig hydrolysiert ist. Eine genaue Kenntnis über die Ursache der Unterschiede in der Hydrolysengeschwindigkeit haben wir nicht. Doch verraten diese Beispiele etwas über den Einfluß der Stellung der labilen Bindung im Gesamtmolekül. So läßt sich etwa die langsame Spaltung von Try-Gly damit erklären, daß in der Sequenz Phe-Arg-Try-Gly nach der etwas schnelleren Hydrolyse der Phe-Arg-Bindung Try-Gly in die Nähe des Aminoendes kommt, wobei dessen hydrolysenhemmender Ein-

[27] J. I. HARRIS und P. ROOS, *Biochem. J. 71* (1959) 434, *Nature 178* (1956) 90.

[28] F. A. ANDERER, E. WEBER und H. UHLIG, *Z. Naturforsch. 15b* (1960) 79.

[29] W. W. BROMER, A. STAUB, E. R. DILLER, H. L. BIRD, L. G. SINN und O. K. BEHRENS, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2794–2807.

[30] R. R. REDFIELD und C. B. ANFINSEN, *J. Biol. Chem. 221* (1956) 385.

[31] C. H. W. HIRS, ST. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 221* (1956) 151.

[32] D. T. GISH, L. K. RAMACHANDRAN und W. M. STANLEY, *Arch. Biochem. Biophysics 78* (1958) 433.

[33] W. W. BROMER, A. STAUB, L. G. SINN und O. K. BEHRENS, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2801.

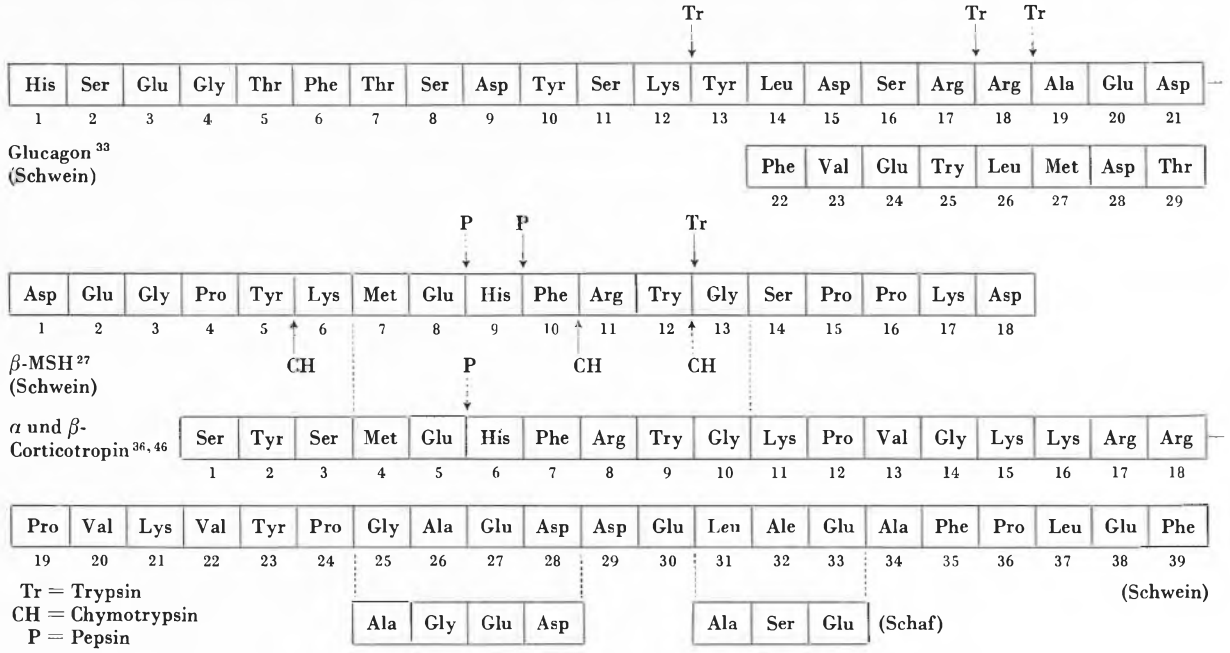


Abb. 2. Primärstrukturen von Glucagon, Melanophorenhormon und Corticotropin

fluß[34] bemerkbar wird. Ein ähnlicher Fall der konkurrierenden Hydrolyse benachbarter Peptidbindungen liegt wahrscheinlich auch beim Glucagon[33] (siehe oben) in der Sequenz Arg-Arg-Ala vor, und auch beim Tabakmosaik-Virus[35] in der Sequenz Arg-Arg-Val, in der die Arg-Val-Bindung praktisch nicht angegriffen wird. Eine andere Frage ist die optimale Enzymkonzentration bzw. das Mengenverhältnis Enzym : Substrat. Normalerweise wird in dem Bereich des Enzym : Substrat-Verhältnisses (G/G) zwischen 1 : 10 und 1 : 100 gearbeitet. Doch gibt es auch Fälle, wo man durch die Wahl von extremen Verhältnissen bessere Ereignisse erzielen kann. So liefert der Pepsinabbau von β-Corticotropin[36] im Enzym : Substrat-Verhältnis 1 : 360 ein viel einfacheres Peptidgemisch als im Verhältnis 1 : 40. Andererseits werden manche Peptide erst bei relativ hohen Enzymkonzentrationen abgebaut (β-MSH hydrolysiert mit Pepsin)[43]. Vergleicht man den Pepsinabbau von α- und β-Corticotropin[36, 46] und β-MSH[43], so kann man erkennen, daß nicht nur benachbarte Aminosäuren die Labilität einer Peptidbindung beeinflussen können, sondern auch das Molekül als Ganzes. Dieser Befund ist auch entscheidend für die Frage der Enzymspezifität (siehe weiter unten). α- und β-Corticotropin und β-MSH haben die gemeinsame Heptapeptidsequenz Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly (Abb. 2). Bei relativ hoher Pepsinkonzentration wird aber nicht bei beiden die gleiche Bindung gespalten. Beim β-MSH wird die His-Phe-Bindung und sehr wenig Glu-His gespalten, während beim α- und β-Corticotropin die His-Phe-Bindung überhaupt nicht angegriffen wird. Schließlich spielt auch noch der *p*H-Wert und die Temperatur zusammen mit den anderen Varianten eine Rolle. Bei *p*H 7,8 und 25 °C (niederes Chymotrypsin : Substrat-Verhältnis) wurden beim β-Corticotropin[37] in hoher Ausbeute der Peptide nur fünf Peptidbindungen gespalten; beim α-Corticotropin[38] bzw. Corticotropin A[39] wurden bei niederem *p*H-Wert und höherer Temperatur weitere ein bis zwei Bindungen freigelegt. Ähnliche durch verschiedene Reaktionsbedingungen entstandene Differenzen bezüglich der Zahl der gebildeten Peptide wurden auch beim Trypsin- und Pepsinabbau der drei Corticotropine beobachtet (Tabellen 4 und 8).

b) *Fraktionierung des Peptidgemisches*

Die weitere Fraktionierung des Peptidgemisches hängt weitgehend von seiner Zusammensetzung ab. Ausschlaggebend ist neben der Aminosäurezusammensetzung und der Größe des Ausgangspeptides auch die Anzahl der labilen Bindungen. Bei kleinen Molekülen (bis zum Molekulargewicht 2000, etwa dem Hypertensin oder α- und β-MSH) werden im allgemeinen nur wenige (zwei bis fünf) Spaltprodukte entstehen, die relativ leicht voneinander getrennt werden können; so lassen sich z. B. die beim Abbau von Val[5]-Hypertensin I mit Chymotrypsin entstandenen Peptide durch Papierelektro-

[34] Siehe [101, 105] und Tabelle 4 (Ribonuclease) und Tabelle 6 (Insulin, B-Kette).

[35] F. A. Anderer, H. Uhlig, E. Weber und G. Schramm, *Nature 186* (1960) 922.

[36] P. H. Bell, K. S. Howard, R. G. Shepherd, B. M. Finn und J. M. Meisenhelder, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5059.

[37] R. G. Shepherd, S. D. Willson, K. S. Howard, P. M. Bell, D. S. Davies, S. B. Davis, E. A. Eigner und N. E. Shakespeare, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5067.

[38] J. Leonis, C. H. Li und D. Chung, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 419.

[39] W. F. White, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4194. W. F. White und W. A. Landmann, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 771.

phorese oder Papierchromatographie trennen[40]. Sehr wirkungsvoll hat sich auch bei der Auftrennung der Peptide des α- und β-MSH die Kombination Papierelektrophorese (pH 6,5 bzw. 3,5) und Papierchromatographie erwiesen[41, 27, 42, 43, 44, 45]. Selbst für das Peptidgemisch des komplizierteren α-Corticotropin[46, 47, 48] war diese Methode noch ausreichend. Ebensogut hat sich bei der Strukturaufklärung des β-Corticotropins[36] durch die Cyanamid-Gruppe und auch beim Tabakmosaik-Virus[32, 49] die Gegenstromverteilung in Kombination mit der Papierchromatographie bewährt. Es konnte im ersteren Fall eine quantitative Trennung der Peptidspaltprodukte (Trypsin-, Chymotrypsin- und Pepsinabbau) erreicht werden. Bei größeren Polypeptidmolekülen wird aber zur Vorfraktionierung der komplexen Peptidgemische eine zusätzliche Verwendung von Ionenaustauschern notwendig sein. Schon SANGER[19, 25, 50] verwendete neben Elektrophorese und Papierchromatographie den Ionenaustauscher IR-4B zur Abtrennung von sauren und A-Kohle zur Adsorption der aromatischen Peptide. Bei Glucagon[29] und Ribonuclease[26, 31, 51, 52] hat sich der saure und schwach vernetzte Ionenaustauscher Dowex 50-X2 als geeignet erwiesen. Größere Peptide vom Pepsinabbau der Ribonuclease[51] ließen sich noch besser an IRC-50 trennen. Bei der Sequenzbestimmung von Tabakmosaik-Virus[35, 53] wurde neben Dowex 50-X2 auch Dowex 1-X2 mit Erfolg verwendet.

c) *Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung und Sequenz in den Spaltprodukten*

Die Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung (DNP-Methode nach LEVY[54], Automat nach MOORE und STEIN[55]), die Ermittlung der Endgruppen (chemisch: DNP-Methode[54], Hydrazinolyse[56]; enzymatisch: LAP und Cb[57] und schließlich Sequenzbestimmung durch weitere enzymatische Hydrolyse, Säurepartialhydrolyse oder Edman-Abbau[54, 58] liefern dann die Struktur der Peptidfragmente. Gleichzeitig wird auch durch das möglichst ganzzahlige Molverhältnis und durch die Endgruppen ihre Einheitlichkeit bewiesen.

d) *Ableitung der Primärstruktur des Ausgangspeptides*

Durch geeignete Kombination der Peptidfragmente läßt sich die Sequenz des Gesamtpeptides ableiten. Bei der Rekonstruktion der ursprünglichen Polypeptidkette ist aber darauf zu achten, daß gerade bei größeren Peptiden durch die nicht gleichmäßige Spaltung des Peptidmoleküls (manche Fragmente werden zum Teil weiter abgebaut) ein komplexeres Peptidgemisch entsteht, als der Anzahl der labilen Peptidbindungen entspricht. Es entstehen mehrere Peptide aus der gleichen ursprünglichen Aminosäuresequenz. Nur im Idealfall läßt sich die Reaktion so lenken, daß pro Aminosäuresequenz nur *ein* Peptidfragment entsteht. Auch die quantitative Fraktionierung des Peptidgemisches[36] läßt sich selten erreichen. Die Summe der Gewichte der Peptidfragmente muß dann mit der eingesetzten Menge an Gesamtmolekül übereinstimmen. Ist dieses der Fall, so ist dieses die einfachste Methode, um die Richtigkeit der Gesamtsequenz zu überprüfen. In den meisten Fällen werden aber nur Teilmengen der Peptide isoliert. Die Fragmente müssen aber dann nach einer hypothetischen Formel zusammengesetzt werden.

Bei kleinen Peptiden genügen meistens nur wenige Daten, um zur Sequenz zu kommen. Der Abbau des Val[5]-Hypertensin I mit Chymotrypsin[40] lieferte drei Peptide mit der Zusammensetzung: (Asp, Arg, Val, Tyr), (Val, His, Pro, Phe) und (His, Leu), mit den Aminoendgruppen Asp, Val, His (DNP-Methode) und den Carboxylendgruppen Phe bzw. Tyr (Val). Daraus resultierten die Teilsequenzen Asp-Arg-Val-Tyr, Val-His-Pro-Phe und His-Leu. Aus der Kombination mit den Endgruppen (Asp, Leu) läßt sich die Gesamtsequenz Asp-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-His-Leu ableiten. Komplizierter wird die Situation bei größeren Peptiden. Hier kann man nur durch Kombination der Spaltprodukte, die nach verschiedenen Abbaumethoden (verschiedene Enzyme, Säurehydrolyse) gewonnen wurden, zu einer Gesamtstruktur kommen. Durch die verschiedenen Enzyme entstehen verschieden große Bruchstücke, die meistens sich überschneidende, gemeinsame Aminosäuresequenzen besitzen. Durch diese Überschneidungen wird dann die gegenseitige Zuordnung der Peptidfragmente möglich. Ein Idealfall liegt z. B. bei β-

[40] D. F. ELLIOTT, W. S. PEART, *Nature 177* (1956) 527; *Biochem. J. 65* (1957) 246.

[41] I. I. GESCHWIND, C. H. LI und L. BARNAFI, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4494. I. I. GESCHWIND, C. H. LI und L. BARNAFI, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 620.

[42] I. I. GESCHWIND, C. H. LI und L. BARNAFI, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6396.

[43] J. I. HARRIS und P. ROOS, *Biochem. J. 71* (1959) 445.

[44] J. I. HARRIS, *Nature 184* (1960) 167.

[45] J. I. HARRIS, *Biochem. J. 71* (1959) 445, 451.

[46] C. H. LI, I. I. GESCHWIND, R. D. COLE, J. D. RAACKE, I. J. HARRIS und J. S. DIXON, *Nature 176* (1955) 687.

[47] J. LEONIS, C. H. LI und D. CHUNG, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 419.

[48] C. H. LI, J. S. DIXON und D. CHUNG, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2587.

[49] D. T. GISH, *Biochem. Biophysica Acta 35* (1959) 557. L. K. RAMACHANDRAN und D. T. GISH, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 884.

[50] F. SANGER und O. P. THOMPSON, *Biochem. J. 53* (1953) 353, 366.

[51] J. L. BAILEY, ST. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem. 221* (1956) 143.

[52] C. H. W. HIRS, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 625.

[53] H. G. WITTMANN und G. BRAUNITZER, *Virology 9* (1959) 726.

[54] H. FRAENKEL-CONRAT, J. I. HARRIS und A. L. LEVY, in D. GLICK, *Methods Biochem. Analysis 2* (1955) 359.

[55] ST. MOORE, D. H. SPACKMAN und W. H. STEIN, *Analytic Chem. 30* (1958) 1185, 1190.

[56] S. AKABORI, K. OHNO und K. NARITA, *Bull. Chem. Soc.* (Japan) *25* (1952) 214. C. I. NIU und H. FRAENKEL-CONBAT, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 5882. J. H. BRADBURY, *Nature 178* (1956) 912. J. H. BRADBURY, *Biochem. J. 68* (1958) 475. G. BRAUNITZER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 88* (1955) 2025. K. HEYNS und G. LEGLER, *Z. physiol. Chem. 306* (1957) 165.

[57] Siehe weiter unten.

[58] P. EDMAN, *Acta. Chem. Scand. 4* (1950) 283. H. FRAENKEL-CONRAT, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3606. J. I. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3607. H. FRAENKEL-CONRAT und J. I. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 6058.

MSH[41–44] vor. Hier liegen die durch Chymotrypsin und Trypsin hydrolysierten Peptidbindungen direkt nebeneinander (··· Pro-Tyr-Lys-Met ··· und ··· His-Phe-Arg-Try-Gly ···), wodurch eine einfache Zuordnung der entstandenen Peptide möglich ist. Im allgemeinen liegen aber diese Überschneidungen nicht so günstig. Doch kann man meistens die Reihenfolge der kleinen Peptidfragmente durch Vergleich mit größeren Peptiden, sogenannten Brückenpeptiden, festlegen. Hierbei ist es von Vorteil, die Brückenpeptide mit leicht nachweisbaren Aminosäuren zu markieren. Besonders gut geeignet scheint Arginin (Sakaguchi-Reaktion) zu sein[35]. Gelingt es noch beim Trypsinabbau, nach Blockierung der ε-Aminogruppen des Lysins nur kleine Arginin-Peptide (Arginin carboxylendständig) zu erzeugen, so ist deren Zuordnung zu den mit Arginin markierten Brückenpeptiden (aus Chymotrypsinabbau oder Pepsinabbau) besonders einfach[30, 59]. Neben diesem Hilfsmittel der Brückenpeptide lassen sich auch mit Hilfe von amino- oder carboxylendständigen Peptiden oder auch mit Peptiden, deren Stellung durch Aminosäuren, die nur einmal im Molekül vorkommen, festgelegt ist, gewisse Reihenfolgen bestimmen.

e) *Charakterisierung der Disulfidbrücken*

Ein weiteres immer wichtiger werdendes Problem bei der Strukturaufklärung von Peptiden und Proteinen ist die Bestimmung der Lage der Disulfidbrücken zwischen verschiedenen Polypeptidketten. Im Gegensatz zur Säurepartialhydrolyse, bei der bei hoher Säurekonzentration ein starker Disulfidaustausch stattfindet, scheint der enzymatische Abbau zum schonenden Herausspalten der Cystinbrückenpeptide besonders geeignet zu sein. SANGER[60] konnte beim intakten Insulin mit Chymotrypsin unter Zusatz von N-Äthylmaleinimid von den drei Cystinbrücken eine Brücke (A Kette 20 – B Kette 19) als Peptid herausspalten und identifizieren. Leider waren die beiden anderen Cystine aus dem unlöslichen Restpeptid («Core») infolge Fehlens von Chymotrypsin-labilen Bindungen nicht herausgelöst worden. Doch konnte dieses Peptid mit Säure zur Bestimmung der beiden restlichen Cystinbrücken ohne wesentlichen Disulfidaustausch weiter abgebaut werden. Nach der Hydrolyse wurden die Cystinbrückenpeptide mit der Elektrophorese (*p*H 6,5 und *p*H 3,7) vorfraktioniert. Die Peptide mit der freien Aminogruppe des Cystins haben nämlich infolge des ungewöhnlich niederen *p*K-Wertes der Aminogruppe des Cystins eine stärkere Elektronegativität als die anderen Cystinpeptide, bei denen andere Aminosäuren aminoständig stehen. Nach der Oxydation der Cystinpeptide mit Perameisensäure kann dann nach erneuter Elektrophorese der Cysteinsäurepeptide deren Struktur nach den üblichen Methoden bestimmt werden. In neuerer Zeit wurden bei der Festlegung der Disulfidbrücken in Ribonuclease[22] noch einige Fortschritte erzielt. An Stelle von Chymotrypsin und Trypsin, die native Proteine (unter Zusatz von Guanidiniumchlorid) nur langsam abbauen, wobei gerade der relativ hohe *p*H-Wert (*p*H 7 und höher) und die hohe Guanidiniumchlorid-Konzentration den Disulfidaustausch begünstigen, erwies sich die Pepsinspaltung bei *p*H 2 als sehr geeignet zur Freisetzung von Cystinpeptiden ohne Disulfidaustausch. Der Abbau mit Pepsin wurde dann mit einer anschließenden Hydrolyse durch Chymotrypsin und Trypsin kombiniert, um zu kleinern Bruchstücken zu gelangen. Die Reaktion konnte jetzt bei *p*H 6 ohne Zusatz von Guanidiniumchlorid erfolgen, so daß auch hier kein Disulfidaustausch befürchtet werden mußte. Die weitere Fraktionierung der Cystinpeptide bzw. der oxydierten Cysteinsäurepeptide gelang mit Dowex 50-X2. Auf diese Weise konnten die vier Disulfidbrücken ermittelt werden. Auch Subtilisin[4] scheint zur Freisetzung von Cystinpeptiden aus nativen Proteinen geeignet zu sein.

f) *Bestimmen der Amidbindung*

Bei der schonenden Hydrolyse der Peptidbindungen durch Enzyme werden die γ-Amidbindungen von Glutamin und Asparagin nicht hydrolysiert[61]. So konnten nach Spaltung des Insulins mit Schimmel-Protease[5] in den Glutamin- bzw. Asparaginpeptiden nach Säurehydrolyse mit der Mikroammoniakbestimmung nach CONWAY[62] die Amidgruppen quantitativ bestimmt werden. Beim Glucagon[63] ließen sich die Amidgruppen ähnlich nachweisen. Eine andere Methode[64], auch beim Glucagon angewendet, beruht auf dem Vergleich der molaren Mengen (Analyse von MOORE und STEIN) von Glutaminsäure und Asparaginsäure nach Hydrolyse mit LAP und mit Säure (Totalhydrolyse). In den Ribonuclease-Peptiden[65] wurde nach Abbau mit LAP oder Cb freies Glutamin bzw. Asparagin mit der automatischen Aminosäurebestimmungsapparatur (MOORE und STEIN) quantitativ bestimmt. Aus Oxytocin und Vasopressin konnten durch Behandlung mit Papain[6] Glutamin und Asparagin freigesetzt und von ihren α-Isomeren papierelektrophoretisch differenziert werden. Auch durch Vergleich der Wanderungswege (Ladung) bei der Elektrophorese lassen sich Peptide mit und ohne γ-Amidgruppe (besonders am isoelektrischen Punkt) unterscheiden[5].

[59] C.B. ANFINSEN, M. SELA und H. TRITSCH, *Arch. Biochem. Biophysics 65* (1956) 156. C.H. LI und L. BERTSCH, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 2638.

[60] A.P. RYLE, F. SANGER, L.F. SMITH und R. KITAI, *Biochem. J. 60* (1955) 541.

[61] J.S. FRUTON, *J. Biol. Chem. 165* (1946) 333.

[62] K. BAILEY, *Biochem. J. 31* (1937) 1406. E.J. CONWAY, *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*, Lockwood, London 1950.

[63] W.W. BROMER, L.G. SINN und O.K. BEHRENS, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2807.

[64] R.L. HILL und E.L. SMITH, *Biochem. Biophysica Acta 31* (1959) 257.

[65] Verwendung von Chymotrypsin durch Säulenchromatographie gereinigt und Trypsin aus Trypsinogen. C.H.W. HIRS, ST. MOORE und W.H. STEIN, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 633.

g) *Enzymatische Spaltung von zyklischen Peptiden*

Die enzymatische Hydrolyse (mit Trypsin, Chymotrypsin, Pepsin) von homodet-zyklischen Peptiden ist, soweit aus der Literatur zu entnehmen, noch nicht versucht worden. Obwohl manchmal behauptet wird, diese Peptide zeigen gegen Enzyme die gleiche Stabilität wie gegen Säure, steht der Beweis dazu aus. Der Abbau der heterodeten Peptide mit S—S-Brücken (siehe Abschnitt e) wie Oxytocin und Vasopressin mit Papain[6] (f) und die wenn auch sehr langsame Spaltung von Oxytocin mit LAP[66] zeigen doch eine ähnliche Labilität der Peptidbindungen wie bei offenkettigen Peptiden.

Endgruppenbestimmung mit Cb und LAP

Der Abbau mit Cb ist die am häufigsten verwendete Methode[54] zur Bestimmung der carboxylendständigen Aminosäuren. Das Freisetzen der Aminosäuren kann entweder qualitativ durch Papierchromatographie[67] oder quantitativ durch Bestimmung der freien Aminosäuren nach der DNP-Methode (Levy)[68, 69] oder der Analyse von Moore und Stein[65] verfolgt werden. Wenn die Reihenfolge einiger carboxylendständiger Aminosäuren bestimmt werden soll, ist es notwendig, zu verschiedenen Zeiten die freien Aminosäuren quantitativ zu bestimmen[69]. Bei manchen Proteinsubstraten sind die Endgruppen erst nach Denaturierung (6 M Harnstoff) zugänglich[70]. Einige Beispiele über die Anwendung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Mit dem Enzym können auch DNP-Peptide hydrolysiert werden, wobei gleichzeitig die aminoendständige Aminosäure bestimmt werden kann[74]. Mit LAP[66] werden die aminoendständigen Aminosäuren freigesetzt, die in analoger Weise wie bei der Carboxypeptidase analytisch bestimmt werden können[75, 42, 64] (Beispiele: Tabelle 2). Proteine sind auch für die LAP erst nach Denaturierung oder Oxydation mit Perameisensäure zugänglich[66]. Die dreidimensionale Struktur schützt die Endgruppen dieser Moleküle.

Tabelle 1: Bestimmung der carboxylendständigen Aminosäuren mit Carboxypeptidase A
(oder Gemisch Carboxypeptidase A + B)

Ileu[5]-Hypertensin I[67]	···(Pro)*-Phe-His-Leu-OH
Ileu[5]-Hypertensin II[67]	···(Pro)-Phe-OH
Val[5]-Hypertensin I[40]	···(Pro)-Phe-His-Leu-OH
β-MSH (Rind[42], Schwein[27,41])	···(Pro-Lys)-Asp-OH
Insulin, A (Gly)-Kette[71]	···Glu-Asp-Tyr-[$CySO_3H$]-Asp-(NH_2)
Insulin, B (Phe)-Kette[71]	···(Pro)-Lys-Ala-OH
Glucagon[29]	···Ala-Glu-(NH_2)-Asp-Phe-Val-Glu-(NH_2)-Try-Leu-Met-Asp-(NH_2)-Thr-OH
α-Corticotropin[48,68] (Schaf, Rind)	···(Pro)-Leu-Glu-Phe-OH
β-Corticotropin[36] (Schwein)	···(Pro)-Leu-Glu-Phe-OH
Ribonuclease A[72]	···Val-OH
Tabakmosaik-Virus[73]	···(Pro-Ala)-Thr-OH

(Pro)* = Die Hydrolyse bleibt am Carboxylende von Pro stehen (siehe auch Tabelle 9).

Tabelle 2: Bestimmung der aminoendständigen Aminosäuren mit Leucinaminopeptidase

Val[5]-Hyptertensin I[40]	NH_2-Asp-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-(?)-Phe-OH (vollständige Hydrolyse)
β-MSH (Schwein)[41]	NH_2-Asp-Glu-(Gly-Pro)* ···
β-MSH (Rind)[42]	NH_2-Asp-Ser-(Gly-Pro) ···
Insulin, A (Gly)-Kette[66]	NH_2-Gly-Ileu-Val··· vollständige Hydrolyse···
Insulin, B (Phe)-Kette[66,76]	NH_2-Phe-Val-Asp-(NH_2)-Glu-(NH_2)-His-Leu···
Glucagon[64]	NH_2-His-Ser-Glu-Gly··· vollständige Hydrolyse···
Corticotropin A[75]	NH_2-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu···
Ribonuclease A[66]	NH_2-Lys-Glu-Thr-Ala_3···
Oxytocin[66]	NH_2-Lys-Tyr-Ileu-Glu-(NH_2)-Asp-(NH_2)-Pro-(?)-Leu-Gly-(NH_2) (sehr langsame Hydrolyse)

* Die Hydrolyse bleibt normalerweise am Aminoende von Pro stehen (siehe auch Tabelle 10). Bei hohem LAP: Substratverhältnis [1 : 5] (reines LAP-Präparat?) scheint aber die Hydrolyse über Pro hinwegzugehen. (E. L. Smith und R. L. Hill, *Biochim. Biophysica Acta 19* [1956] 376; *J. Biol. Chem. 231* [1958] 117.)

Reinheitsprüfung von synthetischen Peptiden

Bei der Anwendung der proteolytischen Fermente bei synthetischen Peptiden (und Peptidderivaten) handelt es sich hauptsächlich um die Bestimmung der optischen Reinheit, weniger um die Ermittlung der Aminosäuresequenz, die ja meistens durch den Syntheseweg festliegt. Methodisch wird ganz analog vorgegangen wie bei isolierten Peptiden. Hofmann und Mitarbeiter[77] konn-

[66] R. L. Hill und E. L. Smith, *J. Biol. Chem. 228* (1957) 577.
[67] K. E. Lentz, L. T. Skeggs, K. R. Woods, J. R. Kahn und N. P. Shumway, *J. Exper. Med. 104* (1956) 183.
[68] J. I. Harris und C. H. Li, *J. Biol. Chem. 213* (1955) 499.
[69] W. W. Bromer, A. Staub, E. R. Diller, H. L. Bird, L. G. Sinn und O. K. Behrens, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2794.
[70] Y. D. Halsey und H. Neurath, *J. Biol. Chem. 217* (1955) 247.
[71] F. Sanger und O. P. Thompson, *Biochem. J. 53* (1953) 366. J. I. Harris, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2944.
[72] C. B. Anfinsen, M. Flavin und J. Farnsworth, *Biochim. Biophysica Acta 9* (1952) 468. G. Kalnitzky und E. E. Anderson, *Biochim. Biophysica Acta 16* (1955) 302.
[73] J. I. Harris und C. A. Knight, *J. Biol. Chem. 214* (1955) 215.
[74] E. Waldschmidt-Leitz und K. Gauss, *Ber. dtsch. chem. Ges. 85* (1952) 352.
[75] W. F. White, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 4691.
[76] E. L. Smith, R. L. Hill und A. Bormann, *Biochim. Biophysica Acta 29* (1958) 207.
[77] K. Hofmann und A. Jöhl, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 2914. K. Hofmann, A. Jöhl, A. E. Furlenmeyer und H. Kappeler, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1636. K. Hofmann, H. Kappeler, A. E.

ten bei einer Reihe von α-MSH-Peptiden deren optische Reinheit durch Abbau mit LAP, Cb und Trypsin nachweisen. Beim Pentapeptid His-Phe-Arg-Try-Gly, das nach der Dicyclohexylcarbodiimid-Methode hergestellt worden war, konnte eine 60prozentige Racemisierung festgestellt werden[78]. SCHWARZ *et al.*[79], die auch vorschlagen, daß bei der Peptidsynthese jedes Zwischenprodukt auf optische Reinheit geprüft werden sollte, differenzierten die D- und L-Formen der Aminosäuren durch Hydrolyse der Peptide mit LAP, Cb, Trypsin und Chymotrypsin. BOISSONNAS *et al.*[80] konnten die «all-L-Form» des Oktapeptides His-Phe-Arg-Try-Gly-(ε-Z-)Lys-Pro-Val-amid durch LAP-Spaltung bestimmen (ε-Z-Lys abgespalten). Schließlich konnte beim Val^5-Hypertensin II dessen optische Reinheit (bis auf His) durch analogen Abbau (wie beim natürlichen Peptid) mit Chymotrypsin, Trypsin, Cb, LAP bewiesen werden[81].

Bei der Anwendung der proteolytischen Enzyme sind aber noch drei wesentliche Punkte zu beachten: 1. die Reinheit des Enzyms, 2. die Reinheit des Substrats und 3. die Spezifität des Enzyms.

Reinheit des Enzyms

Es ist von großer Wichtigkeit, nur solche Proteasen zu verwenden, die genügend rein sind, damit bei der Hydrolyse nur ihre eigene Spezifität zur Wirkung kommt. Die käuflichen kristallinen Chymotrypsinpräparate sind im allgemeinen genügend rein, besonders nach mehrmaligem Umkristallisieren. Doch ist gerade beim Chymotrypsin wegen der noch nicht eindeutig definierten Spezifität bei höheren Peptiden dessen Reinheit schwer zu beweisen[65]. Das käufliche kristalline Trypsin ist, auch wenn es dreimal umkristallisiert wurde, außerordentlich schwer von chymotryptischer Aktivität zu befreien (meist etwa 0,2%). Es empfiehlt sich, in jedem Fall den Gehalt an Chymotrypsin zu bestimmen. Beim Glucagon[33, 82] wurde der Titer durch Umsatz mit N-Benzoyl-DL-Phenylalanin-β-naphthylester und bei der Ribonuclease durch Umsatz mit Gly-Phe-Amid bestimmt[26]. Um die Spuren Chymotrypsin zu entfernen, kann man mit verdünnter Säure behandeln[30, 83] (24 h, 37 °C, N/16 HCl). Reines Trypsin läßt sich vielleicht auch aus Trypsinogen gewinnen[65]. Die Reinheit von Pepsin, Papain und Subtilisin kann bis heute wegen ihrer wenig definierten Spezifität nicht nachgewiesen werden (Einheitlichkeit nur im physikalisch-chemischen Sinne beweisbar). Die im Handel erhältliche Cb, hergestellt nach der Methode von ANSON[84, 85], dürfte hauptsächlich Carboxypeptidase A sein. Doch sind auch schon Gemische von Carboxypeptidase A und B verwendet worden[35, 65]. Wie von FOLK und GLADNER u. a.[86] beschrieben, läßt sich auch Carboxypeptidase B in ziemlich reiner Form herstellen. Störungen durch Proteasenverunreinigungen lassen sich durch großen Überschuß an Diisopropylfluorphosphat (50fach) ausschalten. LAP ist nach der Methode von SMITH[88] in reiner Form zugänglich. Für viele Zwecke genügt auch ein LAP-Präparat, das nicht durch Elektrophorese (8. Stufe) gereinigt wurde[65].

Auch die Einheitlichkeit des Substrats ist eine der Voraussetzungen für klare Resultate. Meistens läßt sich die Einheitlichkeit der isolierten Peptide oder Proteine durch quantitative Aminosäurebestimmung (ganzzahliges Molverhältnis) und durch Endgruppenanalyse beweisen. Auch wenn ein Peptid nicht ganz rein ist, läßt sich unter Berücksichtigung des molaren Verhältnisses der Aminosäuren (geringe Mengen und Spuren anderer Aminosäuren werden vernachlässigt) seine Sequenz noch bestimmen[45].

Spezifität der Enzyme

Ein ungelöstes Problem ist bis heute die Spezifität der Proteasen geblieben. Gerade heute scheint es, nachdem auch Untersuchungen an großen Peptiden vorliegen, notwendig zu sein, diesen Begriff neu zu definieren. Es scheint auch, daß der schon von E. FISCHER[89] aufgestellte Satz: «Die Spaltbarkeit einer Peptidbindung ist eine Funktion der Zahl, Konstitution, Konfiguration und Reihenfolge der Aminosäure», erst heute seine volle Gültigkeit erlangen wird. Historisch gesehen machte der Begriff der Spezifität eine seltsame Wandlung durch, je nachdem, welche von den obigen Bedingungen gerade im Vordergrund des Interesses standen. Nur die richtige Konfiguration (L-Form) war immer eine eindeutige For-

FURLENMEYER, M. E. WOOLNER, E. T. SCHWARTZ und TH. A. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1641. K. HOFMANN, TH. A. THOMPSON und E. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 6087. K. HOFMANN, M. E. WOOLNER, HARUAKI YAJIMA, G. SPÜHLER, TH. A. THOMPSON und E. T. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6458.

[78] K. HOFMANN, M. E. WOOLNER, G. SPÜHLER und E. T. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1486.

[79] H. SCHWARZ und F. M. BUMPUS, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 890.

[80] R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, R. C. HUGUENIN, P. A. JAQUENOUD und E. SANDRIN, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1867.

[81] B. RINIKER, unveröffentlicht.

[82] H. A. RAVIN, P. BERNSTEIN und A. M. SELIGMAN, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 1.

[83] F. A. ANDERER, E. WEBER und H. UHLIG, *Z. Naturforsch. 15b* (1960) 79.

[84] M. L. ANSON, *J. Gen. Physiol. 20* (1937) 663.

[85] R. W. PUTNAM und H. NEURATH, *J. Biol. Chem. 166* (1946) 603. H. NEURATH, E. ELKINS und S. KAUFMANN, *J. Biol. Chem. 170* (1947) 221.

[86] J. E. FOLK und J. A. GLADNER, *J. Biol. Chem. 231* (1957) 379. J. A. GLADNER und J. E. FOLK, *J. Biol. Chem. 231* (1957) 393. J. E. FOLK, K. A. PIEZ, W. R. CARROL und J. A. GLADNER, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 2272. P. J. KELLER, E. COHEN und H. NEURATH, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 344. J. F. PECHÈRE, G. H. DIXON, R. H. MAYBURY und H. NEURATH, *J. Biol. Chem. 233* (1958) 1364.

[87] E. F. JANSEN, M. D. F. NUTTING, R. JANG und A. K. BALLS, *J. Biol. Chem. 179* (1949) 189. E. F. JANSEN, M. D. F. NUTTING, R. JANG und A. K. BALLS, *J. Biol. Chem. 179* (1949) 201.

[88] D. H. SPACKMAN, E. L. SMITH und D. M. BROWN, *J. Biol. Chem. 212* (1955) 255.

[89] E. FISCHER und P. BERGELL, *Ber. dtsch. chem. Ges. 36* (1903) 2592, *37* (1904) 3103. E. FISCHER und E. ABDERHALDEN, *Z. physiol. Chem. 46* (1905) 62, *51* (1907) 264. E. FISCHER und A. LUNIAK, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 4752.

derung geblieben. Anfang der dreißiger Jahre[90] war man der Ansicht, daß die Anzahl der Aminosäuren ausschlaggebend sei für die Spaltbarkeit einer Peptidbindung, und dieses führte zu der Unterscheidung von Proteinasen und Peptidasen. Es lag aber kein chemischer Beweis vor (außer einer erfolglosen Spaltung von Gly-Ala-Leu durch Pepsin), daß die sogenannten Proteinasen nicht auch kleine Peptide spalten können. Erst als BERGMANN[91] in seinen grundlegenden Arbeiten zeigen konnte, daß Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin auch kleine synthetische Peptide hydrolysieren können, trat der Begriff der Konstitution, als Seitenkettenspezifität definiert, mehr in den Vordergrund (neue Bezeichnung: Endopeptidasen und Exopeptidasen). Die Empfindlichkeit einer Peptidbindung war also durch die Konstitution der an ihr beteiligten Aminosäuren bestimmt. Die Verwendung von kleinen synthetischen Substraten war eigentlich eine Notlösung, da es damals nicht möglich war, anhand von Proteinspaltprodukten etwas über die Spezifität der spaltenden Enzyme auszusagen. Heute, wo es uns durch neue analytische Methoden möglich geworden ist, auch bei großen Polypeptiden und Proteinen die Art der labilen Bindungen festzulegen, scheint der Begriff der Seitenkettenspezifität (mit einer Ausnahme: Trypsin) nicht mehr allein zu genügen*. Die Anzahl und Reihenfolge der Aminosäuren als Grundlage für die Größe, Ladung und Sekundärstruktur des Substratmoleküls dürften ebenso wichtig für die Labilität der einzelnen Peptidbindung sein. Die drei am besten bekannten Enzyme Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin, deren Spezifität nun genauer betrachtet werden soll, bilden auch gleichzeitig ein Beispiel für prinzipielle Unterschiede bei der Spezifität.

Spezifität von Trypsin

Trypsin scheint ganz unabhängig von der Kettenlänge eine ausgesprochene Seitenkettenspezifität zu besitzen. Es spaltet die Peptidbindungen ausschließlich an

Tabelle 3: Spezifität von Trypsin*
(synthetische Substrate)

A. Substrat hydrolysiert	
R-Arg-NH_2**	(R = Bz[92], = Hip[93], = Tosyl[94])
R-Lys-NH_2	(R = Bz[96], = Hip[96], = Bz-Gly[96])
R-Arg-OCH_3	(R = Tosyl[94])
R-Arg-OR′	(R = Bz, R′ = Methyl, Äthyl, Isopropyl, Cyclohexyl, Benzyl, α-Glyceryl[95])
H-Lys-OC_2H_5	(*p*H 5,8)[97]
H-Arg-OCH_3	(*p*H 5,8)[98]
Poly-Lys	[103]
Polymeres von S-(β-aminoäthyl)CySH	[104]
α-Hydroxy-δ-guanido-valeriansäure-methylester	[102]
B. Substrat langsam hydrolysiert	
H-Arg-Phe-OH H-Arg-Leu-OH H-Arg-Glu-OH H-Arg-Gly-OH	[100]
H-Tyr-Lys-Glu-Tyr-OH	[105]
C. Substrat nicht hydrolysiert	
H-Tyr-Lys-Glu-OH	[105]
H-Arg-Arg-OH	[101]
α-Bz-ε-Z-Lys-NH_2	[96]
Z-Nitro-Arg-Leu-OH Z-Nitro-Arg-phe-OH Z-Nitro-Arg-NH_2	[100]
Poly-D-Lys	[103]
α-Bz-His-NH_2 α-Hip-His-NH_2 Bz-Gly-NH_2 α-Bz-Tyr-NH_2 Z-Iso-Glu-NH_2 α-Bz-Tyr-Gly-NH_2	[92]
H-DL-Leu-Tyr-OH H-Leu-Gly-Gly-OH AcC-Leu-OH H-Gly-Ala-OH H-Gly-Asp-OH AcC-Tyr-OH	[99]

* Berücksichtigt nur Aminosäurederivate.
** Wenn nicht anders angegeben, immer L-Form der Aminosäurereste.

Abkürzungen: Bz = Benzoyl- Z = Carbobenzoxy-
AcC = Chloracetyl- Hip = Hippuryl-
Tosyl- = *p*-Toluolsulfonyl-

* Es ist überhaupt gewagt, die Spezifität aus Versuchen mit synthetischen Substraten abzuleiten, da die Enzyme letzten Endes Katalysatoren im physiologischen Sinne darstellen, deren Spezifität auf ganz bestimmte Stoffwechselprodukte und auch Stoffwechselvorgänge ausgerichtet sein muß.

[90] E. WALDSCHMIDT-LEITZ und A. HARTENECK, *Z. physiol. Chem. 149* (1925) 203. W. GRASSMANN und F. SCHNEIDER, *Ergebn. Enzymforsch. 1936*, 79.

[91] M. BERGMANN, *Naturwiss. 20* (1932) 420; *Science 79* (1934) 439; *Advances Enzymol. 1* (1941) 63, *2* (1942) 49.

[92] M. BERGMANN, J. S. FRUTON und H. POLLOCK, *Science 85* (1937) 410. K. M. HARMON und C. NIEMANN, *J. Biol. Chem. 178* (1949) 743.

[93] K. HOFMANN und M. BERGMANN, *J. Biol. Chem. 138* (1941) 243.

[94] G. W. SCHWERT, H. NEURATH, S. KAUFMANN und J. E. SNOKE, *J. Biol. Chem. 172* (1948) 221.

[95] G. W. SCHWERT und M. EISENBERG, *J. Biol. Chem. 179* (1949) 665. N. M. GREEN, J. A. GLADNER, L. W. CUNNINGHAUS und H. NEURATH, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2122. N. M. GREEN, J. A. GLADNER, L. W. CUNNINGHAUS und H. NEURATH, *J. Biol. Chem. 204* (1953) 379.

[96] K. HOFMANN und M. BERGMANN, *J. Biol. Chem. 130* (1939) 81.

[97] H. WERBIN und A. PALM, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1382.

[98] H. GOLDENBERG und V. GOLDENBERG, *Arch. Biochem. Biophysics 29* (1950) 154.

[99] J. H. NORTHROP und M. KUNITZ, *J. Gen. Physiol. 16* (1932) 267.

[100] H. O. VAN ORDEN und E. L. SMITH, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 751.

[101] K. FELIX und H. SCHUBERTH, *Z. physiol. Chem. 273* (1942) 97.

[102] E. J. SNOKE und H. NEURATH, *Arch. Biochem. Biophysics 21* (1949) 351.

[103] E. KATCHALSKI, I. GROSSFELD und M. FRANKEL, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2564. E. KATCHALSKI, *Advances Protein Chem. 6* (1951) 123. M. SELA und E. KATCHALSKI, *Advances Protein Chem. 14* (1959) 391. S. G. WALEY und J. WATSON, *Biochem. J. 55* (1953) 328. E. TSUYUKI, H. TSUYUKI und M. A. STAHMANN, *Biochem. J. 222* (1956) 479.

[104] H. LINDLEY, *Nature 178* (1956) 647.

[105] A. A. PLENTL und J. H. PAGE, *J. Biol. Chem. 163* (1946) 49.

Tabelle 4: Spezifität von Trypsin (natürliche Substrate)

	***	«Normale» Spezifität *		«Anormale» Spezifität
		Peptidbindungen hydrolysiert	Peptidbindungen nicht hydrolysiert	
Val[5]-Hypertensin I[40] (Pferd)	(8)	Arg-Val	–	–
Arg-Vasopressin[106] (Rind, Pferd)	(8)	Arg-Gly-NH_2	–	–
Lys-Vasopressin[106] (Schwein)	(8)	Lys-Gly-NH_2	–	–
α-MSH[45] (Schwein)	(13)	Arg-Try	Lys-Pro	–
β-MSH[41,27] (Schwein)	(18)	Arg-Try Lys-Met (Tyr-Lys)	Lys-Asp-OH	–
Insulin, B(Phe)-Kette[25]	(30)	Arg-Gly Lys-Ala	–	–
Glucagon[33] (Schwein)	(29)	Arg-Arg Arg-Ala (*l*) Lys-Tyr	–	Phe-Thr (*l*) ** Try-Leu (*l*)
α-Corticotropin (Schaf[46], Rind[48], Mensch[107])	(39)	Arg-Try Arg-Arg Lys-Lys Lys-Val	Lys-Pro Lys-Arg	–
β-Corticotropin[37] (Schwein)	(39)	Arg-Try Arg-Arg Lys-Lys Lys-Val Lys-Arg	Lys-Pro	–
Corticotropin A[108] (Schwein)	(39)	Arg-Try Lys-Lys Lys-Val	Lys-Pro Lys-Arg Arg-Arg	–
Ribonuclease (A)[26,65] (Rind)	(124)	Arg-Ser Arg-Asp(NH_2) Arg-Glu Arg-$CySO_3H$ Lys-Phe Lys-Ser Lys-Asp Lys-Asp (NH_2)(2×) Lys-Tyr Lys-Thr	Lys-Pro H-Lys-Glu	–
DNP-Ribonuclease[30]		Arg-Glu Arg-Asp (NH_2) Arg-$CySO_3H$	Lys-Pro	–
Tabakmosaik-Virus[35]	(157)	Arg-Thr Arg-Glu (NH_2) Arg-Phe Arg-Tyr Arg-Asp (NH_2) Arg-Ileu Arg-Arg Arg-Ser (2×) Arg-Gly Lys-Val	Lys-Pro Arg-Val	–

* Hydrolyse am Carboxylende von Lys und Arg. ** (*l*) = langsam hydrolysiert. *** Aminosäurereste/Mol.

der Carboxylgruppe von Lysin und Arginin, wie Versuche mit synthetischen Peptiden (Tabelle 3) und isolierten Peptiden (Proteinen) verschiedener Kettenlänge (Tabelle 4) gezeigt haben. Bei den synthetischen Peptiden fällt einmal die hohe Stabilität der Peptidbindungen auf, wenn Lys oder Arg aminoendständig oder auch an zweiter Stelle stehen[105,101]. Dieser hemmende Einfluß der freien α-Aminogruppe wurde auch bei der Hydrolyse des Poly-L-Lys, das nur zu Di- und Tripep-

[106] V. du Vignaud, H. C. Lawler und E. A. Popenoe, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4880. R. Acher und J. Chauvet, *Biochim. Biophysica Acta 12* (1953) 487, *14* (1959) 421.

[107] T. H. Lee und A. B. Lerner, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 6084.

[108] W. F. White und W. A. Landmann, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1711.

tiden abgebaut wird[103], beobachtet. Verbindungen, bei denen die ε-Aminogruppe des Lysins blockiert wurde (ε-Z-Verbindung)[96], und auch die Nitroargininpeptide[100] werden nicht hydrolysiert. Interessant ist auch die Labilität des dem Poly-L-Lysin ähnlichen S-(β-aminoäthyl)L-Cystein-Polymeren[104]. Bei den untersuchten isolierten Peptiden sind neben der Stabilität der Lys-Pro-Bindung und der Peptidbindung mit aminoendständigem Lysin die Unterschiede in der Spaltung der Lys- und Arg-Bindungen bei α-, β-Corticotropin und Corticotropin A bemerkenswert. Diese hängen wahrscheinlich mit den unterschiedlichen Hydrolysenbedingungen zusammen, die bei den drei Corticotropinen angewendet wurden[37, 46, 108] (siehe auch oben).

Spezifität von Chymotrypsin

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse beim Chymotrypsin. Hier scheint die Seitenkettenspezifität (Hydrolyse an der Carboxylgruppe von Phe und Tyr), die durch Versuche mit synthetischen Substraten (Tabelle 5) festgelegt worden war, für höhere Peptide nicht mehr gültig zu sein. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, werden in Peptiden mit mehr als 30 Aminosäureresten bei steigender Kettenlänge immer mehr «anormale» Bindungen gespalten. Dieses läßt sich nicht einfach dadurch erklären, daß mit steigender Kettenlänge statistisch die Wahrscheinlichkeit für «anormale» Bindungen zunimmt. So werden im α-Corticotropin, in der Ribonuclease A und im Tabakmosaik-Virus sechs Peptidbindungen gespalten, die auch im Insulin vorkommen, aber dort vollkommen stabil sind. Man muß also annehmen, daß bei größeren Peptiden durch den Einfluß des Gesamtmoleküls die Hydrolyse «anormaler Bindungen» größer wird. An den «anormalen» Bindungen scheinen besonders Leu, Glu, Ala und Val beteiligt zu sein. Wie bei der Trypsinspaltung sind die Bindungen mit Pro (Phe-Pro, Tyr-Pro) und auch aminoendständiges Phe-Val (analog Lys-Glu) stabil.

Tabelle 5: Spezifität von α-Chymotrypsin* (synthetische Substrate)

A. Substrat hydrolysiert	
R-Tyr-NH_2**	(R = Bz[109], = Ac[110], = Nic[111], = Z-Gly[112]) (= AcC[127], = AcF_3[127])
R-Tyr-$NHNH_2$	(= Bz[113])
R-Tyr-NHNOH	(= Ac[124])
R-Tyr-Gly-NH_2	(R = Bz[114], = Ac[115], = Gly[116], = Z[116], = Z-Gly[116], = Z-Glu[117])
H-Tyr-NH_2	[112, 109]
R-Phe-NH_2	(R = Bz[111], = Ac[111,126], = Nic[111,126], = Gly[112], = Z-Gly[112])
R-Phe-NHOH	(R = Bz[118], = Ac[118])
R-Phe-Gly-NH_2	(R = Z[112], = Z-Gly[116])
R-Try-NH_2	(R = Ac[122], = Nic[111,122])
R-Tyr-OC_2H_5	(R = Bz[109], = Ac[109,125,123], = Z-Gly[119])
R-Phe-OC_2H_5	(R = Bz[120], = Z-Gly[119])
R-Phe-OCH_3	(R = Bz[121])
R-Try-OC_2H_5	(R = Bz[120], = Ac[123])
R-Met-OC_2H_5	(R = Bz[120])
R-Arg-OCH_3	(R = Bz[119])
B. Substrat langsam hydrolysiert	
R-Met-NH_2	(R = Nic[111])
H-Phe-NH_2	[112]
H-Gly-Phe-NH_2	
H-Gly-Gly-NH_2	
H-Gly-Tyr-Gly-NH_2	[117]
Z-Tyr-Gly-Gly-NH_2	[116]
γ-Glu-Phe-NH_2	[132]
γ-Glu-Leu-NH_2	
Bz-norLeu-OC_2H_5	[128]
Bz-norVal-OC_2H_5	
H-Leu-OC_2H_5	[129]
C. Substrat nicht hydrolysiert	
H-D-Leu-Gly-OH, H-D-Leu-Gly-Gly-OH, H-Gly-Asp-OH, H-AcC-Leu-OH, Tetra-Ala, Penta-Ala, H-Gly-Gly-OH, Hepta-Gly, H-Gly-Try-OH, H-Gly-Ala-OH, H-Gly-Tyr-OH, AcC-Tyr-OH, Bz-Leu-Leu-Gly-OH[116]	
Z-Gly-Leu-Gly-NH_2	[116]
Z-Gly-Glu-Gly-NH_2	[116]
Bz-DL-Ser-OC_2H_5	[120]
Bz-DL-Thr-OC_2H_5	
Ac-DL-Thr-OC_2H_5	
Nic-DL-His-NH_2	[111]
Bz-Ala-NH_2	[130]
Ac-$CySO_3H$-NH_2	[131]

* Berücksichtigt nur Aminosäurederivate.

** Wenn nicht anders angegeben, immer L-Form der Aminosäurereste.

Abkürzungen: Bz = Benzoyl- Nic = Nicotinyl-
Ac = Acetyl- AcC = Chloracetyl-
Z = Carbobenzoxy- AcF_3 = Trifluoracetyl-

[109] S. Kaufman, G. W. Schwert und H. Neurath, *J. Biol. Chem. 177* (1949) 793. S. Kaufman, G. W. Schwert und H. Neurath, *Arch. Biochem. Biophysics 17* (1948) 203.

[110] S. Kaufman und H. Neurath, *J. Biol. Chem. 180* (1949) 181. D. W. Thomas, R. V. McAlister und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1548.

[111] H. T. Huang, R. V. McAlister, D. W. Thomas und H. C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3231. B. M. Iselin, H. T. Huang, R. V. McAlister und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1729.

[112] J. S. Fruton und M. Bergmann, *J. Biol. Chem. 145* (1942) 253.

[113] R. V. McAlister und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 3854.

[114] M. Bergmann und J. S. Fruton, *J. Biol. Chem. 124* (1938) 321.

[115] R. V. McAlister, K. M. Harmon und C. Niemann, *J. Biol. Chem. 177* (1949) 767.

[116] M. Bergmann und J. S. Fruton, *J. Biol. Chem. 118* (1937) 405.

[117] M. Bergmann und J. S. Fruton, *Advances Enzymol. 1* (1941) 63.

[118] B. M. Iselin, H. T. Huang und C. Niemann, *J. Biol. Chem. 183* (1950) 403.

[119] G. W. Schwert, H. Neurath, S. Kaufman und J. E. Snoke, *J. Biol. Chem. 172* (1948) 221.

[120] S. Kaufman und H. Neurath, *Arch. Biochem. Biophysics 21* (1949) 437.

Tabelle 6: Spezifität von α-Chymotrypsin (natürliche Substrate)

	***	«Normale» Spezifität*		«Anormale» Spezifität	
		Peptidbindungen hydrolysiert	Peptidbindungen nicht hydrolysiert		
Ileu[5]-Hypertensin II[133] (Pferd)	(8)	Tyr-Ileu	–	– – –	
Val[5]-Hypertensin I[40] (Rind)	(10)	Tyr-Val Phe-His	–	– – –	
α-MSH[45] (Schwein)	(13)	Tyr-Ser Phe-Arg Try-Gly (*l*)**	–	– – –	
β-MSH (Schwein[41,27], Rind[42] Mensch[44])	(18)	Tyr-Lys Phe-Arg Try-Gly (*l*)	–	– – –	
Insulin, A (Gly)-Kette[50]	(21)	Tyr-Glu Tyr-$CySO_3H$ (*l*)	–	–	$CySO_3H$-Ser (*l*)
Insulin, B (Phe)-Kette[25]	(30)	Tyr-Leu Phe-Tyr Tyr-Thr	Phe-Phe H-Phe-Val	Leu-Tyr (*l*)	–
Glucagon (Schwein)[134]	(29)	Tyr-Ser Phe-Thr Tyr-Leu Phe-Val	–	–	–
α-Corticotropin (Schaf[47], Rind[48])	(39)	Tyr-Ser (*l*) Phe-Arg Try-Gly Phe-Pro (*l*)	Tyr-Pro	**** Leu-Glu (I) Glu(NH_2)-Ala(I) Val-Lys	Gly-Lys Lys-Lys
β-Corticotropin[37] (Schwein)	(39)	Tyr-Ser (*l*) Phe-Arg Try-Gly	Tyr-Pro	Leu-Glu (I)	Lys-Lys
Corticotropin A[39] (Schwein)	(39)	Tyr-Ser (*l*) Phe-Arg	–	Leu-Glu (I) Val-Lys	–
Ribonuclease (A)[31,65] (Rind)	(124)	Tyr-Glu Phe-Glu Tyr-Ser Phe-Val Tyr-Lys Phe-Asp Tyr-$CySO_3H$ Tyr-Val	Tyr-Pro	Leu-Thr Glu-Ala (I) Glu (NH_2)-Lys Asp (NH_2)-Val	His-Ileu Met(SO_2)-Ser
Tabakmosaik-Virus[35]	(157)	Tyr-Ser Phe-Val Tyr-Arg Phe-Leu Tyr-Asp Phe-Glu(2×) Tyr-Asp(NH_2) Phe-Ser Try-Ala Phe-Lys Try-Lys Phe-Asp Try-Thr	Phe-Pro	Leu-Ser Leu-Ileu (3×) Leu-Gly (2×) Leu-Ala Leu-Leu Leu-Leu (*l*) Leu-Val (I) (2×) Glu-Glu (NH_2) (I) Thr-Glu (I) Glu(NH_2)-Ala (*l*) (I)	Thr-Val (2×) Glu(NH_2)-Val Thr-Ala Val-Arg Ileu-Asp(NH_2)

* Hydrolyse am Carboxylende der aromatischen Animosäuren und von Try.
** (*l*) = langsam hydrolysiert.
*** Aminosäurereste/Mol.
**** (I) = Peptidbindung bei Insulin nicht hydrolysiert.

Spezifität von Pepsin

Beim Pepsin (ähnlich auch beim Papain und Subtilisin) ist der Begriff der Seitenkettenspezifität vollkommen in Frage gestellt. Aus den Untersuchungen mit wenigen synthetischen Peptiden (Tabelle 7) läßt sich

[121] E. J. Snoke und H. Neurath, *Arch. Biochem. Biophysics 21* (1949) 351.
[122] H. T. Huang und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1541.
[123] G. W. Schwert und S. Kaufman, *J. Biol. Chem. 180* (1949) 517.
[124] D. S. Hogness und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 884.
[125] L. W. Cunningham, *J. Biol. Chem. 207* (1954) 443.
[126] H. T. Huang, R. J. Foster und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 105.
[127] H. J. Shine und C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 97.
[128] E. J. Snoke, unveröffentlicht.
[129] H. Goldenberg, V. Goldenberg und A. McLaren, *Biochim. Biophysica Acta 7* (1951) 110.
[130] M. Bergmann und J. S. Fruton, *J. Biol. Chem. 124* (1938) 321.
[131] H. F. Mower und C. Niemann, *Biochim. Biophysica Acta 25* (1957) 420.
[132] J. W. Clark-Lewis und J. S. Fruton, *J. Biol. Chem. 207* (1954) 477.
[133] L. T. Skeggs, K. E. Lentz, J. E. Kahn, N. P. Shumway und K. R. Woods, *J. Exper. Med. 104* (1956) 193.
[134] W. W. Bromer, L. G. Sinn und O. K. Behrens, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2798.

Tabelle 7: Spezifität von Pepsin (synthetische Substrate)

A. Substrat hydrolysiert		
Ac-Phe-Phe-OH *	[135]	[*p*H 1,8 bis 2,0]
Ac-Tyr-Tyr-OH		3 h/68 % hydrolysiert
Ac-Phe-Tyr-OH		
Z-Tyr-Phe-OH		
Z-Glu-Tyr-OH	[136] [*p*H 4,0]	6 h/18 % hydrolysiert
Z-Glu-Phe-OH		24 h/64 % »
Z-Glu-Tyr-Gly-OH		24 h/26 % »
Z-Phe-Glu-OH		48 h/51 % »
H-Gly-Glu-Tyr-OH		96 h/93 % »
Z-Tyr-CysH-OH	[137] [*p*H 4,0]	
Z-Tyr-Cys-OH		
Z-CysH-Tyr-OH		
Z-Cys-Tyr-OH		
Z-BS-CysH-Tyr-OH		
H-Tyr-CysH-OH		
H-Tyr-Cys-OH		
H-CysH-Tyr-OH		
H-Cys-Tyr-OH		
Z-Met-Tyr-OH	[138]	
H-Met-Tyr-OH		
B. Substrat langsam hydrolisiert		
Z-Glu-Dijod-Tyr-OH	[136] [*p*H 4,0]	
Z-Glu-Glu-OH		
Z-Glu-Gly-OH		
Z-Tyr-Tyr-OH		
Z-Gly-Tyr-OH		
C. Substrat nicht hydrolysiert		
H-Glu-Tyr-OH	[136]	
Bz-Lys-NH_2		
Bz-Gly-Lys-NH_2		
Bz-His-NH_2		
Bz-Arg-NH_2		

* Wenn nicht anders angegeben, immer L-Form der Aminosäurereste.

Abkürzungen:
Bz = Benzoyl-, Ac = Acetyl-, Z = Carbobenzoxy-, B = Benzyl-

kaum eine bestimmte Spezifität ableiten. Sieht man davon ab, daß die Einheitlichkeit des Pepsins überhaupt angezweifelt wird (möglicherweise Gehalt an Kathepsin A)[139], so fällt bei den synthetischen Substraten einmal die sehr geringe Hydrolysengeschwindigkeit auf, zum anderen entspricht das außergewöhnliche *p*H-Optimum (4,0) nicht dem normalerweise üblichen (1,8 bis 2,0) bei der viel schnelleren Hydrolyse der Proteine[140]. Der Schluß liegt nahe, daß es sich bei diesen synthetischen Peptiden gar nicht um echte Substrate für Pepsin handelt. Nur bei Acetyl-Phe-Phe, Acetyl-Tyr-Tyr u. a. läßt sich eine gewisse Spezifität feststellen. Wie wenig durch die synthetischen Substrate die Spezifität des Pepsins definiert ist, zeigt Tabelle 8. Nur ein kleiner Teil der hydrolysierten Bindungen entspricht etwa den Bindungen, wie sie in dem synthetischen Substrat vorliegen («normale» Spezifität). Viel größer ist die Zahl der anormalen Bindungen, die gespalten wurden, bzw. die «normalen» Peptidbindungen, die nicht angegriffen wurden. Zum Unterschied von Chymotrypsin zeigt sich die Anormalität schon bei kleinen Peptiden. Aus den Daten der wenigen untersuchten Peptide läßt sich aber die wirkliche Spezifität nicht ableiten. Diese scheint auch hier, wie schon mehrfach erwähnt, in unbekannter Weise von der Struktur des Gesamtmoleküls abzuhängen. Außer in der Nachbarschaft der aromatischen Aminosäuren zeigt sich auch eine gewisse Labilität der Peptidbindungen von Leu, Glu, Ala, Val (ähnlich wie beim Chymotroypsin).

Spezifität von Cb

Bei den Peptidasen spaltet Cb A[141, 84, 85] (Tabelle 9) vom Carboxylende her besonders leicht Aminosäuren mit großen Seitenketten, z. B. die aromatischen Aminosäuren, Leucin usw., ab, während Gly außerordentlich schwer freigesetzt wird[142]. Auch die zweitletzte Aminosäure hat einen gewissen Einfluß auf die Spaltungsgeschwindigkeit (z. B. Glu hemmend). Voraussetzung für die Abspaltung der endständigen Aminosäure ist neben der L-Form der letzten und vorletzten Aminosäure (Ausnahme: Dipeptide z. B. NH_2-D-Leu-Tyr-OH gespalten[144]) die freie Carboxylgruppe (Amide nicht hydrolysiert). Eine freie α-Aminogruppe wirkt sich ungünstig aus (NH_2-Gly-Tyr-OH langsam hydrolysiert). Durch Cb A werden die basischen Aminosäuren nicht freigesetzt, im Gegensatz zu Cb B[143], die spezifisch nur Lys und Arg abspaltet (Tabelle 9).

Spezifität von LAP

Bei LAP[145] besteht eine ähnliche Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit (Spaltung vom Aminoende her) von der Größe der Seitenketten (Leu schnell, Gly sehr langsam hydrolysiert) wie bei Cb[146, 147] (Tabelle 10). Auch die zweite Aminosäure und das Gesamtmolekül (größere Peptide besser hydrolysiert) beeinflussen die Hydrolyse. Eine endständige D-Aminosäure wird nicht abgespalten. Pro wird, wenn es aminoendständig steht,

[135] L. Baker, *J. Biol. Chem. 193* (1951) 809.
[136] J. S. Fruton und M. Bergmann, *J. Biol. Chem. 127* (1939) 627.
[137] C. R. Harington und R. V. Pitt-Rivers, *Biochem. J. 38* (1944) 417.
[138] C. A. Dekker, St. P. Taylor und J. S. Fruton, *J. Biol. Chem. 180* (1949) 155.
[139] N. M. Green und H. Neurath, in *The Proteins*, Vol. II B, Academic Press, New York 1954, S. 1127.
[140] *p*H-Optimum der Hydrolyse von denaturiertem Serumalbumin (Rind) und Hämaglobin (Rind) liegt bei *p*H 3,5, bei den nativen Proteinen bei *p*H 1,7 bis 2,0. M. Schlamowitz und L. V. Peterson, *J. Biol. Chem. 234* (1959) 3137.
[141] E. Waldschmidt-Leitz und A. Purr, *Ber. dtsch. chem. Ges. 62* (1929) 956.
[142] E. L. Smith, *Advances Enzymol. 12* (1951) 233.
[143] J. E. Folk und J. A. Gladner, *J. Biol. Chem. 231* (1957) 379.
[144] S. Yanari und M. A. Mitz, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1150.
[145] E. L. Smith, *Advances Enzymol. 12* (1951) 196.
[146] E. L. Smith und D. H. Spackman, *J. Biol. Chem. 212* (1955) 271.
[147] R. L. Hill und E. L. Smith, *J. Biol. Chem. 224* (1957) 209.

Tabelle 8: Spezifität von Pepsin (natürliche Substrate)

	***	«Normale» Spezifität*		«Anormale Spezifität»
		Peptidbindungen hydrolysiert	Peptidbindungen nicht hydrolysiert	
β-MSH[43] (Schwein)	(18)	His-Phe Phe-Arg (*l*)**	Pro-Tyr Tyr-Lys	Glu-His (*l*)
Insulin, A (Gly)-Kette[50]	(21)	Leu-Tyr Tyr-Glu (*l*)	Asp-Tyr Tyr-$CySO_3H$	Leu-Glu Glu-Asp Glu-Glu (*l*) Val-$CySO_3H$ (*l*) Glu-Leu (*l*)
Insulin, B (Phe)-Kette[25]	(30)	Tyr-Leu Phe-Phe Phe-Tyr Phe-Val (*l*) Leu-Tyr (*l*) Gly-Phe (*l*)	Tyr-Thr	Glu-His (*l*) Glu-Ala (*l*) Leu-Val Ala-Leu (*l*)
α-Corticotropin[46]	(39)	Ala-Phe Phe-Pro Glu-Phe	Ser-Tyr Tyr-Ser His-Phe Phe-Arg Val-Tyr Tyr-Pro	Asp-Asp Glu-Ala (2×) Ala-Ser Ser-Glu Asp-Glu Ala-Ser Glu-His (*l*)
β-Corticotropin[36]	(39)	Glu-Phe (Phe-Pro)	Ser-Tyr Tyr-Ser His-Phe Phe-Arg Val-Tyr Tyr-Pro	Glu-Asp Glu-Leu Asp-Glu Leu-Ala
Corticotropin A[39]	(39)	Phe-Pro Glu-Phe	Ser-Tyr Tyr-Ser His-Phe Phe-Arg Val-Tyr Tyr-Pro	Glu-His Leu-Ala Asp-Asp
Ribonuclease[51,65,150]	(124)	Phe-Glu Thr-Phe Phe-Val Tyr-Val Phe-Asp	Asp(NH_2)-Tyr Lys-Tyr Tyr-$CySO_3H$ $CySO_3H$-Tyr $CySO_3H$-Tyr Tyr-Lys Tyr-Glu(NH_2) Pro-Tyr Tyr-Ser Tyr-Pro	Ala-Ala Leu-Ala Glu (NH_2)-Ala Val-Ala
Tabakmosaik-Virus[35]	(157)	Tyr-Ser Phe-Val Phe-Leu Glu (NH_2) Phe Phe-Glu Glu (NH_2) Phe Phe-Lys Asp-Phe Tyr-Asp Ser-Tyr Tyr-Asp Phe-Glu	Glu(NH_2)-Phe Val-Phe Phe-Ser Arg-Phe Phe-Pro Val-Tyr Arg-Tyr Ser-Phe	Leu-Ser Ala-Arg Leu-Ileu (3×) Ala-Val Leu-Ala Ala-Ileu Leu-Gly (2×) Val-Try Leu-Leu (2×) Val-Asp Leu-Val Asp-Pro (2×) (*l*) Glu-Leu (2×) Asp-Ileu Glu(NH_2)-Ala Thr-Val Glu-Val Thr-Ala Glu(NH_2)-Val Ala-Try Ala-Leu

* Spezifität abgeleitet aus Versuchen mit synthetischem Substrat (Spaltung hauptsächlich am Amino- und Carboxylende der aromatischen Aminosäuren).
** (*l*) = langsam hydrolysiert.
*** Aminosäurereste/Mol.

langsam freigesetzt; es verhindert aber die Abspaltung der endständig stehenden Aminosäure, wenn es an zweiter Stelle steht (Peptidbindung mit der Imino-Gruppe ohne freies H-Atom).

Mit den oben erwähnten Beispielen, die in keiner Weise ein vollständiges Bild geben, ist der Anwendungsbereich der proteolytischen Fermente noch nicht er-

Tabelle 9: Spezifität von Carboxypeptidase A[142] und B[143] (synthetische Substrate)

Carboxypeptidase A (oder Gemisch Carboxypeptidase A + B)		*Carboxypeptidase B*	
Z-Gly-Phe-OH	12–14*	Hip-Lys-OH	(100)**
Z-Gly-Tyr-OH	6,2, 7,0	Hip-Arg-OH	(72)
Z-Gly-Try-OH	4,7	Hip-Orn-OH	(30)
Z-Gly-Leu-OH	2,6	Hip-Pro-Lys-OH	(0,4)
Z-Gly-Met-OH	1,2	ε-N-(Z-Gly)-Lys-OH	(0)
Z-Gly-Ileu-OH	0,54	Hip-D-Lys-OH	(0)
Z-Gly-Ala-OH	0,038	Hip-Lys-NH_2	(0)
Z-Gly-Gly-OH	0,0024	Bz-Lys-Gly-OH	(0)
Z-Ala-Phe-OH	11,0		
Z-Ala-Tyr-OH	6,3		
Z-Glu-Phe-OH	0,8		
Z-Glu-Tyr-OH	0,5		
Z-Glu-Met-OH	0,073		
Z-Try-Ala-OH	0,12		
Z-Try-Gly-OH	0,0068		
Z-Try-Pro-OH	0,0025		
Z-Gly-Pro-OH	0		
H-Gly-Tyr-OH	(sehr langsam)		

* Proteolytischer Koeffizient (C′) (Reaktion erster Ordnung).
** Hip-Lys-OH = 100 (Vergleichswerte).
Abkürzungen:
Z = Carbobenzoxy-, Bz = Benzoyl-, Hip = Hippuryl-

Tabelle 10: Spezifität von Leucinaminopeptidase[146] (synthetische Substrate)

H-Leu-Leu-OH	100*
H-Leu-Ileu-OH	64
H-Leu-Val-OH	53
H-Leu-Ala-OH	64
H-Leu-Gly-OH	86
H-Leu-Phe-OH	26
H-Leu-Tyr-OH	20
H-Ala-Leu-OH	93
H-Ala-Gly-OH	9,4
H-His-Gly-OH	40
H-Gly-Leu-OH	10
H-Gly-Tyr-OH	3,6
H-Gly-Gly-OH	1,1
H-Gly-Pro-OH	0
H-Pro-Gly-OH	2,4
H-Leu-D-Leu-OH	0,7
H-D-Leu-Gly-OH	0
H-D-Leu-Tyr-OH	0

* Vergleichswerte, H-Leu-Leu-OH = 100.

schöpft. Bei der Strukturaufklärung weiterer Peptide und Proteine, besonders bei Verwendung neuer bis heute unbekannter Enzyme, werden in Zukunft viele Anwendungsmöglichkeiten gegeben sein. Ebenso werden sie eine noch breitere Verwendung bei der Reinheitsprüfung von synthetischen Peptiden finden. Auch die wichtige Frage der Spezifität bedarf intensiver grundlegender Untersuchungen. Hier können besonders in Verbindung mit den synthetischen Peptiden Fortschritte erzielt werden. Durch systematischen Vergleich des Verhaltens von synthetischen großen und kleinen (in der Aminosäuresequenz gleichen) Peptiden gegenüber Enzymen ist es möglich, bisher verborgene Einflüsse auf die Spezifität zu erkennen. Bis heute liegen hier nur zwei Arbeiten bezüglich der «anormalen» Spezifität von Chymotrypsin vor. So konnte ZAHN[148] zeigen, daß bei dem Insulinpeptid Gly-Phe-Phe-Tyr entsprechend dem Insulin die Phe-Phe-Bindung nicht hydrolysiert wird und im Peptid Ala-Leu-Tyr-Leu-Val die Leu-Tyr-Bindung (langsam) «anormal» gespalten wird. Die andere von Chymotrypsin «anormal» hydrolysierte $CySO_3H$-Ser-Bindung des Insulins war von NIEMANN[149] untersucht worden. Er fand, daß beim analogen N-Acetyl-Cysteinsäure-carbonsäureamid im Gegensatz dazu die Amidgruppe nicht abgespalten wird. Diese Stabilität schrieb er dem zu kleinen Substratmolekül zu, mit dem sich das Enzym mit seinem sogenannten Kombinationszentrum und seinem katalytischen Zentrum, die einen gewissen Abstand voneinander haben, nicht gleichzeitig verbinden kann. Diese Hypothese würde den oben für die Spezifität wiederholt als wichtig angesehenen Einfluß des Gesamtmoleküls auch von seiten des Enzyms in interessanter Weise ergänzen.

[148] H. ZAHN und N. H. LA FRANCE, *Liebigs Ann. Chem. 630* (1960) 37.
[149] H. F. MOVER und C. NIEMANN, *Biochim. Biophysica Acta 25* (1957) 420.
[150] C. B. ANFINSEN, *J. Biol. Chem. 196* (1952) 201, *221* (1956) 405.

Chronique Chronik Cronaca

Charles-G. Boissonnas, 60e anniversaire

Monsieur le Professeur Dr CHARLES-G. BOISSONNAS fête son soixantième anniversaires le 17 décembre de cette année. Après de solides études au Collège, puis à l'Université de Genève, il obtient en 1923 le diplôme d'ingénieur-chimiste. Une thèse intitulée *Contribution à l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'effluve* et préparée sous la direction du Professeur BRINER, le conduit au doctorat ès sciences en 1925. Un séjour de deux ans aux Etats-Unis comme International Research Fellow du Rockefeller Institute lui permet de poursuivre des travaux dans le domaine de la photochimie à l'Université de Harvard. Dès son retour en Suisse, il est nommé privat-docent à l'Université de Genève et le restera jusqu'en 1939, enseignant tout d'abord la photochimie, puis la thermodynamique chimique. Cependant, dès 1933, le poste de conseiller technique de la société minière Aurum à Baiamare lui permet d'effectuer de nombreux voyages techniques en Hongrie, au Maroc et en Roumanie.

Nommé professeur ordinaire à l'Université de Neuchâtel en 1940, il y assume la direction de l'Institut de Chimie et y oc-

cupe la chaire de chimie inorganique, analytique et physique. La Faculté des Sciences fait en outre appel à lui comme Doyen en 1942–43. Membre du Comité de la Société suisse de Chimie dès 1950, il en est élu président pour les années 1954 à 1956 et entre ensuite au comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

A part ses premiers travaux sur les propriétés de l'ozone, le Professeur BOISSONNAS s'est intéressé principalement à trois domaines de la chimie physique : la thermodynamique des mélanges, les propriétés thermiques du caoutchouc et la photochimie du solide. Dans ce dernier domaine en particulier, il a su mettre en évidence certaines propriétés nouvelles du bromure d'argent macrocristallin. Ces propriétés peuvent avoir une certaine importance dans l'interprétation des mécanismes fondamentaux de la sensibilité photographique. Par ses vastes connaissances et aussi par sa gentillesse, son tact et son entregent, le Professeur BOISSONNAS a su se faire apprécier de ses étudiants et la plupart des jeunes chimistes neuchâtelois lui doivent beaucoup.

Akademische Ehrungen

Universität Bern. Anläßlich der 126. Stiftungsfeier der Universität Bern verlieh die medizinische Fakultät an Dr. sc. nat. GEORGES WANDER, Präsident des Verwaltungsrates der Firma Dr. A. Wander in Bern, die Würde eines Doktors ehrenhalber in Anerkennung seiner großen Verdienste für die Förderung der Forschung und der Schaffung der A.-Wander-Gedächtnisvorlesung, durch die Gastdozenten an die bernische Hochschule gebracht werden. – Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät verlieh den Titel eines Ehrendoktors an Diplomingenieur GUSTAV WEISSENBERG, Leitz-Werke Wetzlar, für seine Verdienste auf dem Gebiete der Optik des Lichtes und der Elektronen.

Universität Genf. Dem Leiter des Pharmazeutischen Instituts der Universität Genf, Professor ANDRÉ MIRIMANOFF, wurde von der Universität Montpellier in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeiten über die Vitamine C und B_2 sowie seiner zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der galenischen Arzneien die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Eidgenössische Technische Hochschule. Die ETH feierte am 19. November den 105. Jahrestag ihrer Gründung. Der Rektor, Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING, sprach zum Thema «Über die akademische Freiheit im Zeitalter der Technik». Die Hochschule verlieh die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber an Prof. Dr. WALTER SCHOTTKY, Erlangen, in Anerkennung seiner Pionierleistungen auf den Gebieten der Elektronenröhren und der Halbleiterphysik, und an Prof. Dr. OTTO STERN, Kalifornien, in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Molekularphysik.

Nobelpreise

Der Nobelpreis für *Chemie* ist an Professor WILLARD LIBBY von der University of California in Los Angeles verliehen worden. Professor LIBBY, der als erster Chemiker der amerikanischen Atomenergiekommission angehörte, erhielt den Preis für seine Vervollkommnung der Methode, mit Hilfe des radioaktiven Kohlenstoffisotops ^{14}C das Alter organischer Substanzen zu ermitteln, was für Altersbestimmungen in der Archäologie, der Geologie, der Geophysik und anderer Wissenschaften wertvoll ist. Mit Hilfe dieser Datierungsmethode konnten bereits wichtige Beiträge zur absoluten Chronologie der frühgeschichtlichen Kulturen im östlichen Mittelmeerraum, der Inka-Kulturen in Amerika, zur Prähistorie Amerikas und Europas und auch für die Stadien des ausgehenden Diluviums und des ganzen Quartärs gewonnen werden. Die wichtigsten Proben für die ^{14}C-Datierung sind Holz, Reste von Geweben, Leder, Samenkörner und Blütenpollen, Knochen, Muschelschalen. Der 1908 geborene Preisträger begann seine Lehrtätigkeit als Dozent in Berkeley, wo er 1943 eine Professur erhielt. Von 1943 bis 1954 wirkte LIBBY als Professor an der Universität von Chicago.

Der Nobelpreis für *Physik* ist an Professor DONALD A. GLASER von der Universität Berkeley in Kalifornien verliehen worden. Der erst 34jährige Forscher erhielt den Preis für seine Erfindung der «Blasenkammer», eines Apparates, der es erlaubt, bei Kernspaltungen den Weg der Spaltteilchen anhand der Bläschenspur zu verfolgen, die sie in einem verflüssigten, aber überhitzten Gas auf ihrer Bahn hinterlassen. GLASER ist einer der jüngsten Wissenschafter, die je den Nobelpreis erhielten. Von 1949 bis 1959 gehörte er dem Physikalischen Institut der University of Michigan an, wo er 1957 eine Professur übernahm. Im vergangenen Jahr folgte er einem Ruf an die University of California in Berkeley.

Universität Neuenburg. In Neuenburg ist anfangs November das neue Physikalische Institut eingeweiht worden. Dieses neue Lehr- und Forschungsgebäude konnte dank dem Nationalfonds und der Stiftung zugunsten des Laboratoriums für Uhrenforschung erstellt werden, wobei der finanziellen Unterstützung durch den Nationalfonds namentlich der Erwerb eines für die Kernforschung bedeutsamen Partikelakzelerators zuzuschreiben ist.

CERN. Beim Europäischen Kernforschungszentrum in Meyrin-Genf ist zur Unterstützung des Generaldirektors, dessen Arbeitslast immer größer wird, ein aus fünf Mitgliedern bestehendes Direktorium geschaffen worden. Leiter des Organs ist der Generaldirektor. Zwei Mitglieder sind mit der Forschung, eines mit der Verwaltung und eines mit der angewandten Forschung betraut. Professor VICTOR WEISSKOPF hat sich bereit erklärt, die Funktionen eines Mitglieds des Direktoriums für die Forschung zu übernehmen.

Eine riesige elektronische Rechenmaschine vom Typ IBM 709 ist für das CERN in Genf eingetroffen. Es handelt sich um die größte elektronische Rechenmaschine auf dem europäischen Kontinent. Sie soll imstande sein, pro Sekunde 42000 Rechenoperationen durchzuführen, und ist außerdem mit einem magnetischen Gedächtnis versehen, in dem sich 327680 Dezimalziffern aufbewahren lassen, die in einer Zwölfmillionstelsekunde zugänglich gemacht werden können. Die Maschine ist vom CERN auf unbestimmte Zeit gemietet worden. Die Monatsmiete beträgt 94000 Franken. Es ist vorgesehen, im CERN Ausbildungszyklen über die modernen Kalkulationsmethoden durchzuführen.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 15. Dezember: PD Dr. H. MUXFELDT (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig), Synthesen in der Tetracyclin-Reihe. – 12. Januar: Prof. Dr. R. HUISGEN (Institut für organische Chemie der Universität München), 1,3-Dipolare Additionen.

Berner Chemische Gesellschaft. 16. Dezember: Prof. Dr. H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Neues aus der Chemie der Allyl-Verbindungen.

Biochemische Vereinigung Bern. 6. Januar: Prof. J. H. QUASTEL (Montreal General Hospital, Montreal, Canada), Recent Progress in the Biochemistry of Brain.

Chemische Gesellschaft Zürich. 11. Januar: Prof. Dr. R. HUISGEN (Institut für organische Chemie der Universität München), 1,3-Dipolare Additionen.

Photographisches Kolloquium ETH, Zürich. 15. Dezember: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), Wirkung der Elektronen auf photographische Schichten. – 12. Januar: M. RAUSCHERT (Experte für Tropenausrüstungen, Bonn), Die Photographie in feuchttropischen Gebieten. Erfahrungen von vier Expeditionen in Guayana.

Vorträge über Papierchromatographie und Papierelektrophorese von Fräulein Dr. A. Grüne. Im Januar 1961 wird Fräulein Dr. A. GRÜNE in Basel und Zürich verschiedene Vortragsreihen über Papierchromatographie und Papierelektrophorese durchführen. In diesen neuen Vorträgen werden besonders die Anwendungsbereiche in der *Farbstoffchemie* und in wissenschaftlich-chemischen Forschungslaboratorien mit besonderer Berücksichtigung der *Naturstoffe* behandelt. – Die Vorträge finden statt in

Basel: für Laboranten, abends am 16., 18. und 20. Januar (Anfänger), 17. und 19. Januar (Fortgeschrittene); für Chemiker, vormittags am 17. und 19. Januar.

Zürich: für Laboranten, abends am 23. und 25. Januar (Anfänger), 24. und 26. Januar (Fortgeschrittene); für Chemiker, vormittags am 24. und 26. Januar.

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes werden über Ort und Zeit noch mit der Einladung zur Generalversammlung orientiert.

3. Internationaler Kongreß für oberflächenaktive Stoffe. In der Zeit vom 13. bis 17. September 1960 fand in Köln der 3. Internationale Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe statt, organisiert durch das Komitee des Deutschen Ausschusses für grenz-

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

Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen

Samstag, den 4. Februar 1961, in Bern

Thema: Photographie

Wissenschaftlicher Teil

Im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Bern, Freiestraße 3

14.00 Uhr Prof. Dr. J. EGGERT, Photographisches Institut der ETH, Zürich: *Die Photographie als Teilgebiet der Photochemie* (Die verschiedenen Wechselwirkungen von Strahlung und Materie. Die Primär- und Sekundärvorgänge bei den photographisch verwendeten Substanzen)

14.45 Uhr Prof. Dr. H. AMMANN, Laboratorium für photographisch-chemische Technologie, Fribourg: *Die Herstellung und Verarbeitung photographischer Schichten* (Emulsionsherstellung einschließlich Bindemittel. Belichtung und Entwicklung)

15.30 Uhr Pause

15.45 Uhr Dr. H. ZWICKY, Typon AG, Burgdorf: *Über die spektrale photographische Sensibilisation* (Chemie und Mechanismus der Sensibilisation. Anwendung auf Ultrarot- und Farbenphotographie)

16.30 Uhr J. EGGERT und K. PFISTER, Photographisches Institut der ETH, Zürich: *Methoden der Bildaufzeichnung mit Ausnahme der klassischen photographischen Verfahren* (Lichtempfindliches Glas. Diazotypieprozesse. Thermische Verfahren. Elektrophotographie. Schlierenverfahren. Magnetische Bildaufzeichnung)

17.10 Uhr Diskussion

17.30 Uhr **Generalversammlung**
Am gleichen Ort

19.00 Uhr **Jahresessen**
Im Hotel Savoy, Bern, Neuengasse 26, 1. Stock. Ambassadorensaal. Besammlung ab 18.30 Uhr

Mit der Durchführung des Jahresessens möchten wir dem Wunsche vieler Mitglieder nachkommen, in unserem Kreise vermehrt die Möglichkeit des freien Gedankenaustausches und der persönlichen Fühlungnahme zu schaffen. Alle bisher durchgeführten gesellschaftlichen Anlässe brachten den Organisatoren volles Lob der Teilnehmer. Die Teilnehmerzahl war aber nicht immer sehr ermunternd. Der Vorstand würde sich freuen, wenn dieses Jahr recht viele Mitglieder unserer Einladung Folge leisten würden. Für die schon fast zur Tradition gewordene gediegene Unterhaltung ist auch dieses Jahr in bester Form gesorgt.

Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, melden.

flächenaktive Stoffe und unter der Ägide des *Comité International de la Détergence (C.I.D.)*. Die Chemie- und Wirtschaftsförderung GmbH in Bonn beabsichtigt nun, im Laufe des nächsten Jahres ein vierbändiges Sammelwerk herauszugeben, in dem die 280 Vorträge dieses Kongresses in ungekürzter Form veröffentlicht werden sollen.

Die gleichzeitig tagende *Internationale Kommission für Analyse (C.I.A.)* beschloß, die angefangenen Prüfmethoden in Gemeinschaftsarbeiten weiter auszubauen und als neuen Programmpunkt sich insbesondere einer Studie mit Ionenaustauschern anzunehmen. Die neu erarbeiteten Resultate werden in einer am 9. und 10. Oktober 1961 in Paris stattfindenden Sitzung zur Sprache kommen. Weiter beschloß die ebenfalls in Köln versammelte *Internationale Kommission für Terminologie (C.I.T.)*, daß der im Verlauf der letzten Jahre ausgearbeitete Vorschlag zur Klassifizierung der Tenside sowie eine Anzahl von Definitionen ohne Verzug der Organisation International de Normalisation zugeleitet werden sollen. Dieser Vorschlag wurde in den Sprachen Deutsch, Englisch und Französisch publiziert und enthält eine Tabelle zur Klassifizierung der oberflächenaktiven Körper nach dem Dezimalsystem.

Kurse für Radiochemie. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie kündigt die folgenden Kurse an: Spezialkurs für Radiochemie, 3. bis 30. Januar 1961 in Wiesbaden (Deutschland); Auskunft erteilt das Chemische Laboratorium Fresenius, Abteilung Unterricht, Kapellenstraße 11/15, Wiesbaden. – Praktischer Kurs für Radiochemie, Fortsetzung des Kurses über Reaktortechnik und Anwendung von Isotopen, 6. bis 17. Februar 1961 in Karlsruhe (Deutschland); Auskunft durch die Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft mbH, Weberstraße 5, Karlsruhe (Deutschland). – Praktischer Kurs für Radiochemie, 5. bis 16. März 1961 in Liverpool; Auskunft erteilt Mr. J. W. Lucas, College of Technology, Byrom Street, Liverpool 3 (England). – Übungskurs für die Anwendung radioaktiver Isotopen in der Landwirtschaft, März/April in Wageningen (Holland); Auskunft erteilt Dr. De Zeeuw, Institute für Atomic Science in Agriculture, Wageningen (Niederlande).

UNO-Konferenz über neue Energiequellen. Vom 21. bis 31. August 1961 wird sich in Rom eine Konferenz, veranstaltet von der UNO, mit praktischen Problemen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Nutzbarmachung von Sonnenenergie, Windenergie und geothermaler Energie befassen, insbesondere im Hinblick auf die Verhältnisse in unterentwickelten Ländern. Die Teilnehmer werden direkt vom Generalsekretariat der UNO eingeladen. Doch ist vorgesehen, daß qualifizierte Personen um die Erlaubnis zur Teilnahme nachsuchen können.

Indisch-schweizerisches Unternehmen zur Herstellung von synthetischen Harzen. Atul Productes Ltd., einer der ersten indischen Produzenten von Farbstoffen, chemischen und pharmazeutischen Produkten, beabsichtigt die Errichtung einer Fabrik, die der Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd- und Dicyandiamin-Leimen dienen soll. Für die Herstellung von ACS und von Zwischenprodukten, die für die Produktion von Sulfamiden benötigt werden, soll eine weitere Fabrik gebaut werden. Die Ciba Aktiengesellschaft in Basel wird sich an diesem Projekt nicht nur in technischer, sondern auch in finanzieller Hinsicht beteiligen. Zu diesem Zweck soll eine neue Gesellschaft gegründet werden, deren Werke in Atul, im Staat Gujerat, errichtet werden sollen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 24. September 1960 in Aarau

Geschäftlicher Teil

Das Protokoll des geschäftlichen Teiles wird in einem Supplementum zum Fasciculus Septimus des Volumens XLIV der *Helvetica Chimica Acta* abgedruckt.

Wegen der erhöhten Druckkostentarife für die Zeitschrift mußten die Mitgliederbeiträge auf das kommende Jahr erhöht werden.

Die Winterversammlung wird am 4. März 1961 in Fribourg stattfinden.

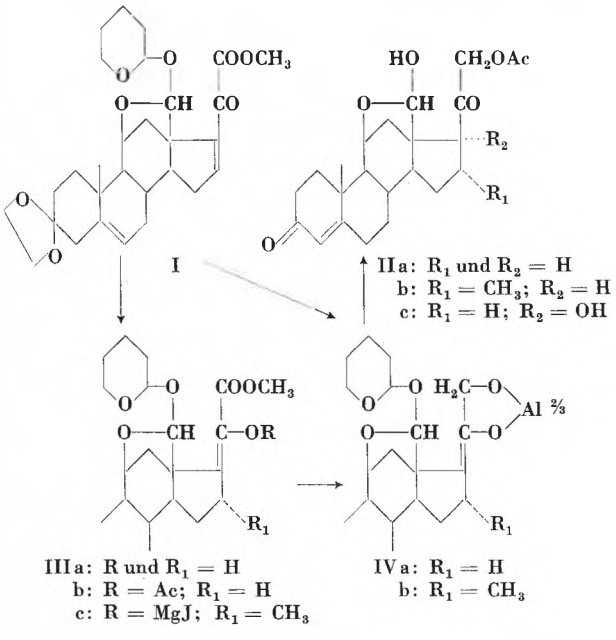
Wissenschaftlicher Teil

P. Wieland, K. Heusler und A. Wettstein (Basel), *Synthese Aldosteron-ähnlicher Corticoide*

Bei der 1,4-Anlagerung von katalytisch angeregtem Wasserstoff an den totalsynthetisch hergestellten D,L-Ketoester I[1] hatten wir das Enol IIIa erhalten, das sich leicht in das Enolacetat IIIb[2] überführen ließ.

Wie nun gefunden[3], bildet sich bei der Anlagerung von Methylmagnesiumjodid (in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid) an I in analoger Weise das Enolat IIIc. Die Verbindungen IIIb und c liefern mit Lithiumaluminiumhydrid die Komplexe IV. Auch die direkte Reduktion des ungesättigten Ketoesters I mit Lithiumaluminiumhydrid führt unter 1,4-Anlagerung teilweise zum Komplex IVa.

Nach Hydrolyse, Acetylierung und saurer Entfernung der Schutzgruppen liefern die Komplexe IV reines D,L-Aldosteronacetat (IIa)[2] bzw. D,L-16α-Methyl-aldosteron-acetat (IIb). Behandelt man den Komplex IVa vor der Hydrolyse mit Osmiumtetroxyd, so erhält man D,L-17α-Hydroxy-aldosteronacetat IIc[2]. Sowohl die Einführung einer 17α-Hydroxy- als auch einer 16α-Methylgruppe in das Aldosteron setzt die mineralcorticoide Wirkung stark herab.



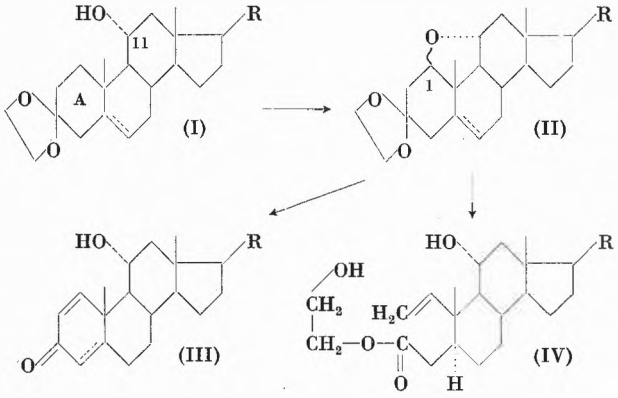
[1] K. Heusler, P. Wieland, H. Ueberwasser und A. Wettstein, *Chimia 12* (1958) 121; K. Heusler, P. Wieland und A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1586.

[2] P. Wieland, K. Heusler und A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 617.

[3] P. Wieland, K. Heusler und A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta 43* (1960), im Druck. *Autoreferat*

J. Kalvoda, O. Jeger, G. Anner und A. Wettstein (Basel), *Neue Ringschlußreaktionen mit nicht-aktivierten Kohlenstoffatomen in Verbindungen der Steroidreihe*

Die Umsetzung von 11α-Hydroxy-Steroiden (II) mit Blei-IV-acetat liefert in Ausbeuten von 60 bis 70% 1,11-Oxido-Verbindungen (II). In der Δ^5- und 5β-Reihe erfolgt der Ringschluß unter Ausbildung einer 1α-O-Bindung (dies führt bei Δ^5-Verbindungen zu Produkten, deren Ring A «Wannenform» aufweist). Bei Behandlung der so erhaltenen Äther mit Natriumacetat-Essigsäure wird, unter gleichzeitiger Hydrolyse der Äthylendioxy-Gruppierung am C-3, der Tetrahydrofuranring gespalten, wobei man in quantitativer Ausbeute zu Δ^1-11α-Hydroxy-Steroiden (III) gelangt.



Die in der 5α-Reihe mit Blei-IV-acetat entstehenden Oxido-Verbindungen besitzen wahrscheinlich 1β-Konfiguration. Die weitere Umwandlung dieser Produkte nimmt einen anderen Verlauf: Unter Fragmentierung werden ungesättigte *seco*-Verbindungen vom Typus IV erhalten. *Autoreferat*

P. Fischler, P. Guyer und A. Guyer (Zürich), *Über die Telomerisation von niederen Olefinen*

Durch Telomerisation von Äthylen mit Methylacetat wurden Produkte der Kettenlänge bis höchstens C_{20} angestrebt, welche als Zwischenprodukte Verwendung finden können. Mit ditertiärem Butylperoxyd als Initiator, einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 20 at gelang es, den Anteil der Telomeren mit der Kohlenstoffzahl C_5 bis C_{13} bis auf 70% der totalen Produktmenge zu steigern, wobei ein Telogenumsatz von etwa 20% erreicht wurde. Die besprochene Methode stellt einen interessanten Weg zur Synthese der Methylester der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin- und Laurinsäure dar.

Untersuchungen mit Propylen ergaben, daß auch bei hohen Drucken bis 1300 at und sehr kleinen Telogenkonzentrationen nur monomere, dimere und trimere Telomerisationsprodukte entstehen. Der frühzeitige Abbruch der Reaktionskette wird dabei durch die Bildung von inaktiven, durch Resonanz stabilisierten Allylradikalen verursacht. *Autoreferat*

W. Richarz, H. P. Fesenmeyer und A. Guyer (Zürich), *Absorption in einer Gasblasen-Schwebeschicht*

Ein wesentlicher Nachteil des Blasenturmes als Reaktor für einen Stoffaustauschvorgang besteht darin, daß die Verweilzeit der Blasen durch ihre Aufstiegsgeschwindigkeit gegeben ist und nur in engen Grenzen variiert werden kann. Es kann nun in einem sich nach oben konisch verjüngenden Rohr eine Blasenschwebeschicht erzeugt werden, in der durch die von oben eintretende Flüssigkeit die Blasen umhergewirbelt werden, ohne daß sie zu einem einheitlichen Gasraum zusammenfallen. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Blasenschwebebettes, wie z. B. der Gasbetriebsinhalt, die Blasengröße, die spezifische Austauschfläche u. a., sind gemessen und als Funktion des Flüssigkeitsdurchsatzes, des Öffnungswinkels des konischen Rohres und der Flüssigkeitseigenschaften dargestellt worden.

Die Absorption von Kohlendioxyd bzw. Schwefeldioxyd aus einem Gemisch mit Luft in Wasser wurde untersucht und die totalen Absorptionskoeffizienten und der Absorberwirkungsgrad in Beziehung zum Gas- und Flüssigkeitsdurchsatz sowie zum Gehalt an Löslichem in der Gasphase gesetzt.

Die gewählte Anordnung gestattet eine beliebig lange Verweilzeit des Gases im Blasenbett und eignet sich für stark exotherme Reaktionen. *Autoreferat*

C. H. Eugster und W. Dietsche (Zürich), *Zur Struktur des Palustrins* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 353 veröffentlicht).

A. V. Willi (Bern), *Kinetik der Decarboxylierung von p-Aminobenzoesäure in leichtem und in schwerem Wasser*

Für die Decarboxylierung einer Salicylsäure in wässeriger Lösung gilt die Geschwindigkeitsgleichung:

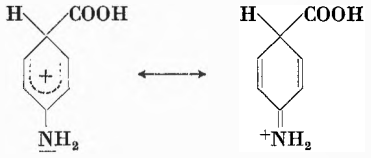
$$v = k_H^A \cdot [ArCOO^-] \cdot [H_3O^+]$$

Bei der Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure erhält man dagegen aus der *p*H-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die folgende Gleichung:

$$v = k_H^{HA} \cdot [ArCOOH] \cdot [H_3O^+] + k_H^A \cdot [ArCOO^-] \cdot [H_3O^+]$$

k_H^A und die dazugehörigen Arrhenius-Parameter liegen in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Werte der substituierten Salicylsäuren. Man darf also annehmen, daß der Mechanismus der gleiche ist.

Der D_2O-Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf die bei der *p*-Aminobenzoesäure neu hinzugekommene Teilreaktion beträgt: $k_H^{HA}/k_D^{DA} \approx 1{,}7$. Es muß sich daher auch wieder um eine geschwindigkeitsbestimmende Wasserstoffionenübertragung handeln, wobei die folgende Zwischenstufe gebildet wird.



* Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst an anderer Stelle. *Autoreferat*

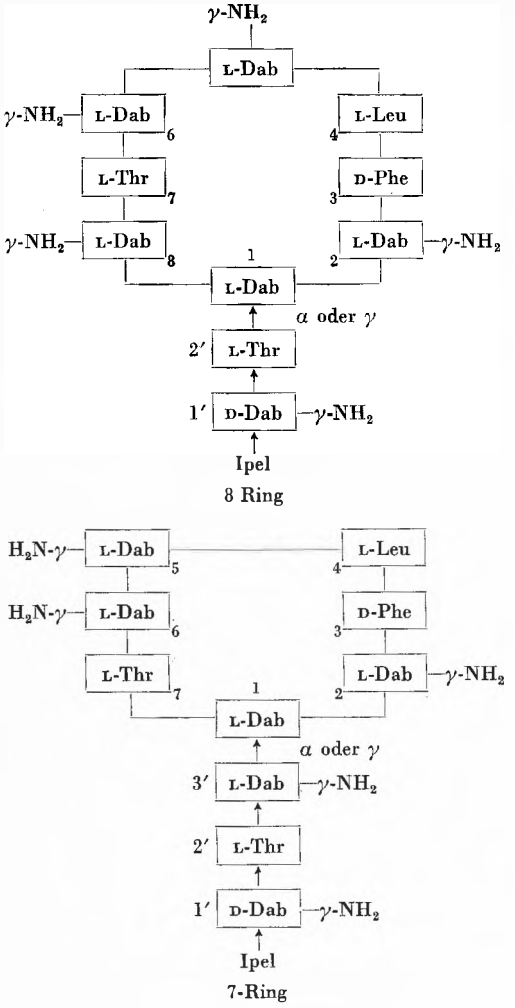
P. de Bruyn (Paris), *Eine Umlagerung in der Anthracenreihe. Katalyse durch Schwefelverbindungen* (als vorläufige Mitteilung auf S. 361 veröffentlicht).

R. O. Studer, K. Vogler und W. Lergier (Basel), *Versuche zur Synthese von Polymyxinen mit in α-Stellung verknüpfter Seitenkette*

Die von Hausmann[1] sowie von Bizerte und Dauthevaux[2] am Polymyxin B_1, einem zyklischen polypeptidartigen Antibiotikum, durchgeführten Abbauversuchen lassen die Möglichkeit der nebenstehenden Strukturen[3] offen.

Die Variation 8γ erwies sich als nicht identisch mit dem Naturprodukt[4].

Das offene geschützte Dekapeptid 7α wurde erhalten durch Kondensation des Azids von N^α-Ipel-N^γ-tos-D-Dab-L-Thr-N^γ-tos-L-Dab mit N^γ-Z-L-Dab-N^γ-tos-L-Dab-D-Phe OCH_3, Entfernung der N^γ-Z-Gruppe am Hexapeptid durch katalytische Hydrierung und Einführung des Tetrapeptides For-L-Leu-N^γ-Z-L-Dab-N^γ-Z-L-Dab-L-Thr über das Azid. Analog wurde das offene, geschützte Dekapeptid 8α erhalten durch Kondensation



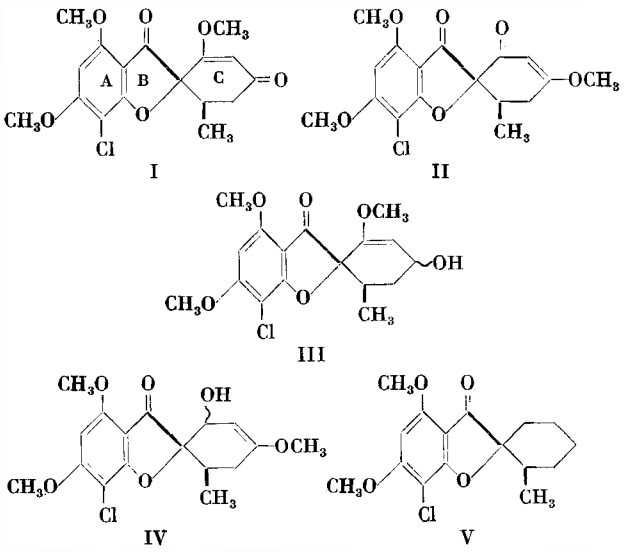
des Azids von N^{α}-Ipel-N^{γ}-tos-D-Dab-L-Thr mit N^{γ}-Z-L-Dab-N^{γ}-tos-L-Dab-D-Phe OCH_3, Elimination der N^{γ}-Z-Gruppe durch katalytische Hydrierung und Einführung des Pentapeptides For-L-Leu-N^{γ}-Z-L-Dab-N^{γ}-Z-L-Dab-L-Thr-N^{γ}-Z-L-Dab über das Azid. Die beiden offenen, geschützten Dekapeptide erwiesen sich als chemisch einheitliche Substanzen. Zyklisierungsexperimente mit dem offenen Dekapeptid von 8α führten nicht zum Naturprodukt.

[1] W. Hausmann, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3663.
[2] G. Bizerte und M. Dautrevaux, *Bull. Soc. Chim. Biol. 39* (1957) 795.
[3] Dab = α,γ-Diaminobuttersäure; Ipel = Isopelargonsäure, (+)-6-Methyloctansäure; Z = Benzyloxycarbonyl; Tos = Tosyl; For = Formyl.
[4] K. Vogler, R. O. Studer, W. Lergier und P. Lanz, *Helv. Chim. Acta 43*, (1960) 1751. *Autoreferat*

E. Kyburz und A. Brossi (Basel), *Syntheseversuche in der Griseofulvinreihe*

1. *Abwandlungen im Ring C von Griseofulvin.* Bei der Reduktion von Griseofulvin (I) und Isogriseofulvin (II) mit Natriumborhydrid wurden die beiden Allylcarbinole III bzw. IV erhalten. Sie ließen sich in guter Ausbeute in das gleiche Monoketon V überführen, das von Grove *et al.* bei der katalytischen Reduktion von Griseofulvinsäure erhalten und als Produkt C bezeichnet worden war[1].

Griseofulvol (III) und verschiedene seiner Ester zeigten nach oraler Verabreichung signifikante Wirkung auf die experimentelle Meerschweinchen-Trichophytie[2,3]. Im Gegensatz zu Griseofulvin waren die erwähnten Verbindungen *in vitro* nicht nennenswert wirksam gegen *Trichophyton mentagrophytes.*



2. *Zur Stereochemie des Griseofulvins.* Im Verlaufe unserer Syntheseversuche konnten weitere Anhaltspunkte gefunden werden, welche in Einklang sind mit der für Griseofulvin postulierten relativen Konfiguration I.

[1] J. F. Grove *et al.*, *J. Chem. Soc. 1952*, 3949.
[2] J. R. Frey, *Dermatologica 107* (1953) 69.
[3] J. R. Frey und H. Geleick, *Dermatologica 119* (1959) 132. *Autoreferat*

U. Schwieter (Basel), *Synthesen des Vitamins A_2* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 362 veröffentlicht).

R. Marbet und G. Saucy (Basel), *Eine neue Synthese von Pseudojonon und analogen Verbindungen* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 362 veröffentlicht).

Th. Wagner-Jauregg und M. Roth (Zofingen), *Die Isomerisierung des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentenoxims zu einem Oxazolin-Derivat*

Perkin jr. erhielt 1890 durch Isomerisierung des Oxims des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentens mittels Salzsäure in Eisessig-Essigsäureanhydrid bei 100° ein Amin, das er als bizyklisches Pyrrolinderivat formulierte. Es wird gezeigt, daß das Perkin-Amin 2,5-Dimethyl-4,5-cyclopentano-Δ^2-oxazolin ist, und die unter N_2-Abspaltung verlaufende, für ein tertiäres Amin atypische Umsetzung mit salpetriger Säure aufgeklärt. Die Verbindung ist auch durch Wasserabspaltung aus 1-Hydroxy-1-methyl-2-acetyl-amino-cyclopentan darstellbar. Sie besitzt eine für ein Oxazolin bemerkenswerte Stabilität gegen Säuren. Der Mechanismus der von Perkin jr. aufgefundenen Reaktion wird besprochen.

Die Arbeit erscheint ausführlich im Dezemberheft der *Chemischen Berichte.* *Autoreferat*

I. Molnár (Zofingen), *Synthese von 1,3,6-Triaza-3,4,5,6-tetrahydro-acenaphthylenen* (als vorläufige Mitteilung auf Seite 364 veröffentlicht).

A. J. Frey, H. Ott, H. Bruderer und P. Stadler (Basel), *Zur Synthese von D-(+)-6-Methoxy-β-methyl-tryptamin*

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die totalsynthetische Herstellung von Reserpin-Analogen war es notwendig, die beiden Antipoden von 6-Methoxy-β-methyl-tryptamin optisch

rein zu erhalten. Da dies durch Trennung über diastereoisomere Salze dieser Base nicht gelang, wurde eine neue Synthese dieses Indol-Derivates entwickelt. Ausgehend vom optisch aktiven Monoterpen D-(+)-Pulegon, wurde durch Abbau 4-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonester hergestellt, dieser mit dem Diazoniumsalz von *m*-Anisidin gekuppelt und das entstehende Phenylhydrazon nach FISCHER zum Indol umgelagert. All diese Reaktionen gelangen ohne Racemisierung. Decarboxylierung der 2-Indol-carbonsäure und Abbau der Seitenkette nach CURTIUS lieferte nicht direkt das Tryptamin, sondern das intermediär entstehende Isocyanat reagierte sofort mit der 2-Stellung des Indolkerns unter Ausbildung des optisch aktiven D-(+)-1-Oxo-4-methyl-7-methoxy-β-carbolins. Dieses wurde alkalisch verseift, sauer decarboxyliert und lieferte das D-(+)-6-Methoxy-β-methyl-tryptamin optisch rein und in guter Gesamtausbeute.

Diese Arbeit wird zu einem späteren Zeitpunkt im Detail publiziert werden. *Autoreferat*

H. WYLER und A. S. DREIDING (Zürich), *Untersuchungen über Betacyane*

Die Struktur des Betanins, des rotvioletten Farbstoffes der roten Rübe *(beta vulgaris* var. *rubra)* ist bis jetzt noch unbekannt. Bisherige Untersuchungen sprechen eher gegen die früher vermutete Verwandtschaft mit den Anthocyanen.

Neue Untersuchungen haben bestätigt, daß mit dem Betanin verwandte rotviolette Farbstoffe ausschließlich in acht Familien der Pflanzenreihe der Centrospermen vorkommen. Um die Sonderstellung dieser neuen Pflanzenfarbstoffgruppe gegenüber den Anthocyanen zu betonen, wird hier die Bezeichnung «*Betacyane*» vorgeschlagen. Betacyane und Anthocyane scheinen sich in ihrem Vorkommen in ein und derselben Pflanze gegenseitig auszuschließen.

Die Betacyane sind meistens von ähnlichen gelben Farbstoffen begleitet, welche «*Betaxanthine*» genannt werden sollen.

Die Betacyane und Betaxanthine lassen sich durch ihr elektrophoretisches und chromatographisches Wanderungsvermögen relativ zu Betanin sowie durch ihre Absorptionsspektren im Mikromaßstab charakterisieren und in verschiedene Gruppen einteilen.

Mikrohydrolysen von Vertretern fast aller dieser Gruppen lieferten Aglykone, welche durch ihr elektrophoretisches, chromatographisches und spektroskopisches Verhalten durchwegs als Gemische von *Betanidin* und *Isobetanidin* erkannt wurden.

Betacyan-Aglykone aus *Beta vulgaris*, *Amarantus paniculatus*, *Bougainvillea glabra* und *Phytolacca decandra* wurden zusätzlich als Hydrochloride kristallisiert und durch Vergleich der Röntgendiagramme als *Betanidin-Isobetanidin*-Mischkristalle identifiziert. Es scheint möglich, daß Betanidin und Isobetanidin die Grundkörper aller Betacyane darstellen.

Autoreferat

E. MITCH und A. S. DREIDING (Zürich), *Neue Reaktionen von Bicyclo-(3,2,0)-hept-2-en-6-on*

Im Zusammenhang mit dem Studium des gespannten, starren und abgewickelten Bicyclo-(3,2,0)-heptan-Systems wurden die Bromierungsprodukte von Bicyclo-(3,2,0)-hept-2-en-6-on (I) auf ihr Verhalten gegenüber Basen untersucht.

Die Addition von Brom an die Doppelbindung von I lieferte ein Dibromo-keton (II) mit intaktem Kohlenstoffskelett. Bei der Behandlung von II mit Überschuß-Natrium-äthylat entstand ausschließlich 5-*endo*-Bromo-7-*anti*-äthoxynorcamphor (III), dessen Struktur und Konfiguration auf folgende Weise abgeleitet wurde: 1. Reduktive Entfernung des Broms und der Carbonylgruppe zu 7-Äthoxy-norbornan (IV); 2. Unreaktivität des Broms gegen Natriumäthylat und Collidin; 3. Betrachtungen über die Geometrie der reagierenden Atome; 4. IR- und NMR-Spektren.

Die Umlagerung von II zu III kann über 3-*endo*-Bromotricyclo-(3,2,0,$0^{2,7}$)-heptan-6-on (V), einem äußerst gespannten System, welches aus je einem 3-, 4-, 5- und 6-gliedrigen Ring besteht, oder einem ähnlichen Übergangszustand erklärt werden.

Das Produktegemisch der allylischen Bromierung von I erfuhr eine Spaltung des Cyclobutanon-Rings bei der Behandlung mit Natriumbicarbonat. Es entstand 2-Cyclopentadienyl-essigsäure (VI), dessen Struktur aus der Hydrierung zu Cyclopentylessigsäure und von den UV-, IR- und NMR-Spektren abgeleitet wurde. *Autoreferat*

ED. REY (Aarau), *Analytischer Nachweis von Inhibitoren in elektrischen Isolierölen*

Die heute in der Elektoindustrie zur Anwendung gelangenden hochwertigen Isolieröle stellen im allgemeinen ein kompliziertes System verschiedenster Kohlenwasserstoffe dar, deren einzelne Molekülkomponenten nur annähernd eruierbar sind. Die «Alterungsbeständigkeit», d. h. die Beständigkeit der Isolieröle gegenüber chemischer und elektrischer Beanspruchungen, ist von größtem Interesse. Um die unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen, Luftsauerstoff, Wärme und Metallkatalysatoren irreversibel ablaufende schädliche Alterung einzudämmen, welche die dielektrischen Eigenschaften der Isolieröle gewaltig verschlechtert unter Bildung von Schlamm, Säuren u. a. m., werden Inhibitoren (Antioxydantien, Passivatoren, Desaktivatoren) in kleinsten Mengen zugesetzt. Es handelt sich dabei meistens um aromatische Phenol-, Aminophenol- oder Diamin-Derivate. Das Verhalten – insbesondere bei der künstlichen Alterung – von inhibierten und nicht inhibierten Isolierölen kann nur studiert werden unter Anwendung einer schnellen, sicheren und einfachen Methode zur Identifizierung und Trennung der künstlich zugesetzten inhibierenden Verbindungen. Die geringen in der Praxis benützten Inhibitormengen (Konzentrationen um 0,01 bis 0,002%) ließen die Anwendung der chromatographischen Arbeitsweise als zweckmäßig erscheinen, wobei sich die Dünnschicht-Adsorptionschromatographie nach STAHL als sehr geeignet erwiesen hat (BUSH und ZAFFARONI-Systeme auf Papier waren weniger erfolgreich). Mit dieser zum Teil modifizierten Methode wurden eine große Anzahl handelsüblicher Isolieröle getestet und während ihrer künstlichen Alterung im Sauerstoffstrom (CEI-Standard-Methode) während 168 und 1000 Stunden bei 100°C) untersucht. Der qualitative und quantitative Nachweis, die Identifizierung und das Verhalten der Inhibitoren standen im Vordergrund. Als trennscharfe Elutionsmittel erwiesen sich Hexan, Benzol und Chloroform. Auf die exakte Bestimmung von R_f-Werten wurde meistens verzichtet, da trotz sorgfältigster Standardisierung der Silicagelschichten (Schichtdicke, Wassergehalt, Temperatur, Zeit, Kammerübersättigung) geringe Schwankungen der Wanderungsgeschwindigkeit unvermeidlich sind. Deshalb wurden Testsubstanzen in Form reiner Inhibitoren zur Markierung miteluiert. Die fast ausschließlich farblosen Verbindungen wurden durch Aufsprühen einer Lösung von Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff und anschließendem kurzen Erhitzen auf 120°C sichtbar gemacht. Analog können Aromaten- und Paraffingehalte von Isolierölen und Alterungsprodukte wie Peroxyde, Säuren, Schlammbestandteile usw. nachgewiesen werden. Im Betrieb infolge Alterung unbrauchbar gewordene Öle werden mit speziellen Verfahren regeneriert (Bleicherde, Aktivkohle usw.) und als neuwertig wieder verwendet. Die beschriebene Methode erlaubt festzustellen, ob bei Regenerierprozessen die Inhibitoren sich verändern oder verschwinden. Die Dünnschichtchromatographie leistet zusammen mit der Aufnahme von Infrarot- und Ultraviolettspektren der Messung der dielektrischen Verluste und diverser chemischer Standardbestimmungen außerordentlich gute Dienste zur Charakterisierung und Beurteilung von neuen und gebrauchten Isolierölen. Die Arbeit erscheint *in extenso* in der *Elektrotechn. Z.* *Autoreferat*

V. P. ARYA und B. G. ENGEL (Zürich), *Die Konstitution des Cassamins und des Erythrophlamins*

Es wird gezeigt, daß die beiden Erythrophleum-Alkaloide Cassamin ($C_{25}H_{39}O_5N$) und Erythrophlamin ($C_{25}H_{39}O_6N$) eine stark gehinderte quaternäre Carbomethoxy-Gruppe enthalten. Durch Überführung in Verbindungen bekannter Konstitution wird das Kohlenstoffgerüst und die Lage der Sauerstoff-Funktionen bewiesen. Demnach ist Cassamin: Δ^{13-18}-7-Keto-cassen-16-säure-methylester-19-säure-(β-dimethylamino)-äthylester und Erythrophlamin: Δ^{13-18}-3β-Hydroxy-7-keto-16-säure-methylester-19-säure-(β-dimethylamino)-äthylester (vgl. MATHIESON, JAQUES und CHAPMAN; V. P. ARYA und B. G. ENGEL, *Experientia 16* [1960] 404). *Autoreferat*

H. BRINTZINGER (Basel), *Zur Rolle von Schwermetallen im Wirkungsmechanismus von Strahlenschädigung und Strahlenschutz*

Es wird folgende Arbeitshypothese über die Beteiligung von Metallionen am Zustandekommen biologischer Strahlungsschäden diskutiert: Durch Strahlung gebildetes H_2O_2 kann – im Gegensatz zu Radikalen wie $OH^\cdot$ oder $OOH^\cdot$ – den Nucleinsäureanteil von Nucleoproteiden durch Diffusion erreichen. Es wird dort nur dann wieder in reaktive Radikale zerlegt werden, wenn es auf katalytisch aktive Metallionen wie Fe oder Cu trifft. Unter der Annahme, daß dieser Reaktionsablauf für einen erheblichen Teil des Strahlenschadens verantwortlich ist, läßt sich die verschiedentlich diskutierte Strahlenschutzwirksamkeit von Komplexbildnern verstehen: Diese Substanzen entfernen katalytisch aktive Metallionen von den Nucleinsäuren und verhindern so den Ablauf der Schadensreaktion.

Diese Vorstellungen wurden durch Modelluntersuchungen an verschiedenen Nucleotiden belegt: Eine Zerstörung des Nucleotids in Gegenwart von H_2O_2 und Cu^{2+} tritt vorwiegend – in Gegenwart Radikal-abfangender Peptide so gut wie ausschließlich – dort ein, wo Haftstellen für Metallionen vorhanden sind.

* Vgl. auch H. BRINTZINGER, B. PRIJS und H. ERLENMEYER, *Experientia 16*, (1960) 468 *Autoreferat*

W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER (CIBA AG, Basel), *Dynamische Programmierung in der chemischen Technik. Die Optimierung chemischer Reaktionsausbeuten*

Die Behandlung von Chemie-Ingenieur-Aufgaben in der Form von Optimalproblemen entspricht der heutigen Tendenz, den allgemeinen Forderungen nach Wirtschaftlichkeit besser gerecht zu werden. Die Suche nach möglichst vielseitig verwendbaren Methoden zur Optimierung von chemischen Reaktoren hat uns auf die Theorie der dynamischen Programmierung geführt, die von BELLMAN für die Bedürfnisse der Unternehmensforschung *(operations research)* in den letzten zehn Jahren entwickelt wurde.

Eine einführende Darlegung ihrer Wesensart erfolgt am besten anhand eines einfachen, übersichtlichen Beispiels. Eine irreversible Dimerisationsreaktion in flüssiger Phase sei im technischen Maßstab auf kontinuierlichem Wege durchzuführen. Man setzt zu diesem Zweck eine N-stufige, isotherme Rührkesselkaskade ein, in welcher die Umsetzung bei vorgegebener Einlaufkonzentration des Monomeren und bei vorgegebener gesamter, mittlerer Verweilzeit erfolgt. Das anzustrebende Ziel besteht in der Maximierung der Ausbeute oder (was hier dasselbe bedeutet) des Umsatzes. Im Hinblick darauf variiert man die Aufteilung der gesamten Verweilzeit auf die einzelnen Kessel und sucht diesbezüglich die besten Bedingungen.

Die Berechnung dieser optimalen Verweilzeitpolitik sowie des zugehörigen maximalen Umsatzes kann in herkömmlicher Art und Weise durch Differentiation erfolgen. Bei der Durchführung zeigt sich aber bald, daß bereits bei Kaskaden kleiner Stufenzahlen die Schwierigkeiten erschreckend ansteigen. Die alternative Lösungsmöglichkeit unter Benützung der dynamischen Programmierung umgeht diese dimensionale Klippe, indem die ursprüngliche Aufgabe in eine Folge von einfachen Maximumproblemen aufgespalten wird. Dabei geht man schrittweise derart vor, daß man $N = 1, 2, \ldots$ usw. wählt und die Berechnung solange fortsetzt, bis man sich auf die erwünschte Stufenzahl hinaufgearbeitet hat. Trotz der dadurch erreichten, wesentlichen Vereinfachung des Problems ist es bei der numerischen Ausrechnung dennoch meist erforderlich, eine elektronische Rechenmaschine einzusetzen. In unserem Falle dehnten wir die Rechnung auf einer Remington-Rand-UCT-Anlage bis auf fünfzehn Stufen aus und erhielten demzufolge die Resultate in der Form von fünfzehn zweidimensionalen Tabellen, welche innerhalb des gewählten Wertevorrates von Einlaufkonzentration und Gesamtverweilzeit sämtliche Lösungen in sich schließen. Man gewinnt also ohne zusätzlichen Aufwand ein Bild über das Verhalten einer ganzen Problemklasse, ein Vorteil, der nicht zu unterschätzen ist.

Da die Methode der dynamischen Programmierung erst seit etwa einem Jahr zur Lösung von chemisch-technischen Aufgaben eingesetzt wird, sind erst wenige Anwendungsbeispiele bekanntgeworden. Wir zweifeln jedoch nicht daran, daß sie sich in kurzer Zeit auf diesem Gebiete einen angemessenen Platz erobern wird.

Eine ausführliche Publikation des Vortrages ist in der *Helvetica Chimica Acta* im Druck. *Autoreferat*

A. ROTHEN (New York), *Les interactions enzymatiques à travers de minces membranes*

Une interaction a lieu entre un enzyme et un substrat approprié à une distance qui est grande d'un point de vue moléculaire, ainsi qu'il l'a été démontré dans plusieurs communications précédentes.

Par exemple, des molécules de trypsine en solution sont capables de traverser un écran de formvar de plus de 2000 Å d'épaisseur, si un nombre suffisant de couches monomoléculaires de protéine convenablement orientées sont situées de l'autre côté de l'écran. En l'absence de couches de protéine, un écran de formvar de 40 Å d'épaisseur est imperméable à la trypsine.

Si l'on remplace les couches de protéine par un polyamino acide synthétique tel que la polylysine, on observe aussi une interaction entre la trypsine et la polylysine, qui se manifeste par une diffusion forcée de l'enzyme à travers l'écran.

De tous les polyamino acides étudiés (polylysine, poly-L-aspartique, poly-L-proline, poly-L-sarcosine) seule la poly-L- ou poly-D-lysine permet de déceler une diffusion forcée. Les résultats expérimentaux indiquent que dans leur passage forcé à travers l'écran, les molécules d'enzyme sont fortement orientées et qu'elles arrivent en contact avec le substrat (protéine ou polyamino acide synthétique) avec une toute autre orientation que si elles avaient été directement adsorbées, sans les restrictions imposées par l'écran.

Des forces de nature purement électrostatique semblent insuffisantes pour l'explication de l'ensemble des phénomènes observés. Il est fort possible que le «zero point energy» qui joue un rôle fondamental dans les interactions entre solides séparés dans le vide par des distances de l'ordre de 0 à 2000 Å (Lifschitz), joue aussi un rôle dans les forces moléculaires responsables pour les phénomènes étudiés. *Autoréféré*

Gewässerschutztagung

Am 23. und 24. September 1960 traf sich der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA) im Tessin zu einer Mitgliederversammlung, an welcher Gewässerschutzprobleme, insbesondere in bezug auf den Kanton Tessin, zur Sprache

kamen. Ferner wurden Referate allgemeinen Inhalts gehalten und die neu erstellte Kläranlage des Waffenplatzes Monte Ceneri besichtigt.

Ing. F. Baldinger, Aarau, Präsident des VSA, gab einen Überblick über die Ziele und Aufgaben des Verbandes. Seit der Gründung im Jahre 1944 wurden Vorträge und Besichtigungen veranstaltet, Richtlinien über die Erstellung von Kanalisationen und andern Bauwerken herausgegeben und weitere Fachschriften veröffentlicht. Wertvolle Arbeit ist in verschiedenen Spezialkommissionen geleistet worden, in welchen oft Ingenieure, Chemiker und Biologen zusammenarbeiten.

Dr. R. Braun, Zürich, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an der ETH, referierte über die Probleme der Kehrichtbeseitigung. Die offene Deponierung des unbehandelten Kehrichts bereitet an vielen Orten Schwierigkeiten, so daß in solchen Fällen Verfahren zur störungsfreien Abfallbeseitigung gewählt werden müssen. Es sind dies die Verbrennung und die Kompostierung des Kehrichts. Beim ersten Verfahren kann die entstehende Wärme verwertet werden, während bei der Kompostierung als brauchbares Endprodukt der im Garten-, Wein- und Waldbau begehrte Kompost entsteht. Die Mitverarbeitung des Klärschlammes bei der Kompostierung ist eine vorteilhafte Ergänzung des Verfahrens.

Ing. A. Hörler (EAWAG), berichtete über die neuere Entwicklung bei der mechanisch-biologischen Reinigung von häuslichen Abwässern. Neue amerikanische Anordnungen lassen eine weitere Baukostensenkung bei der Erstellung von mechanischen Anlagen erwarten. Über das Verfahren der biologischen Reinigung wurde folgendes ausgesagt: Für kleine Anlagen wurden in neuerer Zeit die Tauchtropfkörper und die Grabensysteme vorgeschlagen. Doch müssen die Betriebserfahrungen noch abgewartet werden. Für große Anlagen wird das Belebtschlammverfahren seinen Platz behaupten, wie ein interessanter Kostenvergleich bei in Deutschland erstellten Werken zeigte. Abschließend wurden interessante Ergebnisse von eigenen Versuchen über die günstigste Form der Belüftungsbecken mitgeteilt.

Das Thema «Gewässerschutz im Kanton Tessin» behandelte Ing. A. Massarotti, Lugano, Vorsteher des kantonalen Gewässerschutzamtes. Der Referent wies darauf hin, daß erst mit dem Inkrafttreten des Bundesgesetzes zum Schutze der Gewässer die erforderlichen gesetzlichen Grundlagen des Kantons für die Verwirklichung der Sanierungsmaßnahmen getroffen werden konnten, daß nun aber verschiedene Werke in Vorbereitung stehen.

Ing. W. Schröter, Luzern, gab eine Beschreibung der von ihm entworfenen Kläranlage des Waffenplatzes Monte Ceneri, in welcher die Belastung zwischen der Abwassermenge von 70 Einwohnern und derjenigen von 870 variieren kann. Zudem hat die Anlage auch die Abwässer der Wäscherei zu reinigen. Das Außergewöhnliche dieser Anlage besteht im stoßweisen Abwasseranfall und in den großen Saisonschwankungen. Diesen Umständen wurde dadurch Rechnung getragen, daß beim biologischen Teil ein Tropfkörper mit großem Rücklaufverhältnis gewählt wurde. An der Besichtigung konnte man sich überzeugen, daß bei guter Ausnützung des Geländes eine im Betrieb anpassungsfähige Anlage erstellt worden ist.

Wie Dr. E. Märki, Zürich (EAWAG), mitteilte, wurden bis jetzt gute Betriebsergebnisse der Anlage erhalten. Die von den in der Wäscherei verwendeten Detergenzien herrührende Schaumbildung in der Anlage und im Vorfluter konnten dadurch behoben werden, daß die Wäscherei dazu überging, wieder mehrheitlich mit Seife zu waschen, was zudem eine Verbesserung des Reinigungseffektes in der Anlage zur Folge hatte.

Professor O. Jaag, Zürich, Direktor der EAWAG, hielt einen spannenden Vortrag über die Entwicklung des Luganersees, der vom Jahre 1946 an bis heute regelmäßig untersucht wurde und in dieser Zeit auffallende Veränderungen erfuhr. Während zu Beginn der Untersuchung im See die Burgunderblutalge noch fehlte, war sie am Schluß der Untersuchung deutlich vorhanden. Dabei handelte es sich nicht nur um das Auftreten vereinzelter Individuen, sondern um eine ausgesprochene Massenentfaltung, derart, daß an einzelnen Stellen die Zahl der *Oscillatoria*-Fäden die Zahl der häufigsten Vertreter der Kieselalgen übertraf. Im gleichen Zeitraum wurden auch bei den Sauerstoffverhältnissen und im Nitratgehalt wesentliche Veränderungen beobachtet. Im Luganersee konnte somit die Entwicklung vom oligotrophen zum eutrophen See wie bei keinem andern Beispiel im Verlaufe der Umwandlungsphase verfolgt werden.

Nachdem über den gegenwärtigen Zustand des Luganersees berichtet worden war, vernahm man mit Interesse, was zu seiner Sanierung getan wird. Ing. A. Stauber, Zürich, referierte über die Abwasserreinigung von Lugano und Umgebung. Mehrjährige Studien waren notwendig, bis ein befriedigendes Kanalisationsprojekt erstellt und ein günstiger Standort für die Kläranlage gefunden werden konnte. Die beste Variante besteht nun darin, daß das Abwasser von Lugano ins Val Vedeggio hinübergeleitet und daselbst gereinigt wird. Am geplanten Tunnel hat auch das Elektrizitätswerk von Lugano ein Interesse.

F. Zehender

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Mannich-Reaktion. Von B. Reichert. VIII + 195 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959. Gebunden DM 36.–. – Das kleine, wohlausgestattete Buch von Reichert bedarf eigentlich keiner Besprechung. Es füllt eine Lücke, und jeder synthetisch Arbeitende wird notwendigerweise und gerne nach diesem Bändchen greifen, gehört doch die Mannich-Reaktion zu seinem unumgänglichen Rüstzeug. In Reicherts Buch finden sich nun alle Mannich-Reaktionen, die bisher mühselig in der Literatur zu suchen waren, zusammengestellt. Als Hauptabschnitte figurieren die C-Mannich-Basen, unterteilt nach dem chemischen Charakter der aciden Komponente, die N-Mannich-Basen, die Reaktionen *mit* Mannich-Basen und eine Aufführung aller Mannich-Reaktionen, geordnet nach ihren aciden Komponenten.

A. Marxer

Kolloidchemisches Taschenbuch. Von A. Kuhn. 5., erweiterte Auflage. XVI + 555 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1960. Gebunden. – Die Kolloidforschung bedient sich zur Untersuchung zahlreicher Vorgänge in Chemie, Physik, Biologie und Medizin apparativer und verfahrenstechnischer Hilfsmittel, die in den chemischen Lehr- und Handbüchern allgemeiner Orientierung nur kurz oder überhaupt nicht erwähnt werden. Der Nichtspezialist ist daher mit ihnen nur wenig vertraut. Das in fünfter Auflage erschienene Taschenbuch vermittelt einen vorzüglichen *Überblick über Theorie und Meßmethodik* in der Kolloidchemie. Zahlreiche Zitate verweisen auf die Originalliteratur. Die bewährte Grundeinteilung der vorigen Auflage wurde beibehalten und das kleine Werk durch Neuaufnahme eines ausführlichen Kapitels über Ionenaustauscher vorteilhaft ergänzt. Der Herausgeber fand in seinen Bemühungen um eine klare und prägnante Form der Darstellung die Unterstützung 18 namhafter Fachleute aus Wissenschaft und Technik. Der Benützer des kolloidchemischen Taschenbuches wird die Übersichtlichkeit und die Reichhaltigkeit des Inhaltes zu schätzen wissen.

H. Ammann

Kolloidchemie. Von J. Stauff. VIII + 744 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 69.–. – J. Stauff verfolgt mit der Herausgabe seines Lehrbuches das Ziel, die bisher übliche Darstellung der Kolloidchemie auf eine völlig neue, mit den heutigen Erkenntnissen der allgemeineren Disziplinen der Physik und Chemie in Einklang stehende Grundlage zu bringen. Die Behandlung

vom Standpunkt des Physikochemikers macht die mathematische Formulierung zur Notwendigkeit. Den theoretischen Zusammenhängen wird unter bewußter Vermeidung der Anhäufung experimenteller Einzelheiten der Vorzug gegeben. Die Besprechung der für die Analytik kolloider Systeme erforderlichen Untersuchungsmethoden bleibt auf das Notwendigste beschränkt. Zur Erreichung einer besseren begrifflichen Klarheit bricht der Autor mit der konventionellen Behandlung in älteren Handbüchern. Er hält eine neue Abgrenzung der einzelnen Teilgebiete und eine konsequente Neueinteilung für unerläßlich und erachtet die getrennte Besprechung von Systemen *ohne* bzw. *mit* Veränderung der Größe, Gestalt und Struktur der dispergierten Phase als notwendig. Daraus ergibt sich zwangsläufig die Einteilung in dispersionsinvariable und dispersionsvariable Systeme. Gegenüber der älteren Zweiteilung in lyophile und lyophobe Systeme zieht STAUFF die STAUDINGERsche Dreiteilung in Disperionskolloide, Assoziationskolloide und Makromoleküle vor. Die Bemühungen des Verfassers, der Kolloidchemie durch wohlbegründete Umgruppierung des behandelten Stoffes und durch präzisere Definition der Grundbegriffe ein anderes Gesicht zu geben, verdienen uneingeschränkte Anerkennung. Der kritische Leser zieht reichen Gewinn aus der – dank umfassender Neubearbeitung großenteils veralteter Konzeptionen – möglich gewordenen «Verjüngung» des für Biologie und chemische Technik so bedeutungsvollen Wissensgebietes. Wir dürfen J. STAUFF zu dem mutigen Vorstoß beglückwünschen.

H. Ammann

Röntgenstrahlinterferenzen. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage. Von M. VON LAUE. X + 476 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1960. Gebunden DM 75.–. – Der Inhalt des Buches gliedert sich in fünf Kapitel: Röntgenstrahlen als Wellen bzw. Quanten, Streuung an einzelnen Atomen und Molekeln sowie in Flüssigkeiten, Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen (geometrische Theorie), Gitterstörungen und ihr Einfluß auf die Interferenzen und dynamische Theorie der Raumgitterinterferenzen. Gegenüber der zweiten Auflage sind die Ergebnisse über den Bau der «Parakristalle» (R. HOSEMANN) und die Erweiterung der dynamischen Theorie auf Grund der Experimente von G. BORRMANN neu hinzugekommen. Die Darstellung ist überall in klarer und mathematisch-physikalisch strenger Form durchgeführt, so daß ein Werk von großer innerer Schönheit entstanden ist, dessen Erscheinen dem Autor die letzte große Freude vor seinem Tode († 24. April 1960) war.

W. Nowacki

Lehrbuch der anorganischen Chemie. 47. bis 56. Auflage. Von A. F. HOLLEMANN und E. WIBERG. XXIV + 703 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1960. Gebunden DM 28.–. – Das an vielen Lehrstätten als Standardwerk zur Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie empfohlene Lehrbuch hat eine neue, erweiterte Auflage erfahren. Dem systematischen Teil sind zahlreiche Verbindungen und Verbindungsgruppen hinzugefügt worden. Neu ist auch ein geschichtlicher Anhang mit Kurzbiographien der bedeutenden Physiker, Physikochemiker und Chemiker der Vergangenheit. Als besonders verdienstvoll muß erwähnt werden, daß in der vorliegenden Auflage durchgehend die von der Union für Reine und Angewandte Chemie herausgegebenen neuen Richtlinien für die Nomenklatur berücksichtigt worden sind. Nicht ganz Schritt gehalten hat das Buch mit der Entwicklung der theoretischen Grundlagen der chemischen Valenz und des Molekülbaus. Es wird zwar im Vorwort gesagt, daß das Werk völlig auf der Grundlage der modernen Elektronentheorie der Valenz aufgebaut sei. Dennoch aber wird keine Theorie oder Vorstellung erwähnt, die über den Stand der theoretischen Chemie von etwa 1930 hinausgeht. Der Leser erfährt darin z. B. nichts über die SCHRÖDINGER-Gleichung, die das Verhalten des Elektrons im Zentralfeld beschreibt und somit für die Chemie von umfassender Bedeutung ist. Die Resultate der theoretischen Chemie der letzten zwanzig Jahre bleiben damit unerwähnt. Wir vermissen auch ein Kapitel über die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Metallkomplexverbindungen, das in den vergangenen zehn Jahren innerhalb der anorganischen Chemie erneut große Bedeutung erlangt hat. Die gedrängte und übersichtliche Darstellung der Systematik der anorganischen Verbindungen macht das Buch dennoch zu einem nützlichen Nachschlagewerk und kann daher den Studierenden der Chemie mit den erwähnten Vorbehalten als erste Wissensgrundlage empfohlen werden.

S. Fallab

Systematic Analysis of Surface-Active Agents. «Chemical Analysis», Vol. 12. Von M. J. ROSEN und H. A. GOLDSMITH. XVIII + 422 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 13.60. – Mit dieser Zusammenfassung, die einem oft empfundenen Bedürfnis entspricht, wird die Serie der Monographien über die «Analytische Chemie», herausgegeben von P. J. ELVINE und J. M. KOLTHOFF, um einen weiteren, wertvollen Band ergänzt. Unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Literatur bis Ende 1957 (398 Zitate) wird das in den letzten zwanzig Jahren rapid angewachsene Stoffgebiet der Surfactans von den Autoren in fünf Kapiteln systematisch behandelt. Einer kurzen tabellarischen Zusammenfassung der üblichsten oberflächenaktiven chemischen Körper nach ihrer Ionogenität geordnet, folgt eine für den Analytiker wertvolle Einteilung der Surfactans in elf Klassen. Hier werden die verschiedenen Verbindungen nach ihren spezifischen funktionellen Gruppen oder nach Elementen (Metalle, N, S, P) gegliedert. Auf diese Einteilung stützt sich auch der übersichtliche und leicht verständliche qualitative chemische Analysengang, der durch physikalische Meßmethoden. wie Röntgendifraktion, Infrarot- nud Ultraviolettabsorption, vorteilhaft ergänzt wird. Für die quantitativen Untersuchungen werden die spezifischen Arbeitsmethoden unter Angabe der Originalliteratur kurz beschrieben. Ein Großteil des Buches ist der Trennung von Mischungen, wie sie in den Handelsprodukten üblicherweise vorliegen, gewidmet, wobei auch den Verfahren mit Ionenaustauschern gebührend Rechnung getragen wird. Für den Verbraucher von oberflächenaktiven Substanzen besonders wertvoll sind die ausführlich behandelten Nachweis- und Unterscheidungsmethoden für die verschiedenen ionogenen Stoffklassen sowie die reichhaltige Tabelle amerikanischer Produkte mit Angabe ihrer chemischen Struktur. Im gesamten gesehen ein Buch, das insbesondere dem Analytiker im Textilbetrieb wertvolle Hilfe leistet, aber auch von allen anderen, die sich mit Problemen oberflächenaktiver Substanzen beschäftigen, immer wieder zu Rate gezogen wird.

G. Dürig

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. HOLLEMANN und F. RICHTER. 35. und 36. Auflage. XII + 646 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1960. Gebunden DM 28.–. – Wenn ein Lehrbuch wie das vorliegende während 62 Jahren in immer neuen Auflagen erscheinen konnte, so ist schon ein Beweis dafür, daß es den Autoren und Herausgebern gelungen ist, den Text laufend allen neuen Entwicklungen der Forschung anzupassen. Das gilt auch für die eben erschienene Neuauflage. RICHTER (HOLLEMANN ist 1953 94jährig verstorben) hat vor allem die Kapitel über Naturstoffe wesentlich erweitert, aber auch den zahlreichen Fortschritten der reinen und theoretischen organischen Chemie gebührend Rechnung getragen. Das Wesentlichste der modernen Elektronentheorie ist – sehr knapp allerdings – ebenfalls dargeboten. Es wird aber nicht versucht, sämtliche Reaktionsmechanismen elektronisch zu formulieren, wie dies manche angelsächsische Autoren schon tun, ein Unterfangen, dessen didaktische Zweckmäßigkeit für ein einführendes Lehrbuch bezweifelt werden muß. Die Anordnung des Stoffes nach Verbindungsklassen ist beibehalten worden, und die Abschnitte über Fragen von allgemeiner Bedeutung sind an geeigneten Stellen eingefügt und damit etwas stark verzettelt. Das Buch würde vielleicht noch gewinnen, wenn die Behandlung solcher Fragen in einigen geschlossenen Kapiteln stärker zusammengefaßt würde. Sehr zu begrüßen ist das neu aufgenommene Kapitel: Grundzüge der organisch-chemischen Nomenklatur. Die satz- und drucktechnische Darstellung ist hervorragend, was viel zur Leichtlesbarkeit des Buches beiträgt, die schon den früheren Auflagen eigen war. Alles in allem, ein ausgezeichnetes Lehrbuch, das sich in der neuen Form die alten Freunde erhalten wird und viele neue bei der heranwachsenden Chemikergeneration verdient.

H. Nitschmann

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. Von P. KARLSON. XII + 331 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1961. Kartoniert DM 29.70.

Organic Analysis, Vol. IV. Von J. MITCHELL jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER. VIII + 429 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1960. Gebunden $ 13.50.

Organic Reactions, Vol. XI. Von A. C. COPE. VIII + 501 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1960. Gebunden $ 12.00.

Lipide Metabolism. Von K. BLOCH. XIV + 411 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1960. Gebunden $ 10.50.

The Chemistry of the Terpenes. Von A. R. PINDER. VIII + 223 Seiten. Chapman & Hall, London 1960. Gebunden 50 s.

Spot Tests in Organic Analysis. Von F. FEIGL. Sechste, erweiterte Auflage. XX + 675 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1960. Gebunden hfl. 34.–

Periodicals in The Chemical Society Library. Herausgegeben von The Chemical Society, London 1960. 48 Seiten. Broschiert 5 s.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export

Die schweizerischen Exporte chemischer Produkte betrugen im Monat September bzw. in den ersten neun Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Franken		
	Kapitel	September	Total Januar bis September
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 391	25 175
Organische chemische Erzeugnisse	29	36 371	302 295
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	30 806	260 031
Düngemittel	31	161	1 855
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	34 341	315 154
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	4 290	38 204
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 288	28 975
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	558	5 220
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	71	688
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	15	107
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8 685	85 708
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	9 036	81 004
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	2 313	20 473
Total		132 326	1 164 889

Die gesamtschweizerischen Exporte betrugen im Monat September bzw. in den Monaten Januar bis September 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken	
	September	Total Januar bis September
Maschinen und Apparate	142 885	1 280 442
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	41 650	325 170
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	25 230	219 618
Diverse Fahrzeuge	5 941	49 377
Diverse Metalle	35 291	306 726
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	18 686	142 858
Uhren	116 540	858 537
Chemische Erzeugnisse	132 326	1 164 889
Textilien	86 381	729 633
Erzeugnisse übriger Industrien	94 695	700 980
Total	699 625	5 778 230

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10
** Nur Position 3708.01

Import

Die schweizerischen Importe chemischer Produkte betrugen im Monat September bzw. in den ersten neun Monaten 1960:

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Franken: September	Beträge in 1000 Franken: Total Januar bis September
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	10 354	81 859
Organische chemische Erzeugnisse	29	29 091	251 880
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	3 616	35 690
Düngemittel	31	3 619	29 228
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	5 880	51 467
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	2 764	18 293
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	2 256	15 254
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	885	6 598
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *	155	1 240
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 **	184	1 578
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	4 828	36 250
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktivmassen und Kautschukwaren	39	17 234	139 376
Diverse Chemikalien diverser nicht aufgeführter Kapitel	diverse	9 463	80 142
Total		90 329	748 855

Die gesamtschweizerischen Importe betrugen im Monat September bzw. in den Monaten Januar bis September 1960:

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken: September	Beträge in 1000 Franken: Total Januar bis September
Maschinen und Apparate	78 169	653 843
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	32 855	249 420
Optische, medizinische Instrumente und Apparate	10 546	95 581
Diverse Fahrzeuge	50 572	655 086
Diverse Metalle	123 519	939 679
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	20 163	168 931
Uhren	2 625	20 846
Chemische Erzeugnisse	90 329	748 855
Textilien	87 000	689 975
Erzeugnisse übriger Industrien	326 503	2 785 394
Total	822 281	7 007 610

* Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10

** Nur Position 3708.01

Ungarn

Nach dem zweiten Fünfjahresplan (1961/65) ist die Errichtung von 22 neuen Fabrikanlagen der chemischen Industrie geplant. Die Anlagen sollen in der Hauptsache aus den Ostblockstaaten bezogen werden. Es handelt sich u. a. um Betriebe zur Herstellung von Kunstdünger, Polyäthylen, Schwefelsäure, Ätznatron-Chlor, Polyvinylchlorid und synthetischen Garnen.

Österreich

Die Donau-Chemie AG hat mit dem Bau einer großen Schwefelsäurefabrik begonnen. Für die Fabrikation erwarb sie die Lizenz des amerikanischen Monsanto-Verfahrens. Die Produktion soll im Jahre 1961 aufgenommen werden.

Rumänien

Das größte Unternehmen Rumäniens für die Verarbeitung von Kunststoffen, «Bucuresti», verarbeitet nunmehr Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polystyrol und «Relon».

Vietnam

Das Importprogramm 1960/61 sieht für Arzneimittel eine Einfuhrquote von 13 Millionen US $ vor. Dies sind 1,2 Millionen mehr als im Vorjahr. Die Erhöhung erfolgte, um einer vorübergehenden Warenverknappung bei gewissen Medikamenten zu begegnen.

Ceylon

Die Regierung hat durch Zollverordnung Nr. 60/3 vom 15. September 1960 die Einfuhrzölle auf einer Reihe von Waren erheblich gesenkt, sofern diese für die in der Verordnung genannten Zwecke verwendet werden. Darunter befinden sich u. a. Rohstoffe und Halbfabrikate zur Erzeugung von Plastikwaren und Druckfarben.

Peru

Nach dem Arzneimitteldekret vom 24. Juli 1960 müssen alle pharmazeutischen Produkte, ungeachtet der bestehenden Markenrechte, bis Ende 1960 neu registriert werden. Damit verbunden ist eine gesetzliche Senkung der Medikamentenpreise um 10%. Eine Verlängerung der erwähnten Frist ist nicht möglich. Produkte, die bis Ende 1960 nicht neu registriert werden, fallen aus dem Markt.

Indonesien

Wie der indonesische Gesundheitsminister bekanntgab, ist geplant, in fünf bis zehn Jahren keine Markenmedikamente mehr zur Einfuhr zuzulassen. Die Regierung erhofft damit eine Einsparung von 75% der Devisen, die bis heute für die Einfuhr von Pharmazeutika aufgewendet werden. Indonesien bezieht bis heute sämtliche Ausgangsprodukte und Halbfabrikate für diese Industrie vom Ausland.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Vorbemerkung der Redaktion

Im Hinblick auf die Fülle der bei der Redaktion eingehenden Manuskripte wissenschaftlichen und technischen Charakters und wegen der Beschränkung, die uns durch das Budget auferlegt ist, sehen wir uns veranlaßt, die Rubrik «Neue Schweizer Patente» im nächsten Jahr nicht mehr erscheinen zu lassen. Wir danken unsern Sachbearbeitern für ihre bisherige Mitarbeit und verweisen diejenigen unserer Leser, die sich über neu erteilte Schweizer Patente orientieren wollen, auf folgende Möglichkeiten:

Die «Patent-Liste» erscheint zweimal monatlich im *Schweizerischen Handelsamtsblatt*, kann aber auch separat beim Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum in Bern abonniert werden (jährlich Fr. 12.– für die Schweiz und Fr. 15.– für das Ausland). Ferner finden sich an zahlreichen Orten in der Schweiz öffentliche Patentschriften-Sammlungen, bei denen die Patentschriften eingesehen werden können. Eine gedruckte Liste dieser Sammlungen (mit den Öffnungszeiten) kann beim Eidgenössischen Amt für geistiges Eigentum bezogen werden. Schließlich besteht die Möglichkeit, sich bei diesem Amt auf die neu erscheinenden Patentschriften bestimmter Klassen zu abonnieren.

Kunstfasern

1. Viscose- und andere Cellulosefasern

N.V. *Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:*

345108 (P 55). Zusatz von Verbindungen mit mindestens zwei Morpholylgruppen, welche durch gegebenenfalls alkylsubstituierte Kohlenstoffketten verbunden sind, zur Viscose, Verspinnen in ein saures Spinnbad, das mehr als 3% $ZnSO_4$ enthält, und Verstrecken der Gebilde; Verhältnis Säuregehalt des Bades zu Alkaligehalt der Viscose: 0,8 bis 1,3 zu 1. Gebilde mit typischer Hautstruktur, weniger Spinnfehler.

345413 (P 55). *Idem*, aber unter Zusatz von Polyäthern, die durch Anlagerung von mindestens 4 Mol eines Epoxyalkans an 1 Mol eines primären oder sekundären Amins erhalten werden, zur Viscose.

J. P. Bemberg AG, Wuppertal-Oberbarmen:

345109 (P 55). Spinngefärbte, ätzbare Cellulosefäden durch Zusatz einer Suspension wasserunlöslicher Farbstoffpigmente, die durch starke Reduktionsmittel zerstörbar sind, zu den Spinnlösungen.

Spinnfaser AG, Kassel-Bettenhausen:

345331 (P 55). Zerfasern und Vorreifen von Alkalicellulose: die aus der Tauchpresse kommende Alkalicellulose wird in einer Zerkleinerungsmaschine 1 Stunde lang bei 30 bis 35° ohne Kühlung zerfasert, unmittelbar anschließend auf etwa 20° abgekühlt und bei dieser Temperatur wenigstens 10 Stunden lang nachzerfasert und dabei vorgereift. Führt zu Viscosen mit besseren Filtrationseigenschaften.

348235 (P 55). Verspinnen einer Viscose von mehr als 14° Hottenroth in ein mehr als 65° warmes, H_2SO_4, Na_2SO_4 und $ZnSO_4$ enthaltendes Spinnbad, dessen spezifisches Gewicht bei 43° mindestens 1,3 beträgt, Verstrecken der Fäden in einem zweiten Bad, Zerschneiden zu Fasern und Behandlung der letzteren in einem sauren Bad von mindestens 80° zwecks Vollendung der Zersetzung des Xanthogenats. Fasern mit hoher Kräuselung sowie hohen Dehnungs- und Scheuerfestigkeitswerten.

American Viscose Corporation, Philadelphia:

345713 (P 54). Viscosefasern mit durchgehendem Hautcharakter, durch Verspinnen einer Viscose mit 4 bis 8% Cellulose und 4 bis 8%

NaOH, sowie, bezogen auf Cellulose, 30 bis 50% CS_2 und 0,25 bis 4% eines Anlagerungsproduktes von 28 bis 100 Mol eines Alkylenoxyds an 1 Mol Äthylendiamin; das Spinnbad enthält 10 bis 25% Na_2SO_4, 3 bis 15% $ZnSO_4$ und eine bestimmte Menge H_2SO_4.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

346967 (P 55). Verspinnen einer 0,06 bis 0,4% Isopropanolamin enthaltenden Viscose bei einer Gammazahl von mindestens 42 in Bäder, die mindestens 3,2% $ZnSO_4$ enthalten und deren H_2SO_4-Gehalt nicht größer ist als der NaOH-Gehalt der Viscose; Verstrecken der Fäden in einem zweiten sauren Bad mit einer Temperatur von 90 bis 98°. Insbesondere zur Herstellung von Cordgarnen.

346969 (P 56). Verspinnen von Viscose bei 20 bis 45° in einem Bad, das 2 bis 7% H_2SO_4, 5 bis 20% Na_2SO_4 und 2 bis 15% $ZnSO_4$ oder $ZnSO_4$ und $FeSO_4$ enthält, und Naßstrecken. Ermöglicht höhere Spinnverstreckung bis 100%.

347600 (P 57). Verspinnen von Viscose in ein säure- und salzhaltiges Fällbad und Verstrecken der Fäden in einem säurehaltigen Streckbad von mindestens 50°; Erhöhung der Verstreckbarkeit bzw. Senkung der Streckspannung durch Einschaltung eines wäßrigen Zwischenbades von 15 bis 35°.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington:

346968 (P 55). Xanthogenierung von Alkalicellulose mit mindestens 37% CS_2 (bezogen auf Cellulose), Verspinnen der Viscose in Gegenwart einer wasserlöslichen quartären Ammoniumverbindung in ein Bad, das bis 10% H_2SO_4, mindestens 13% Na_2SO_4 und mindestens 5% $ZnSO_4$ enthält und Verstrecken; die verwendete Menge CS_2, in Prozenten, soll mindestens das 4,9fache des Gewichtsprozentgehaltes an H_2SO_4 im Bad betragen. Fäden mit niedrigem Quellwert, ohne merkliche Kerbung und deren Haut-Kern-Verhältnis wesentlich größer ist als 1.

2. Vollsynthetische Fasern

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

345110 (P 55). Spinnlösungen von Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils in einem Lösungsmittelgemisch, das Glykolsäurenitril und Äthylenchlorhydrin enthält. Keine Gallertbildung, keine Zersetzungserscheinungen.

346970 (P 57). Bei der Herstellung von Fäden aus hochmolekularen Polyolefinen wird mindestens ein Teil der Verstreckung nicht oberhalb, aber auch nicht mehr als 4°C unterhalb des Erweichungspunktes des Polyolefins vorgenommen. Höherer Verstreckungsgrad und Glanz.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington:

345970 (P 53). Neue Kunstfasern, die mindestens teilweise aus einem Mischpolymerisat des Acrylnitrils mit einem Sulfoaryläthylen (z. B. Vinylbenzolsulfonsäure bzw. deren Salze) bestehen. Bessere Anfärbbarkeit und Abriebbeständigkeit.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

347601 (P 55). Verspinnen von Polyäthylenterephthalat, Abziehen der Fäden von der Spinndüse und Verstrecken zwecks Orientierung; zwischen dem Abziehen und dem Verstrecken werden die Fäden zwecks Vernichtung der vorhandenen Vororientierung einer Wärmebehandlung zwischen 70 und 180° ausgesetzt.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

347938 (P 52, 53). Herstellung gebleichter Gespinste aus Hochpolymeren; man läßt die chemischen Bleichmittel im Streckbad auf die frisch ersponnenen Gespinste einwirken. Trotz der kurzen Einwirkungszeit überraschend guter Bleicheffekt.

Textilhilfsmittel

1. Optische Aufheller

J. R. Geigy AG, Basel:

344156 (56). Unsymmetrische Bis-4,5-arylen-1,2,3-triazolyl-(2)-stilbene. Man geht aus von einem Stilbenderivat, das 2 diazotierbare Aminogruppen oder eine diazotierbare Aminogruppe und eine 4,5-Arylen-1,2,3-triazolyl-(2)-gruppe enthält, wovon eine in 4-Stellung und die andere nicht in 4′-Stellung des Stilbenrestes stehen, diazotiert, kuppelt zum *o*-Amino-azofarbstoff und oxydiert zum Bistriazolderivat.

346551 (56). In organischen Lösungsmitteln lösliche, von sauren, salzbildenden Gruppen freie 4-(4,5-arylen-1,2,3-triazolyl-2)-cyanstilbene. 4-Amino-cyanstilbene, in welchen die Amino- und die Cyangruppe nicht in *o*-Stellung zueinander stehen, werden diazotiert, zu *o*-Amino-azofarbstoffen gekuppelt und zu 1,2,3-Triazolderivaten oxydiert. Insbesondere für Kunststoffe und -fasern.

Ciba AG, Basel:

344986 (56). Präparat zum optischen Aufhellen organischer Materialien, wie Papier, Spinnmassen, Kunststoffe, Überzugsmassen usw. Auf einem in feiner Verteilung (meist unter 3 μ) vorliegenden organischen Trägermaterial, insbesondere Kunststoffe, ist ein optisches Aufhellungsmittel mit mindestens einem fünfgliedrigen heterocyklischen Ring, insbesondere ein Azolderivat, fixiert.

345008 (56). Synthese an sich bekannter α,β-Di-[aryloxazolyl-(2)]-äthylene durch Umsetzung von 2 Mol eines *o*-Oxy-arylamins mit 1 Mol Fumarsäure, Äpfelsäure oder Asparaginsäure unter Zyklisierung und, bei Verwendung von Äpfelsäure, Abspaltung von Wasser bzw., bei Verwendung von Asparaginsäure, Abspaltung von Ammoniak.

345341 (56). *Idem*, durch Behandlung von β-Aryloxazolyl-(2)-acrylsäure-*o*-oxy-arylamiden mit wasserabspaltenden Mitteln.

347188 (56). Neue α,β-Di-[monomethyl-benzoxazolyl-(2)]-äthylene durch Umsetzung von Äthylendicarbonsäuren oder deren Ester mit Monomethyl-*o*-oxy-aminobenzolen in der Wärme und in Abwesenheit von Katalysatoren. Insbesondere für synthetische Fasern; lichtechter als die bekannten α,β-Di-[benzoxazolyl-(2)]-äthylene.

347833 (56). 2,5-Bis(benzimidazolyl-2)-pyrrole, die am N-Atom des Pyrrolrestes, an den N-Atomen der Imidazolreste und an den beiden Benzolkernen Substituenten tragen können, durch Umsetzung von Verbindungen, welche die gewünschten Benzimidazolylreste über eine Brücke $-(CHOH)_4-$ gebunden enthalten, mit Ammoniak, ammoniakabgebenden Mitteln oder primären Aminen.

Compagnie Française des Matières Colorantes S. A., Paris:

345654 (P 55). Man kondensiert 1 Mol einer 4,4′-Diamino-stilbendisulfonsäure mit 2 Mol Cyanurchlorid oder -bromid, kondensiert dann mit 1 bis 3 Mol eines Amins der Formel

X–NH–Y–O–X

(X = H, Alkyl oder Hydroxyalkyl; Y = Alkylen) und hydrolysiert zwecks Überführung des oder der noch vorhandenen, an Triazinringen gebundenen Halogenreste in Oxygruppen. Insbesondere für Cellulosefasern und Nylon.

2. Druck- und Färbepräparate und -hilfsmittel

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

342547 (P 54). Druckpaste zur Erzeugung von Eisfarben durch neutrales Dämpfen, enthaltend neben einer Eisfarbenkupplungskomponente eine Diazoaminoverbindung aus einem diazotierten 1-Amino-2-(alkyl oder halogen)-4-benzoylamino-5-(alkyl, alkoxy oder halogen)-benzol und aus einer 2-Alkylamino-5- oder -4-sulfobenzoesäure.

347815 (P 54). Färbepräparate zum Färben von Polyesterfasern, enthaltend ein Oxyanthrachinon und ein Dispergiermittel.

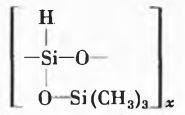
Imperial Chemical Industries Ltd., London:

342927 (P 54, 55). Druckpaste für Cellulosetextilien, enthaltend, in einem wäßrigen Medium, einen Mono- oder Polyazofarbstoff, der mindestens eine ionogene, löslich machende Gruppe und mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe aufweist, welche als N-Substituenten einen 1,3,5-Triazinrest mit einem an ein C-Atom des Ringes gebundenen Halogenatom enthält, ferner ein Verdickungsmittel und ein säurebindendes Mittel.

342928 (P 54, 55). *Idem*, enthaltend einen anthrachinoiden Farbstoff, der die gleichen Gruppen aufweist.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

343358 (P 54). Druck- und Mattierungsmittel, enthaltend hochdisperse Metalloxyde mit durchschnittlichen Teilchengrößen unter 100 mμ, und ein Netzmittel in wäßriger Dispersion. Bei Verwendung zur Oberflächenmattierung bessere Fixierung auf der Faseroberfläche.



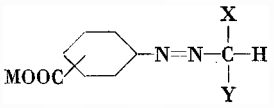
welche lagerfähige Lösungen und Emulsionen zur Hydrophobierung von Polycaprolactamfasern, Acetatseide und Zellwolle ergeben.

Hans Herth, Stuttgart:

346858 (56). Als Quellmittel für Stärkekleister, wie Appreturen und Schlichteflotten, ein Gemisch aus Harnstoff und einem Rhodansalz, gegebenenfalls mit einem Träger.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

347201 (P 55, 56). Herstellung durch Azokupplung und Salzbildung von Ultraviolett-Absorptionsmitteln der Formel



(M = ein Äquivalent eines zweiwertigen Metalls; X und Y = CN, $COCH_3$, $CONH_2$ oder COO-Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen im Alkylrest, wobei der Benzolrest negative Substituenten tragen kann).

Färben von Haaren

Monsavon-L'Oréal S.A., Paris:

345629 (P 57). Verwendung von gegebenenfalls mit Halogen-, Aldehyd-, Alkyl- (auch substituiertes Alkyl), Cycloalkyl-, Carboxyl-, Alkoxy- oder Aminosäureresten substituierten 1,2-Dioxy-benzolen und Entwicklung der Färbung mit Alkali- oder Erdalkaliiodaten, -periodaten oder -persulfaten. Diverse Blond-, Braun- und Schwarztöne.

346521 (P 56). Verwendung von Azofarbstoffen, deren Moleküle mindestens eine Disulfidgruppe enthalten und Färben in Gegenwart eines Reduktionsmittels bei *p*H 7 bis 11. Alle möglichen Töne.

346859 (P 56). Verwendung von in 5-Stellung gegebenenfalls substituierten 1,2,4-Trioxybenzolen und Entwicklung der Färbung mit Ammoniak und einem Oxydationsmittel. Verschiedene Brauntöne.

347814 (P 57). Verwendung von 5,6-Dioxy-indol bei *p*H höchstens 7 und Entwicklung durch Oxydation. Grau- und Schwarztöne.

J.-L. Comte

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Das ® Cibaphasol-Färbeverfahren, ein neuartiges Färbeverfahren für Wolle und Wollmischartikel

Ausgedehnte Versuchs- und Entwicklungsarbeiten in den Forschungs- und Applikationslaboratorien der CIBA haben zu einem außerordentlich interessanten Färbeverfahren für Wolle und Wollmischartikel geführt. Das Verfahren wurde von der CIBA zum Patent angemeldet. Die neue Färbemethode basiert auf folgendem Prinzip: Gewisse oberflächenaktive Körper bilden unter bestimmten Bedingungen wäßrige Zweiphasensysteme, wobei *beide* entstehenden isotropen, flüssigen Phasen zur Hauptsache aus Wasser bestehen. Derartige Systeme werden als Koazervationssysteme bezeichnet; die an kolloidem oberflächenaktivem Mittel reichere Phase nennt man dabei «Koazervat», die stark verdünnte, körperärmere Phase «Gleichgewichtsflüssigkeit». Der für die gewünschten textilen Applikationen vorläufig als optimal befundene oberflächenaktive Körper wird von der CIBA unter der Bezeichnung *Cibaphasol C* in den Handel gebracht.

Die hervorstechendste Eigenschaft des Koazervations-Phänomens ist das außerordentlich hohe Lösungsvermögen der Koazervatphase für Farbstoffe: Saure Wollfarbstoffe, 1:1- und 1:2-Metallkomplex-Farbstoffe, Reaktiv-, Chrom-, Basische Farbstoffe, Küpenpigmente, Küpenfarbstoffe in ihrer Leukoform und Dispersionsfarbstoffe sind praktisch ausschließlich in der Koazervatphase enthalten.

Foulardiert bzw. imprägniert man beispielsweise Wolle mit einem farbstoffhaltigen Koazervationssystem, so kümmert sich die Koazervatphase und mit ihr der Farbstoff in der Kälte praktisch nicht um die Wollfaser; nach dem Abquetschen bildet das Koazervat einen weitgehend homogenen Film um das Wollhaar. Erst in der folgenden, feuchtheißen Fixierphase wandert der Farbstoff langsam ins Faserinnere und färbt die Wollfaser von der Epicuticula bis ins Innerste der Cortex gleichmäßig an. Der von bisherigen Kontinue-Verfahren her gefürchtete «Grauschleier» (Sandwich-Effekt) und die Schipprigkeit werden auch in tiefsten Tönen völlig vermieden.

Das Färbeverfahren umfaßt folgende einfachen Arbeitsstufen:

1. Aufbringen des Koazervations-Systems auf die Faser auf Foulard, auf Vigoureuxdruckmaschine mit Vollwalze u.a.m.
2. Fixieren des Farbstoffs auf der Faser durch Dämpfen (10 bis 30 min, etwa 100 °C Sattdampf); durch HT-Dämpfen bei entsprechend kürzerer Dämpfdauer; durch Lagern während etwa 1 bis 4 h bei 100 bis 60 °C (z.B. in der Pad-Roll-Kammer, System Rydboholm).
3. Auswaschen nichtfixierter Farbstoffanteile und Verdickerreste, z.B. auf der Breitwaschmaschine.

® Registrierte Marke.

Nach dem neuen Cibaphasol-Verfahren lassen sich nicht nur helle und mittlere, sondern mit Leichtigkeit auch satteste Farbtöne inkl. Schwarz herstellen, und zwar mit überzeugender Gleichmäsigkeit und ohne störenden Sandwich-Effekt.

Hervorzuheben ist auch die leichte Reproduzierbarkeit eingestellter Rezepturen.

Als vorerst für dieses Verfahren geeignete Artikel seien genannt: Wollkammzug, Wollstückwaren, Wolle/Cellulosefaser-Mischgewebe, Wolle/Nylon 6,6-Skigabardine, Wolle/Polyester-Mischgewebe (helle und mittlere Töne). Zahlreiche andere Applikationsmöglichkeiten sind zum Teil bereits ausgearbeitet, zum Teil in intensiver Prüfung. Über die neuesten Erkenntnisse soll laufend berichtet werden.

Das Cibaphasol-Verfahren kann als die bedeutendste Entwicklung der letzten Jahre auf dem Gebiete der Wollfärbung betrachtet werden. Die Möglichkeiten, die das Verfahren für Wolle in den vielfältigsten Aufmachungsformen, für Mischgespinste aus Wolle und anderen Fasern sowie für weitere Faserstoffe bietet, können am Anfang dieser vielversprechenden Entwicklung noch nicht voll abgeschätzt werden.

Genauere Informationen und Details sind in folgenden Publikationen enthalten:

Melliand Textilber. 41 (1960) Heft 11 (November).
De Tex 19 (1960) Heft 11 (November).
Tinctoria 1960, Heft 11 (November).
Teintex 25 (1960) Heft 12 (Dezember).
Amer. Dyestuff Rep. 49 (1960) Dezember.
Canad. Text. J. 77 (1960) Dezember.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Diphasol EV*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein für die Druckerei bestimmter Emulgator zur Erzeugung von Emulsionsverdickungen von Typ Öl-in-Wasser. Die mit Hilfe von Diphasol EV hergestellten Druckverdickungen weisen gegenüber den üblicherweise verwendeten Verdickungen die folgenden wesentlichen Vorteile auf: scharfstehende Drucke auch bei Überfällen, leichtere Auswaschbarkeit, geringere Griffbeeinflussung. Die nach dem Diphasol-EV-Emulsionsverfahren hergestellten Druckpasten sind zügig und geschmeidig, besitzen auf den Maschinen gute Laufeigenschaften, lassen sich gut abrakeln und im Filmdruck sehr leicht streichen. Durch Zusatz von konventionellen Verdickungsmitteln läßt sich die Haltbarkeit der Druckpasten noch erhöhen. Besonders günstig wirkt sich die Anwendung von Diphasol-EV-Emulsionsverdickungen beim Druck von Photogravuren aus, da auch die feinsten Abläufe ausgedruckt werden.

Mitteilung der Redaktion: Wir machen die Bezüger der *Chimia* darauf aufmerksam, daß das Januarheft 1961 voraussichtlich mit einiger Verspätung herauskommen wird. Wir bitten um Verständnis.