

# 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. AMMANN, Fribourg  
Prof. Dr. C. BOISSONAS, Neuchâtel  
Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Zürich  
Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Fribourg  
Prof. E. CHERBULIEZ, Dr ès sc., Genève  
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern  
Dr. A. GEIGER, Zürich/Winterthur  
Prof. Dr. C. GROB, Basel  
Dr. E. JAAG, Biel  
Prof. Dr. P. LERCH, Lausanne  
Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern  
Prof. Dr. H. SCHMID, Zürich  
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich  
Prof. Dr. R. SIGNER, Bern  
Dr. E. STIRNEMANN, Basel  
Dr. P. URECH, Neuhausen

Redaktor: Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern

VOL. 16 · 1962

---

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Druckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

## Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
BATZER H. / E. NIKLES: Über die Synthese neuer Epoxyverbindungen . . . . .	3	57
BAYER E.: In der Natur vorkommende Metallkomplexe . . . . .	10	333
BECEMANN F.: Der «natürliche» Tritiumhaushalt der Erde und die Frage seiner zeitlichen Variation	1	1
BLINNE K.: Ansprüche an Epoxyharze als Bindemittel für vakuumimprägnierte Hochspannungs- isolationen . . . . .	3	82
BOHLMANN F.: Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen . . . . .	11	353
ELIAS H.-G.: Probleme der makromolekularen Chemie . . . . .	5	151
EUGSTER C. H. / PEDRO BOSSHARD: Weitere Furanadditionen an Acylchinone . . . . .	2	45
EUGSTER C. H. / R. GOOD: Orthofurylierung eines Carboxychinons: Juglon-2-Carbonsäure-5-methyl- äther . . . . .	10	343
FALLAB S.: Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff . . . . .	6	189
FISCH W.: Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen (Kinetik der Epoxyharzherstellung) . . . . .	3	66
FRITZ G.: Zur Chemie der siliciumorganischen Verbindungen . . . . .	7	213
GROB E. C. / A. BOSCHETTI: Über das natürliche Vorkommen von Lycopersen in <i>Neurospora crassa</i>	1	15
GUT R. / R. GNEHM: Die binären Phasendiagramme $KCl-CrCl_2$ und $CsCl-CrCl_2$ . . . . .	9	289
HÄBERLI R. / S. AGARWAL / P. KELLER: Sebacinsäure- $\alpha$ -Dinaphthylester . . . . .	10	342
HAERDI W. / D. MONNIER / E. MARTIN: Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le diphényle . . . . .	11	370
HAVINGA E.: Über einige photochemische Reaktionen . . . . .	5	145
HOPFF H. / E. K. KLEINER: Katalysatoren für vernetzte Polyester . . . . .	4	130
HOPFF H. / R. WANDELER: Über neue aromatische Epoxyde . . . . .	3	86
HUDSON R. F.: A Simple Interpretation of Nucleophilic Reactivity . . . . .	6	173
HÜMBELIN R.: Kritik der elektrostatischen Elektrolyththeorie . . . . .	10	341
JOLAD S. D. / S. RAJAGOPAL: Halogenbenzaldehyde . . . . .	6	196
JUCKER E.: Über medikamentöse Möglichkeiten in der Behandlung rheumatischer Erkrankungen	10	321
KERK G. J. M. VAN DER / J. G. A. LUIJTEN / J. C. VAN EGMOND / J. G. NOLTES: Fortschritte auf dem Organozinngbiet . . . . .	2	36
KERK G. J. M. VAN DER / J. G. A. LUIJTEN / M. J. JANSSEN: Strukturchemische Aspekte der Organo- zinnchemie . . . . .	1	10
KRAUSS W.: Siliconharze, Siliconöle, Siliconfette . . . . .	8	257
LERCH P. / C. VUILLEUMIER: Die Analyse von Calciumspuren im Gallium mit Hilfe der Isotopen- verdünnungsmethode . . . . .	12	414
LERCH P. / M. COSANDEY: Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier . . . . .	12	416
MAYER H. / P. SCHUDEL / R. RÜEGG / O. ISLER: Über eine neue Vitamin-E-Synthese . . . . .	11	367
MEIENHOFER J.: Synthesen biologisch wirksamer Peptide . . . . .	12	385
MILIĆEVIĆ B.: Über die Begriffe Affinität, Reversibilität und Ablaufgeschwindigkeit bei Färbe- vorgängen . . . . .	2	29
MONNIER D. / Y. GHALIOUNGI: Dosage de traces de vitamines $B_{12}$ . . . . .	10	340
NASINI A. G. / L. TROSSARELLI: On Polyalkylidenes . . . . .	4	127
NOLL W.: Über Zusammenhänge zwischen Konstitution, Eigenschaften und Anwendungen von Siliconen . . . . .	8	245
NOLTES J. G. / G. J. M. VAN DER KERK: Synthesis of Linear IVth Group Organometallic Polymers by Polyaddition . . . . .	4	122

	Heft Fasc.	Seite Page
PORRET D. / E. LEUMANN: Nouvelles résines époxydes ignifuges . . . . .	3	72
PRIMAS H.: 35 Jahre Quantenchemie . . . . .	9	281
RAUTERKUS K. J. / W. KERN: Über die Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen . . . . .	4	114
RICHARD A.: Les élastomères silicones . . . . .	8	266
RINKE H.: Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis . . . . .	4	93
ROSSMY G.: Organofunktionelle Silicone . . . . .	7	226
SCHAEPI W. H.: Reinigung von Fettsäuren nach dem Zonenschmelzverfahren . . . . .	9	291
SCHALTEGGER H. / M. NEUENSCHWANDER: Über ein rotes C <sub>8</sub> -Fulven . . . . .	7	231
SCHÄR B. / U. HENGARTNER / A. GRUBENMANN / F. HÜGLI: Zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in porösen Schichten . . . . .	4	132
SCHINDLER P. / H. ALTHAUS / A. SCHÜRCH / W. FEITKNECHT: Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden . . . . .	2	42
SCHMIDT E. / H. R. GYGAX: Gleichspannungspolarographie an Kammerelektroden . . . . .	5	165
SCHMIDT F.: Verwendung von Isocyanaten und ihren Additionsprodukten . . . . .	4	105
SCHOBINGER U.: Die chemische Zusammensetzung der Samenschale von Johannisbrotkernen . . . . .	8	270
SCHUDEL P. / H. MAYER / R. RÜEGG / O. ISLER: Umformungen von $\alpha$ -Tocopherol . . . . .	11	368
SCHWYZER R. / A. COSTOPANAGIOTIS / P. SIEBER: Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophoren- stimulierenden und corticotropen Hormone . . . . .	9	295
SEEL F. / H. SEMMLER: Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorid . . . . .	9	290
SIMON W.: Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumentalanalyse organischer Verbindungen . . . . .	10	312
STAMM H.: Aus der Chemie der Silikone . . . . .	7	221
STREULI H.: Fraktionierung von Farb- und Geschmacksstoffen des Röstkaffees mittels Sephadex G25	11	371
TREFZER K. / S. FALLAB: Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen	4	131
WEGMANN DOROTHÉE / W. SIMON: Elektrodengläser mit Zusatz von Germaniumdioxid . . . . .	5	161
WINKLER R.: Die Chemie des Tetracyanäthylens . . . . .	11	360
ZONVELD J. J.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien Lacksysteme auf Basis von Epoxyharzen . . . . .	3	76

## Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

- A**
- Abresch K. B 171  
Ackley C. B 241  
Agarwal S. 343  
Aisenberg A. C. B 54  
Alberti R. B 92  
Alais C. B 351  
Allais A. B 170  
Allen A. O. B 26  
Althaus H. 44  
Andjus, V 347  
Anfinsen C. B. B 304  
Anson M. L. B 304  
Auerhoff H. B 423
- B**
- Bach H. B 26  
Badger G. M. B 208  
Bagchi S. N. B 171  
Bailey K. B 304  
Bailleul G. B 423  
Bancker E. B 53  
Bargillat M. V 274  
Barraud J. B 422  
Barrow G. M. B 24  
Bassett, V 347  
Batzler H. 57  
Bayer E. 333; V 141  
Becke-Goechring M. B 351  
Begemann F. 1  
Bensimon R. B 241  
Berg W. V 274  
Bergmeyer H. U. B 307, 345  
Bersohn R. B 279  
Berton A. B 422  
Bevington J. C. B 26  
Bigler N. V 22, 378  
Birch A. J. B 170  
Blinne K. 82  
Blumrich K. B 24  
Bodansky O. B 278  
Bohlmann F. 353  
Böhler G. B 349  
Bond G. C. B 350  
Boschetti A. 16  
Boßhard P. 46  
Bradley, B 305  
Brandmüller J. B 211  
Bratzler K. B 423  
Braude E. A. B 279  
Brauer G. V 345  
Braun A. C. B 278  
Breiter, B 242  
Brewer L. B 240
- Briegleb G. B 243  
Brotzmann K. V 138  
Buch S. B 243  
Rukowiecki, V 235  
Bungardt K. V 138  
Bunge G. B 304  
Burchfield H. P. B 242  
Burckhardt T. B 209  
Busch H. B 306  
Bush I. E. B 210
- C**
- Carosella M. C. B 25  
Catsch A. V 142  
Chance B. B 210  
Chantrenne H. B 54  
Chapiro A. B 240  
Charlot G. B 27  
Chatt J. V 139  
Cherbuliez E. C 201  
Christen H. R. B 277  
Claaßen I. B 171  
Conrad H. B 26  
Cosandey M. 418  
Costopanagiotis A. 298  
Couper, B 304  
Cram D. J. B 240  
Cramer F. B 243  
Creech O. B 278  
Cremer E. B 239  
Czekalla J. B 243
- D**
- Dahmen E. A. M. F. B 422  
Davies A. G. B 27  
Davies C. B 92  
Davis J. T. B 92  
De A. K. B 92  
Dehn E. B 350  
Delahay P. B 242  
Desnuelle, B 304  
Deuel H. B 307  
Deuschel W. V 274  
De Wael J. B 239  
Dickens F. B 210  
Dixon, B 304  
Domange L. B 28  
Dorfman R. I. B 306  
Dorn J. E. B 26  
Doty, B 304  
Drew T. B. B 278  
Droßbach P. B 26  
Dünkelberg E. A. M 19  
Dupont G. B 55
- E**
- Ebert, B 24  
Eckenfelder W. W. B 171  
Edsall J. T. B 304  
Eger G. B 25  
Egmond J. C. van, 36  
Elbe G. von, B 55  
Elderfield R. C. B 55  
Elias H.-G. 151  
Ellwell W. T. B 209  
Engelhardt V. B 26  
Erni P. V 274  
Eugster C. H. 46, 344  
Ewing G. W. B 92
- F**
- Falk J. E. B 209  
Fallab S. 132, 189; V 141  
Farber E. B 304  
Feitknecht J. C 200  
Feitknecht W. 44  
Fichter R. V 21  
Field F. B 92  
Fieser L. F. B 208  
Fieser Mary, B 208  
Fisch W. 66  
Fischbeck K. B 278  
Flagg J. F. B 53  
Fliszár S. C 201  
Foerst W. B 307  
Franklin J. B 92  
Freidlina R. K. B 23  
Freiser H. B 92  
Frick T. C. B 239  
Friedländer G. B 210  
Fritz G. 213; M 18  
Frumkin, B 242  
Funk G. B 26
- G**
- Gander R. V 20  
Gauthier J. A. B 28, 422  
Genevois L. B 422  
Gerecke E. V 378  
Gerischer, B 242  
Ghaliounghi Y. 340  
Gidley J. A. F. B 209  
Gillespie, B 305  
Givaudan J. B 241  
Gnehm R. 290  
Gold, B 305  
Good R. 344  
Goret. V 347  
Goswami M. N. D. B 239  
Gottschalk G. B 306  
Gralen N. V 377
- Greaves, V 346, 347  
Greenstein J. P. B 306  
Greiff, V 346  
Griffith, B 350  
Grinberg A. A. B 423  
Grob E. C. 16  
Groß L. B 278  
Grubenmann A. 135  
Grün F. V 235  
Gut R. 290; V 141  
Guy J. B 28  
Gygax H. R. 167
- H**
- Häberli R. 343  
Hackenberg, V 346, 347  
Haddow A. B 277  
Haerdi W. 371  
Haïssinsky M. B 26  
Hammond G. S. B 240  
Harrington, B 304  
Hartmann H. B 243  
Haug R. B 240  
Hauswirth H. V 378  
Havanga E. 145  
Hayer D. B 242  
Headridge J. B. B 91  
Hecht F. B 305  
Hellmann H. B 211  
Hengartner U. 135  
Herbert W. B 423  
Herren R. V 347  
Hershenson H. M. B 24  
Heß W. V 381  
Heyrovsky, B 278  
Hiatt G. D. B 27  
Hippel von, B 304  
Hochstaetter J. B 26  
Höfler K. B 53  
Högger D. V 375, 379  
Holden F. B 241  
Hoopes J. W. B 278  
Hopff H. 86, 130  
Hörler A. V 206  
Hosemann R. B 171  
Houben, B 24, 208  
Hudlicky M. B 239  
Hudson R. F. 173  
Hügli F. 135  
Humbelin R. 342  
Hummeler F. V 378  
Hutchinson E. B 55
- I**
- Ising J. V 21  
Isler O. 368, 369

## VI

## J

Jangg G. B 26  
 Janssen M. J. 10  
 Jaques A. A. 22  
 Jean H. B 55  
 Jen Tsi Yang, B 304  
 Jirgensons B. B 304  
 Johnson C. A. V 21  
 Jolad D. D. 197  
 Jørgensen C. K. B 350  
 Jucker E. 321  
 Jutzi W. V 376, 380

## K

Kainz G. B 305  
 Kangro W. B 25  
 Kaplan N. O. B 24  
 Karapetyan S. A. B 23  
 Kassenbeck P. V 377  
 Kaufman F. B 92  
 Kehren M. B 25  
 Keller P. 343  
 Keller-Schierlein W. V 142  
 Kennedy J. B 210  
 Kerk G. J. M. van der, 10, 36, 122  
 Kern W. 114  
 Kerr J. B 92  
 Kiger J. B 422  
 Kirkwood J. G. B 54  
 Kirmann A. B 55  
 Kleiner E. K. 130  
 Klemm W. B 244  
 Klyne W. B 305  
 Knox W. E. B 239  
 Knüppel H. V 138  
 Koch P. A. B 25  
 Koller P. M 205  
 Koller P. C. B 278  
 Kolthoff I. M. B 278  
 Kondratiev V. B 92  
 Konski C. T. B 279  
 Köbler I. B 208  
 Krauch H. B 25  
 Kraus T. V 137, 139  
 Krauß W. 257; M 18  
 Kubat G. V 206  
 Kückler L. B 209  
 Kuhn W. B 307  
 Kunz W. B 25  
 Kupfer R. V 380  
 Kuppermann A. B 26  
 Kuprianoff, V 347  
 Kusaka Y. B 172  
 Küster F. W. B 278

## L

La Mer V. K. B 244  
 Lampe F. B 92  
 Landis J. V 376  
 Langmack H. V 381

Lauterbur P. C. B 279  
 Lederer M. B 305  
 Leighton P. A. B 55  
 Lemberg R. B 209  
 Lerch P. 416, 418  
 Letort M. V 235, 237  
 Leumann E. 72  
 Levy, B 305  
 Levy R. B 55  
 Lévy R. B 28  
 Lewis B. B 55  
 Lewis G. N. B 240  
 Liebmann H. B 54  
 Lindackers K. H. B 350  
 Lindner R. B 211  
 Linser H. B 53  
 Locquin R. B 55  
 Long C. B 53  
 Longuevalle S. B 28  
 Ludwig W. V 141  
 Lugeon J. V 382  
 Luijten J. G. A. 10, 36  
 Lundberg O. B 306  
 Lüthi Max, 309; M 19  
 Lwowski W. B 240  
 Lyle Gloria O. B 279  
 Lyle R. E. B 279

## M

Mackowiak, V 347  
 Magill P. B 241  
 Malangeau P. B 28  
 Manson S. S. B 27  
 Mantelli C. L. B 26  
 Mare P. B. D. de la, B 305  
 Martin E. 371  
 Massot P. B 241  
 Mathieu J. B 170  
 Mayer H. 368, 369  
 Mayr H. B 53  
 McIntyre, B 239  
 McLafferty F. W. B 279  
 Meienhofer J. 385  
 Meinke W. B 172  
 Mentzer C. B 28  
 Meryman, V 346, 347  
 Messikommer, V 275  
 Meßner O. H. C. V 139  
 Mettler J. D. B 25  
 Michl H. B 305  
 Miličević B. 29  
 Millen, B 305  
 Miller J. F. A. P. B 278  
 Mioque M. B 28  
 Monnier D. 340, 371; B 26  
 Montavon J.-P. V 376  
 Morawetz H. B 243  
 Morrison G. H. B 92  
 Morton R. K. B 209  
 Moser H. B 211  
 Mosnier, V 346  
 Moureu H. V 379

Müller F. B 53; B 208  
 Müller T. V 380  
 Mulliken R. S. B 243  
 Mullin J. W. B 243

## N

Nachod F. C. B 279  
 Nagasawa M. B 243  
 Náráy-Szabó I. B 278  
 Nasini A. G. 127  
 Navellier P. B 28  
 Naville R. V 50  
 Neuenschwander M. 232  
 Neukom H. C 47  
 Nikles E. 57  
 Nitsche R. B 241  
 Nitschmann H. M 20  
 Noll W. 245; M 18  
 Noltes J. G. 36, 122  
 Nordin B. E. C. B 239  
 Nordmann J. B 239  
 Noyes R. B 92

## O

O'Connor D. J. B 171  
 Oetjen, V 347  
 Ollis W. D. B 170  
 Opitz G. B 211  
 Oppenheim I. B 54  
 Ourisson G. B 55

## P

Pahl M. B 239  
 Paris R. B 28  
 Parker E. R. B 26  
 Parsons, B 242  
 Pascal P. B 27  
 Pask J. A. B 27  
 Pauling, B 350  
 Peller L. B 92  
 Pfanhauser W. B 25  
 Pfeiffer Irmtraut, V 137  
 Phillips W. D. B 279  
 Piganiol P. B 55  
 Pilet P. E. B 91  
 Piontelli R. B 26  
 Pitzer K. S. B 240  
 Pocker Y. B 92  
 Polge, V 347  
 Porret D. 72  
 Porschen W. B 350  
 Porter G. B 92  
 Primas H. 281  
 Pryor W. A. B 305  
 Pucheault J. B 26

## R

Rajagopal S. 197  
 Ramsay D. A. B 279  
 Randall M. B 240

Rao C. N. R. B 172  
 Rauterkus K. J. 114  
 Reinouts van Haga P. B 239  
 Renzoni L. S. B 25  
 Rey R. V 346  
 Rice S. A. B 243  
 Richard A. 266; M 18  
 Richardet G. V 50  
 Richards R. E. B 279  
 Rideal E. K. B 92  
 Rieutord, V 346  
 Rinfret, V 347  
 Rinke H. 93  
 Robertson R. E. B 279  
 Robinson R. B 170  
 Rohner F. V 139  
 Rose A. H. B 27  
 Roß W. C. J. B 305  
 Rossenbeck, V 234  
 Rossi C. V 275  
 Roßmy G. 226; M 18  
 Rothschild D. V 378  
 Rovery, B 304  
 Rowe, V 346  
 Rüegg R. 368, 369  
 Ruf H. V 234, 235, 380  
 Rumpf P. B 422  
 Rüst, B 24  
 Rysselberghe P. van, B 55

## S

Saechtling H. J. B 55  
 Schaeffer A. V 20  
 Schaeppli W. H. 295  
 Schäfer H. B 239  
 Schaltegger H. 232  
 Schär B. 135  
 Scheraga H. A. B 24  
 Schießler D. O. B 26  
 Schilling H. V 381  
 Schindler O. V 301  
 Schindler P. 44  
 Schläfer H. L. B 171  
 Schläger H. H. B 243  
 Schläpfer P. V 381  
 Schlögl K. B 305  
 Schmid L. V 376  
 Schmidt E. 167; V 139  
 Schmidt F. 105  
 Schmidt H. B 239  
 Schneider W. B 209; V 274  
 Schobinger U. 272  
 Schoeck G. B 26  
 Schopfer W. B 26  
 Schornmüller J. B 24  
 Schrödinger E. B 307  
 Schudel P. 368, 369  
 Schulze P. E. B 423  
 Schulze W. B 422  
 Schürch A. 44  
 Schwarz H. B 24  
 Schwyzer R. 298

- Seel F. 291  
 Semmler H. 291  
 Sicher, B 305  
 Sicher J. V 300  
 Sidbury J. B. B 239  
 Sieber P. 298  
 Siegel A. B 305  
 Siegfried W. V 138  
 Simon W. 164, 312  
 Slater E. B 210  
 Smith W. B. B 210  
 Sobotka H. B 239  
 Solms J. B 307  
 Sontheimer, V 206  
 Souci S. W. B 242  
 Springer R. B 25  
 Stackelberg M. von, B 239  
 Stage H. B 53  
 Stamm H. 221; M 18  
 Staudinger H. B 27  
 Steinhauer E. V 51  
 Stern A. C. B 241  
 Stevenson D. P. B 26  
 Stewart C. F. B 239  
 Stewart C. P. B 24  
 Stolman A. B 24  
 Storrs Eleanor E. B 242
- Strahlmann B. V 375  
 Stratmann M. B 25  
 Streitwieser J. B 422  
 Streuli H. 372  
 Sulzer F. V 302  
 Surrey A. R. B 25  
 Sutton L. E. B 351
- T**
- Talaly, B 305  
 Taube, B 305  
 Tease, V 347  
 Thiel A. B 278  
 Thies T. B 242  
 Thorn V. B 25  
 Timmis G. M. B 278  
 Tobias C. W. B 242  
 Tongarinoff B. V 138  
 Trefzer K. 132; V 141  
 Trossarelli L. 127  
 Trotman-Dickenson A. B 92  
 Turner D. W. B 279
- U**
- Udenfriend S. B 278  
 Urech P. B 91
- Uri N. B 306  
 Urnes, B 304
- V**
- Vallet G. B 55  
 Valls J. B 170  
 Veibel S. B 53  
 Vennesland, B 305  
 Vermeulen T. B 278  
 Vialle J.-M. V 51  
 Voevodsky V. B 92  
 Vogler K. B 307  
 Vollmer H. V 138  
 Vollmer W. B 423  
 Vuilleumier C. 416
- W**
- Walsh A. B 209  
 Walter M. C. V 274  
 Wandeler R. 86  
 Washburn J. B 26  
 Webb, B 304  
 Weber G. B 278  
 Wegmann Dorothee, 164  
 Weinhouse S. B 277  
 Weller A. B 92
- Wenzel M. B 423  
 Wentorf R.H. B 211  
 Weyl, B 24, 208  
 Whistler R. L. B 277  
 White, B 305  
 Wilson M. K. B 279  
 Williams T. J. B 55  
 Winding C. C. B 27  
 Wingler A. B 24  
 Winkler R. 360  
 Winnacker K. B 209  
 Wippler C. B 55  
 Withkop, B 304  
 Wittenberger W. B 208, 383  
 Wolf K. A. B 241  
 Wolfrom M. L. B 277  
 Wunderly C. B 239  
 Wyler O. V 376
- Z**
- Zacherl M. K. B 305  
 Zebrowski W. B 55  
 Zechmeister L. B 383  
 Zehender F. V 206  
 Zonsfeld J. J. 76  
 Zuber R. V 376  
 Zuman P. B 278

## Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

## A

- Abbott Laboratories, Osaka, N 17
- Abgase aus Heizanlagen, Die Verunreinigung der Atmosphäre durch Rauch und -, N 299; V 379
- Ablaufgeschwindigkeit; Über die Begriffe Affinität, Reversibilität und - bei Färbeprozessen, 29
- Abschirmmaterial, Uran als -, N 345
- Abschirmungsberechnungen, Praktische Durchführung von -, B 350
- Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, B 350
- Absorption Spectra, Ultraviolet and Visible -, B 24
- Absorption Spectrophotometry, Atomic -, B 209
- absorption ultra-violette, Etude de l' - de Composés d'addition de Cétones avec des acides de Lewis, N 142
- Abstracts, Chemical -, N 374
- Abwässern, Die Reinigung von - aus Schlachthöfen und Krankenhäusern, B 54
- Abwasserbiologischer Einführungskurs, in München, 4. bis 8. März, N 299
- Abwasserbiologischer Herbstkurs, in München, 1. bis 5. Oktober 1962, N 89
- Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer -, V 206
- Abwasserreinigung; Tagung über -, in Zürich, 23. März 1962, V 206
- Academic Press, New York/London, N 345
- Acetylenverbindungen, Natürlich vorkommende -, 353
- Achema 1961, in Frankfurt am Main, 9. bis 17. Juni, M 19
- Achema 1964, in Frankfurt am Main, 26. Juni bis 6. Juli, N 17
- acides de Lewis, Etude de l'absorption ultra-violette de Composés d'addition de Cétones avec des -, V 142
- Actions chimiques et biologiques des radiations, B 26
- Acylochinone, Weitere Furanadditionen an -, 45
- Additionsprodukten, Verwendung von Isocyanaten und ihren -, 105
- Adox-Photowerke Dr. C. Schleußner AG, Frankfurt am Main, N 374
- Advances in Cancer Research, Vol. 6, B 277
- Advances in Chemical Engineering, Vol. 3, B 278
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 4, B 239
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1, B 242
- Advances in Protein Chemistry, Vol. 16, B 304
- Aerograph, Gaschromatographen «-» und ihre Anwendung, 424
- Aerospace Corporation, Los Angeles, C 233
- Affinität; Über die Begriffe -, Reversibilität und Ablaufgeschwindigkeit bei Färbeprozessen, 29
- Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire de l'O.C.D.E., N 374
- Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk, N 345
- Agglomerationszustandes, Die Bestimmung des - von trockenen und dispergierten Pigmenten und dessen Zusammenhang mit anwendungstechnischen Eigenschaften, B 240
- Air Pollution (Academic Press), B 241
- Air Pollution Handbook (McGraw-Hill), B 241
- Air Pollution, Photochemistry of -, B 55
- Akademie der Wissenschaften, Österreichische -, C 298
- Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, N 419, 420
- Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung, B 423
- Aktivkohle-Pulver, Neue Broschüre und Auswahllisten über -, N 136
- Alchemie, B 209
- alchemistisch-pharmazeutischer Symbole, Lexikon -, B 209
- Aldehydes, Halogenbenz-, 196
- ALDER, C 200
- Algemene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, N 373
- alimenta, Internationales Fachorgan für Technik, maschinelle Ausrüstung, Verpackung und Transport in der Nahrungs-, Genußmittel- und Getränkeindustrie, N 419
- Alimentaires; Premier Congrès International sur les Applications Nouvelles du Vide et du Froid dans les Industries -, Dijon 1962, N 299
- Alkoholatokomplexen, Über die Stabilität von -, V 141
- Alkylating Agents, Biological -, B 305
- Allied Chemical Corporation, New York, N 89
- Aluminium, Praktische Möglichkeiten der Vakuumentgasung von -, V 139
- Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen am Rheinfall, M 20; N 48; V 139
- American Academy of Arts and Sciences, C 201
- American Chemical Society, C 373
- American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, N 136
- American Oil Chemist's Society, N 233
- American Society of Biological Chemists, C 201
- American Society of Perfumers, C 201
- American Zinc Institute, New York, N 136
- $\alpha$ -Amino-Alkylierung. Darstellung und Eigenschaften der Kondensationsprodukte H-acider Stoffe mit Carbonylverbindungen und Aminen, B 211
- Amt für geistiges Eigentum, C 373; N 17, 89
- Analix S. A., M 204; N 17
- analyse bromatologique; Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d' -, neuvième série, B 28; dixième série, B 422
- analyse frontale sur échangeurs d'ions, Procédé pour détermination des constantes d'échange relatives par -, V 141
- Analyse quantitative minérale, B 28
- Analyse, Ausführung und Praktikum der qualitativen -, B 242
- Analyse von Calciumspuren im Gallium, Die - mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, 414
- Analyse, Die chemische -; Band 49: Statistik in der quantitativen chemischen Analyse, B 306; Band 50: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, B 422
- Analyse, Die coulometrische -, B 171
- Analyse; Gaschromatographische Methoden in der anorganischen -, Band III des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 305
- Analyse der Metalle, 2. Band, 1. und 2. Teil: Betriebsanalysen, B 25
- Analyse, Methoden der enzymatischen -, B 307, 345
- Analyse, Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen -, B 208
- Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb, B 278
- Analysis and Preparation of Sugars, B 277
- Analysis, Direct - of Diffraction by Matter, B 171
- Analysis, Instrument Methods of Chemical -, B 92

- Analysis, Methods of Encymatic -, N 345  
*Analytica Chimica Acta*, C 232  
 Analytical Chemistry, International Series of Monographs on -, B 91, 209  
 Analytical Chemistry, Solvent Extraction in -, B 92  
 Analytik organischer Verbindungen, B 53  
*Analytische Chemie, Zeitschrift für* -, C 298  
 analytisches Hilfsmittel, Neutronenaktivierung als -, B 422  
 analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, 74. Jahresversammlung in Interlaken, 31. August/1. September 1962, N 202; V 375
- ANDERSEN T. F. N 202  
 Angst & Pfister AG, Zürich, 384  
 Anorganische Chemie (Göschel), B 244  
 Anorganische Chemie (NÁRAY-SZABÓ), 2. Band, B 278  
 Anorganische chromatographische Methoden, Band III des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 305  
 Antipartikels Xi-negativ, Entdeckung des -, C 168  
 Antioxidants, Autoxidation and -, Vol. 1, B 306  
 Apothekerverein, Schweizerischer -, C 16  
 Apparate im Chemiebetrieb, Maschinen und -, B 383  
 APPLETON Sir EDWARD, N 136  
 Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, N 299  
 Arbeitsgemeinschaft Korrosion, Jahresbericht 1961, N 300  
 Arbeitskreis Vakuum, Deutscher -, N 48, 202, 299  
*Arbeitssicherheit, Schweizerische Blätter für* -, N 345  
 Argentina, Asociacion Quimica -, N 49  
 ARIGONI D. C 201; N 202  
 aromatische Epoxyde, Über neue -, 86  
 arsenic, Comité pour la promotion de l' -, N 299  
 Arylpolyenes; Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and -, B 383  
 Arzneimittel-Toxikologie, Europäische Gesellschaft für -, C 373  
 Arzneistoffe, Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für -, N 202  
 Asociacion Quimica Argentina, N 49  
 Associated Electrical Industries Ltd., Urmoston, Manchester (England), M 204  
 Association des Cours Internationaux de Lyophilisation, V 346  
 Association Suisse pour l'Essai des Matériaux de la Technique, V 20, 50  
 Atlas Chemical Industries, Inc., Wilmington (USA), N 136  
 Atmosphäre, Die Verunreinigung der - durch Rauch und Abgase aus Heizanlagen, N 299; V 379  
 Atmosphäre, Die Verunreinigung der - und ihre hygienische Bedeutung, V 375  
 Atmosphäre, Pflanzennährstoffe aus der -, V 376  
*Atom-Bibliographie, Schweizerische* -, N 136  
 Atomenergie, Ausgaben der Eidgenossenschaft für die friedliche Nutzung der -, C 47  
 Atomenergie, Katalog der Kurse und Vorlesungen über das Gebiet der - in den Ländern der OECD, N 374  
 Atomenergie-Organisation (IAEO); Internationale -, in Wien, N 17, 49, 273, 299, 345, 374  
 Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für -, M 18; N 136, 374  
 Atomforum, Deutsches -, N 345  
 Atomkonferenz, 3. UNO- -, N 374  
 Atomwissenschaft, Schweizerische Kommission für -, C 233  
 Atomic-Absorption Spectrophotometry, B 209  
 Atomic Energy Authority, United Kingdom -, N 345  
 Augenspital, Basel, Wissenschaftliches Laboratorium, V 235  
 Ausführung qualitativer Analyse, B 242  
 Auslege- und Patentschriften, N 89  
 Außenluftuntersuchung, Methodik der -, V 376  
 Ausstellung in Charleroi (Belgien); 5. Technische -, 20. bis 30. April 1962, N 49  
 Automatic Control, International Federation of - (IFAC), V 378  
 Automatik, Schweizerische Gesellschaft für -, 309; M 49, 203, 205; N 419; V 378  
 Automobilbetriebsstoffen, Korrosionseigenschaften von -, V 235  
 Autoxidation and Antioxidants, Vol. 1, B 306  
 AVERY H. F. 352  
 Avions Supersoniques, Carburants à haute Energie pour -, V 237
- B**  
 Balzers AG für Hochvakuumtechnik und dünne Schichten, Balzers, N 48; V 137, 138, 139  
 BAMBAUER H. U. C 418  
 BARFUSS F. M 205  
 BARRELET C. E. C 373  
 BARTELETT D. C 233  
 Basler Chemische Gesellschaft, N 48, 89, 135, 168, 202, 344, 373, 419; V 235, 300  
 Battelle Memorial Institute, Genève, M 203; N 48; V 138, 348  
 BÄTTIG K. C 48, 168  
 BAUMGARTNER A. C 272  
 BAYER E. M 204  
 Bayer AG, Leverkusen; Farbenfabriken -, 105, 245  
 - Anwendungstechnische Abteilung der Farbenfabriken -, 257; M 18  
 - Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken -, 93; C 298  
 Bayerische Akademie der Wissenschaften, N 89  
 Bayrische Biologische Versuchsanstalt, München, N 89, 299  
 Benzol, ein tödliches Blutgift, N 345  
 BÉGUIN C. C 201  
 BÉGUIN G. C 88  
 Behring-Werke, Marburg, C 418  
 Beilstein-Institut für Literatur der organischen Chemie, C 16  
 Belgische Chemische Gesellschaft, N 48  
 Bell-Telephone Company, New Jersey, C 16  
 BENOIT R. C 201  
 Berek-Preis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, C 418  
 Berner Chemische Gesellschaft, N 17, 48, 135, 202, 344, 373, 419; V 301, 345  
 Betriebsanalysen, 2. Band von Analyse der Metalle, 1. und 2. Teil, B 25  
 Betriebsführung, Industrielle und geschäftliche -, N 49  
 Betriebstechnik, Chemische -, B 383  
 BIE LUDEN H. DE, C 272  
 Bienenkönigin, Isolierung und Konstitutionsermittlung von Inhaltsstoffen der -, V 301  
 BIGA, Arbeitsärztlicher Dienst, N 299; V 379  
 BIGELEISEN J. N 374  
 BILLETER J. R. C 272  
 Bindemittel, Ansprüche an Epoxyharze als - für vakuumimprägnierte Hochspannungsisolationen, 82  
 Bindung, Chemische - und Molekülstruktur, B 351  
 Bioassay, Vol. II of Methods in Hormone Research, B 306  
 Biochemical Applications of Gas Chromatography, B 242  
 Biochemische Gesellschaft, Österreichische -, N 202  
 Biochemistry of the Cancer Cell, An Introduction to the -, B 306  
 Biochemistry; International Union of -, Symposium Series, Vol. 19, B 209  
 Biochemists' Handbook, B 53  
 biologiques, Actions chimiques et - des radiations, B 26  
 biologiques, Dosage gravimétrique de quelques fractions soufrées dans des fourrages et substances -, V 376  
 Biological Alkylating Agents, B 305  
 Biological Chemistry, Organic and -; Vol. 5, B 208  
 Biological Waste Treatment, B 171  
 biologisch wirksamer Peptide, Synthesen -, 385  
 Biology; International Series of Monographs on Pure and Applied -, Biochemistry Division, Vol. 2, B 210  
 - Modern Trends in Physiological Sciences Division, Vol. 14, B 54  
 Biology and Medicine, Fluorescence Assay in -, B 278

## X

Biology, Molecular -; an International Series of Monographs and Textbooks, B 243; Vol. 4, B 24  
 Biosynthesis of Proteins, The -, B 54  
 BISCHOF R.G. M 203  
*Blätter für Arbeitssicherheit, Schweizerische* -, N 345  
 Blei; 1. Internationale Konferenz über -, in London, 8. bis 12. Oktober 1962, N 273  
 BLOCH H. C 16, 135, 233  
 Blutgift; Benzol, ein tödliches -, N 345  
 BOCK G. N 299  
 Bodenstein-Preis 1962, C 272  
 BODMER W. C 418  
 BOEHLEN B. M 204  
 BOHR N. C 419  
 BOISSONAS C. M 20  
 BOLLIGER H.R. M 204  
 BOLLMANN W. C 418  
 BONET-MAURY, C 135  
 BOPP F. N 89  
 Bopp & REUTHER, Mannheim, M 203  
 Bor-Stickstoff-Chemie; Internationales Symposium über -, in Durham (USA), 23. und 24. April 1963, N 374  
 Borax to Boranes, B 210  
 BOREL J.-P. C 135  
 BOREL R. M 18  
 BORN M. N 136, 420  
 BOŠNJAKOVIĆ F. N 273  
 BOURDON J. N 48  
 BOUWERS A. N 202  
 BRANDENBERGER E. C 48  
 Bremsflüssigkeiten, V 235  
 BRENNER M. M 204  
 BRINER E. C 201  
 BRINER H. C 201  
 British Electronic Component and Instrument Exhibition, Basle 1962, 309; N 345  
 BROcq PÉPIN CYRIL LE, C 419  
 bromatologique; Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse -, neuvième série, B 28; dixième série, B 422  
 Brookhaven National Laboratory Upton, New York, N 374  
 BROTZMANN K. N 48  
 BROWN H. C. N 135  
 BRUGSCH J. N 374  
 BRUNISHOLZ G. V 141  
 Brüsseler Messe; 36. Internationale -, 30. April bis 12. Mai 1963, N 374  
 Buch der großen Chemiker, B 304  
 Bücher, Weitere eingegangene -, B 28, 56, 92, 144, 172, 212, 244, 279, 307, 351, 383, 423  
 Bücherbesprechungen, B 23, 53, 91, 144, 170, 208, 239, 277, 304, 349, 383, 422  
 Bücherrezensenten  
 AEBI H. 210, 239, 305, 306  
 AMMANN H. 307  
 ARM H. 242  
 ARNI A. 277

## Bücherrezensenten (Fortsetzung)

BAUMGARTNER E. 24  
 BIERI B. 55  
 BRANDENBERGER E. 27  
 BROCHON R. 28, 422  
 BUSS H. 209  
 BUSER THERESE, 144  
 BÜRGIN A. 423  
 CHARDONNENS L. 171  
 DAHN H. 92, 305  
 ELIAS H.-G. 209, 240  
 ETLINGER L. 27  
 FALLAB S. 305, 306  
 FUHRER H. 211  
 GEIER G. 171  
 GIRARDET A. 25  
 GOOD W. 53  
 GORGE V. 307  
 GRAF P. 53, 211  
 GROB E. C. 53  
 GRÜN F. 92  
 GRÜTTER W. F. 55  
 GÜNTARD H. H. 26, 239  
 GUYER A. 278  
 GUYER P. 211  
 HÄUPTLI H. 55  
 HEILBRONNER E. 279  
 HELD F. 23  
 HEUSLER K. 27  
 HOPFF H. 26, 27, 241  
 HOSTETTLER H. 351  
 HUBER K. 26, 208, 239, 278  
 HÜGLI F. 239  
 IBL N. 54, 241, 242  
 JUTZI W. 55  
 KOBLET H. 54  
 KOPP E. 349, 350  
 KUHN W. 244  
 LERCH P. 26, 172, 210, 423  
 LUDI A. 24  
 LUGEON J. 242  
 MÄDER W. 351  
 MARXER A. 25, 55, 208, 211, 305  
 MONNIER D. 27, 28  
 MÜLLER J.M. 170  
 NITSCHMANN H. 24, 304, 305  
 NOWACKI W. 172  
 OSWALD H.R. 243  
 PLATTNER E. 241  
 RAMEL A. 244  
 REY E. 244, 278, 279, 350  
 RICHTERICH R. 307  
 ROSENMUND H. 278  
 RUCKSTUHL E. 24  
 RUF H. 240  
 SAHLI M. 54  
 SCHINDLER P. 92, 242  
 SCHINDLER R. 54, 278, 306  
 SCHMIDT E. 171  
 SCHNEIDER W. 211, 350, 423  
 SCHOPFER W. H. 92  
 SCHWIETER U. 383  
 STAMM O. 55, 240

## Bücherrezensenten (Fortsetzung)

STOCKER E. 240  
 TAMM C. 210  
 TAVEL P. VON, 172, 208  
 TOBLER H.-J. 24, 306  
 URECH P. 25, 91, 209  
 WEIBEL J. 25  
 WENGER H.U. 351  
 WILLI A.V. 422  
 WUHRMANN K. 171  
 ZEHENDER F. 55, 423  
 ZOLLINGER H. 239, 243, 277, 350  
 BÜCHLER A. N 168  
 Max-Buchner-Forschungstiftung, 25 Jahre -, N 300  
 BÜHLER P. M 205  
 BÜHLER Ltd., Evanston (USA), V 21  
 Bühle & Co., Werkzeugmaschinenfabrik, Oerlikon/Zürich, M 203  
 BUNGARDT K. N 48  
 Bunsengesellschaft, Deutsche -, C 272; N 136  
 BÜRKI H. V 141  
 BURRI W. M 205  
 BUSER THERESE, M 20  
 BUTENANDT A. C 298

## C

C<sub>8</sub>-Fulven, Über ein rotes -, 231  
 Cahiers de synthèse organique, vol. IX, B 170  
 calcium, Séparation de - et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier, 416  
 Calciumspuren im Gallium, Die Analyse von - mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, 414  
 Calkin & Bayley Division of Foster D. Snell, Inc., New York, N 136, 274  
 Cancer Cell, An Introduction to the Biochemistry of the -, B 306  
 Cancer Research, Advances in -, Vol. 6, B 277  
 Cancerogene Substanzen. Unfallverhütung im chemischen Laboratorium, B 24  
 CANDARDJIS G. C 48  
 Carbohydrate Chemistry, Methods in -, Vol. I: Analysis and Preparation of Sugars, B 277  
 Carboxychinons; Orthofurylierung eines -: Juglon-3-carbonsäure-5-methyläther, 343  
 Carburants à haute Energie pour Avions Supersoniques, V 237  
 Carotenoids; Cis-trans Isomeric -, Vitamins A and Arylpolyenes, B 383  
 CAROTHERS W.H. B 304  
 CASSIERS P.M. N 135  
 CASTAN P. M 205  
 Catalysis by Metals, B 350  
 Cellulose, Kautschuk und -. Die hochmolekularen organischen Verbindungen, B 27

- Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, V 139, 277
- Centre de Recherche sur les Macromolécules, Strasbourg, M 204
- CERN, Meyrin-Genève, C 233; N 17, 49
- Cétones, Etude de l'absorption ultra-violette de Composés d'addition de - avec des acides de Lewis, N 142
- CHADWICK Sir JAMES, C 16
- CHALENDON P. V 142
- Charbonnages de France, Paris, Centre d'Etude de Recherches, N 168; V 235, 237
- CHARDONNENS L. C 135
- chauffage; Congrès de la pollution de l'atmosphère par les fumées et les gaz dégagés par les installations de -, Zurich, 26-27 septembre 1962, V 379
- Chelatbildner, Dekorporation radioaktiver oder toxischer Metallionen durch -, V 142
- Chelatkomplexen, Donator-Akzeptor-Eigenschaften von Nickel- -, V 141
- Chemical Abstracts, N 374
- Chemical Analysis, Instrument Methods of -, B 92
- Chemical Bond, The Nature of -, B 350
- Chemical Bonding, Absorption Spectra and - in Complexes, B 350
- Chemical Engineering, Advances in -, Vol. 3, B 278
- Chemical Market Abstracts, N 49
- Chemical Processing of Reactor Fuels, B 53
- Chemical Thermodynamics, B 54
- Chemie, B 277
- Chemie der mittleren Ringe, Über einige neuere Resultate aus der -, V 300
- Chemie der Naturstoffe, Internationales Symposium über die -, N 48
- Chemie der Silicone, Aus der -, 221; M 18
- Chemie und Technologie der Silicone 213, 245; M 18, 205
- Chemie des Tetracyanäthylens, Die -, 360
- Chemiebetrieb, Maschinen und Apparate im -, B 383
- Chemie-Dissertationen, 197
2. Welt-Chemiefaserkongreß, in London, 1. bis 4. Mai 1962, N 136
- Chemie-Ingenieure, Fortbildungskurse für Maschinen- und -, N 273
- Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, M 19, 203; N 49, 233, 299, 419
- Chemie-Ingenieur-Wesen; I. Internationaler Kongreß für -, in Brünn, 3. bis 8. September 1962, N 202
- Chemiekongreß; 8. Lateinamerikanischer -, in Buenos Aires, 16. bis 22. September 1962, N 49
- Chemiker, Buch der großen -, B 304
- Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, N 89, 202, 419
- Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, C 88
- chemische Analyse, Die -; Band 49: Statistik in der quantitativen chemischen Analyse, B 306; Band 50: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, B 422
- chemischen Analyse, Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der -, B 208
- chemischen Arbeiten, Unfälle beim -, B 24
- Chemische Betriebstechnik, B 383
- Chemische Bindung und Molekülstruktur, B 351
- Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
- Chemische Gesellschaft Zürich, N 17, 48, 135, 202, 344, 374, 419
- chemischen Industrie, Europäische Zusammenarbeit der Vereinigung der -, V 277
- Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Die -; Band I: Firmenkundlicher Teil, B 144
- chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 22, 51, 90, 143, 169, 207, 238, 275, 303, 348, 382, 421
- chemischen Laboratorium, Unfallverhütung im -, B 24
- Chemische Reaktionstechnik, N 48
- chemischen Technik, Zur Urgeschichte der -, N 420
- Chemische Technologie, Band 5: Metallurgie/Allgemeines, B 209
- Chemische Transportreaktionen, B 239
- Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland), M 203
- Chemisches Zentralblatt, N 273
- Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für die Textilindustrie, B 25
- Chemistry of Heterocyclic Compounds, The -, B 208
- Chemistry of Natural Phenolic Compounds, Recent Developments in the -, B 170
- Chemistry of Organic Fluorine Compounds, B 239
- Chemists, Great -, B 304
- chimie analytique pure et appliquée; Mises au point de - et d'analyse bromatologique, neuvième série, B 28; dixième série, B 422
- chimie minérale, Nouveau traité de -; tome XV/2: Combinaisons de l'uranium, B 27
- Chimie et éléments de chimie nucléaire, B 26
- chimiques, Actions - et biologiques des radiations, B 26
- chromatographie sur papier, Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la -, 416
- Chromatographie, Dünnschicht- -, N 17
- chromatographische Methoden; Anorganische -, Band III des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 305
- Chromatographische Methoden der Fettforschung, N 136
- Chromatography, Biochemical Applications of Gas -, B 242
- Chromatography of Steroids, The -, B 210
- Chronik, C 16, 47, 87, 135, 168, 199, 232, 272, 298, 344, 373, 418
- Chronique OMS, N 202
- Ciba Aktiengesellschaft, Basel, 29, 360; C 16, 87, 88, 168, 272; M 20; N 89; V 21, 274; Mitteilungen 424
- Forschungslaboratorien der Pharmazeutischen Abteilung, 298
- Laboratorien der Kunststoff-Forschung, 57, 66, 72
- Physikalische Laboratorien, M 204
- Farbstoffe und Musterkarten, 28, 56, 212, 244, 279, 308, 384
- Ciba Corporation (USA), N 17; Mitteilungen 424
- Ciba Pharmaceutical Company, Summit (New Jersey, USA), N 202
- Cibacet-Farbstoff, N 89
- Cibachrom und Cibacolor, V 275
- Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolynes, B 383
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 4, B 239
- CLUSIUS K. C 16, 272
- COCKCROFT Sir JOHN, N 136
- VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, in Luzern, 14. bis 18. September 1959, B 26
- colorimétriques, Dosages - des éléments minéraux, B 27
- Coloristen, Schweizerischer Verein der Chemiker- -, V 377
- Coloristischer Vereine, Internationale Föderation Textilchemischer und -, N 89
- Combustion, Flames and Explosions of Gases, B 55
- COMMON F. N 17
- The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies, N 274
- Complex Compounds, An Introduction to the Chemistry of -, B 423
- Complexes, Absorption Spectra and Chemical Bonding in -, B 350
- CONFORTH J. W. N 374
- 1<sup>er</sup> Congrès International sur les Applications Nouvelles du Vide et du Froid dans les Industries Alimentaires, Dijon 1962, N 299
- 6<sup>e</sup> Congrès International de la Préparation des Minéraux, Cannes 1963, N 273
- Congrès de la pollution de l'atmosphère par les fumées et les gaz dégagés par les installations de chauffage, Zurich, 26-27 septembre 1962, V 379
- Congreso Latinoamericano de Quimica; Octavo -, Buenos Aires 1962, N 49
- Congress of Food Science and Technology; International -, London 1962, N 48
- Congress of Man-Made Fibres; Second World -, London 1962, N 136
- Contraves AG, Zürich, M 203

## XII

- Cornell University, Ithaca (New York), C 373
- Corrigendum, 424
- CORTI U.A. M 203
- corticotropen Hormone, Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und -, 295
- coulometrische Analyse, Die -, B 171
- Cours de Chimie, B 26
- Crackprodukte und Fettbegleitstoffe, V 376
- CRAMER F. N 344
- CRICK F.H.C. C 373
- Cristal; La Fusion Polymérisante d'un - : Nouveau Mode de Formation de Macromolécules Organiques, V 235
- Crystallisation, B 243
- $\text{CrCl-CrCl}_2$ , Die binären Phasendiagramme  $\text{KCl-CrCl}_2$  und -, 289
- CVIJANOVITCH G. C 344
- Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève, 173
- D**
- Dainabot Radioisotope Laboratories Ltd., Osaka, N 17
- Dainippon Pharmaceutical Co.Ltd., Osaka, N 17
- DAHN H. C 48
- Sir-Henry-Dale-Medaille, C 298
- Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten. Experimentelle Vermessung von -, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren, B 53
- Datenverarbeitungsmaschinen an schweizerischen Hochschulen, N 49
- Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiverke, Altdorf, C 88
- DAUBEN W. N 135
- Gordon-Dean-Fonds für Studien und Forschung auf dem Gebiet der Kernenergie, C 344
- DEBYE P. C 373
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.), N 49, 136, 233, 300
- Jahrestagung 1962, in Frankfurt am Main, 14. und 15. Juni, N 48
- Kolloquium, 100. - in Frankfurt am Main, 14. Dezember 1962, N 345
- Preis der Max-Buchner-Forschungstiftung, 1960, C 16; 1961, C 345
- Tätigkeitsberichte 1961, N 300
- DECK H. C 272
- DESHUSSES J. C 48
- Determination of Organic Structures, B 279
- DEUEL H. C 47
- Deutscher Arbeitskreis Vakuum, N 48, 202, 299
- Deutsches Atomforum, N 345
- Deutscher Ausschluß für Spektrochemie, N 419
- Deutsche Bunsengesellschaft, C 272; N 136
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, C 88, 298, 373; N 89, 202, 419
- Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld, N 48, V 138
- Deutsche Gesellschaft für Physiologische Chemie, N 202
- Deutsche Kunststoff-Industrie, Arbeitsgemeinschaft -, N 299
10. Deutsche Kunststofftagung, N 273
- Deutscher Metallhütten- und Bergleute; Gesellschaft -, Chemikerausschuß, B 25
- Deutsche Mineralogische Gesellschaft, C 16, 418
- Deutsches Museum München, N 420
- Deutscher Naturforscher und Ärzte, Gesellschaft -, C 373
- Deutsche Pharmakologische Gesellschaft, N 202
- Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 385
- Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds, Recent -, B 170
- Diffraction, Direct Analysis of - by Matter, B 171
- Diffusionsvorgängen, Zur Untersuchung von - in porösen Schichten, 132
- $\alpha$ -Dinaphthylester, Sebacinsäure-, 342
- diphényle, Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le -, 370
- Dissertationen, Chemie-, 197
- DOERING W. VON, C 373
- Dokumentation der Molekül-Spektroskopie, N 300
- Dokumentation, Preis für naturwissenschaftliche -, N 374
- Dokumentation, Schweizerische Vereinigung für -, N 234
- DOMINIK H. M 203
- Donator-Akzeptor-Eigenschaften von Nickel-Chelatkomplexen, V 141
- DORTMUND-Hörder Hüttenunion AG, Dortmund, N 48; V 138
- Dosages colorimétriques des éléments minéraux, B 27
- Dosage gravimétrique de quelques fractions soufrées dans les fourrages et substances biologiques, V 376
- dosage de traces d'éléments dans le diphényle, Considérations sur le -, 370
- Dosage de traces de vitamines  $\text{B}_{12}$ , 340
- Draco-Aktivkohle-Pulver, N 136
- DREIDING A.S. C 344; N 48
- Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute, Durham (USA), M 204
- DROEVEN F. C 201
- DRUEY J. C 272
- Duke University, Durham (USA), N 374
- DUNITZ J.D. M 204; V 141
- Dünnschicht-Chromatographie, N 17
- E. I. Du Pont de Nemours & Co. N 300; Mitteilungen 384
- Du Pont de Nemours International S.A., Genève, N 17
- Du Pont, Mecheln (Belgien), N 89
- E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA), N 374
- Durand-Huguenin AG, Basel, C 88
- E**
- Eastman Chemical International AG, Zug, N 49, 89
- Eastman Kodak Company, Rochester (USA), N 374
- Eastman Research AG, Zürich-Altstetten, N 374
- Eaux; 15<sup>es</sup> Journées Internationales d'Etude des -, à Liège (Belgique) 1962, N 136
- échangeurs d'ions, Procédé pour détermination des constantes d'échange relatives par analyse frontale sur -, V 141
- EDINGER W. M 205
- EGGERT J. N 168
- Ehrungen, C 16, 201, 272, 373
- Eidgenössisches Amt für Maß und Gewicht, C 201, 337
- Eidgenössischer Delegierter für Fragen der Atomenergie, N 17, 49, 299
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, C 16, 418; V 169
- Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, 343; C 88
- Eidgenössische Kommission für Lufthygiene, C 48; N 299; V 379
- Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, C 201; N 17, 89, 202; V 21, 234, 235, 377, 379
- Eidgenössische Technische Hochschule, C 16, 48, 168, 201, 298, 344, 373, 418; M 18, 203; N 17, 48, 49, 136, 202, 273; V 20, 274, 379
- Agrikulturchemisches Institut, C 47
- Analog-Rechenzentrum, V 379
- Bibliothek, N 89
- Dissertationen, 198
- Gesellschaft ehemaliger Studierender an der ETH, N 273
- Institut für Automatik und industrielle Elektronik, M 203; V 378
- Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik, N 273
- Laboratorium für anorganische Chemie, 290; V 141
- Laboratorium für organische Chemie, 164, 312; C 201; M 204; N 373; V 141, 142
- Laboratorium für physikalische Chemie, 281; N 374
- Photographisches Kolloquium, 17, 48, 135, 168, 202, 345, 374, 419
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 86, 130, 151; M 204
- Eidophor-Großprojektion, V 274
- ERGEN M. C 373
- Eigentum, Amt für geistiges -, C 373; N 17, 89

- Einfärben von Kunststoffen, B 242  
 Einfache Versuche zur allgemeinen und physikalischen Chemie, B 350  
 Einführung in die allgemeine Vakuumtechnik, B 243  
 Einführung in die Kernphysik für Techniker, B 350  
 Einführung in die Ramanspektroskopie, B 211  
 EINSTEIN A. C 199  
 Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexe aus Mikroorganismen, Über biologisch wirksame -, V 142  
 EITER K. C 298  
 Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis, 93 élastomères silicones, Les -, 266; M 18  
 Electron Microscope Society of America, N 202  
 Electrochemistry, Advances in - and Electrochemical Engineering, Vol. 1, B 242  
 Electronic Component and Instrument Exhibition; British -, Basle 1962, 309; N 345  
 Elektrochemie; Handbuch der Technischen -, Band 1, Teil I: Die technische Elektrolyse wässriger Lösungen, B 25  
 Elektrodengläser mit Zusatz von Germaniumdioxid, 161  
 Elektrolyse wässriger Lösungen, Die technische -, Band 1, Teil I des Handbuches der Technischen Elektrochemie, B 25  
 Elektrolyththeorie, Kritik der elektrostatischen -, 341  
 Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, B 243  
 Elektronenmikroskopie; 5. Internationaler Kongreß über -, in Philadelphia, 29. August bis 5. September 1962, N 202  
 Elektronenmikroskopie-Tagung; 7. Schweizerische -, in Fribourg, 9. November 1962, N 345  
 Elektronenrechner, Indexsystem für -, N 374  
 Elektronenrechner, Übersicht über Markenartikel durch -, N 234  
 Elektronik; Internationale Fachmesse für industrielle -, N 299; V 378  
 Elektronische Fadenspannungs- und Reibungskoeffizienten-Meßgeräte, V 378  
 Elektronische Rechenanlage IBM 1620, N 300  
 Elektrophorese; Anorganische Chromatographie und -, Band III des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 305  
 elektrostatischen Elektrolyththeorie, Kritik der -, 341  
 Elementare Übungen zur Kernstrahlungsmessung, B 349  
 éléments minéraux, Dosages colorimétriques des -, B 27  
 éléments de chimie nucléaire, Chimie et -, B 26
- EMANUEL J. M 203  
 EMPA, siehe Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt  
 EMSCHWILLER O. N 168  
 Encyclopädie der technischen Chemie, Ullmanns -, 13. Band: Nitro- und Nitrosfarbstoffe bis Pikrinsäure, B 307  
 Encymatic Analysis, Methods of -, N 345  
 Endocrinology, Society for -, London, C 298  
 Energie Nucléaire de l'O.C.D.E., Agence Européenne pour l' -, N 374  
 ENGELHARDT H. M 203  
 Engineering, Advances in Chemical -, Vol. 3, B 278  
 Engineering, Systems - for the Process Industries, B 55  
 Enrico-Fermi-Institut, Chicago, N 17  
 Entgasung von Metallschmelzen im Vakuum, Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer flüssigen Phase und einer hochverdünnten Gasphase unter besonderer Berücksichtigung der -, V 137  
 Entgasung im Vakuum; Bestimmung des O-, H- und N-Gehaltes von Metallen durch -, V 139  
 ENZ C. C 298  
 enzymatischen Analyse, Methoden der -, B 307, 345  
 Enzymes, Haematin -, B 209  
 Epichlorhydrin, Über den Verlauf der Umsetzung von - mit zweiwertigen Phenolen (Kinetik der Epoxyharzherstellung), 66  
 Epolene, Broschüren über -, N 49, 89  
 Epoxy Products Division der Firma Joseph Waldman & Sons, Irvington (N.J., USA), 424  
 Epoxyde, Über neue aromatische -, 86  
 époxydes, Nouvelles résines - ignifuges, 72  
 Epoxyharze, 57, 66, 72  
 Epoxyharze als Bindemittel für vakuum-impregnierete Hochspannungsisolationen, Ansprüche an -, 82  
 Epoxyharzen, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien Lacksysteme auf Basis von -, 76  
 Epoxyverbindungen, Über die Synthese neuer -, 57  
 Erdöl-Kongreß; 6. Welt-, in Frankfurt am Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 273  
 Ernährung, Über die Rolle von Fetten und Ölen in der -, N 233  
 Erschmelzung, Über den Einfluß der - unter vermindertem Druck auf einige Eigenschaften von -, V 138  
 Erzaufbereitung; 6. Internationaler Kongreß für -, in Cannes, 26. Mai bis 2. Juni 1963, N 273  
 ESCHER A. C 272  
 Arnold-Eucken-Medaille der Verfahrensingenieure, C 418  
 EUGSTER C. C 272  
 Euratom, Forschungsausgaben, C 272
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, M 19, 203; N 49, 233, 299, 419  
 Europäisches Forschungszentrum für Radiobiologie, C 135  
 Europäische Gesellschaft für Arzneimittel-Toxikologie, C 373  
 Europäisches Informationszentrum für die Lebensmittelbestrahlung, N 420  
 Europäische Organisation für kernphysikalische Forschung, C 344  
 - für Raumforschung, C 344  
 Europäisches Symposium «Reinigung von Kokereigas», in Saarbrücken, März 1963, N 136  
 Europäisches Symposium «Süßwasser aus dem Meer», in Athen, 31. Mai bis 4. Juni 1962, N 233  
 2. Europäisches Symposium «Vakuum», in Frankfurt am Main, 5. und 6. Juni 1963, N 299  
 1. Europäisches Symposium «Zerkleinern», in Frankfurt am Main, 10. bis 13. April 1962, N 49  
 Europäische Zusammenarbeit der Vereinigungen der chemischen Industrie, V 139, 277  
 Europlastique 62, Paris, 19. bis 29. Mai 1962, N 168  
 EVANS R. S. M 204  
 Evaporation, Retardation of - by Monolayers, B 244  
 Exhibition; British Electronic and Instrument -, Basle 1962, 309  
 Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren, B 53  
 Expertenvereinigung, Internationale -, N 202  
 Explosions of Gases; Combustion, Flames and -, B 55  
 Extraction in Analytical Chemistry, Solvent -, B 92
- F**
- Fabriken in Indien, Neue chemische -, C 168  
 FALLAB S. N 48  
 Farbevorgängen, Über die Begriffe Affinität, Reversibilität und Ablaufgeschwindigkeit bei -, 29  
 Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 28, 56, 212, 244, 279, 308, 384  
 Farb- und Geschmacksstoffen, Fraktionierung von - des Röstkaffees mittels Sephadex G 25, 371  
 Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst, 114  
 Fasern auf Polyurethanbasis, Elastomere -, 93  
 Fatty Abstracts, N 274  
 FAUCONNET C. C 418

## XIV

- FEITKNECHT W. C 298; V 141  
 FERRERO A. M 205  
 Fettbegleitstoffe, Crackprodukte und -, V 376  
 Fettforschung, Chromatographische Methoden der -, N 136  
 Fettsäuren; Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von -, B 53  
 Fettsäuren, Reinigung von - nach dem Zonenschmelzverfahren, 291  
 FID (Internationale Vereinigung für Dokumentation), N 234  
 Emil-Fischer-Medaille, C 373  
 Flames and Explosions of Gases; Combustion, -, B 55  
 FLEISCH A. C 88  
 Fleischschau, Zweck und Aufgaben der Lebensmittelchemie bei der -, V 376  
 FLÖRKE O. C 16  
 FLUCK E. B 351  
 FLÜCK H. C 16  
 Flugturbinentreibstoffe, V 234  
 Fluidité et viscosité, progrès et problèmes, V 235  
 Fluka AG, Chemische Fabrik, Buchs SG, 295  
 Fluorchlorkohlenwasserstoff, N 89  
 Fluorescence Assay in Biology and Medicine, B 278  
 Fluorine Compounds, Chemistry of Organic -, B 239  
 forensische Chemie; Aktuelle Probleme der -, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich, 2. Februar 1963, M 420  
 Formazanen, Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit -, 131; V 141  
 Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, C 88, 168, 233, 418  
 Forschungsaufträge aus der Schweiz an die Internationale Atomenergie-Organisation, N 17  
 Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, B 240  
 Forschungszentrum für Radiobiologie, Europäisches -, C 135  
 Fortbildungskurs für Maschinen- und Chemie-Ingenieure, N 273  
 Fortschritte auf dem Organozinngebiet, 36  
 Fraktionierung von Farb- und Geschmacksstoffen des Röstkaffees mittels Sephadex G 25, 371  
 französischer Chemiker, Gesellschaft -, C 272  
 Freeze-Drying, Third International Course on -, in Lyon, 17. bis 28. Juli 1962, V 246  
 Fresenius-Preis für besondere Verdienste um die analytische Chemie, C 88, 201  
 FREY K. M 205  
 friedliche Nutzung der Atomenergie, 3. Internationale Konferenz über die -, N 374  
 Frieseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck, M 204  
 FRIESER H. N 374  
 FRITZ-NIGGLI HEDY, C 135  
 Froid dans les Industries Alimentaires; Premier Congrès International sur les Applications Nouvelles du Vide et du -, Dijon 1962, N 299  
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, M 19, 203; N 49, 233, 299, 419  
 Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine, Internationale -, N 89  
 Fulven, Über ein rotes C<sub>8</sub> -, 231  
 Furane, 5. und 6. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxy- -», 45, 343  
 Furanadditionen an Acylchinone, Weitere -, 45  
 Fusion Polymérisante d'un Cristal; La -: Nouveau Mode de Formation de Macromolécules Organiques, V 235
- G**
- GALLAY R. C 48  
 Gallium, Die Analyse von Calciumspuren im - mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, 414  
 GALOPIN R. C 16  
 Gamma-Bestrahlungsanlage für mineralogische Studien, N 234  
 Gase; Internationale Konferenz über Dynamik verdünnter -, in Paris, 26. bis 29. Juni 1962, N 136  
 Gases; Combustion, Flames and Explosions of -, B 55  
 Gaschromatographen «Aerograph» und ihre Anwendung, 424  
 Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse, Band III des Handbuchs der mikrochemischen Methoden, B 305  
 Gas Chromatography, Biochemical Applications of -, B 242  
 Gasphase, Thermodynamische Gleichgewichte zwischen Metallschmelze und - im Vakuum, V 137  
 Gasreaktionen, Kinetik der -, B 239  
 GEIGER A. M 20  
 J.R.Geigy AG, Basel, C 47, 272; M 20  
 GEILMANN W. C 201  
 GEISS, C 200  
 geistiges Eigentum, Amt für -, C 373; N 17, 89  
 General Electric Company (USA), 352  
 Genetron, N 89  
 génie chimique, Précis de -, B 241  
 GERECKE E. 309; M 203  
 GERLACH W. N 420  
 GERMAIN P. N 136  
 Germaniumchemie, N 420  
 Germaniumdioxid, Elektrodengläser mit Zusatz von -, 161  
 Geschmacksstoffen, Fraktionierung von Farb- und - des Röstkaffees mittels Sephadex G 25, 371  
 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerische -, 74. Jahresversammlung in Interlaken, 31. August/1. September 1962, N 202; V 375  
 Gesellschaft für Arzneimittel-Toxikologie, Europäische -, C 373  
 Gesellschaft für Automatik, Schweizerische -, 309; M 49, 203, 305; N 419; V 378  
 Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 23, 52, 91, 144, 170, 208, 238, 276, 304, 349, 383, 422  
 Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 88, 298, 373; N 89, 202, 419  
 Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Chemikerausschuß, B 25  
 Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, C 373  
 Gesellschaft französischer Chemiker, C 272  
 Gesellschaft für Physikalische Chemie, 12. Jahrestreffen in Paris, 4. bis 8. Juni 1962, N 168  
 Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe, Schweizerische -, V 234  
 Gesundheitsamt, Eidgenössisches -, Bern, C 16, 418; N 169  
 Getreidechemiker-Tagung, in Detmold (Deutschland), 15. bis 17. Mai 1962, N 136  
 Gevaert Photo-Producten, Morselt-Antwerpen, N 135  
 Gewässerschutz, Beitrag zum -, N 420  
 Gewässerschutzes, Stiftung zur Förderung des -, C 88, 168  
 Gewässerschutzes in den USA, Die Ausbildung von Fachleuten auf dem Gebiet des -, V 302  
 Gewässerschutzamt des Kantons Basel-Stadt, V 206  
 Gewässerschutzinstitut, Ein -, C 168  
 Giftetiketten «Fischsterben», N 420  
 GINSBURG T. C 298  
 GIOVANNINI E. C 135; V 139  
 GIROD E. C 272  
 GISIGER L. C 48  
 Gleichspannungspolarographie an Kammer Elektroden, 165  
 GLEMSER O. N 299  
 Glycolysis and Respiration of Tumors, The -, B 54  
 Gmelin-Beilstein-Denk Münze, C 233  
 Gmelin-Institut, Frankfurt am Main, N 420  
 Goldschmidt AG; Forschungslaboratorium der Th. -, Essen (Ruhr), 221, 226; M 18  
 V.M.Goldschmidt-Preis, C 16  
 GRASSMANN P. N 273  
 Great Chemists, B 304  
 Griechische Pharmazeutische Gesellschaft, C 16

GRIFFIN F. J. N 273  
 GROB C. M 20; V 139  
 GROB C. A. N 299  
 GROB E. C. N 17  
 Großkesselbesitzer, Vereinigung der - e. V.,  
 B 278  
 GRUNDER E. M 203  
 Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in  
 Einzeldarstellungen, Bände V und VI,  
 B 53  
 GÜBELI O. C 418  
 GUNST R. M 205  
 Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz,  
 C 201  
 GUYER A. M 204, 205  
 GUYER AUGUST, C 48  
 GUYER H. M 205

## H

HAAB P. C 201  
 HABICHT W. C 373  
 HADWIGER, C 200  
 Haematin Enzymes, B 209  
 HAGENBACH H. C 272  
 Otto-Hahn-Institut, Mainz, I  
 Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik,  
 C 373  
 HALBIG P. C 418  
 HALDER G. E. N 374  
 HALLAUER C. C 88  
 Halogenbenzaldehydes, 196  
 HAMZA M. M 203  
 Handbuch 1961 des Europäischen Treffens  
 für Chemische Technik und der Achema-  
 Tagung, N 49  
 Handbuch der mikrochemischen Methoden,  
 Band III: Anorganische chromatogra-  
 phische Methoden. Anorganische Chro-  
 matographie und Elektrophorese. Gas-  
 chromatographische Methoden in der an-  
 organischen Analyse, B 305  
 Handbuch der Technischen Elektrochemie,  
 Band I, Teil I: Die technische Elektrolyse  
 wässriger Lösungen, B 25  
 Handel, Mitteilungen aus Industrie und -,  
 28, 56, 212, 244, 279, 308, 351, 384, 424  
 Handelsamtsblatt, Schweizerisches -, N 17,  
 202  
 HARDEGGER E. N 373  
 Hartmann & Braun, Frankfurt am Main,  
 M 203  
 Harvard University of Cambridge (USA),  
 C 16, 233  
 HASELMANN H. N 202  
 HAUFFE K. N 374  
 HAUSER H. C 88  
 HÄUSERMANN J. C 373  
 Heavy Metals, Separation of -, B 92  
 Heilmittel, Interkantonale Kontrollstelle für  
 - in Bern, C 272  
 HEISENBERG W. N 136, 420

Heizanlagen, Die Verunreinigung der Atmo-  
 sphäre durch Rauch und Abgase aus -,  
 N 299; V 379  
*Helvetica Chimica Acta*, V 139  
 HENRICI P. C 16  
 W.C.Heraeus GmbH, Hanau am Main, 351  
 HERZOG R. C 88  
 HESS W. C 48  
 Heterocyclic Compounds (ELDERFIELD),  
 Vol. 7, B 55  
 Heterocyclic Compounds, The Chemistry of  
 -(FIESER), B 208  
 High Polymers, a Series of Monographs on  
 the Chemistry, Physics and Technology  
 of High Polymeric Substances, Vol. XV,  
 B 240  
 High Pressure Techniques, Modern Very -,  
 B 211  
 HIRSCH H. N 17  
 Cie Hispano-Suiza, Genève, M 203  
 hochmolekularen organischen Verbindun-  
 gen, Die -. Kautschuk und Cellulose, B 27  
 Hochschulen, Datenverarbeitungsma-  
 schinen an schweizerischen -, N 49  
 Hochspannungsisolationen, Ansprüche an  
 Epoxyharze als Bindemittel für vakuum-  
 imprägnierte -, 82  
 HOFFMANN K. C 272  
 F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel,  
 M 20, 204; N 344  
 - Chemische Forschungsabteilung, 368, 369  
 HOFMANN K. N 344, 345  
 August-Wilhelm-von-Hofmann-Denk-  
 münze, C 233, 373  
 HÖGGER D. C 48; N 202  
 HÖGL O. C 16  
 HONEGGER W. C 272  
 HORSFIELD A. M 204  
 Hormone, Neue Synthesen auf dem Gebiete  
 der melanophorenstimulierenden und cor-  
 ticotropen -, 295  
 Hormone Research; Methods in -, Vol. I:  
 Chemical Determinations, Vol. II: Bio-  
 assay, B 306  
 Hormone und Vitamine, Schweizerisches In-  
 stitut für -, C 88  
 HOUTERMANS, C 200  
 HUBER K. 309  
 HÜCKEL W. C 272  
 Hydrido Complexes of Transition Metals,  
 V 139  
 Hydrobiologische Kommission der Schwei-  
 zerischen Naturforschenden Gesellschaft,  
 V 302  
 Hydrometallurgie; Symposium über -, in  
 Dallas (Texas), Februar 1963, N 136  
 Hydroxiden, Löslichkeitsprodukte von Me-  
 talloxiden und -, 42  
 $\beta$ -Hydroxyfurane, 5. Mitteilung, 45; 6. Mit-  
 teilung, 343  
 hygienische Bedeutung, Die Verunreinigung  
 der Atmosphäre und ihre -, V 375

## I

IBL N. 309  
 IBM Data Processing Center, Zürich, N 300  
 I. C. I., The Frythe, Welwyn (England),  
 V 139  
 ILMAC 1962, II. -, Internationale Fachmesse  
 und Fachtagungen für Laboratoriums-  
 technik, Meßtechnik und Automatik in  
 der Chemie, in Basel, 15. bis 20. Oktober,  
 309; M 49, 203, 205; N 345, 419  
 Imperial College of Science and Technology,  
 London, N 273  
 Indien, Neue chemische Fabriken in -, C 168  
 Industrial Cellulose Ltd., Hawkesbury/  
 Ontario (Kanada), C 16  
 Industrial Microbiology, B 27  
 Industrie Chimique, Centre Européen des  
 Fédérations de l' -, V 139, 277  
 Industrie, Die Chemische - der Schweiz und  
 ihre Nebenprodukte; Band I: Firmen-  
 kundlicher Teil, B 144  
 Industrie, Europäische Zusammenarbeit der  
 Vereinigungen der chemischen -, V 277  
 Industrie und Handel, Mitteilungen aus -,  
 28, 56, 212, 244, 279, 308, 351, 384, 424  
 Industrie, Schweizerische chemische -,  
 Wirtschaft 22, 51, 90, 143, 169, 207, 238,  
 275, 303, 348, 382, 421  
 industrielle Verwendung, Aktive Kohle und  
 ihre -, B 423  
 INEL 63, Internationale Fachmesse für in-  
 dustrielle Elektronik, in Basel, 2. bis  
 7. September 1963, N 299; V 378  
 Informationen, N 17, 48, 89, 135, 168, 202,  
 233, 272, 299, 344, 373, 419  
 Informationsbibliothek Hannover, Techni-  
 sche -, N 169  
 Informationszentrum für die Lebensmittel-  
 bestrahlung, Europäisches -, N 420  
 Infrarotspektren, Neue -, N 420  
 Infrarot-Spektroskopie in der chemischen  
 Analyse, Methoden der -, B 208  
 Inhaltsstoffen der Bienenkönigin, Isolierung  
 und Konstitutionsermittlung von -, V 301  
 Inrescor, Internationale Forschungsgesell-  
 schaft, Zürich, C 16  
 Institut für Hormone und Vitamine, Schwei-  
 zerisches -, C 88  
 Institut Textile de France, Laboratoire  
 Physique, V 377  
 Instrument; «Das -», Ausstellung in den  
 Utrechter Messehallen, 8. bis 17. Oktober  
 1963, N 419  
 Instrument Exhibition; British Electronic  
 Component and -, Basle 1962, N 345  
 Instrumental Methods of Chemical Analysis,  
 B 92  
 Instrumentalanalyse organischer Verbin-  
 dungen, Fortschritte auf dem Gebiete der  
 -, 312  
 Instrumenten-Gesellschaft, Zürich, 424  
 Interfacial Phenomena, B 92

## XVI

Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel in Bern, C 272

International Business Machines, Extension Suisse, Zürich, N 49, 345

*International Chemical Development*, N 136

International Course on Freeze-Drying, Third -, in Lyon, 17. bis 28. Juli 1962, V 346

International Federation of Automatic Control (IFAC), V 378

International Federation of Electron Microscope Societies, N 202

Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO), in Wien, N 17, 49, 273, 299, 345, 374

36. Internationale Brüsseler Messe, 30. April bis 12. Mai 1963, N 374

Internationale Expertenvereinigung, N 202

Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik (INEL), N 299; V 378

Internationale Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine, N 89

XI. Internationaler Kältekongreß, in München, 27. August bis 4. September 1962, N 202

1. Internationale Konferenz über Blei, in London, 8. bis 12. Oktober 1962, N 273

Internationale Konferenz über Dynamik verdünnter Gase, in Paris, 26. bis 29. Juni 1962, N 136

I. Internationaler Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, in Brünn, 3. bis 8. September 1962, N 202

6. Internationaler Kongreß für Erzaufbereitung, in Cannes, 26. Mai bis 2. Juni 1963, N 273

5. Internationaler Kongreß über Elektronenmikroskopie, in Philadelphia, 29. August bis 5. September 1962, N 202

Internationaler Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnologie, in London, 18. bis 21. September 1962, N 48

XIX. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, in London, 10. bis 17. Juli 1963, N 273

4. Internationale Kunststoffmesse, in Düsseldorf, 12. bis 20. Oktober 1963, N 233

Internationales Symposium über Bor-Stickstoff-Chemie, in Durham (USA), 23. und 24. April 1963, N 374

Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe, in Brüssel, 12. bis 15. Juni 1962, N 48

Internationales Symposium über lokale Eigenschaften perfekter Kristalle, in Genf, 16. bis 24. Juli 1962, V 348

Internationales Symposium über Molekularstrukturen und Spektroskopie, in Tokio, 10. bis 15. September 1962, N 136

Internationales Symposium für Naturstoffe, in Brüssel, 12. bis 15. Juni 1962, 367, 368

Internationale Union für Kristallographie, N 89

Internationale Vereinigung für Dokumentation (FID), N 234

Internationales Zentrum für theoretische Physik in Triest, C 373

Interpack 1963, Internationale Messe für Verpackungsmaschinen und Verpackungsmittel, in Düsseldorf, 12. bis 20. Mai 1963, N 419

Inter-Oil, internationale Ausstellung am 6. Welt-Erdöl-Kongreß 1963 in Frankfurt am Main, N 273

Introduction to the Biochemistry of the Cancer Cell, An -, B 306

Introduction to the Chemistry of Complex Compounds, An -, B 423

Introduction to Organic Chemistry, A Modern -, B 210

Isocyanaten, Verwendung von - und ihren Additionsprodukten, 105

Isocyanatderivate und einige andere Polyadditionsverbindungen, 93

Isolationen, Ansprüche an Epoxyharze als Bindemittel für vakuumimprägnierte Hochspannungs-, 82

Isotopentrennung, Physikalische Chemie der -, N 168

Isotopenverdünnungsmethode, Die Analyse von Calciumspuren im Gallium mit Hilfe der -, 414

Italiana, Società Chimica -, C 272; N 17

IUPAC, N 48, 273

## J

JAAG E. N 202

JAAG O. C 88

JACOTTET C. M. C 418

JÄGER EMILIE, C 272

JANJIC D. V 142

JANSEN L. V 348

Japan, Science Council of -, N 136

JEANNERET R. V 235

JEGER O. N 17

JENNY W. 309; M 19, 205

JOCHUM W. C 272

Joens & Co. GmbH, Düsseldorf, M 203

Johannisbrotkernen, Die chemische Zusammensetzung der Samenschale von -, 270

JORDAN J. M 204; N 48

15<sup>es</sup> Journées Internationales d'Etude des Eaux 1962, à Liège (Belgique), N 136

Journées Internationales de Sidérurgie, in Luxembourg, 1. bis 4. Oktober 1962, N 233

Juglon-3-carbonsäure-5-methyläther; Orthofurylierung eines Carboxychinons: -, 343

JUNOD E. C 373

## K

Kali-Chemie AG, Hannover, N 89

Kältekongreß; IX. Internationaler -, in München, 27. August bis 4. September 1962, N 202

Kammerelektroden, Gleichspannungspolarographie an -, 165

KÄPPEL R. C 88, 168; N 17

KARRER P. C 201

Paul-Karrer-Vorlesung, N 202

Katalog der Kurse und Vorlesungen über das Gebiet der Atomenergie in den Ländern der OECD, N 374

Katalysatoren für vernetzte Polyester, 130

Kautschuk und Cellulose. Die hochmolekularen organischen Verbindungen, B 27

KCl-CrCl<sub>2</sub> und CsCl-CrCl<sub>2</sub>, Die binären Phasendiagramme -, 289

KELLENBERGER E. C 16

KELLER R. C 233

KENDREW J. C. C 373; N 204

Keratinfasern; Befunde über die Struktur und den Feinbau der -, insbesondere der Wolle, V 377

KERK G. J. M. VAN DER, N 420

Kern- und Radiochemie (LINDNER), B 211

Kern- und Radiochemie, Lehrbuch der - (FRIEDLÄNDER/KENNEDY), B 210

Kernenergiestrahlung in der Landwirtschaft; Tagung über -, in Jülich (Deutschland), 16. November 1962, N 345

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Strahlenbiologie, V 142

Kernphysik, Dokumentation der -, N 136

Kernphysik für Techniker, Einführung in die -, B 350

Kernstrahlungsmessung, Elementare Übungen zur -, B 349

KIENLE H. N 420

Kinetics, Progress in Reaction -, Vol. 1, B 92

Kinetik der Gasreaktionen, B 239

Kinetik der Epoxyharzherstellung, Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen (-), 66

Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen, 131; V 141

Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, 189

KISTLER J. N 419

KLEMENT O. C 135

*Klinische Chemie, Zeitschrift für* -, N 374

KNÜPPEL H. N 48

KNÜSLI E. C 272

Kobalts; Struktur und Lichtabsorption des Hydroxids, der Halogenide und Hydroxidhalogenide des -, V 141

KOCH P. C 201

Kodak Ltd., Wealstone-Harrow, Research Laboratory, N 17

- Kodak-Pathé S.A., Vincennes, N 48  
 KOEHLIN-RYHNER H. C 47  
 Kohle, Aktive – und ihre industrielle Verwendung, B 423  
 KOHLSCHÜTTER H. W. 213; M 18  
 Kokereigas; Europäisches Symposium «Reinigung von –», N 136  
 KOLLER P. M 205  
 Kommission für Lufthygiene, Eidgenössische –, C 48  
 Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen, B 171  
 Komplexbildungsreaktionen, Kinetik und Mechanismus von – mit Formazanen, 131; V 141  
 Konferenz über Blei; 1. Internationale –, in London, 8. bis 12. Oktober 1962, N 273  
 Konferenz über Dynamik verdünnter Gase; Internationale –, in Paris, 26. bis 29. Juni 1962, N 136  
 Kongresse; Versammlungen, –, V 20, 50, 137, 206, 234, 274, 300, 345, 375  
 Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen; I. Internationaler –, in Brünn, 3. bis 8. September 1962, N 202  
 Kongreß über Elektronenmikroskopie; 5. Internationaler –, in Philadelphia, 29. August bis 5. September 1962, N 202  
 Kongreß der Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine, in Nordwijk aan Zee (Holland), 25. bis 27. April 1962, N 49  
 Kongreß über Ölchemie, in Toronto (Kanada), 1. bis 4. Oktober 1962, N 233  
 Kongreß für Reine und Angewandte Chemie; XIX. Internationaler –, in London, 10. bis 17. Juli 1963, N 273  
 KÖNIG H. C 373  
 Königsfelder Maschinenfabrik, N 202  
 Koninklijke / Shell Plastics Laboratorium, Delft (Holland), 76  
 Konstitution, Eigenschaften und Anwendungen von Siliconen, Über Zusammenhänge zwischen –, 245; M 18  
 Kontrollstelle für Heilmittel, Interkantonale – in Bern, C 272  
 Korrosion; Arbeitsgemeinschaft –, Jahresbericht 1961, N 300  
 Korrosionseigenschaften von Automobilbetriebsstoffen, V 235  
 Kraftwerksbetrieb, Analysenverfahren für den –, B 278  
 KRANNICHFELDT W. VON, C 272  
 KRÄSSIG H. A. C 16  
 KRAUS T. N 48  
 KREVELEN D. W. VAN, N 373  
 Kristalle, Internationales Symposium über lokale Eigenschaften perfekter –, V 348  
 Kristallographie, Internationale Union für –, N 89  
 Kristallstruktur der  $\beta$ -Form des Zinkhydroxid-(2,4)-Dinitrophenolates, Die –, V 141  
 Kristallstrukturforschung, Symposium «Neue Fortschritte zur experimentellen und theoretischen Methodik der –», N 89  
 Kritik der elektrostatischen Elektrolytheorie, 341  
 KRONIG R. C 233  
*Kronos-Blätter*, N 202  
*Kronos-Informationen*, N 202  
 KUHN R. N 420  
 KUHN T. S. N 234  
 KUHN W. C 373  
 Kunststoffe, Band I: Struktur und physikalisches Verhalten, B 241  
 Kunststoffe, Auswahlprobleme auf dem Gebiete der –; Tagung in Amsterdam, 15. bis 17. Oktober 1962, N 17  
 Kunststoffen, Einfärben von –, B 242  
 «Kunststoffe 1963», Internationale Fachmesse der Industrie über Kunststoffe, in Düsseldorf, 12. bis 20. Oktober, N 233, 419  
 Kunststoffe, Unterrichtsfilm über –, N 299  
 Kunststoffindustrie der Schweiz, Band 1: Firmenkundlicher Teil, B 350  
 Kunststoffkongreß 1963, in Wien, 17. bis 19. April 1963, N 273, 419  
 Kunststoff-Taschenbuch, B 55  
 Max-Kunz-Preis für Textilchemie 1962, C 88  
 Kurze Mitteilungen, 15, 42, 131, 161, 196, 231, 270, 289, 340, 367, 414
- L**  
 Laboratorium, Unfallverhütung im chemischen –, B 24  
 Laboratorium für Plasmaphysik in Lausanne, C 233  
 Lacksysteme, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien – auf Basis von Epoxyharzen, 76  
 LACROIX R. C 298  
 LAEDERACH B. C 272  
 lait, Science du – et principes des techniques laitières, B 350  
 LANDAU L. D. C 373  
 Landwirtschaft; Tagung über Kernenergiestrahlung in der Landwirtschaft, in Jülich (Deutschland), 16. November 1962, N 345  
 LANGENDORFF, C 135  
 LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), 352  
 8. Lateinamerikanischer Chemiekongreß, in Buenos Aires, 16. bis 22. September 1962, N 49  
 Lavoisier-Medaille für besondere Verdienste auf dem Gebiete der organischen Chemie, C 272  
 Lead Development Association, London, N 136, 273  
 lebenden Systems, Funktioneller Bau und Stoffwechsel des –, Band V der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 53  
 Lebensmittelbestrahlung, Europäisches Informationszentrum für die –, N 420  
 Lebensmittelchemie, Lehrbuch der –, B 24  
 Lebensmittelchemie in der Schweiz, Die – an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert, V 375  
 Lebensmittelchemie, Zweck und Aufgaben der – bei der Fleischschau, V 376  
 Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnologie; Internationaler Kongreß für –, in London, 18. bis 21. September 1962, N 48  
 LEE M. N. Y. 352  
 LEEMANN H. G. M 204  
 Lehrbuch der Kern- und Radiochemie, B 210  
 Lehrbuch der Lebensmittelchemie, B 24  
 Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, B 423  
 Leipziger Frühjahrsmesse, 4. bis 13. März 1962, N 49  
 Leipziger Herbstmesse, 2. bis 9. September 1962, N 233  
 LEJA J. N 136  
 Mario-Giacomo-Levi-Preis, C 272  
 LERCH P. M 20  
 LETORT M. N 168  
 LEUPOLD J. C 272  
 Lexikon alchemistisch-pharmazeutischer Symbole, B 209  
 Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies; The Commonwealth and International –, N 274  
 Lichtabsorption; Struktur und – des Hydroxids, der Halogenide und Hydroxidhalogenide des Kobalts, N 141  
 Licht-Mikroskopie in der Technik; Neue Entwicklungen in der Anwendung der –, 275. Diskussionstag des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, in Zürich, 24. November 1961, V 20  
 LIEBMAN H. N 89, 299  
 Lindauer Nobelpreisträgertagung; 12. –, 25. bis 29. Juni 1962, N 136  
 LIPS D. M 203  
 LKB Instruments, Inc., Washington, N 136  
 LOB M. C 48  
 LOCCHI S. V 141  
 LOCHER L. C 272, 298  
 LOEWI O. C 88  
 Logarithmische Rechentafeln, B 278  
 LONGUET-HIGGINS H. C. N 17  
 Lonza AG, Basel, C 418; M 20  
 Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden, 42  
 Lösung, Komplexbildung in –, B 171  
 Lösungen, Die technische Elektrolyse wässriger –; Band 1, Teil I des Handbuches der Technischen Elektrochemie, B 25  
 LOUSTALOT P. C 272  
 LUCK J. M. C 272  
 LUDI A. V 141

## XVIII

- Lufthygiene, Eidgenössische Kommission für -, C 48; N 299; V 379
- Luftverunreinigung, Im Kampf gegen die -, 352
- LUGEON J. C 48
- Lurgi, Gesellschaft für Chemotechnik, Frankfurt am Main, V 206
- LÜTHI MAX, M 205
- Lycopersen, Über das natürliche Vorkommen von - in *Neurospora crassa*, 15
- Lyophilisation, Association des Cours Internationaux de -, V 346
- M**
- Machevo 1962 (Sondermesse für Maschinen und Apparate der chemischen, pharmazeutischen, Nahrungs-, Genußmittel- und Molkereiindustrie), in Utrecht, 21. bis 28. November 1962, N 374
- Macromolecules, Natural Organic -, B 304
- Macromolécules Organiques; La Fusion Polymérisante d'un Cristal: Nouveau Mode de Formation de -, V 235
- macroPlastic, 3. Internationale Kunststoffmesse, in Utrecht, 18. bis 25. Oktober 1962, N 17, 299
- MAISIN, C 135
- makromolekularen Chemie, Probleme der -, 151
- Makromolekulare Stoffe, B 208
- Man-Made Fibres; Second World Congress of -, London 1962, N 136
- Marcel-Benoist-Preis 1961, C 373
- Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 344
- MARK H. C 201
- Markierung, Tritium- -, B 423
- MARTIN H. C 272
- MARXER A. C 344
- Maschinen und Apparate im Chemiebetrieb, B 383
- Maschinen- und Chemie-Ingenieure, Fortbildungskurse für -, N 273
- Maschinenfabrik Oerlikon/Zürich, Abteilung Materialprüfung, 82
- MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), 352
- Maß und Gewicht, Eidgenössisches Amt für -, C 201, 337
- Massenspektroskopie, Arbeitsausschuß - im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften, N 419
- Materials at Elevated Temperatures, Mechanical Behavior of -, B 26
- Materialprüfung, Radioisotope in der -, N 168
- Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für -, C 201, 298; M 18; N 17, 48, 168, 202; V 20, 50, 137, 234, 377
- Materialsprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische -, C 201; N 17, 89, 202; V 21, 234, 235, 377, 379
- Matériaux de la Technique, Association Suisse pour l'Essai des -, V 20, 50
- MAYNEORD, C 135
- Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures, B 26
- Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen, Kinetik und - mit Formazanen, 131; V 141
- Mechanismus bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, Kinetik und -, 189
- Mechanisms of Sulfur Reaction, B 305
- Medicine, Fluorescence Assay in Biology and -, B 278
- medikamentöse Möglichkeiten in der Behandlung rheumatischer Erkrankungen, Über -, 321; Corrigendum, 424
- MEIERHANS J. C 272
- melanophorenstimulierenden und corticotropen Hormone, Neue Synthesen auf dem Gebiete der -, 295
- Meßgeräte, Elektrische Fadenspannungs- und Reibungskoeffizienten- -, V 378
- MESSIKOMMER B. C 272
- MESSNER O.H.C. N 48; V 21
- MERCIER A., C 200
- MERCIER R. C 135
- Merck, Sharp & Dohme of India, C 168
- E. Merck AG, Darmstadt, B 25
- Metals, Catalysis by -, B 350
- Metals, Hydrido Complexes of Transition -, V 139
- Metals, Separation of Heavy -, B 92
- Metalle; Analyse der -, 2. Band, 1. und 2. Teil: Betriebsanalysen, B 25
- Metallen; Bestimmung des O-, H- und N-Gehaltes von - durch Entgasung im Vakuum, V 139
- Metallhütten- und Bergleute; Gesellschaft Deutscher -, Chemikerausschuß, B 25
- Metallionen, Dekorporation radioaktiver od. toxischer - durch Chelatbildner, V 142
- Metallkomplexe, In der Natur vorkommende -, 333; V 139
- Metalloxiden und -hydroxiden, Löslichkeitsprodukte von -, 42
- Metalloxide, -nitride und -carbide als binäre Phasen, V 345
- Welt-Metall-Schau 1962, in New York, 29. Oktober bis 2. November 1962, N 273
- Metallschmelze und Gasphase, Thermodynamische Gleichgewichte zwischen - im Vakuum, V 137
- Metallschmelzen im Vakuum, Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer flüssigen Phase und einer hochverdünnten Gasphase unter besonderer Berücksichtigung der Entgasung von -, V 137
- Metallurgie / Allgemeines, Band 5 der Chemischen Technologie, B 209
- Metallurgie; Vakuum- -, 277. Diskussions-tag des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, in Zürich, 2. März 1962, N 48; V 137
- métaux non ferreux, Quelques cas d'application du vide dans la métallurgie des -, V 138
- Methoden der enzymatischen Analyse, B 307, 345
- Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse, B 208
- Methoden der organischen Chemie, B 24; Band XIV/1: Makromolekulare Stoffe, B 208
- Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. I: Analysis and Preparation of Sugars, B 277
- Methods of Enzymatic Analysis, N 345
- Methods in Hormone Research, Vol. I: Chemical Determinations, Vol. II: Bioassay, B 306
- Mettler, Analysen- und Präzisionswaagen, Stäfa, M 203
- METZGER R. M 203
- MEYER K. C 88
- MEYER K.H. C 201
- MEYER K.P. C 200
- MEYER VERENA, C 88
- MEZ H.C. V 141
- Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative. Détermination des masses moléculaires et des degrés de polymérisation, B 55
- Microbiology, Industrial -, B 27
- microscopie, Les récents développements des applications techniques de la -, V 20
- Midvale-Heppenstall, Philadelphia (USA), 351
- mikrochemischen Methoden; Handbuch der -, Band III: Anorganische chromatographische Methoden. Anorganische Chromatographie und Elektrophorese. Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse, B 305
- Mikroorganismen, Über biologisch wirksame Eisen (III)-trihydroxamat-Komplexe aus -, V 142
- MINDER W. C 135
- minérale, Nouveau traité de chimie -; tome XV/2: Combinaisons de l'uranium, B 27
- minéraux, Dosages colorimétriques des éléments -, B 27
- Mineralogische Gesellschaft, Deutsche -, C 16, 418
- mineralogische Studien, Gamma-Bestrahlungsanlage für -, N 234
- Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, neuvième série, B 28; dixième série, B 422
- Mitteilungen, Kurze -, 15, 42, 131, 161, 196, 231, 270, 289, 340, 367, 414
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 28, 56, 212, 244, 279, 308, 351, 384, 424
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 18, 49, 90, 203, 274, 300, 420
- MITTER S. M 203
- mittleren Ringe, Über einige neuere Resultate aus der Chemie der -, V 300

- Walter Moesch & Company, Zürich, N 136  
**MOHLER H.** N 420  
**MOISAR E.** N 345  
 Molecular Biology, an International Series of Monographs and Textbooks, Vol. 4, B 24; B 243  
 Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, B 422  
 molekularem Sauerstoff, Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen mit –, 189  
 Molekularstrukturen und Spektroskopie; Internationales Symposium über –, in Tokio, 10. bis 15. September 1962, N 136  
 Molekül-Spektroskopie, Dokumentation der –, N 300  
 Molekülstruktur, Chemische Bindung und –, B 351  
 Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen, B 171, 243  
**MONNIER R.** 309  
 Monographies de chimie organique, vol. IV: Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative. Détermination des masses moléculaires et des degrés de polymérisation, B 55  
 Monolayers, Retardation of Evaporation by –, B 244  
**MÖSSBAUER R.L.** N 136, 233  
 Mosse AG, Zürich-Basel, M 20  
 Motorbrennstoffe, Schweizerische Gesellschaft für das Studium der –, V 234  
 Motorenöle, V 235  
**MÜLLER E.** C 272  
**MÜLLER EDITH,** C 344  
**MÜLLER H. M.** 203  
**MÜLLER K.A.** C 418  
**MÜLLER T.** C 48  
 Müller-Barbieri AG, Wettswil am Albis, M 203  
**MULLINS M.F.** B 23  
 Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fische- und Flußbiologie, Band 8, B 54  
**MURALT A. VON,** C 418  
 Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 28, 56, 212, 244, 279, 308, 384  
 Mustermesse, Schweizer –, Basel, M 49, 203, 205; N 299, 345, 419; V 378  
 – 46. Schweizer Mustermesse, in Basel, 31. März bis 10. April 1962, N 89  
 Muster- und Modellblatt; Schweizerische Patent- und –, N 17  
**N**  
 Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE, N 299  
 Otto-Nägeli-Preis für hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der medizinischen Grundlagenforschung, C 88  
 Namenreaktionen der organischen Chemie, B 25  
 National Institute for Medical Research, London, N 374  
 National Petroleum Refiners Association, 352  
 National Science Foundation, Washington, N 234  
 Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer –, C 88, 168, 233, 418  
 Natural Organic Macromolecules, B 304  
 Nature of Chemical Bond, The –, B 350  
 Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische –, C 201; N 233; V 302  
 Naturforscher und Ärzte, Gesellschaft Deutscher –, C 373  
 Naturgesetz, Was ist ein –? B 307  
 Naturstoffe; Internationales Symposium über die Chemie der –, in Brüssel, 12. bis 15. Juni 1962, N 48, 367, 368  
 naturwissenschaftliche Dokumentation, Preis für –, N 374  
 Nauk-Akademie, Moskau, C 373  
 Nederlandse Vereniging voor Textielchemie, N 89  
**NEF, C** 200  
*Neftekimiya*, N 300  
 Nestlé, Vevey, C 419  
**NEUENSCHWANDER O.** C 373  
**NEUKOM J.** C 201  
*Neurospora crassa*, Über das natürliche Vorkommen von Lycopersen in –, 15  
 Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, B 422  
 New York Academy of Sciences, C 16  
**NICKEL E.** C 88  
 Nickel-Chelatkomplexen, Donator-Akzeptor-Eigenschaften von –, V 141  
 Nickel-Informationsbüro GmbH, Düsseldorf, N 234  
 Nickelkomplexes des 1,2,3,4-Tetramethylcyclobutadiens; Über die Struktur des –, V 141  
**NIEDENZU K.** N 374  
**NIEDERHAUSER O.** C 272  
**NIELSEN, C** 135  
**NISOLI C.** C 272  
 Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorid, 290  
**NITSCHMANN H.** N 373  
 Nobelpreise 1962 für Chemie, Physik und Medizin, C 373  
 12. Nobelpreisträgertagung in Lindau, 25. bis 29. Juni 1962, N 136  
 Nouveau traité de chimie minérale, tome XV/2: Combinaisons de l'uranium, B 27  
**NOWACKI W.** V 141  
 Nuclear and Radiochemistry, B 210  
 Nuclear Science and Engineering Corporation (USA), C 344  
 Nuclear Science and Technology, Vol. I, B 53  
 Nuclear Sciences Series, B 28, 56, 92, 144, 172, 212, 279, 308  
 Nuclei Detector, 352  
 Nucleophilic Reactivity, A Simple Interpretation of –, 173  
**O**  
**OBBERER P.** C 272  
 OECE, N 420  
 W. Oertli AG, Effretikon/Zürich, V 381  
 Ofenatmosphäre, Vakuum als – für die thermische Behandlung, V 139  
 Ölchemie; Kongreß über –, in Toronto (Kanada), 1. bis 4. Oktober 1962, N 233  
 Oligomerenbereich, Über die Reaktivität der Endgruppen im – und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen, 114  
**OPPENHEIMER C.** C 201  
 N.V. Optische Industrie De Oude Delft, Delft, N 202  
 Ordinox (Ordre International des Experts et Experts Conseil), N 202  
 Organic and Biological Chemistry, Vol. 5, B 208  
 Organic Chemistry (GRAM/HAMMOND), B 240  
 Organic Chemistry, A Modern Introduction to –, B 210  
 Organic Chemists, Molecular Orbital Theory for –, B 422  
 Organic Fluorine Compounds, Chemistry of –, B 239  
 Organic Macromolecules, Natural –, B 304  
 Organic Peroxids, B 27  
 Organic Structures, Determination of –, B 279  
 organique, Cahiers de synthèse –, vol. IX, B 170  
 organique, Monographies de chimie –, vol. IV, B 55  
 Organique, Traité de Chimie –, B 55  
 Organiques; La Fusion Polymérisante d'un Cristal: Nouveau Mode de Formation de Macromolécules –, V 235  
 organischen Chemie; Methoden der –, B 24; Band XIV/1: Makromolekulare Stoffe, B 208  
 organischen Chemie, Namenreaktionen der –, B 25  
 organischen Chemie, Die Reaktionsmechanismen in der –, B 240  
 organischer Verbindungen, Analytik –, B 53  
 organischer Verbindungen, Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumentalanalyse –, 312  
 organischen Verbindungen, Die hochmolekularen –. Kautschuk und Cellulose, B 27  
 Organofunktionelle Silicone, 226; M 18  
 Organometallic Polymers, Synthesis of Linear IVth Group – by Polyaddition, 122  
 Organo-Silicagel, Über –, 213; M 18  
 Organozinnchemie, Strukturchemische Aspekte der –, 10  
 Organozinngebiet, Fortschritte auf dem –, 36  
 Orthofurylierung eines Carboxychinons: Juglon-3-carbonsäure-5-methyläther, 343  
**OSTERLOH F.** N 136

## XX

- Österreichische Akademie der Wissenschaften, C 298
- Österreichische Biochemische Gesellschaft, N 202
- Österreichischer Chemiker, Verein -, N 299
- OSWALD H.R. V 141
- Oxiden, Löslichkeitsprodukte von Metall- und -hydroxiden, 42
- P**
- PALLMANN H. C 47, 88
- papier, Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur -, 416
- PAQUET M. V 348
- PARACELUS, B 304
- Paraffin, Union Carbide Normal - Recovery Process, 352
- PASCHOUD J. V 50
- Patentschriften, Auslege- und -, N 89
- Patent- und Muster- und Modellblatt; Schweizerisches -, N 17
- Pennsylvania State University, University Park (USA), M 204
- Peptide, Synthesen biologisch wirksamer -, 385
- Pergamon Press, Oxford, N 49, 274, 300
- Periodisches System der Elemente, N 234
- Peroxids, Organic -, B 27
- PERRET A. C 418
- PERUTZ M. C 373
- PETER M. C 16
- PETERLIN A. M 204
- Petro Market, N 49
- Petrochemical Annual Report, N 49
- Petroleum Chemistry, N 300
- Petroleum Production Handbook, B 239
- Petroleum Refiners Association, National -, 352
- PFEIFFER IRMTRAUT, N 48
- Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre, V 376
- Pharmaceutical Congress, in Puri, 29. bis 31. Dezember 1961; 14th Indian -, 321
- Pharmakologische Gesellschaft, Deutsche -, N 202
- Pharmazeutische Chemie, Lehrbuch der -, B 423
- Pharmazeutische Gesellschaft, Griechische -, C 16
- pharmazeutischer Symbole, Lexikon alchemistisch-, B 209
- Phasendiagramme  $KCl-CrCl_2$  und  $CsCl-CrCl_2$ , Die binäre -, 289
- Phenolen, Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen - (Kinetik der Epoxyharzherstellung), 66
- Phenolic Compounds, Recent Developments in the Chemistry of Natural -, B 170
- N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland), M 203
- Photochemistry of Air Pollution, B 55
- photometrische Reaktionen, Über einige -, 145
- Photometric Titrations, B 91
- Photorama 62, V 274
- Physical Chemistry (BARROW), B 24
- Physical Chemistry, Vol. IX, B 55
- Physical Methods, Vol. 2: Determination of Organic Structures, B 279
- Physik, Internationales Zentrum für theoretische - in Triest, C 373
- physikalischen Chemie, Einfache Versuche zur allgemeinen und -, B 350
- Physikalische Chemie der Isotopentrennung; 12. Jahrestreffen der Gesellschaft für Physikalische Chemie in Paris, 4. bis 8. Juni 1962, N 168
- Physikalischer Gesellschaften, Verband Deutscher - E.V. N 233, 419
- Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, N 374
- Physikertagung, in Stuttgart, 24. bis 28. September 1962, C 233
- Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie; Schweizerischer Verein für -, C 201
- Physiologische Chemie, Deutsche Gesellschaft für -, N 202
- Phytohormones de croissance, Les -, B 91
- PICK H. N 168
- PIETH P. C 272
- PIETSCH E. C 233; N 420
- Pigmenten, Die Bestimmung des Agglomerationszustandes von trockenen und dispergierten - und dessen Zusammenhang mit anwendungstechnischen Eigenschaften, B 240
- Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften; Hauptversammlung in Augsburg, 13. bis 17. Mai 1963, N 374
- Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau, C 373
- Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen, C 373
- Max-Planck-Institut, Mainz, 1
- Max-Planck-Institut für Biologie, Tübingen, N 373
- Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen, Biochemische Abteilung, N 202
- Max-Planck-Medaille 1962, C 233
- Plasmaphysik, Laboratorium für - in Lausanne, C 233
- Polarographic, Gleichspannungs- an Kammerelektroden, 165
- polarographische Methoden, Neuartige -, B 239
- Polarography, Progress in -, B 278
- pollution de l'atmosphère par les fumées et les gaz dégagés par les installations de chauffage; Congrès de la -, Zurich, 26-27 septembre 1962, V 379
- Polyaddition, Synthesis of Linear IVth Group Organometallic Polymers by -, 122
- Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung, 57, 93
- Polyalkylenes, On -, 127
- Polyätherurethanen, Über die Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von -, 114
- Polyäthylenemulsionen in der Textilveredlung, N 49
- Polyelectrolyte Solutions, B 243
- Polyester, Katalysatoren für vernetzte -, 130
- Polyester-Farbstoffen, Färben und Drucken von -, N 89
- Polymer Market Abstracts, N 49
- Polymers, Synthesis of Linear IVth Group Organometallic - by Polyaddition, 122
- Polymeric Materials, B 27
- Polymeric Systems, Radiation Chemistry of -, B 240
- Polymerization, Radical -, B 26
- Polymetron AG, Zürich, N 345
- Polyurethanbasis, Elastomere Fasern auf -, 93
- porösen Schichten, Zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in -, 132
- Praktikum der qualitativen Analyse, B 242
- Praktische Durchführung von Abschirmungsberechnungen, B 350
- Précis de génie chimique, B 241
- Preis für naturwissenschaftliche Dokumentation, N 374
- PRELOG V. C 201, 418; N 48
- Pressure Techniques, Modern Very High -, B 211
- Pretema AG, Zürich, C 298
- Proceedings of a Plant Phenolics Group Symposium, B 170
- Process Industries, Systems Engineering for the -, B 55
- Productivity, N 49
- Progress in Polarography, B 278
- Progress in Reaction Kinetics, Vol. 1, B 92
- Progress in Stereochemistry, Vol. 3, B 305
- Proteins, The Biosynthesis of -, B 54
- Protein Chemistry, Advances in -, Vol. 16, B 304
- Protein Structure, B 24
- Protoplasma und Zelle, Band VI der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 53
- Priestley-Medaille der American Chemical Society 1963, C 373
- PUN L. M 203
- Purdue University, Lafayette (Indiana), N 135
- Pye & Co. Ltd., Cambridge (England), M 204
- Q**
- qualitativen Analyse, Ausführung und Praktikum der -, 2 Bände, B 242
- Quantenchemie, 35 Jahre -, 281

- Quantentheorie, Quellen zur Geschichte der –, N 234  
 quantitativen chemischen Analyse, Statistik in der –, B 306
- R**
- Radalarm, N 168  
 radiations, Actions chimiques et biologiques des –, B 26  
 Radiation Chemistry of Polymeric Systems, B 240  
 Radical Polymerization, B 26  
 radioactifs, Séparation de calcium et de strontium – par la chromatographie sur papier, 416  
 Radioaktive Eichquellen, N 49  
 Radiobiologie, Dokumentation der –, N 89, 136  
 Radiobiologie, Europäisches Forschungszentrum für –, C 135  
 Radiochemical Separations, Rapid –, B 172  
 Radiochemie, Kern- und – (LINDNER), B 211  
 Radiochemie. Lehrbuch der Kern- und – (FRIEDLÄNDER/KENNEDY), B 210  
*Radiochimica Acta*, N 419  
 Radio-Isotope; Anwendung kurzlebiger –, Tagung in Wien, 5. bis 9. November 1962, N 273  
 Radioisotope in der Materialprüfung, N 168  
 Radioisotopen, Seminar über praktische Anwendung kurzlebiger – aus Versuchsreaktoren, N 345  
 Radiopharmazeutische Fabrik in Japan, N 17  
 Ramanspektroskopie, Einführung in die –, B 211  
 RANDIN M. V 141  
 Rauch und Abgase aus Heizanlagen, Die Verunreinigung der Atmosphäre durch –, N 299; V 379  
 RAUFENBARTH F. M 203  
 RAUMER J. VON, C 201  
 Raumforschung, Beteiligung der Schweiz an der –, C 344  
 – Europäische Organisation für –, C 344  
 Reaction Kinetics, Progress in –, Vol. 1, B 92  
 Reaction, Mechanisms in Sulfur –, B 305  
 Reactivity, A Simple Interpretation of Nucleophilic –, 173  
 Reactor Fuels, Chemical Processing of –, B 53  
 Reaktionen, Chemische Transport- –, B 239  
 Reaktionen, Kinetik der Gas- –, B 239  
 Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, Kinetik und Mechanismus bei –, 189  
 Reaktionen der organischen Chemie, Nomenclature –, B 25  
 Reaktionen, Über einige photochemische –, 145  
 Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Die –, B 240  
 Reaktionstechnik, Chemische –, N 48  
 Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich, Über die – und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen, 114  
 Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, 343, C 88  
 Reaktortechnologie, Dokumentation der –, N 89, 136  
 Rechentafeln, Logarithmische –, B 278  
 Rechnen in der Chemie, 1. Teil: Grundoperationen. Stöchiometrie, B 208  
 Referatedienste, Internationales Verzeichnis der –, N 234  
 Reine und Angewandte Chemie; XIX. Internationaler Kongreß für –, in London, 10. bis 17. Juli 1963, N 273  
 Reinigung von Abwässern aus Schlachthöfen und Krankenhäusern, Die –, B 54  
 Reinigung von Fettsäuren nach dem Zonenschmelzverfahren, 291  
 «Reinigung von Kokereigas», Europäisches Symposium –, N 136  
 RENOLD A.E. C 201  
 résines époxydes ignifuges, Nouvelles –, 72  
 Respiration of Tumors, The Glycolysis and –, B 54  
 Retardation of Evaporation by Monolayers, B 244  
 Reversibilität; Über die Begriffe Affinität, – und Ablaufgeschwindigkeit bei Färbeporgängen, 29  
 REY E. M 205  
 rheumatischer Erkrankungen, Über medikamentöse Möglichkeiten in der Behandlung –, 321; Corrigendum, 424  
 RICHTER F. C 16  
 RIEWE, N 233  
 RINEHART K.L. N 48, 89  
 Ringe, Über einige neuere Resultate aus der Chemie der mittleren –, V 300  
 RITTMANN A. C 201  
 ROBINSON Sir ROBERT, N 274  
 H. ROHLWES, Paudex (VD), N 168  
 ROHNER E. C 298  
 ROHNER F. N 48  
 ROHNER K. C 272  
 Röntgeninterferenzen, 50 Jahre –; Gedenktagung in München, 25. bis 27. Juli 1962, N 89  
 Roš M. C 201  
 ROSENTHALER L. C 272  
 Röstkaffees, Fraktionierung von Farb- und Geschmacksstoffen des – mittels Sephadex G 25, 371  
 Rothschild, elektronische Meß- und Steuergeräte, Zürich, V 378  
 ROUILLER C. N 202  
 Royal Society, London, C 201  
 RUELLE D. C 201  
 russischen Zeitschriften, Listen für Aufsatzartikel in –, N 169  
 RUTISHAUSER H. C 16  
 RUTISHAUSER M. M 205  
 RUZICKA L. C 201  
 Ruzicka-Preis 1962, C 344
- S**
- SADRON J. M 204  
 Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia (USA), N 420  
 SAHLI M. C 272  
 Samenschale von Johannisbrotkernen, Die chemische Zusammensetzung der –, 270  
 Sandoz AG, Basel, C 418; M 20  
 – Analytische Laboratorien der pharmazeutischen Abteilung, M 204  
 – Farbstoffe und Musterkarten, Mitteilungen 280, 308, 384  
 – Pharmazeutisch-chemische Laboratorien, 321  
 SÄNGER R. C 201, 373  
 SANNER W. M 203  
 SAUERLÄNDER HEINZ, M 20  
 Sauerstoff, Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen mit molekularem –, 189  
 Sauerstoffflaschen mit höherem Fülldruck, N 169  
 Sauerstoff- und Wasserstoff-Werke AG, Luzern, N 169  
 SCHALTEGGER H. C 298  
 SCHÄR M. C 48  
 SCHENKER K. C 272  
 SCHERRER C 200  
 SCHERRER P. C 344  
 SCHILDKNECHT H. M 204  
 SCHILT H. C 344  
 SCHINDLER O. C 373; N 202  
 SCHINZ H.R. C 135, 344  
 SCHLÄFLI L. C 199  
 Schlammaufbereitungseinrichtungen, Erfahrungen beim Betrieb von chemischen und biologischen Verfahren sowie von – unter besonderer Berücksichtigung der industriellen Abwässer, V 206  
 Dr. C. Schleußner AG, Adox-Photowerke, Frankfurt am Main, N 374  
 Schmelzentgasung, Kurzer Überblick über die Verfahrenstechnik der –, V 138  
 Schmelzverfahren, Reinigung von Fettsäuren nach dem Zonen-, 291  
 SCHMID F. M 205  
 SCHMID H. 309; M 20  
 SCHNEIDER H. C 201  
 Gebrüder Schnyder & Co. AG; Seifenfabrik –, Biel, N 202  
 SCHNORF F. C 88  
 SCHOCH E. H. C 201  
 SCHOPFER W.-H. C 233  
 SCHRAMM G. N 202  
 SCHULTZE H.E. C 418  
 SCHUMACHER E. C 135  
 SCHÜRER, C 200  
 SCHÜTTE E. N 374  
 SCHWARZENBACH G. C 201; M 205

- SCHWEIZER A. M 205  
 Schweizerischer Apothekerverein, C 16  
 Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse, B 26  
*Schweizer Archiv*, N 168  
 Schweizer Mustermesse, Basel, M 49, 203, 205; N 299, 345, 419; V 378  
 – 46. Schweizer Mustermesse, in Basel, 31. März bis 10. April 1962, N 89  
*Schweizerische Atom-Bibliographie*, N 136  
*Schweizerische Blätter für Arbeitssicherheit*, N 345
- Schweizerischer Chemiker-Verband  
 – Arbeitstagungen, M 18  
 – Beziehungen zu andern Organisationen, M 19  
 – Chemiker-Kammer, M 19  
 – *Chimia*, Bericht über die –, im Jahre 1961, M 19  
 – Diskussionstagung «Isotopen in der Materialprüfung», in Zürich, 19. April 1961, M 18  
 – Generalversammlung, in Zürich, 2. Februar 1963, M 420  
 – Generalversammlung, in Basel, 3. Februar 1962, M 18  
 – Generalversammlung 1962, Protokoll der 43. –, M 205  
 – Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1961, M 19  
 – Gesellschaftliches, M 19  
 – II. ILMAC 1962, in Basel, 15. bis 20. Oktober, 309; M 49, 203; N 345  
 – Mitglieder, Neue –, 20, 90, 205, 274, 300, 420  
 – Mitgliederverzeichnis, Neues –, M 204, 420  
 – Mitteilungen, M 18, 49, 90, 203, 274, 300, 420  
 – Statuten, Neudruck der –, M 274  
 – Symposium über Chemie und Technologie der Silicone, in Basel, 3. Februar 1962, 213, 221, 245, 257; M 18  
 – Symposium über Farbenchemie, in Basel, 24. bis 29. Juni 1960, M 19  
 – 2. Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung, in Zürich, 27./28. Oktober 1961, 57, 93; M 18  
 – Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1961, Kurzer Bericht über die –, M 18  
 – Wintertagung 1961, in Bern, 4. Februar: Photographie, M 18, 20  
 – Wintertagung in Zürich, 2. Februar 1963: Aktuelle Probleme der forensischen Chemie, M 420  
 – Wintertagung 1962, in Basel, 3. Februar, 213, 221, 245, 257; M 18, 205
- Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 – Generalversammlung in Zürich, C 373  
 – Kongreß in Neapel, 27. Mai bis 2. Juni, C 272; N 17  
 – Sommersammlung in Schuls-Tarasp, 7. bis 9. September 1962, 295, 340, 341, 353, 367, 368, 370, 414, 416; N 233  
 – Symposium über Koordinationsverbindungen, Bern, 17. Februar 1962, 131, 333; V 139  
 – Winterversammlung in Bern, 17. Februar 1962, 131, 333; V 139  
 Schweizerische chemische Industrie, Wirtschaft 22, 51, 90, 143, 169, 207, 238, 275, 303, 348, 382, 421  
 7. Schweizerische Elektronenmikroskopie-Tagung, in Fribourg, 9. November 1962, N 345  
 Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, 74. Jahresversammlung in Interlaken, 31. August/1. September 1962, N 202; V 375  
 Schweizerische Gesellschaft für Automatik, 309; M 49, 203, 205; N 419; V 378  
 Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, Wirtschaft 23, 52, 91, 144, 170, 208, 238, 276, 304, 349, 383, 422  
 Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe, V 234  
 Schweizerische Gesellschaft für Vakuum-Physik und -Technik, V 137  
*Schweizerisches Handelsamtsblatt*, N 17, 202  
 Schweizerisches Institut für Hormone und Vitamine, C 88  
 Schweizerische Kommission für Atomwissenschaft, C 233  
 Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 88, 168, 233, 418  
 Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 201; N 233; V 302  
*Schweizerisches Patent- und Muster- und Modellblatt*, N 17  
 Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik, C 201, 298; M 18; N 17, 48, 168, 202, 299; V 20, 50, 137, 234, 377  
 Schweizerischer Verein der Chemiker-Colonisten, C 88; V 377  
 Schweizerischer Verein für Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie, C 201  
 Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, M 18; N 136, 374  
 Schweizerische Vereinigung für Dokumentation, N 234  
 Science Council of Japan, N 136  
 Science du lait et principes des techniques laitières, B 351  
 Sciences Naturelles, Société Vaudoise des –, V 235  
 Sebacinäure- $\alpha$ -Dinaphthylester, 342  
 Seminar über praktische Anwendung kurzlebiger Radioisotopen aus Versuchsreaktoren, N 345
- Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier, 416  
 Separation of Heavy Metals, B 92  
 Separations, Rapid Radiochemical –, B 172  
 Sephadex G 25, Fraktionierung von Farb- und Geschmacksstoffen des Röstkaffees mittels –, 371  
 Sfusa (Gesellschaft Schweizerfreunde der USA), N 419  
 SICHER J. N 168  
 Sidérurgie, Journées Internationales de –, in Luxembourg, 1. bis 4. Oktober 1962, N 233  
 Siedeverhaltens von Fettsäuren, Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, dargestellt am Beispiel des –, B 53  
 SIEGFRIED W. N 48  
 SIEVERS E. C 201  
 SIGNER R. 309  
 Silberfärbbleichverfahren, V 275  
 Silicagel, Über Organo-, 213; M 18  
 siliciumorganischen Verbindungen, Zur Chemie der –, 213; M 18  
 Silicone, Aus der Chemie der –, 221; M 18  
 Silicone, Chemie und Technologie der –, 213, 245; M 18, 205  
 Silicone, Organofunktionelle –, 226, M 18  
 Siliconen, Über Zusammenhänge zwischen Konstitution, Eigenschaften und Anwendungen von –, 245; M 18  
 silicones, Les élastomères –, 266; M 18  
 Siliconharze, Siliconöle, Siliconfette, 257; M 18  
 SMETES G. N 202  
 SNELL F. D. N 49, 136, 272  
 Società Chimica Italiana, C 272; N 17  
 Société Chimique de Genève, N 17, 135, 168, 345, 374  
 Société Générale Métallurgique de Hoboken (Belgique), N 48; V 138  
 Société Industrielle des Silicones, Paris, 266; M 18  
 Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques, V 50  
 Société Vaudoise des Sciences Naturelles, V 235  
 Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, C 201  
 Society for Endocrinology, London, C 298  
 Society of Mining Engineers, New York, N 136  
 Solutions, Polyelectrolyte –, B 243  
 Solvent Extraction in Analytical Chemistry, B 92  
 soufrées, Dosage gravimétrique de quelques fractions – dans des fourrages et substances biologiques, V 376  
 SPALDING D. B. N 273  
 Ernst-Späh-Preis, C 298  
 Spectra, Absorption – and Chemical Bonding in Complexes, B 350

- Spectra, Ultraviolet and Visible Absorption -, B 24
- Spectrophotometry, Atomic-Absorption -, B 209
- Spectroscopicum Internationale; VIII. Colloquium -, 14. bis 18. September 1959, in Luzern, B 26
- Spectroscopy, Ultra-Violet and Visible -, B 172
- Spektralanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für -, B 26
- Spektrochemie, Deutscher Ausschuss für -, N 419
- Spektroskopie; Internationales Symposium über Molekularstrukturen und -, in Tokio, 10. bis 15. September 1962, N 136
- Spektroskopie, Methoden der Infrarot- - in der chemischen Analyse, B 208
- Spektroskopie, Einführung in die Raman-, B 211
- Stadtentwässerung, Taschenbuch der -, B 171
- STAHL E. M 204
- Stählen, Über den Einfluß der Erschmelzung unter vermindertem Druck auf einige Eigenschaften von -, V 138
- Stählen, Problemstellung und Ergebnisse der Vakuumbehandlung von unlegierten -, V 138
- Stahlberger, Lithographie, St. Gallen, N 420
- 50-Tonnen-Stahlblock im Vakuum-Lichtbogenofen geschmolzen, 351
- Standard Telephon und Radio AG, Zürich, M 203
- Stanford University, Palo Alto (Kalifornien), C 272
- Statistik in der quantitativen chemischen Analyse, B 306
- STAUDINGER H. C 16
- STEIN E. N 168
- STEINBUCH K. M 203
- STEINER H. C 373
- Stereochemistry, Progress in -, Vol. 3, B 305
- Steroids, The Chromatography of -, B 210
- Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes, C 88, 168
- STILLI E. M 205
- Stimme der Wissenschaft, Schallplatten, N 420
- Stöchiometrie; Rechnen in der Chemie, 1. Teil: Grundoperationen. -, B 208
- Stoffaustausches zwischen einer flüssigen Phase und einer hochverdünnten Gasphase, Mechanismus des - unter besonderer Berücksichtigung der Entgasung von Metallschmelzen im Vakuum, V 137
- Strahlenwarngerät schweizerischer Fabrikation, Neuartiges persönliches -, N 168
- STRÄULI F. C 373
- STRIEBEL H.R. C 344
- strontium, Séparation de calcium et de - radioactifs par la chromatographie sur papier, 416
- Strukturchemische Aspekte der Organozinnchemie, 10
- STRZYZOWSKI K. C 272
- STUDER M. C 201
- Studienreise für Unternehmungsplanung nach den USA, N 419
- STUECKELBERG E. C. G. C 418
- Sugars, Analysis and Preparation of -, B 277
- Sulfur Reaction, Mechanisms of -, B 305
- Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder -, Winterthur, M 20
- Süßwasser aus dem Meer; 1. Europäisches Symposium -, in Athen, 31. Mai bis 4. Juni 1962, N 233
- Suval (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), N 345
- Svenska Textilforskningsinstitutet, Göteborg, V 377
- SVMT, siehe Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik
- Symposium über Bor-Stickstoff-Chemie; Internationales -, in Durham (USA), 23. und 24. April 1963, N 374
- Symposium über die Chemie der Naturstoffe; Internationales -, in Brüssel, 12. bis 15. Juni 1962, N 48
- Symposium über Hydrometallurgie, in Dallas (Texas), Februar 1963, N 136
- Symposium «Reinigung von Kokereigas»; Europäisches -, in Saarbrücken, März 1963, N 136
- Symposium über lokale Eigenschaften perfekter Kristalle, Internationales -, V 348
- Symposium «Neue Fortschritte zur experimentellen und theoretischen Methodik der Kristallstrukturforschung», N 89
- Symposium über Molekularstrukturen und Spektroskopie; Internationales -, in Tokio, 10. bis 15. September 1962, N 136
- Symposium für Naturstoffe; Internationales -, in Brüssel, 12. bis 15. Juni 1962, 367, 368
- Symposium «Süßwasser aus dem Meer»; 1. Europäisches -, in Athen, 31. Mai bis 4. Juni 1962, N 233
- Symposium «Vakuum»; 2. Europäisches -, in Frankfurt am Main, 5. und 6. Juni 1963, N 299
- Symposium «Zerkleinern»; 1. Europäisches -, in Frankfurt am Main, 10. bis 13. April 1962, N 49
- Synthetic Materials, Telomerisation and New -, B 23
- synthèse organique, Cahiers de -, vol. IX, B 170
- Synthese neuer Epoxyverbindungen, Über die -, 57
- Synthese, Über eine neue Vitamin-E- -, 356
- Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und corticotropen Hormone, Neue -, 295
- Synthesen biologisch wirksamer Peptide, 385
- Synthesis of Linear IVth Group Organometallic Polymers by Polyaddition, 122
- Systems Engineering for the Process Industries, B 55
- T
- Tagung über Abwasserreinigung, in Zürich, 23. März 1962, V 206
- Tagung über Kernenergiestrahlung in der Landwirtschaft, in Jülich (Deutschland), 16. November 1962, N 345
- Tagung über physiologische Chemie, in Wien 26. bis 29. September 1962, N 202
- Tagung; 7. Schweizerische Elektronenmikroskopie-, in Fribourg, 9. November 1962, N 345
- Tagungen 1962 der Gesellschaft Deutscher Chemiker, N 89
- Taschenbuch der Stadtentwässerung, B 171
- TAVEL P. VON, C 48
- TAYLOR W.I. N 202
- Technik, Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der -, C 201, 298; M 18; N 17, 48, 168, 202; V 20, 50, 137, 234, 377
- Technik, Zur Urgeschichte der chemischen -, N 420
- Techniker, Einführung in die Kernphysik für -, B 350
- Technikum Winterthur, C 272, 298, 373 - Abteilung für Chemie, 135
- Technique, Association Suisse pour l'Essai des Matériaux de la -, V 20, 50
5. Technische Ausstellung, in Charleroi (Belgien), 20. bis 30. April 1962, N 49
- technischen Chemie, Ullmanns Encyclopädie der -; 13. Band: Nitro- und Nitrosfarbstoffe bis Pikrinsäure, B 307
- Technischen Elektrochemie; Handbuch der -, Band 1, Teil I: Die technische Elektrolyse wässriger Lösungen, B 25
- Technischen Hochschule Aachen, Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen -, 385
- Technische Hochschule Darmstadt, N 344 - Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie, M 18
- Technische Hochschule Delft, C 233; V 21
- Technische Hochschule Hannover, C 16
- Technische Hochschule Karlsruhe, Institut für organische Chemie, M 204; V 139
- Technische Hochschule München, Institut für Wissenschaftliche Photographie, N 374
- Technische Hochschule Stuttgart, C 272; N 168, 273
- Technische Informationsbibliothek Hannover, N 169
5. Technische Messe in Charleroi (Belgien), 20. bis 30. September 1962, N 233
- Technologie, Chemische -, Band 5: Metallurgie / Allgemeines, B 209
- Technologie der Silicone, Chemie und -, 213, 245; M 18, 205

- Technorama, Winterthur, C 168  
 Teflon-Fluorcarbonharze, N 17  
 Telcolux-Papierbild, V 275  
 Tellko Aktiengesellschaft für photographische Industrie, V 274  
 Telomerisation and New Synthetic Materials, B 23  
 Temperatures, Mechanical Behavior of Materials at Elevated -, B 26  
 Terasil-Farbstoffe, N 89  
 Tetracyanäthylens, Die Chemie des -, 360  
 Textilchemischer und Coloristischer Vereine, Internationale Föderation -, N 89  
 Textilgewebe, Das Fixieren der -, V 377  
 Textilindustrie, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für die -, B 25  
 Textilveredlung, Polyäthylenemulsionen in der -, N 49  
 theoretische Physik, Internationales Zentrum für - in Triest, C 373  
 theoretische Physik, Internationales Zentrum für - in Triest, C 373  
 Theory of Transition-Metal Ions, B 350  
 Thermiques, Société Suisse pour l'Etude des Traitements -, V 50  
 thermische Behandlung, Vakuum als Ofenatmosphäre für die -, V 139  
 Thermodiffusionstrennrohrverfahren, C 16  
 Thermodynamics, B 240  
 Thermodynamics, Chemical -, B 54  
 Thermodynamische Gleichgewichte zwischen Metallschmelze und Gasphase im Vakuum, V 137  
 LKB-Thermostat für tiefe Temperaturen, N 136  
 THOMAS H.A. N 374  
 Thomi & Franck AG, Basel, 372  
 TISELIUS A. C 298  
 Titangesellschaft mbH, Leverkusen, N 202  
 Titrations, Photometric -, B 91  
 $\alpha$ -Tocopherol, Umformungen von -, 368  
 TODD A.R. N 202  
 TOMAMICHEL F. N 168  
 TÖNDURY G. C 88, 344  
 TOUGARINOFF B. N 48  
 Toxicology. Mechanisms and Analytical Methods, Vol. I, B 24  
 traces, Considérations sur le dosage de - d'éléments dans le diphényle, 370  
 traces, Dosage de - de vitamines B<sub>12</sub>, 340  
 Traité de Chimie Organique, B 55  
 Transition Metals, Hydrido Complexes of -, V 139  
 Transportreaktionen, Chemische -, B 239  
 TRAUTWEILER F. N 168  
 Treibstoffe, V 235  
 Tritium-Markierung, B 423  
 Tritiumhaushalt der Erde, Der natürliche - und die Frage seiner zeitlichen Variation, 1  
 Trivialnamenkartei des *Chemischen Zentralblattes*, N 273  
 TSCHUDI H.P. V 378  
 Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, Institut für organische Chemie und Biochemie, N 168; V 300  
 Tschechoslowakische Wissenschaftlich-Technische Gesellschaft, N 202  
 Tumors, The Glycolysis and Respiration of -, B 54  
 TURKEVICH A. N 17  
 U  
 Übungen zur Kernstrahlungsmessung, Elementare -, B 349  
 UFFER A. C 272  
 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 13. Band: Nitro- und Nitrosfarbstoffe bis Pikrinsäure, B 307  
 Ultraviolet and Visible Absorption Spectra, B 24  
 Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, B 172  
 UMBRICH V. N 17  
 Unfälle beim chemischen Arbeiten, B 24  
 Unfallverhütung im chemischen Laboratorium. Cancerogene Substanzen, B 24  
 Union Carbide Normal Paraffin Recovery Process, 352  
 Unipektin AG, Eschenz; Laboratorium der -, 272  
 United Kingdom Atomic Energy Authority, N 345  
 Università di Milano, Istituto Farmacologico, N 136  
 Università di Torino, Istituto Chimico, 127  
 Universität Basel, C 135, 233, 344, 373, 418; N 49  
 - Dissertationen 197  
 - Farbeninstitut, 360  
 - Institut für anorganische Chemie, 132, 189; N 48; V 141  
 - Institut für organische Chemie, M 18, 204, 205  
 - Philosophisch-Historische Fakultät, C 418  
 - Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, C 418  
 - Physikalisch-Chemisches Institut, V 237  
 Universität Bern, C 48, 88, 201, 233, 272, 298, 344, 373  
 - Chemisches Institut, 360  
 - Dissertationen 197  
 - Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 44, 167, 298; V 141  
 - Institut für exakte Wissenschaften, C 199  
 - Institut für organische Chemie, 16, 232, 298; N 17, 373  
 - Medizinische Fakultät, C 418  
 - Mineralogisch-Petrographisches Institut, V 141  
 - Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, C 418  
 - Rechts- und Wirtschaftswissenschaftlichen Fakultät, C 418  
 - Theodor-Kocher-Institut, 16  
 - Zoologisches Institut, Abteilung für Zellbiologie, C 16  
 Universität Berlin-Charlottenburg, Organisch-Chemisches Institut der Technischen -, 353  
 Universität Erlangen, Institut für organische Chemie, M 204  
 Universität Frankfurt am Main, N 374  
 Universität Freiburg im Breisgau, Chemisches Laboratorium, C 16, 373; V 345  
 Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für anorganische und analytische Chemie, 213  
 Universität Leiden, Organisch-Chemisches Laboratorium, 145  
 Universität Mainz, Organisch-Chemisches Institut, 114  
 - Max-Planck-Institut für Chemie, 1  
 Universität Marburg, C 418  
 Universität München, N 89  
 Universität Münster (Westfalen), Anorganisch-Chemisches Institut, 213; M 18  
 - Institut für Physikalische Chemie, C 418  
 Universität des Saarlandes, Saarbrücken, C 373  
 - Institut für anorganische Chemie, 291  
 - Institut für Pharmakognosie, M 204  
 Universität Tübingen, Chemisches Institut, 333  
 - Pharmazeutisch-Chemisches Institut, C 272  
 Universität Utrecht, Institut für organische Chemie T.N.O., 10, 36, 122  
 Universität Zürich, C 88, 135, 344, 418  
 - Anatomisches Institut, C 88  
 - Anorganisch-Chemisches Institut, V 141  
 - Dissertationen 198  
 - Organisch-Chemisches Institut, 46, 298, 344; C 88, 298; N 48  
 Université de Besançon, C 418  
 Université de Dijon, V 346  
 Université de Fribourg, C 88, 135, 201, 418; N 419; Dissertationen 198  
 Université de Genève, C 16, 200, 201, 232, 298, 418; N 49, 135, 168, 374  
 - Dissertationen 198  
 - Ecole de Chimie, Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie, 340, 371; V 142  
 Université de Lausanne, C 48, 88, 135, 201, 272  
 - Dissertationen 198  
 - Laboratoire de chimie minérale et analytique, V 141  
 Université Laval, Québec (Canada), C 418  
 Université de Louvain (France), Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, N 202  
 Université de Neuchâtel, C 201, 298, 344, 418  
 University of Alberta, Edmonton (Canada), Department of Mining and Metallurgy, N 136  
 University of California, Berkeley, N 135, 234  
 University of California, Los Angeles, C 16

- University of Cambridge (England), C 373; N 202
- Chemical Laboratory, N 17
- Laboratory of Molecular Biology, Post Graduate Medical School, M 204
- University of Dharwar (Karnatak, South India), Department of Chemistry, 197
- University of Illinois (Urbana, USA), Department of Chemical Engineering, N 48, 89
- University of North Carolina, Chapel Hill (N.C., U.S.A.), Department of Sanitary Engineering, School of Public Health, V 302
- University of Pittsburgh, N 344, 345
3. UNO-Atomkonferenz, N 374
- Unternehmensplanung, Studienreise für - nach den USA, N 419
- Unterrichtsfilme über Kunststoffe, N 299
- Uran als Abschirmmaterial, N 345
- uranium, Combinaisons de l'-; tome XV/2 du Nouveau traité de chimie minérale, B 27
- Urgeschichte der chemischen Technik, Zur -, N 420
- U.S. Army Research Office, Duke Station, Durham (North Carolina, U.S.A.), N 374
- US-Atomenergiekommission, C 344
- V**
- Vakuum; Bestimmung des O-, H- und N-Gehaltes von Metallen durch Entgasen im -, V 139
- Vakuum, Deutscher Arbeitskreis -, N 48, 202, 299
- Vakuum; 2. Europäisches Symposium «-», in Frankfurt am Main, 5. und 6. Juni 1963, N 299
- Vakuum, Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer flüssigen Phase und einer hochverdünnten Gasphase unter besonderer Berücksichtigung der Entgasung von Metallschmelzen im -, V 137
- Vakuum als Ofenatmosphäre für die thermische Behandlung, V 139
- Vakuum, Thermodynamische Gleichgewichte zwischen Metallschmelze und Gasphase im -, V 137
- Vakuumbehandlung von unlegierten Stählen, Problemstellung und Ergebnisse der -, V 138
- Vakuumentgasung von Aluminium, Praktische Möglichkeiten der -, V 139
- Vakuum-Lichtbogenofen, 50-Tonnen-Stahlblock im - geschmolzen, 351
- Vakuum-Messung und andere Probleme aus der Vakuumpraxis, N 48, 202
- Vakuum-Metallurgie, 277. Diskussionstag des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, in Zürich, 2. März 1962, N 48; V 137
- Vakuum-Physik und -Technik, Schweizerische Gesellschaft für -, V 137
- Vakuumschmelze AG, Hanau, N 48; V 137
- Vakuum-Technik, N 202
- Vakuumtechnik, Einführung in die allgemeine -, B 243
- Varian AG, Zürich, M 204
- VATERLAUS B. N 344
- Vatikan, Goldene Wissenschaftsmedaille des - für außergewöhnliche Leistungen auf den Gebieten der naturwissenschaftlichen Forschung, C 16
- Vaudoise, Société - des Sciences Naturelles, V 235
- Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften E.V. N 233, 299, 419
- Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 206
- Verein Österreichischer Chemiker, N 299
- Vereinigung für Dokumentation, Schweizerische -, N 234
- Vereinigungen der chemischen Industrie, Europäische Zusammenarbeit der -, V 277
- Verfahrens-Ingenieure, Jahrestreffen 1962, C 418
- Jahrestreffen der -, in Hannover, 6. bis 9. Oktober 1963, N 419
- Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band 11, B 53
- Verfahrenstechnik der Schmelzentgasung, Kurzer Überblick über die -, V 138
- Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, N 49, 299
- Vergaservereisung, Probleme der -, V 234
- Verlag Chemie, Weinheim, N 273, 300, 345
- Verlag de Gruyter, Berlin, N 374
- Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, Experimentelle -, dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren, B 53
- Versammlungen, Kongresse, V 20, 50, 137, 206, 234, 274, 300, 345, 375
- Versuche zur allgemeinen und physikalischen Chemie, Einfache -, B 350
- Versuchsanstalt, Eidgenössische Materialprüfungs- und -, C 201; N 17, 89, 202; V 21, 234, 235, 377, 379
- Versuchsreaktoren, Seminar über praktische Anwendung kurzlebiger Radioisotopen aus -, N 345
- Verunreinigung der Atmosphäre, Die - und ihre hygienische Bedeutung, V 375
- Verunreinigung der Atmosphäre durch Rauch und Abgase aus Heizanlagen, Die -, N 299; V 379
- Very High Pressure Techniques, Modern -, B 211
- Vide et du Froid dans les Industries Alimentaires; Premier Congrès International sur les Applications Nouvelles du -, Dijon 1962, N 299
- VIETH G. N 374
- Viscose Suisse; Société de la -, Emmenbrücke, C 201
- viscosité; Fluidité et -, progrès et problèmes, V 235
- Vitalchemie, Grundlagen der allgemeinen - in Einzeldarstellungen, Bände V und VI, B 53
- Vitamine, Schweizerisches Institut für Hormone und -, C 88
- Vitamins A and Arylpolyenes; Cis-trans Isomeric Carotenoids, -, B 383
- vitamines B<sub>12</sub>, Dosage de traces de -, 340
- Vitamin-E-Symposium, in Zürich, 4. bis 6. Juni 1962, 367, 368
- Vitamin-E-Synthese, Über eine neue -, 367
- Viterra, elektronische Geräte, Wallisellen/Zürich, M 204
- VIW-Verlag für industrielle Werbung, N 419
- Vogt-Schild AG, Solothurn, N 168, 419
- VOLLMER H. N 48
- Vorträge, N 17, 48, 89, 135, 168, 202, 344, 373, 419
- VUAGNAT M. C 201
- W**
- WAECHTER K.H. M 204
- WAGNER R. C 135
- WAHLI H.R. M 205
- WAKKER C. M 204; N 17
- WALDESBUHL T. C 88
- Joseph Waldman & Sons, Irvington (N.J., USA), 424
- WALDRON J.D. M 204
- Dr. A. Wander AG, Bern, M 20; N 202; V 301
- Forschungsinstitut, C 373
- WANNER W. C 272
- Wärme- und Stoffaustausch; ETH-Fortbildungskurs -, 13. bis 21. September 1962, N 273
- wässriger Lösungen, Die technische Elektrolyse -; Band 1, Teil I des Handbuchs der Technischen Elektrochemie, B 25
- Waste Treatment, Biological -, B 171
- WATSON J.D. C 373
- WEBER R. C 16
- WEGMÜLLER, C 200
- WEIBEL E. C 233
- WEISSKOPF V. C 199
- WELLER A. C 272
6. Welt-Erdöl-Kongreß, in Frankfurt am Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 273
- WENGER P.-E. C 201, 232
- Werderpreis und Werdermedaille 1961, C 16
- Werkstoffe und Korrosion, N 300
- WESTPHAL O. C 373
- WETTSTEIN A. N 17
- WICKE E. C 418
- WIDERÖE R. C 135, 418
- Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg, V 20
- WILHELM A. C 87, 373
- Wilkes Instrument & Research Inc. 424
- WILKINS M.H.F. C 373
- William Marsh Rice University, Houston (Texas, USA), C 418

- WINKLER O. M 203  
 WINKLER W. C 88  
 Wirtschaft, 22, 51, 90, 142, 169, 207, 237, 275, 303, 348, 382, 421  
 Wirtschafts- und Industriegeschichte, Erforschung der schweizerischen -, C 418  
 Wissenschaft, Stimmen der -, Schallplatten, N 420  
 WITTMANN G. N 373  
 Woelm M., Eschwege, N 17  
 Wolle; Befunde über die Struktur und den Feinbau der Keratinfasern, insbesondere der -, V 377  
 Wollforschungsinstitut, Deutsches - an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 385  
 WOODTLI R.-A. C 201  
 WOODWARD R.B. C 16  
 World Library and Information Service for Zinc and Lead, N 136  
 World Metal Show, New York 1962, N 273
- Wörterbuch für Übersetzungen auf dem Gebiet der technischen Chemie, der Verfahrenstechnik und des chemischen Apparatewesens, N 49  
 WYK A. VAN DER, C 200  
 WYLER H. C 88
- Y**  
 Yale University, New Haven (USA), C 373
- Z**  
 ZANGGER R. M 203  
 Carl Zeiß, Oberkochen (Württemberg), N 202  
 Zeitschrift für Analytische Chemie, C 298  
 Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik, C 373  
 Zeitschrift für Klinische Chemie, N 374  
 Zeitschriften, Listen für Aufsatzartikel in russischen -, N 169
- Zelle, Protoplasma und -; Band VI der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 53  
 «Zerkleinern»; 1. Europäisches Symposium -, in Frankfurt am Main, 10. bis 13. April 1962, N 49  
 ZIEDESSES DES PLANTES, C 135  
 ZIEGLER E. M 205  
 Zinc Development Association, London, N 136  
 Zinkhydroxid-(2,4)-Dinitrophenolates; Die Kristallstruktur der  $\beta$ -Form des -, V 141  
 Zinnchemie, Strukturchemische Aspekte der Organo-, 10  
 Zinngebiet, Fortschritte auf dem Organo-, 36  
 ZOLLINGER H. C 168, 373  
 Zonenschmelzverfahren, Reinigung von Fettsäuren nach dem -, 291  
 ZÜRCHER R.F. M 204





## Der «natürliche» Tritiumhaushalt der Erde und die Frage seiner zeitlichen Variation \*

Von F. BEGEMANN

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

Im Jahre 1932 entdeckten UREY, BRICKWEDDE und MURPHY (*Physic. Rev.* 40 [1932] 1), daß in der Natur neben dem normalen Wasserstoff ein schwererer Wasserstoff, das Deuterium, vorkommt. Dieses Deuterium war so lange unbekannt geblieben, weil es relativ zum gewöhnlichen Wasserstoff nur eine Häufigkeit von etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}$  besitzt. Erst etwa zwei Jahrzehnte später wurde von FALTINGS und HARTECK und v. GROSSE, JOHNSTON, WOLFGANG und LIBBY ein weiteres, noch schwereres Isotop des Wasserstoffs in der Natur entdeckt. Dieser überschwere Wasserstoff,  $^3\text{H}$ , wird Tritium genannt und findet sich im irdischen Wasser in den äußerst geringen Konzentrationen von  $10^{-17}$  und darunter. Im Gegensatz zum Deuterium, das ein stabiles Isotop des Wasserstoffs ist, ist Tritium radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren. Sein Vorhandensein in der Natur ist nur dadurch möglich, daß es durch die kosmische Strahlung in der Atmosphäre dauernd nachgebildet wird. Neuerdings, seit etwa 1954, trägt auch die künstliche Produktion von Tritium durch Wasserstoffbomben zum Haushalt des Tritiums auf der Erde erheblich bei. Als Isotope sind Deuterium und Tritium in ihren chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Wasserstoff sehr ähnlich. Bedingt durch ihre relativ großen Gewichtsunterschiede zeigen die Isotope des Wasserstoffs jedoch wesentlich größere Unterschiede in ihrem Verhalten als die Isotope schwererer Elemente.

Im letzten Jahrzehnt haben ausgedehnte Deuterium- und Tritiummessungen zu einer umfassenden Kenntnis der Geochemie des Wassers geführt, wobei das Tritium als radioaktiver Tracer Verwendung findet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Produktion des Tritiums in der Atmosphäre und seiner Verteilung auf die verschiedenen irdischen wasserstoffhaltigen Reservoirs.

Redaktion

### I. Einleitung

Die Messungen von ALVAREZ und CORNOG<sup>1</sup> im Jahre 1939 bewiesen nicht nur das natürliche Vorkommen des Heliumisotops der Masse 3, sondern sie zeigten außerdem, daß das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis im atmosphärischen Helium etwa zehnmal größer ist, als es im allgemeinen im Helium aus Erdgasquellen gefunden wird. Da die Hauptmenge des atmosphärischen  $^4\text{He}$  wegen seiner im Vergleich zum Alter der Erde kurzen Entweichzeit nicht der Rest einer irdischen Uratmosphäre sein kann, sondern sekundären Ursprungs sein muß, lag es nahe, auch für das  $^3\text{He}$  sekundären Ursprung anzunehmen. Das Problem war dann, einen dem  $\alpha$ -Zerfall der Elemente der Uran- und Thoriumreihe entsprechenden Prozeß zu finden, der  $^3\text{He}$  in beträchtlichen Mengen heute noch auf der Erde erzeugt. Während HILL<sup>2</sup> vorschlug, das  $^3\text{He}$  als Zerfallsprodukt des Tritiums ( $^3\text{H}$ ) aufzufassen, das durch die Reaktion  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  in der Lithosphäre entsteht, wies LIBBY<sup>3</sup> 1946 darauf hin, daß die durch die kosmische Strahlung

in der Atmosphäre erzeugten Neutronen nicht nur Radiokohlenstoff ( $^{14}\text{C}$ ), sondern auch Tritium erzeugen können, und zwar durch die Reaktion  $^{14}\text{N}(n,^3\text{H})^{12}\text{C}$  mit einem  $Q$ -Wert von 4,0 MeV.

Seit es dann FALTINGS und HARTECK<sup>4</sup> gelang, erstmalig Tritium im freien Wasserstoff der Atmosphäre nachzuweisen, und etwa gleichzeitig v. GROSSE, JOHNSTON, WOLFGANG und LIBBY<sup>5</sup> sein Vorkommen in stark angereichertem Wasser sicherstellen konnten, sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit der natürlichen Tritiumproduktionsrate sowie mit Messungen der insgesamt auf der Erde vorhandenen natürlichen Tritiummenge beschäftigen. (Der Zusatz «natürlich» ist notwendig geworden, seit 1954 die erste große Versuchsserie mit thermonuclearen Waffen das Tritiumgleichgewicht auf der Erde empfindlich störte.)

Während die ersten Arbeiten eine gute Übereinstimmung ergaben zwischen der Tritiumproduktionsrate und

\* Eingegangen am 30. Oktober 1961.

<sup>1</sup> L. W. ALVAREZ und R. CORNOG, *Physic. Rev.* 56 (1939) 379, 613.

<sup>2</sup> R. D. HILL, *Physic. Rev.* 59 (1941) 103.

<sup>3</sup> W. F. LIBBY, *Physic. Rev.* 69 (1946) 671.

<sup>4</sup> V. FALTINGS und P. HARTECK, *Z. Naturforsch.* 5a (1950) 438; *Nature* (London) 166 (1950) 1109.

<sup>5</sup> A. v. GROSSE, W. H. JOHNSTON, R. L. WOLFGANG und W. F. LIBBY, *Science* 113 (1951) 1.

der Zahl der auf der Erde zerfallenden Tritiumatome, schien es später, daß die Menge des auf der Erde vorhandenen natürlichen Tritiums etwa zehnmals größer sei, als aus der Produktionsrate durch die galaktische kosmische Strahlung zu erwarten war. Dieses Ergebnis führte zu einer lebhaften Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten, die Diskrepanz zu erklären. Die für eine zusätzliche Tritiumerzeugung vorgeschlagenen Mechanismen waren im wesentlichen

1. Einfang von solarem Tritium durch die Erde und
2. Tritiumproduktion durch den solaren Anteil der kosmischen Strahlung.

Da sowohl der Teilchenfluß solarer Materie zur Erde als auch die Intensität der solaren Komponente der kosmischen Strahlung eine ausgeprägte Korrelation mit dem elfjährigen Sonnenfleckenzyklus zeigen, ist eine zeitliche Variation der Tritiumproduktionsrate zu erwarten, wenn einer dieser Mechanismen eine wesentliche Rolle spielt. Der Nachweis einer solchen zeitlichen Variation würde also nicht nur die Verfeinerung eines wohlbekanntes Ergebnisses bedeuten, sondern wesentliche Information geben über die Herkunft des Tritiums überhaupt.

Die Ergebnisse der bisher durchgeführten systematischen Messungen mit dem Ziel, die eventuelle Existenz einer zeitlich variablen Tritiumproduktionsrate nachzuprüfen, zeigen nicht den erwarteten Effekt. Sie erlauben aber noch nicht den eindeutigen Schluß, daß einer der erwähnten Prozesse nicht wesentlich zur Tritiumerzeugung beiträgt.

## II. Verteilung des Tritiums auf der Erde

Im Jahre 1950 konnten FALTINGS und HARTECK<sup>4</sup> die von LIBBY<sup>3</sup> vorhergesagte Existenz von natürlichem Tritium auf der Erde beweisen. Sie maßen den Tritiumgehalt des molekularen Wasserstoffs der Atmosphäre und fanden ein Atomzahlenverhältnis  $T/H = (3,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-15}$ . Kurze Zeit darauf bestimmten W. F. LIBBY *et al.*<sup>5</sup> den Tritiumgehalt von schwerem Wasser aus Norwegen, in dem außer dem Deuterium auch das Tritium elektrolytisch angereichert war. Da die elektrolytischen Trennfaktoren der beiden Isotope relativ zum Protium bekannt waren, konnte aus dem bekannten Deuteriumanreicherungsfaktor der Anreicherungsfaktor für das Tritium berechnet werden. Zusammen mit der gemessenen Tritiumkonzentration ergab sich, daß das als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse benutzte Wasser ein Verhältnis  $T/H = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-18}$  gehabt haben mußte.

Beide Ergebnisse wurden durch spätere Messungen bestätigt; vor allem ergab sich, daß die Tritiumkonzentration im atmosphärischen Wasserstoff tatsächlich etwa drei bis vier Zehnerpotenzen höher ist als in Niederschlägen. HARTECK<sup>6</sup> hat 1954 dieses Ergebnis durch eine Betrachtung aller für die Bildung von HT und HTO

wichtigen, in der Atmosphäre ablaufenden chemischen und photochemischen Reaktionen zu erklären versucht. Durch geeignete Wahl der Parameter konnte er auch den experimentellen Befund erklären. Die von HARTECK gemachte Annahme, daß die zum Teil mit beträchtlicher kinetischer Energie erzeugten Tritonen zunächst bis auf thermische Energie abgebremst werden und erst dann reagieren können, braucht jedoch nicht richtig zu sein. ROWLAND<sup>7</sup> wies z. B. darauf hin, daß die Reaktion  $T + H_2O \rightarrow HT + OH$  mit epithermischen Tritonen ( $E > 0,7$  eV) zumindest einen Teil des in der Atmosphäre vorhandenen HT erzeugen könne.

Außer am molekularen Wasserstoff der Atmosphäre und an verschiedensten Wässern sind bisher keine Tritiumbestimmungen durchgeführt worden. Atmosphärisches Methan z. B. wurde bisher nicht auf seinen Tritiumgehalt untersucht\*. Obwohl nicht zu erwarten ist, daß dieser ähnlich hoch ist wie der des atmosphärischen Wasserstoffs, könnten solche Messungen doch interessante Aufschlüsse über photochemische und Austauschreaktionen in der Atmosphäre geben.

Aus den bisherigen Messungen ergibt sich für die Verteilung des Tritiums auf die verschiedenen Reservoirs, daß sich mehr als 99% des gesamten natürlichen Tritiums in der Hydrosphäre befindet – mit T/H-Verhältnissen von  $20 \cdot 10^{-18}$  bis zu mehr als hundertmal kleineren Werten – und der Rest im Wasserdampf sowie im molekularen Wasserstoff der Atmosphäre (Tabelle 1).

Tabelle 1: Die Verteilung des natürlichen Tritium auf die verschiedenen terrestrischen Reservoirs

	Häufigkeit (Vol.-%)	T/H · 10 <sup>18</sup>	Tritiumgehalt (in % der Gesamtmenge)
<i>Hydrosphäre</i>			
Meere		~ 1	~ 99
Grundwasser		~ 5	
Seen, Flüsse		~ 5	
<i>Atmosphäre</i>			
H <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>4</sup>	~ 0,12
CH <sub>4</sub>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	?	?
Wasserdampf	~ 10 <sup>-1</sup>	1-20	~ 0,1

## III. Tritiumproduktionsrate und Tritiumzerfallsrate

Die Frage nach der insgesamt auf der Erde vorhandenen Menge natürlichen Tritiums kann im wesentlichen auf zwei verschiedene Weisen beantwortet werden.

\* Nach Abschluß des Manuskripts wurden die Ergebnisse einer Reihe von Tritiumbestimmungen am atmosphärischen Methan bekannt<sup>8</sup>. Die einzige in diesem Zusammenhang interessierende Probe aus dem Jahre 1953 stammt aus Neuseeland und zeigte ein Verhältnis  $T/H = (0,87 \pm 0,15) \cdot 10^{-15}$ .

<sup>7</sup> F. S. ROWLAND, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 1098.

<sup>8</sup> K. F. BISHOP, H. J. DELAFIELD, A. E. J. EGGLETON, C. O. PEABODY und B. T. TAYLOR, *Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Paper No. TTS/79, IAEA, Wien, Mai 1961.

<sup>6</sup> P. HARTECK, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1746.

1. Wenn die Wirkungsquerschnitte aller für die Tritiumerzeugung in Frage kommenden Kernreaktionen sowie die Intensitäten der diese Kernreaktionen hervorruhenden Komponenten der kosmischen Strahlung bekannt sind, kann daraus die Tritiumproduktionsrate ( $\bar{Q}$ ) berechnet werden. Diese ist definiert als die Anzahl der Tritiumatome, die pro sec und  $\text{cm}^2$  – gemittelt über die Erdoberfläche – entstehen. Eine eventuelle Zufuhr von Tritium aus extraterrestrischen Quellen ist dabei inbegriffen. Multipliziert mit der mittleren Lebensdauer des Tritiums ( $\tau_\beta = 17,9$  Jahre) ergibt sich daraus die im radioaktiven Gleichgewicht auf der Erde vorhandene Tritiummenge.
2. Wenn die Verteilung des Tritiums auf die verschiedenen Reservoirs sowie die den Austausch zwischen diesen Reservoirs bestimmenden Größen bekannt sind, kann deren Tritiumgehalt gemessen werden und unter Zugrundelegung eines geeigneten Modells die Tritiumzerfallsrate ( $\bar{Z}$ ) berechnet werden.

Da im radioaktiven Gleichgewicht *per definitionem* die Produktionsrate gleich der Zerfallsrate sein muß, sollen beide Methoden zum selben Ergebnis führen.

Im folgenden soll zunächst versucht werden, beide Methoden kurz zu skizzieren, die Ergebnisse zu vergleichen und zu diskutieren.

#### A. Ermittlung der Tritiumproduktionsrate $\bar{Q}$ aus Höhenstrahlungsdaten

Von den zahlreichen Reaktionen, die prinzipiell zur Bildung von Tritium auf der Erde führen können, liefern nur die Spallationsreaktionen am Stickstoff und Sauerstoff der Atmosphäre – hervorgerufen durch Protonen und Neutronen mit  $E \gtrsim 40$  MeV – sowie die Reaktion  $^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$  einen nennenswerten Beitrag zur natürlichen Tritiumproduktion. Alle anderen Prozesse, wie  $(\mu, ^3\text{H})$ ,  $(\gamma, ^3\text{H})$ ,  $^4\text{He}(\gamma, p)^3\text{He}$  und  $^{16}\text{O}(n, ^3\text{H})^{14}\text{N}$  in der Atmosphäre oder  $(n, \alpha)$ -Reaktionen am Lithium der Lithosphäre und in den Meeren oder die Spaltung von Uran unter gleichzeitiger Emission eines Tritons liefern Beiträge, die mindestens zwei Größenordnungen kleiner sind.

Verschiedene Autoren<sup>9-14</sup> haben im Laufe der Jahre die Tritiumproduktionsrate berechnet und fanden Werte zwischen 0,14 und 1,8 T-Atome/sec  $\text{cm}^2$ . Die wohl zuverlässigste Berechnung jedoch wurde von LAL und PETERS<sup>15</sup> sowie CRAIG und LAL<sup>16</sup> durchgeführt. Folgende Methode wurde von ihnen angewandt: Aus ausgedeh-

ten Meßreihen mit Kernemulsionsplatten und Wilson-Kammern ist die Erzeugungsrate von kosmischen Strahlungs-«Sternen» bekannt. Für solche «Sterne», die durch Nucleonen mit  $E < 400$  MeV erzeugt werden, wurde für alle Breiten und bis zu Höhen von  $d = 200$   $\text{g}/\text{cm}^2$  gefunden, daß die Höhen- und Breitenabhängigkeit der «Stern»-Erzeugungsrate dieselbe ist wie die der Neutronen mit  $E < 30$  MeV. Die Ergebnisse von LORD<sup>17</sup> über die Höhenabhängigkeit der Erzeugungsrate von «Sternen» wurde daher mit Hilfe der Kurven für die Breitenabhängigkeit des Neutronenflusses dazu benutzt, die relative «Stern»-Erzeugungsrate für alle atmosphärischen Höhen und geomagnetischen Breiten zu berechnen<sup>18</sup>. Aus dem ebenfalls mit Hilfe von Kernemulsionsplatten gemessenen Verhältnis der Häufigkeit von «kleinen Sternen» – erzeugt durch Nucleonen mit  $E < 400$  MeV – zu «großen Sternen» – erzeugt durch Nucleonen mit  $E > 400$  MeV – läßt sich weiterhin der Beitrag der Nucleonen mit  $E > 400$  MeV zur totalen «Stern»-Erzeugungsrate berechnen. Um aus der so berechneten Höhen- und Breitenabhängigkeit der totalen «Stern»-Erzeugungsrate zu absoluten Werten zu kommen, muß noch an einer beliebigen Stelle geeicht werden. Dazu können die von BROWN<sup>19</sup> durchgeführten Messungen mit einer stickstoffgefüllten Hochdruck-Wilson-Kammer bei 680  $\text{g}/\text{cm}^2$  und  $\lambda = 50^\circ$  benutzt werden. Als letzte Größe bleibt schließlich das Verhältnis  $\sigma_{\text{Tritium}}/\sigma_{\text{Total}}$  für diese «Sterne» zu bestimmen. Dieses wurde mit Hilfe der gemessenen Tritiumerzeugungsquerschnitte, die für Protonen von 225 MeV bis 6 BeV bekannt sind<sup>10, 11, 13, 20</sup> von LAL und PETERS zu 15% und von CRAIG und LAL zu 13% abgeschätzt. Zusammen mit dem Wert für die mittlere «Stern»-Erzeugungsrate von 1,7 «Sternen» pro sec und  $\text{cm}^2$  ergibt sich dann eine Tritiumproduktionsrate von  $\bar{Q} = (0,25 \pm 0,05)$  T-Atome/sec  $\text{cm}^2$ .

Die Abhängigkeit der troposphärischen und totalen Tritiumproduktionsrate von der geomagnetischen Breite zeigt Abb. 1. Als Höhe der Tropopause, der imaginären Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre, wurde der Mittelwert der für Sommer und Winter gemessenen Höhen gewählt. Während die totale Produktionsrate zu den Polen hin sehr stark ansteigt, bleibt der troposphärische Anteil etwa konstant. Der höhere Nucleonenfluß in der Nähe der Pole wird durch die niedrigere Tropopause in etwa kompensiert. Eine Integration der Kurven ergibt, daß etwa 66% des gesamten Tritiums in der Stratosphäre erzeugt werden und 34% in der Troposphäre.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß diese Produktionsraten berechnet wurden unter der Annahme, daß die Intensität der kosmischen Strahlung zeitlich konstant ist, zumindest für Zeiten, die lang sind, verglichen

<sup>9</sup> E. L. FIREMAN, *Physic. Rev.* 91 (1953) 922.

<sup>10</sup> E. L. FIREMAN und F. S. ROWLAND, *Physic. Rev.* 97 (1955) 780.

<sup>11</sup> L. A. CURRIE, W. F. LIBBY und R. L. WOLFGANG, *Physic. Rev.* 101 (1956) 1557.

<sup>12</sup> P. A. BENIOFF, *Proceedings of Conference on Recent Research in Climatology*, Editor: H. CRAIG, La Jolla 1957.

<sup>13</sup> L. A. CURRIE, *Physic. Rev.* 114 (1959) 878.

<sup>14</sup> A. T. WILSON und G. J. FERGUSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* 18 (1960) 273.

<sup>15</sup> D. LAL und B. PETERS, *Progress in Cosmic Ray Physics*, im Druck.

<sup>16</sup> H. CRAIG und D. LAL, Manuskript, August 1960.

<sup>17</sup> J. J. LORD, *Physic. Rev.* 81 (1951) 901.

<sup>18</sup> D. LAL, P. K. MALHOTRA und B. PETERS, *J. Atm. Terr. Physics* 12 (1958) 306.

<sup>19</sup> W. W. BROWN, *Physic. Rev.* 93 (1954) 528.

<sup>20</sup> M. HONDA und D. LAL, *Physic. Rev.* 118 (1960) 1618.

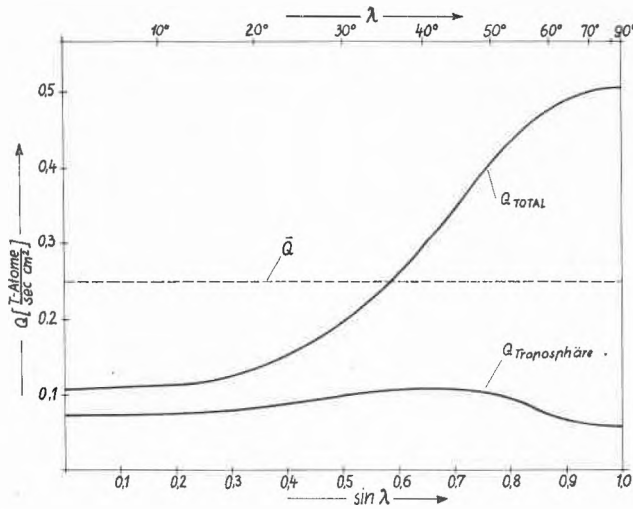


Abb. 1. Die über die gesamte Tiefe der Troposphäre bzw. Atmosphäre integrierte troposphärische und totale Tritiumproduktionsrate als Funktion der geomagnetischen Breite  $\lambda$ . Ebenfalls eingezeichnet ist die über die Erde gemittelte Produktionsrate  $\bar{Q}$

mit der mittleren Lebensdauer des Tritiums. Seit den Arbeiten von FORBUSH<sup>21</sup> ist aber bekannt, daß die kosmische Strahlung nicht nur kurzzeitige Schwankungen mit sehr kleiner Amplitude zeigt, sondern auch eine solche mit einer Periode von elf Jahren, und zwar in Antiphasse mit dem Sonnenfleckenzyklus. Diese Änderungen der Primärintensität sind nicht auf einen zeitlich variablen Beitrag der Sonne zur kosmischen Strahlung zurückzuführen, sondern sie werden – wie man heute glaubt – durch von der Sonne emittierte Plasmawolken hervorgerufen, deren magnetisches Feld die galaktische kosmische Strahlung beeinflusst. Wegen des kausalen Zusammenhangs zwischen Sonnenflecken und der Emission solcher Plasmawolken besteht die Antikorrelation mit dem Sonnenfleckenzyklus. Die Intensitätsschwankungen sind im wesentlichen – jedoch nicht ausschließlich – auf die Komponente mit geringer magnetischer Steifigkeit beschränkt (Abb. 2).

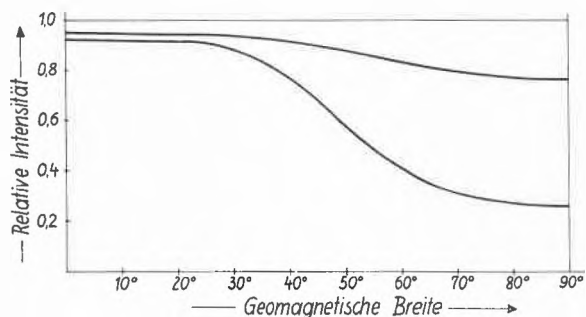


Abb. 2. Die Primärintensität der galaktischen kosmischen Strahlung als Funktion der geomagnetischen Breite während 1956 (obere Kurve) und 1958 (Sonnenfleckenmaximum, untere Kurve). Die Intensität 1954 (Sonnenfleckenmaximum) wurde für alle Breiten gleich 1,0 gesetzt<sup>15</sup>

<sup>21</sup> S. E. FORBUSH, *J. Geophysic. Res.* 59 (1954) 534.

Da genügend experimentelle Daten über die Änderungen des primären Nucleonenflusses zumindest für den letzten Sonnenfleckenzyklus vorliegen, ist es möglich, die zeitliche Variation der Tritiumproduktionsrate zu berechnen. LAL und PETERS<sup>15</sup> fanden z. B., daß zur Zeit des letzten Sonnenfleckenmaximums (1958) die Produktionsrate etwa 25% kleiner war als bei ruhiger Sonne. Allerdings war das Maximum 1958 das höchste seit etwa zweihundert Jahren, d. h. seit überhaupt regelmäßige Beobachtungen durchgeführt werden. Für einen mittleren Zyklus dürfte die Differenz zwischen maximaler und minimaler Tritiumproduktion etwa 10% sein.

#### B. Ermittlung der Tritiumzerfallsrate $\bar{Z}$ aus gemessenen Tritiumkonzentrationen

Mit den Berechnungen der Tritiumzerfallsrate sind prinzipielle Schwierigkeiten verbunden, über die zunächst einiges gesagt sei.

Da normalerweise das T/H-Verhältnis in den zu untersuchenden Wasserproben  $10^{-17}$  bis  $10^{-18}$  ist und die Zerfallsenergie des Tritiums nur etwa 18 keV beträgt, muß das Tritium in diesen Wasserproben etwa tausendfach angereichert werden, damit seine Konzentration überhaupt mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Die Anreicherung geschieht im allgemeinen durch Elektrolysieren der Wasserproben von einem Anfangsvolumen  $V_0$  (einige Liter) bis auf ein Endvolumen  $V$  von einem  $\text{cm}^3$  oder weniger. Der bei dieser Elektrolyse für die Anreicherung des Tritiums entscheidende Separationsfaktor  $\beta$ , der definiert ist als das T/H-Verhältnis im Wasser zu dem des entwickelten Wasserstoffs

$$\beta = \frac{(T/H)_{\text{H}_2\text{O}}}{(T/H)_{\text{H}_2}}, \quad (1)$$

ist zwar sehr groß (etwa 15), hängt jedoch von Temperatur, Elektrodenmaterial, Elektrodenoberfläche und Stromdichte in einer Weise ab, die noch keineswegs restlos geklärt ist. Vor allem ist es bisher nicht möglich, Variationen des Separationsfaktors zu vermeiden, was eine exakte Berechnung des Tritiumanreicherungsfaktors aus dem Volumenanreicherungsfaktor unmöglich macht. Praktisch geht man so vor, daß man das in den Wasserproben vorhandene natürliche Deuterium als Indikator benutzt. Allerdings schwankt auch dessen Separationsfaktor  $\alpha$ , das Verhältnis  $\beta/\alpha$  ist jedoch bemerkenswert konstant (etwa 2). Aus dem gemessenen Volumenanreicherungsfaktor  $V_0/V$  und dem des Deuteriums  $D/D_0$  läßt sich dann der Tritiumanreicherungsfaktor berechnen nach

$$T/T_0 = \frac{V_0}{V} \left( \frac{D}{D_0} \cdot \frac{V}{V_0} \right)^{\alpha/\beta} \approx \left( \frac{V_0}{V} \cdot \frac{D}{D_0} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Die Genauigkeit ist im allgemeinen etwa 10%.

Außerdem liegt zwar etwa 99% alles auf der Erde vorhandenen natürlichen Tritiums als HTO vor (Tabelle 1); die Tritiumkonzentrationen in den individuellen Was-

serproben jedoch hängen ab von der Herkunft der Proben (Tabelle 2).

Tabelle 2: Der mittlere natürliche Tritiumgehalt von Wasserproben verschiedener Herkunft. Die Werte sind den Arbeiten<sup>22-28</sup> entnommen

Herkunft der Wasserproben	T/H · 10 <sup>18</sup>
Atlantik-Oberfläche	0,2 bis 1,0
Niederschläge über dem Meer	~ 1,0
Lake Michigan (USA)	1,6
Niederschläge und Flüsse in Westeuropa und im Westen der USA	2,4
Mississippi-Wasser	6,0
Niederschläge in Chicago (USA)	7,8
Schnee aus Grönland	12,6
Schnee aus der Antarktis	16,0
Niederschläge in Ottawa (Kanada)	26,6

Es muß daher stets ein geeignetes Modell herangezogen werden, um aus den gemessenen Tritiumkonzentrationen die Menge des auf der Erde vorhandenen Tritiums zu berechnen. Ein solches Modell aber setzt voraus, daß die den Austausch zwischen den einzelnen Wasserreservoirs (atmosphärischer Wasserdampf, Meeresoberfläche, Tiefsee, Grundwasser usw.) bestimmenden Größen bekannt sind. Außerdem muß bekannt sein, wie sowohl das in der Troposphäre als auch das in der Stratosphäre produzierte Tritium zur Erde herabgebracht und dort deponiert wird, d. h. die Breitenabhängigkeit der Depositionsrate  $D$  muß bekannt sein. Erst eine Kenntnis dieser meteorologischen Daten erlaubt, aus der in einer bestimmten geographischen (oder geomagnetischen) Breite bestimmten Tritiumzerfallsrate  $Z_\lambda$  die über die gesamte Erdoberfläche gemittelte Zerfallsrate  $\bar{Z}$  zu berechnen. Gerade die Unkenntnis dieser entscheidenden meteorologischen Daten, die den Austausch des Tritiums zwischen Stratosphäre und Troposphäre sowie die Breitenabhängigkeit der Depositionsrate bestimmen, hat lange Zeit eine beträchtliche Unsicherheit in den Bestimmungen der Zerfallsrate zur Folge gehabt, eine Tatsache, die erst in allerjüngster Zeit klar erkannt wurde.

Es soll hier nicht auf die Einzelheiten der verschiedenen mehr oder weniger realistischen Modelle eingegangen werden, die zur Berechnung der Tritiumdepositionsrate herangezogen worden sind. Legt man das von BOLIN<sup>29</sup> vorgeschlagene zugrunde, so ergibt sich für die

Breite von Chicago – aus der fast alle durch H-Bomben-Tritium nicht verseuchten Proben<sup>9</sup> stammen – der Wert  $D_{CH} = (0,9 \pm 0,2)$  T-Atome/sec cm<sup>2</sup>. Um die über die gesamte Erdoberfläche gemittelte Zerfallsrate  $\bar{Z}$  zu erhalten, muß jetzt einmal berücksichtigt werden, daß ein Teil des in der Stratosphäre produzierten Tritiums bereits dort zerfallen wird und nicht in die Troposphäre gelangt. Der Korrekturfaktor  $K$ , der diesen Zerfall in Betracht zieht, berechnet sich zu

$$K = 1 + \frac{Q_{str}}{Q_{total}} \left( e^{\lambda_\beta \tau_{str}} - 1 \right), \quad (3)$$

wobei  $Q_{str}$  und  $Q_{total}$  die stratosphärische bzw. totale Tritiumproduktionsrate ist,  $\lambda_\beta$  die Zerfallskonstante des Tritiums und  $\tau_{str}$  die mittlere Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre.

Zum anderen aber muß – wie schon erwähnt – die Breitenabhängigkeit der Depositionsrate bekannt sein.

Beide Korrekturen lassen sich nur dann exakt anbringen, wenn die für den Austausch von Gasen zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre entscheidenden meteorologischen Vorgänge mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Gerade auf diesem Gebiet sind aber in jüngster Zeit so entscheidende Fortschritte gemacht worden, daß es jetzt möglich erscheint, die Tritiumzerfallsrate mit wesentlich größerer Genauigkeit zu bestimmen, als es bisher möglich war.

Die inzwischen zahlreicher und genauer gewordenen Messungen an radioaktiven Spaltprodukten (besonders <sup>89</sup>Sr, <sup>90</sup>Sr, <sup>140</sup>Ba) sowie induzierten Aktivitäten (<sup>185</sup>W) haben ergeben, daß die anfänglichen Vorstellungen über das Verhalten dieser Spaltprodukte zum Teil erheblich revidiert werden müssen. Es wurde festgestellt<sup>30-33</sup>:

1. Unabhängig vom Ort, an dem die Spaltprodukte in die Stratosphäre injiziert werden, zeigt die Depositionsrate eine charakteristische Breitenabhängigkeit (Abb. 3).
2. Die mittlere Verweilzeit der Spaltprodukte in der Stratosphäre hängt davon ab, wann und wo sie in die Stratosphäre gebracht werden. Während für solche Spaltprodukte, die in die hohe äquatoriale Stratosphäre gebracht werden ( $h \gtrsim 20$  km) die mittlere Verweilzeit fünf bis zehn Jahre ist, ist sie für die untere äquatoriale Stratosphäre (Tropopause bis etwa 20 km Höhe) nur zwei bis drei Jahre.
3. Für die Stratosphäre in mittleren Breiten schließlich und besonders die in der Nähe der Pole kann man bei einmaliger Injektion überhaupt nicht von einer mittleren Verweilzeit sprechen. Die dort befindlichen Spaltprodukte werden während der Monate Februar

<sup>22</sup> S. KAUFMAN und W. F. LIBBY, *Physic. Rev.* 93 (1954) 1337.

<sup>23</sup> H. v. BUTLAR und W. F. LIBBY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 75.

<sup>24</sup> R. M. BROWN und W. E. GRUMMIT, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 220.

<sup>25</sup> F. BEGEMANN und W. F. LIBBY, *Geochim. Cosmochim. Acta* 12 (1957) 277.

<sup>26</sup> F. BEGEMANN, *Final Report, Contr. No. A. F. 18 (600)-564*, The University of Chicago, Chicago (USA) 1957.

<sup>27</sup> B. J. GILETTI, F. BAZAN und J. L. KULP, *Trans. Amer. Geophys. U.* 39 (1958) 807.

<sup>28</sup> F. BEGEMANN, *Z. Naturforsch.* 14a (1959) 334.

<sup>29</sup> B. BOLIN, *Proceedings of the Second Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy* 18 (1958) 336.

<sup>30</sup> L. MACHTA und R. J. LIST, *Open Hearings of the Joint Committee on Atomic Energy on «Fallout from Nuclear Weapons Tests», 5 to 8 May 1959*, U. S. Government Printing Office, Washington (D.C.).

<sup>31</sup> W. F. LIBBY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* (Washington) 45 (1959) 959.

<sup>32</sup> E. A. MARTELL, *Science* 129 (1959) 1197.

<sup>33</sup> E. A. MARTELL, persönliche Mitteilung.

bis Mai in die Troposphäre herabgebracht, unabhängig davon, wann sie injiziert wurden. Bei kontinuierlicher Injektion – bzw. Produktion, wie im Falle des natürlichen Tritiums – ist die mittlere Verweilzeit somit sechs bis neun Monate.

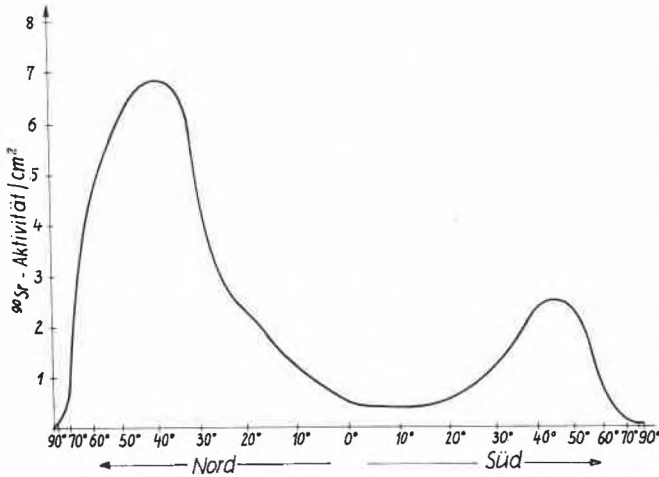


Abb. 3. Die Verteilung von  $^{90}\text{Sr}$  (in willkürlichen Einheiten) auf der Erde in Abhängigkeit von der geographischen Breite. Da der überwiegende Teil des  $^{90}\text{Sr}$  stratosphärischen Ursprungs ist und durch Luftzirkulation aus der Stratosphäre in die Troposphäre gebracht wird, kann für die Depositionsrate des stratosphärischen Tritium dieselbe Breitenabhängigkeit angenommen werden

Nimmt man an, daß sich das stratosphärische Tritium in gleicher Weise verhält, so läßt sich aus der berechneten Abhängigkeit der stratosphärischen Tritiumproduktionsrate von der geomagnetischen Breite (Abb. 1) sowie der Breitenabhängigkeit der mittleren Verweilzeit von Gasen in der Stratosphäre die mittlere Verweilzeit  $\tau_{str}$  dieses Tritiums berechnen. Mit den in Tabelle 3 angeführten Werten ergibt sich  $\tau_{str} = (2,4 \pm 1,2)$  Jahre [CRAIG und LAL<sup>16</sup> berechneten unter ähnlichen Annahmen ein  $\tau_{str} = (1,6 \pm 0,5)$  Jahre].

Tabelle 3: Die mittlere Verweilzeit von Gasen in der Stratosphäre für verschiedene Breitenintervalle sowie der auf diese Intervalle entfallende Beitrag der stratosphärischen Tritiumproduktion

Intervallbreite	Mittlere Verweilzeit	Beitrag zu $Q_{str}$
0 bis 40°	$4 \pm 2$ a	26 %
40 bis 60°	$2 \pm 1$ a	39 %
60 bis 90°	$1,5 \pm 1$ a	35 %

Aus Gleichung (3) folgt damit  $k = (1,08 \pm 0,04)$ , d. h. die mittlere Zerfallsrate  $\bar{Z}$  ist nur  $(8 \pm 4)$  % höher als die Depositionsrate  $D$ .\*

Da aber außerdem jetzt bekannt ist, wie sich das stratosphärische Tritium auf der Erde verteilt, läßt sich

\* Dabei ist für das Verhältnis der stratosphärischen zur totalen Produktionsrate  $Q_{str}/Q_{total} = 0,66$  angenommen. Selbst wenn alles Tritium in der Stratosphäre erzeugt würde, wäre der Korrekturfaktor nur  $k = 1,12$ .

die Breitenabhängigkeit der totalen Tritiumdepositionsrate berechnen. Dazu wird in Übereinstimmung mit dem für Spaltprodukte gefundenen Ergebnis angenommen, daß das troposphärische Tritium lokal bzw. in etwa gleicher geographischer Breite mit dem Entstehungsort deponiert wird. Für den stratosphärischen Anteil wird die in Abb. 3 gezeigte Breitenabhängigkeit zugrunde gelegt. Resultierend ergibt sich dann für die Verteilung des gesamten natürlichen Tritiums die in Abb. 4 dargestellte Breitenabhängigkeit. (Hier ist wegen der immer noch vorhandenen Unsicherheit nicht mehr zwischen geomagnetischer und geographischer Breite unterschieden. Außerdem zeigt die Kurve zwischen etwa 30° und 50° – dem Breitengürtel, aus dem fast alle für die Berechnung von  $\bar{Z}$  herangezogenen Proben stammen – ein breites Maximum, so daß durch diese Vernachlässigung kein ernsthafter Fehler entstehen dürfte.) Ein Vergleich von Abb. 1 und 4 zeigt, daß das in der Nähe der Pole produzierte stratosphärische Tritium vorzugsweise in mittleren Breiten deponiert wird, während in der Nähe des Äquators die Menge des deponierten Tritium etwa gleich der dort produzierten ist. Graphische Integration der Kurve ergibt, daß die Depositionsrate im Intervall von 30° bis 60° etwa 1,6mal höher ist als die über die Erde gemittelte. Damit aber folgt für die über die Erde gemittelte Depositionsrate  $\bar{D} = (0,56 \pm 0,15)$  T-Atome/sec  $\text{cm}^2$  und unter Berücksichtigung des Zerfalls von Tritium in der Stratosphäre für die mittlere Tritiumzerfallsrate  $\bar{Z} = (0,61 \pm 0,2)$  T-Atome/sec  $\text{cm}^2$ .

Es wurde schon verschiedentlich darauf hingewiesen, daß diesen Berechnungen nur die Tritiumkonzentrationen solcher Proben zugrunde gelegt wurden, die aus der Zeit von vor 1954 stammen. Für diese Proben wurde jedoch angenommen, daß sie ausschließlich natürliches Tritium enthalten. Die von KAUFMAN und LIBBY<sup>22</sup> ge-

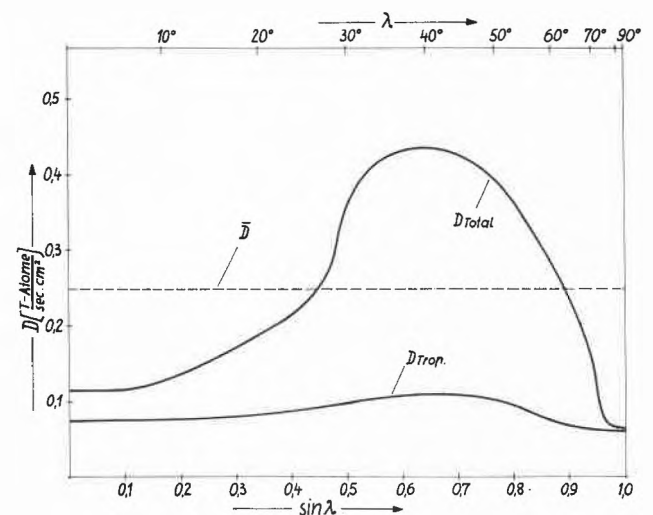


Abb. 4. Die Breitenabhängigkeit der troposphärischen und totalen Tritiumdepositionsrate (in T-Atomen/sec  $\text{cm}^2$ ). Für das troposphärische Tritium wurde angenommen, daß es in etwa gleicher Breite mit dem Entstehungsort deponiert wird

messenen Proben aus dem Jahre 1952 zeigen aber andererseits einen leichten, kurzzeitigen Anstieg der Tritiumkonzentration in Niederschlägen aus Chicago (Abb. 5),

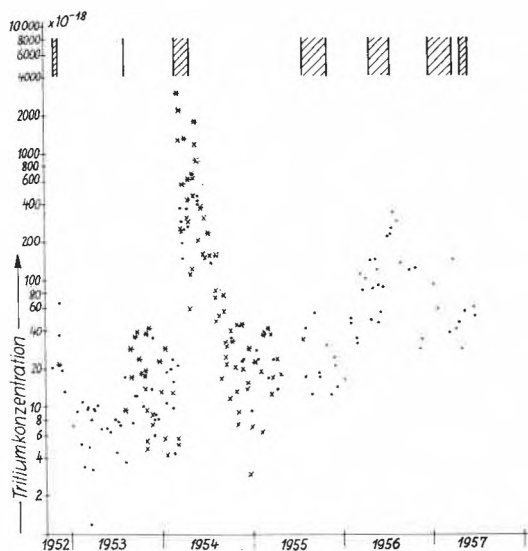


Abb. 5. Die Tritiumkonzentration in Niederschlägen aus Chicago (·), New York (×) und Ottawa (\*). Die Zeiten der verschiedenen Versuchsserien mit thermonuclearen Waffen sind angedeutet

der darauf hindeutet, daß bereits die ersten kleinen Versuchsserien mit thermonuclearen Waffen während der Jahre 1952 und 1953 das natürliche Tritiumgleichgewicht in merklicher Weise störten. Es bleibt also diese Möglichkeit zu diskutieren.

Ein Vergleich der Flächen unter den Maxima im Jahre 1952 und 1954 zeigt, daß die Störung durch die Versuchsserie 1952 nur eine relativ geringe Rolle spielte\*. GILETTI *et al.*<sup>27</sup> schätzten z. B. ab, daß 1952 höchstens 2% der 1954 produzierten Menge Tritium künstlich erzeugt worden sind. Diese Menge ist aber auch gegenüber der natürlich vorhandenen Tritiummenge zu vernachlässigen oder doch zumindest nicht mit Sicherheit nachzuweisen. LAL und PETERS<sup>15</sup> sowie CRAIG und LAL<sup>16</sup> glauben jedoch, daß weitere Versuche mit thermonuclearen Waffen im Jahre 1953 zusammen mit der Versuchsserie 1952 eine Erhöhung der mittleren Tritiumkonzentration von Niederschlägen über dem nordamerikanischen Kontinent um den Faktor 1,75 bzw. 1,68 zur Folge hatten. In diesem Falle würde die Tritiumproduktionsrate gerade mit der Zerfallsrate übereinstimmen. Die Möglichkeit eines solchen Anstiegs zwischen 1952 und 1954 ist zwar nicht auszuschließen, die

\* Der Tritiumgehalt des molekularen Wasserstoffs der Atmosphäre stieg dagegen zwischen 1952 und 1954 um etwa einen Faktor 10 an, im Anschluß an die Versuchsserie 1954 jedoch nicht merklich. Eine Erklärung für den vollkommen verschiedenen Anstieg der Tritiumkonzentrationen im molekularen Wasserstoff und in Niederschlägen im Anschluß an die beiden verschiedenen Versuchsserien dürfte in der Art der detonierten Bomben zu suchen sein<sup>34</sup>.

<sup>34</sup> F. BEGEMANN und I. FRIEDMAN, *Z. Naturforsch.* 14a (1959) 1024.

bisher vorgebrachten Argumente sind jedoch nicht überzeugend. Sie beruhen teilweise auf einer selektiven Benutzung nur solcher Proben, die die Argumente unterstützen, teilweise auf der Anwendung falscher Korrekturfaktoren.

Die im Augenblick besten Werte für die natürliche Tritiumproduktionsrate und Tritiumzerfallsrate dürften somit

$$\bar{Q} = (0,25 \pm 0,05) \text{ T-Atome/sec cm}^2$$

$$\text{und } \bar{Z} = (0,61 \pm 0,2) \text{ T-Atome/sec cm}^2$$

sein.

#### IV. Mögliche Ursachen einer höheren Tritiumproduktion und deren zeitlicher Variation

Obwohl durchaus möglich ist, daß alles auf der Erde vorhandene natürliche Tritium durch die galaktische kosmische Strahlung erzeugt wird, sind doch verschiedene andere Entstehungsmechanismen diskutiert worden, vor allem zu der Zeit, als die Zerfallsrate etwa zehnmal höher zu sein schien als die Produktionsrate.

FELD, ARNOLD und CRAIG schlugen unabhängig voneinander vor, die Differenz zwischen Produktionsrate und Zerfallsrate durch den Einfang von solarem Tritium durch die Erde zu erklären<sup>35</sup>. Aus verschiedenen Anhaltspunkten (erdmagnetische Störungen, Verformung von Kometenschweifen usw.) weiß man, daß die Erde ständig von einem intensiven Strom korpuscularer Teilchen geringer Energie getroffen wird. Aus der Erscheinung der *aurora borealis*, die heute ebenfalls allgemein auf den Einfluß einer ionisierten Korpuskularstrahlung zurückgeführt wird<sup>36</sup>, berechnet sich ein Teilchenfluß von etwa  $10^7$  bis  $10^8$  Protonen/cm<sup>2</sup> sec. Die Höhen, in der *aurorae* auftreten, sowie die beobachtete Doppler-Verschiebung mancher Spektrallinien erlauben, die Mindestenergie der Teilchen abzuschätzen. Die am häufigsten beobachteten Höhen sind etwa 110 km; damit Protonen bis in diese Höhe vordringen können, müssen sie eine Energie von etwa 25 keV haben. Gelegentlich jedoch sind *aurorae* bis herab zu 70 km beobachtet worden, was einer Mindestenergie von etwa 5 MeV entspricht. Um das Eindringen ionisierter Teilchen mit so geringer Energie in diese Höhen zu erklären, sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden<sup>37-39</sup>.

Über die Zusammensetzung der Korpuskularstrahlung solaren Ursprungs ist nur sehr wenig bekannt. Zwar ist beobachtet worden, daß gelegentlich Ca von der Sonne mit Geschwindigkeiten größer als der Entweichgeschwindigkeit emittiert wird<sup>40</sup>, quantitative Daten liegen je-

<sup>35</sup> H. CRAIG, *Physic. Rev.* 105 (1957) 1125.

<sup>36</sup> J. W. CHAMBERLAIN und A. B. MEINEL, *The Earth as a Planet*, Herausgeber: G. P. KUIPER, The University of Chicago Press, Chicago 1954.

<sup>37</sup> S. CHAPMAN und V. C. A. FERRARO, *Terr. Magn.* 45 (1940) 245.

<sup>38</sup> D. F. MARTIN, *Nature* (London) 167 (1951) 92.

<sup>39</sup> W. H. BENNET und E. O. HULBERT, *Physic. Rev.* 95 (1954) 315.

<sup>40</sup> H. W. DODSON, E. R. HEDEMANN und J. W. CHAMBERLAIN, *Astro-Physic. J.* 117 (1953) 66.

doch nicht vor. Man ist also auch bei der Diskussion der Möglichkeit, ob Tritium mit einer Häufigkeit von  $10^{-8}$  oder weniger in diesem Partikelstrom enthalten sein könnte, mehr oder weniger auf Vermutungen angewiesen, zumal keinerlei experimentelle oder theoretische Daten über das Vorhandensein von Tritium auf der Sonne vorliegen.

Es ist aber bekannt, daß die Emission von Materie durch die Sonne eng mit dem Auftreten von chromosphärischen Eruptionen zusammenhängt, die ihrerseits wieder eine enge statistische Beziehung zur Anzahl der Sonnenflecken zeigen<sup>40-45</sup> (siehe auch III, A). Da letztere im Laufe eines Elf-Jahres-Zyklus sehr stark schwankt (Abb. 6), kann man erwarten, daß der von der Sonne

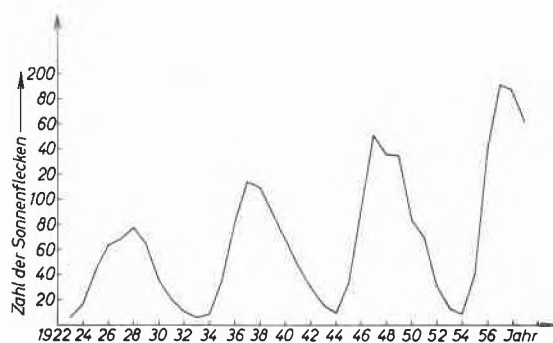


Abb. 6. Die Anzahl der Sonnenflecken für die Zeit von 1922 bis 1959

emittierte Partikelstrom ähnlich starke Schwankungen zeigt, und zwar in Phase mit dem Sonnenfleckenzyklus. BIERMANN<sup>46</sup> berechnet z. B. die normale Partikelemission bei «ruhiger Sonne» (von fleckenfreien Gebieten) zu  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  pro sec und  $\text{cm}^2$  (gemessen in Erdnähe), die bei gestörter Sonne (aus der Umgebung von aktiven Fleckengruppen) jedoch zu etwa  $10^{13}$ . Wenn also Tritium in diesem Partikelstrom enthalten ist, sollte diese starke Variation gleichbedeutend sein mit einer zeitlich variablen terrestrischen Tritiumproduktionsrate in Phase mit dem Sonnenfleckenzyklus. (Die Tritiumproduktionsrate schließt *per definitionem* eine Zufuhr von Tritium aus extraterrestrischen Quellen ein, siehe III.) Dasselbe gilt auch für den anderen vorgeschlagenen Entstehungsmechanismus, die Erzeugung von Tritium durch den solaren Anteil der kosmischen Strahlung. Diese Komponente macht sich einmal durch kurzzeitige und nur sehr selten beobachtete Anstiege der Gesamtintensität bemerkbar<sup>47</sup>. Da dieser Anteil Protonen mit Energien bis zu 20 GeV enthält<sup>48</sup>, kann der Anstieg in allen geomagnetischen Breiten beobachtet werden.

<sup>41</sup> R. G. GIOVANELLI, *Astrophysic. J.* 91 (1940) 334.

<sup>42</sup> S. CHAPMAN und J. BARTELS, *Geomagnetism*, Oxford 1940.

<sup>43</sup> H. W. NEWTON, *Monthl. Not. Roy. Astr. Soc.* 102 (1942) 2.

<sup>44</sup> M. A. ELLISON, *Monthl. Not. Roy. Astr. Soc.* 102 (1942) 11.

<sup>45</sup> J. BARTELS, *FLAT-Bericht, Geophysics Part I* (1948).

<sup>46</sup> L. BIERMANN, *Z. Astrophysik* 29 (1951) 274.

<sup>47</sup> P. MEYER, E. N. PARKER und J. A. SIMPSON, *Physic. Rev.* 104 (1956) 768.

<sup>48</sup> Siehe z. B.: *Conv. Int. R. Cosm. Nuovo Cimento*, Suppl. Vol. VIII, Serie X, Part I (1958).

Ein wesentlich häufigeres Phänomen aber ist die Emission von Protonen mit Energien bis zu höchstens 1 GeV, die mit den üblichen Detektoren der kosmischen Strahlung in Bodennähe nicht nachgewiesen werden können. Die Existenz einer solchen sehr intensiven Strahlung wurde von REID und LEINBACH<sup>49</sup> angenommen, um die plötzlichen starken Anstiege der Absorption von kosmischen Radiowellen in der Ionosphäre zu erklären. Der direkte Nachweis dieser Protonen gelang kurze Zeit später<sup>50-52</sup>; sie kommen normalerweise bis in Breiten von etwa  $65^\circ$ ; während geomagnetischer Stürme können jedoch auch noch mittlere Breiten erreicht werden. Nach SIMPSON<sup>53</sup> ist die Dauer einer jeden solchen Störung 50 Stunden und länger, der mittlere Teilchenfluß während dieser Zeit  $10^4$  Protonen/sec  $\text{cm}^2$ , das differentielle Energiespektrum (im Bereich von 30 bis 400 MeV)  $N(E) dE \sim E^{-5}$ . Weiterhin schätzt SIMPSON, daß während des letzten Sonnenfleckenzyklus etwa dreißig solcher Ereignisse eintraten. Mit diesen Daten berechnet er dann, daß die Tritiumproduktion durch die solaren Protonen etwa 3,5 mal so hoch ist wie die durch die galaktische kosmische Strahlung. Da diese Protonen aber nicht nur Tritium erzeugen, sondern indirekt auch Radiokohlenstoff, die auf der Erde vorhandene Menge  $^{14}\text{C}$  aber in etwa durch die galaktische kosmische Strahlung erklärt werden kann, scheint diese Abschätzung zu hoch zu sein.

Nach LAL und PETERS<sup>15</sup> erzeugen die solaren Protonen im Mittel nur etwa  $0,06$  T-Atome/sec  $\text{cm}^2$ , wenn man annimmt, daß sie einen «cut-off» bei 40 MeV haben. Außerdem weisen die Autoren darauf hin, daß die Angaben über die Intensität dieser solaren Protonen noch um etwa einen Faktor 20 schwanken, wobei der von SIMPSON gegebene Wert der höchste ist. Wegen dieser Unsicherheiten erscheint es daher verfrüht, anhand der vorliegenden Daten zu entscheiden, einen wie großen Beitrag die solare Komponente der kosmischen Strahlung zur Tritiumproduktion liefert. Wichtig ist dagegen, daß ein solcher Beitrag zeitlich nicht konstant sein, sondern von der Zahl der Sonnenflecken abhängen wird, und zwar muß er ebenfalls in Phase mit dem Sonnenfleckenzyklus variieren.

Damit ist aber eine Möglichkeit gegeben, experimentell nachzuprüfen, ob einer der hier erwähnten Mechanismen für einen wesentlichen Teil der Tritiumproduktion verantwortlich sein kann. Da die Intensität der galaktischen kosmischen Strahlung *in Antiphas* mit dem Sonnenfleckenzyklus variiert, sollte die Tritiumproduktionsrate ein Maximum haben bei ruhiger Sonne und ein Minimum bei maximaler Sonnenfleckenanzahl,

<sup>49</sup> G. C. REID und H. LEINBACH, *J. Geophysic. Res.* 64 (1959) 1801.

<sup>50</sup> K. A. ANDERSON, R. ARNOLDY, R. HOFFMANN, L. PETERSON und J. R. WINCKLER, *J. Geophysic. Res.* 64 (1959) 1133.

<sup>51</sup> E. P. NEY, J. R. WINCKLER und P. S. FREYER, *Physic. Rev. Let.* 3 (1959) 183.

<sup>52</sup> P. S. FREYER, E. P. NEY und J. R. WINCKLER, *J. Geophysic. Res.* 64 (1959) 685.

<sup>53</sup> J. A. SIMPSON, *J. Geophysic. Res.* 65 (1960) 1615.

wenn Tritium nur durch die galaktische kosmische Strahlung erzeugt wird. Kommt aber solares Tritium zur Erde, bzw. wird Tritium durch die solare Komponente der kosmischen Strahlung produziert, sollte die Tritiumproduktion *in Phase* mit dem Sonnenfleckenzyklus schwanken<sup>28</sup>.

Beschreibt man die stratosphärische Tritiumproduktionsrate durch

$$Q_{str}(t) = \bar{Q}_{str} \left( 1 + A \sin \frac{2\pi t}{\tau} \right), \quad (4)$$

wobei  $\tau$  die Periodendauer des Sonnenfleckenzyklus ist (elf Jahre) und  $A$  eine Konstante, die die Amplitude der Schwankungen charakterisiert ( $t = \tau/4$  bei Sonnenfleckenmaximum), so ist die Anzahl der in der Troposphäre pro  $\text{cm}^2$  vorhandene Zahl neu produzierter Tritiumatome

$$T_{Trop}(t) = \tau_{Trop} \left[ Q_{Trop, k. S.} + \lambda_{str} \cdot f \cdot \bar{Q}_{str} \left( \tau_{str}^* + \frac{A}{\sqrt{(1/\tau_{str}^*)^2 + (2\pi/\tau)^2}} \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \alpha \right) \right) \right]. \quad (5)$$

$\tau_{str}^*$  ist die mittlere Aufenthaltsdauer des Tritiums in der Stratosphäre, die den radioaktiven Zerfall sowie ein eventuelles Entweichen von der Erde einschließt (Abb. 7),  $\alpha$  die Phasenverschiebung zwischen dem zeitlichen

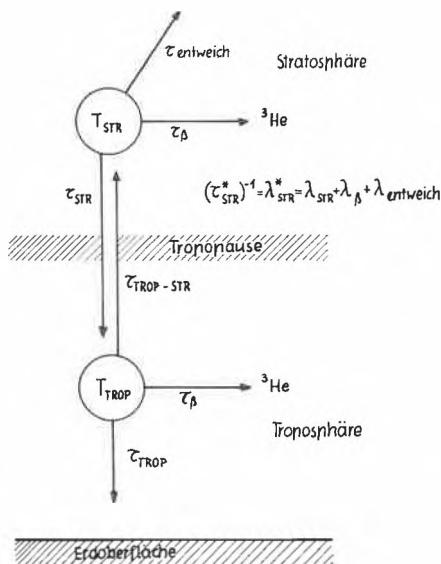


Abb. 7. Modell der irdischen Atmosphäre. Die verschiedenen Prozesse, die die Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre und der Troposphäre bestimmen, sind angedeutet

Verlauf der Produktionsrate und dem der Tritiummenge in der Stratosphäre, und  $\bar{Q}_{Trop, k. S.}$  die als konstant angenommene troposphärische Produktionsrate durch die kosmische Strahlung.

In (5) ist berücksichtigt, daß  $\tau_{Trop} \ll \tau/2\pi$ . Der Faktor  $f$  berücksichtigt die Breitenabhängigkeit des Tritiumflusses aus der Stratosphäre in die Troposphäre, die

identisch ist mit der der Depositionsrates des stratosphärischen Tritiums (Abb. 3).

Die Variation dieser in der Troposphäre vorhandenen Tritiummenge hängt – bei vorgegebener Schwankungsamplitude der Produktionsrate – einmal ab von der mittleren Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre und zum anderen davon, wieviel des Tritiums aus der Stratosphäre stammt. Ist z. B. die Schwankungsamplitude der Produktionsrate  $A = 0,2$  und die mittlere Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre zwei Jahre, so variiert (mit  $Q_{Trop}/f \cdot \bar{Q}_{str} \sim 0,25$ ) die in der Troposphäre vorhandene Tritiummenge um  $\pm 11\%$ .\*

Die experimentelle Prüfung, ob die in der Troposphäre vorhandene Tritiummenge tatsächlich zeitliche Schwankungen der hier diskutierten Art zeigt und in welchem Zusammenhang diese mit dem Sonnenfleckenzyklus stehen, kann an Proben geschehen, die die folgenden Bedingungen erfüllen:

1. Das Alter der Proben muß bekannt sein.
2. Sie dürfen seit 1952 oder zumindest seit 1954 nicht mehr im Austausch mit dem Wasserdampf der Atmosphäre gestanden haben.
3. Ihr Tritiumgehalt muß ein möglichst direktes Maß für die in der Troposphäre vorhandene Tritiummenge sein.

Tatsächlich liegen bereits einige solche Messungen vor, und zwar einmal die von KAUFMAN und LIBBY<sup>22</sup> sowie von v. BUTLAR und LIBBY<sup>23</sup> durchgeführten Bestimmungen des Tritiumgehaltes von Weinen verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters und außerdem die Messungen an Schneeproben aus Grönland<sup>26,28</sup>.

Die Anzahl der auf ihren Tritiumgehalt untersuchten Weine ist leider zu klein, um eine irgendwie bedeutsame Aussage zu gestatten. Die Schneeproben aus Grönland dagegen repräsentieren fast einen kompletten Sonnenfleckenzyklus und sollten sehr wohl geeignet sein, die Existenz einer zeitlichen Variation der Tritiumproduktionsrate nachzuprüfen.

Unabhängig von dem Absolutwert der Tritiumkonzentration interessiert in diesem Zusammenhang vornehmlich die zeitliche Konstanz der Depositionsrates. Wenn die am Ort der Probenentnahme pro Jahr deponierte Tritiummenge in einem zeitlich konstanten Verhältnis zum Tritiumgehalt der Troposphäre gestanden hat, so ergibt sich aus diesen Proben der in Abb. 8 gezeigte zeitliche Verlauf der in der Troposphäre vorhandenen Tritiummenge (in willkürlichen Einheiten).

In der Abbildung ist einmal der Mittelwert der acht Messungen eingetragen, zum anderen zwei aus Gleichung

\* Dabei ist nicht berücksichtigt, daß das von der Erdoberfläche bzw. den Meeren verdampfende Wasser ebenfalls Tritium in die Troposphäre bringt. Dieser Beitrag  $Q_{EV}$  kann jedoch in guter Näherung als über lange Zeiten konstant angesehen werden und daher mit der troposphärischen Produktionsrate durch die kosmische Strahlung zusammengefaßt werden.  $Q = Q_{Trop, k. S.} + Q_{EV}$ . Gleichung (5) bleibt richtig, wenn  $\bar{Q}_{Trop, k. S.}$  durch  $Q$  ersetzt wird.

(5) berechnete Kurven für verschiedene Werte der mittleren Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre sowie

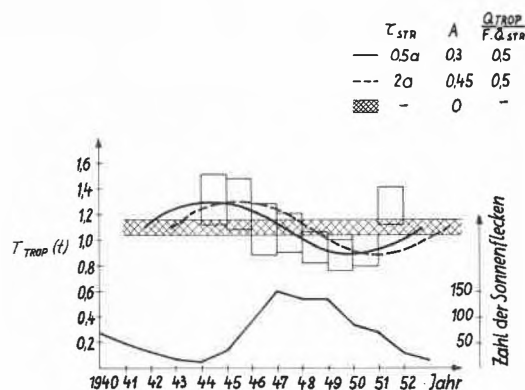


Abb. 8. Die Tritiumdepositionsrate (in willkürlichen Einheiten) für die Zeit von 1944 bis 1952, berechnet aus Messungen an Schneeproben aus Grönland (300 km östlich von Thule, Höhe etwa 2300 m). Eingezeichnet ist einmal der aus den Messungen folgende Mittelwert. Außerdem ist für zwei verschiedene Werte von  $A$  und  $\tau_{STR}$  die nach Gleichung (5) zu erwartende Variation der in der Troposphäre vorhandenen Tritiummengen eingetragen. Die Kurven wurden berechnet unter der Annahme, daß die troposphärische Produktionsrate *in Antiphase* mit dem Sonnenfleckenzyklus variiert. Zum Vergleich ist die Anzahl der Sonnenflecken für die fragliche Zeit angegeben (rechte Ordinate)

verschiedene Amplituden der Variation der stratosphärischen Produktionsrate. Beide Kurven wurden berechnet unter der Annahme, daß die Tritiumproduktion in Antiphase mit dem Sonnenfleckenzyklus variiert. (Zum

Vergleich ist die Anzahl der Sonnenflecken für die fragliche Periode ebenfalls eingetragen.)

Die Messungen deuten sicher nicht auf eine Variation des troposphärischen Tritiumgehaltes *in Phase* mit dem Sonnenfleckenzyklus hin. Sie geben somit keinerlei Bestätigung für die Annahme, daß entweder solares Tritium durch die Erde eingefangen oder Tritium in merklichen Mengen durch die solare Komponente der kosmischen Strahlung erzeugt wird. Die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten wird vielmehr erzielt, wenn man für die mittlere Verweilzeit des Tritiums in der Stratosphäre 0,5 Jahre, für  $A$  den Wert 0,3 und eine Variation *in Antiphase* mit dem Sonnenfleckenzyklus annimmt. Das aber deutet darauf hin, daß alles Tritium durch die galaktische kosmische Strahlung erzeugt wird. In diesem Falle allerdings besteht nach wie vor eine merkliche Diskrepanz zwischen der berechneten Tritiumproduktionsrate und der Tritiumzerfallsrate.

Es ist zu hoffen, daß weitere systematische Messungen eine Klärung der Frage ermöglichen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit für eine kritische Diskussion der Tritiumproduktionsrate und Tritiumzerfallsrate herangezogenen eigenen Arbeiten wurden begonnen während eines dreijährigen Aufenthaltes am Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies in Chicago. Die Messungen wurden im Laboratorium von Professor W. F. LIBBY durchgeführt, dem ich auch an dieser Stelle sehr herzlich für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen danken möchte.

Die Untersuchungen wurden mit ähnlichen experimentellen Mitteln in der Abteilung von Professor F. A. PANETH F. R. S. am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz fortgeführt.

## Strukturchemische Aspekte der Organozinnchemie\*

Von G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und M. J. JANSSEN

Institut für Organische Chemie T. N. O., Utrecht

### Summary

In a short survey the fundamental difference between organometallic and organometalloid chemistry is related to the reverse polarity of carbon-metal bonds in comparison with bonds between carbon and other elements. The several types of carbon-metal bonds are discussed with special emphasis on the elements of the fourth main group of the periodic system (Si, Ge, Sn and Pb).

The body of this paper is devoted to a description of the preparation and structure of a newly developed class of organotin compounds. These compounds have the general structure  $R_3SnR'$  in which R stands for an aliphatic or aromatic hydrocarbon radical and  $R'$  for a group that is bound by means of a tin-nitrogen bond. Compounds of this class are exceptionally stable when  $R'$  is an unsaturated group containing two nitro-

gen atoms in 1,3 position, e. g. imidazole, triazole or the hydrazoic anion. It is shown that these substances are hydrolysed in aqueous solution, but are stabilized in the crystalline state. The infrared spectra in the  $500\text{ cm}^{-1}$  region point to the presence of planar  $R_3Sn$  groups. From this combined evidence a new type of structure is proposed for these compounds in which the second nitrogen of the group  $R'$  is co-ordinated intermolecularly to a neighbouring tin atom. Thus each metal atom becomes five-co-ordinated with its axial positions bound to nitrogen and its equatorial positions to the hydrocarbon radicals.

The structure described above probably has a more general validity. It is proposed also for trialkyltin acylates, the physical properties of which can be explained by its aid.

\* Nach einem Vortrag gehalten am 27. Oktober 1961 im Kolloquium der Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

In Organometallverbindungen besteht ein direktes Bindungsverhältnis zwischen einem Metallatom und ein oder mehreren Kohlenstoffatomen. Die Organometallchemie ist also ein Teilgebiet der Organoelementchemie.

Es ist einigermaßen merkwürdig, daß die klassische organische Chemie von jeher stillschweigend alle Organoelementverbindungen beansprucht hat, in denen der Kohlenstoff in bezug auf das bindende Element *positiv* ist (also  $C^{\delta+}-E^{\delta-}$ ). Diese Kohlenstoff-Element-Beziehung gilt nur für einen ganz kleinen Teil der natürlichen Elemente, nämlich N, P, O, S, Se und die Halogene.

In den Organometallverbindungen finden wir nun gerade die umgekehrte Polarität: Der Kohlenstoff ist *negativ* in bezug auf das bindende Metall (also  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ ).

Ein fundamentaler Unterschied zwischen der  $C^{\delta+}-E^{\delta-}$ - und der  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$ -Bindung ist, daß der Kohlenstoff im ersten Falle von nucleophilen, im zweiten Falle von elektrophilen Reagenzien angegriffen wird. Das Umgekehrte gilt natürlich für E und M. Demzufolge sind uns in ihren organisch-chemischen Anwendungen die reaktiven *Organometallverbindungen* (z. B. die Alkalialkyle, die Organomagnesium- und -aluminiumverbindungen) als nucleophile Reagenzien bekannt.

Abgesehen von den Edelgasen, von Wasserstoff und von Kohlenstoff selbst gibt es also 75 natürliche Elemente, die zur Bildung von Organometallverbindungen im obengenannten Sinne imstande sind. Das Bindungsverhältnis kann, so weit jetzt bekannt ist, von dreierlei Art sein:

- Ausgesprochen *ionische* Metall-Kohlenstoff-Bindungen treten auf mit den Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe.
- Überwiegend kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindungen treten auf mit den Elementen der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe und der ersten und zweiten Nebengruppe. Diese Bindungen werden oft *kovalent-lokalisiert* genannt.
- Gleichfalls kovalenter Art sind die Beziehungen zwischen bestimmten  $\pi$ -elektronendonierenden Systemen und den Übergangsmetallen erster und zweiter Ordnung. Diese Bindungen können als *kovalent-delokalisiert* bezeichnet werden. Die Cyclopentadienylverbindungen sind die am meist bekannten Beispiele dieser Bindungsart.

Diese Einteilung ist natürlich eine schematische, und in der Praxis hat man, je nach der Stellung des Metalls im Periodensystem, immer mit einem intermediären Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu tun<sup>1</sup>.

Das Studium der Organozinnchemie hat uns allmählich veranlaßt, auch die übrigen Elemente der vierten Hauptgruppe in unsere Arbeiten zu beziehen. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß in dieser Gruppe die Metall-Kohlenstoff-Bindung überwiegend kovalent ist.

<sup>1</sup> Siehe z. B. E. G. ROCHOW, D. T. HURD und R. N. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957, S. 8, Tabelle 3.

Insbesondere die Verbindungen vom Typus  $R_4M^*$  sind sehr stabil. Die entsprechenden Verbindungen der verschiedenen Elemente ähneln sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die jeweils auftretenden Differenzen in den chemischen Eigenschaften können in erster Instanz aus dem zunehmenden Atomradius und der abnehmenden Elektronegativität der Zentralatome (insbesondere von C zum Si) verstanden werden (Tabelle 1).

Tabelle 1

M	Kovalenter Atomradius	Länge der C-M-Bindung in Verbindungen $(CH_3)_4M$	Elektronegativität (nach PAULING, GORDY)
C	0,77 Å	1,54 Å	2,5
Si	1,17	1,94	1,8
Ge	1,22	1,99	1,7
Sn	1,40	2,17	1,7
Pb	1,52	2,29	1,5

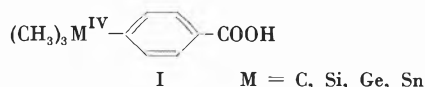
Für die Eigenschaften dieser Verbindungen in der angegebenen Reihenfolge ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Die von den Gruppen R ausgeübten sterischen Einflüsse werden geringer. In der genannten Reihenfolge sinkt die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen und auch ihre abschirmende Wirkung auf das Zentralatom. Demzufolge wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Einwirkung von Reagenzien leichter zugänglich, was sich in einer verminderten chemischen Stabilität äußert.
- Die interatomaren Abstände werden größer und die Bindungskräfte kleiner. Von Kohlenstoff nach Blei stellt man bei den Verbindungen  $R_4M$  eine regelmäßige Abnahme der Thermo- und Photostabilität fest.
- Die Polarisierbarkeit der Metall-Kohlenstoff-Bindung nimmt in der genannten Reihenfolge zu. Hierdurch werden diese Bindungen der Einwirkung von polaren Reagenzien leichter zugänglich. Insbesondere verlaufen ionische Reaktionen mit zunehmender Leichtigkeit, an sich auch schon durch die zunehmende Polarität der M-C-Bindung in den Verbindungen  $R_4M$ .

Ein wichtiger Unterschied zwischen Kohlenstoff und den übrigen Elementen der vierten Hauptgruppe ist, daß die letzteren nicht an die Oktettregel gebunden sind. Ihre maximale Kovalenz kann u. U. durch Mitbeteiligung von *d*-Bahnen in der Valenzhülle erhöht werden. Wenn auch das Vermögen zur Bildung von echten  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Doppelbindungen zweifelhaft (Si) oder unmöglich ist (Ge, Sn, Pb), so können doch bei allen Elementen außer Kohlenstoff  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen geformt werden. (Solche Bindungen treten auf, wenn ein  $\pi$ -Elektronenpaar einer am Me-

\* Im folgenden deutet R durchwegs eine organische Gruppe an, die mittels Kohlenstoff am Metall M gebunden ist.

tall gebundenen Gruppe an ein leeres  $d_{\pi}$ -Orbital des Metallatoms doniert wird.) Letztgenannte Bindungen, deren Auftreten notwendigerweise mit einer Oktetterweiterung verbunden ist, sind bis jetzt niemals mit Sicherheit bei Verbindungen  $R_4M$  beobachtet worden. Die Beobachtungen CHATTS und WILLIAMS<sup>2</sup> über die Säurestärke in der Verbindungsreihe I



können aber als ein Hinweis für das Auftreten von Partialdoppelbindungen vom Typus  $d_{\pi}-p_{\pi}$  betrachtet werden. Es gibt auch starke Indizien dafür, daß diese Bindungsart in Silicium-Sauerstoff- und Silicium-Stickstoff-Bindungen<sup>3</sup> auftritt.

Eine zweite Möglichkeit zur Oktetterweiterung ist eine  $spd$ -Hybridisierung unter Erhöhung der Gesamtzahl der gebundenen Atome. Dies kommt aber nicht vor beim Verbindungstypus  $R_4M$ , sondern nur, wenn eine oder mehrere Gruppen R durch elektronegative Substituenten (z. B. Halogene) ersetzt worden sind (siehe unten).

Nach dieser allgemeinen Einführung sei im folgenden ein merkwürdiger neuer Koordinationstypus beim Zinn besprochen, der kürzlich in Utrecht gefunden wurde. Die Untersuchungen sind noch keineswegs abgeschlossen, doch scheint es berechtigt zu sein, sie hier, wenn auch in vorläufiger Form, darzubieten.

Das tetravalente Zinn kann vier Grundtypen von Organozinnverbindungen bilden:



R hat die bereits früher angegebene Bedeutung (meistens einfache aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste), die Substituenten X können sein: Halogene, OH, OR, SH, SR, Säurereste usw., d. h. im allgemeinen negative Gruppen\*.

Es soll nun auf zwei Erfahrungstatsachen hingewiesen werden.

Erstens sind kaum Organozinnverbindungen beschrieben worden, in denen die Gruppe X mittels eines Stickstoffatoms am Zinnatom gebunden ist. Zum Beispiel sind keine Verbindungen vom Typus  $R_3SnNR_2^-$  mit Sicherheit bekannt. In dem kürzlich publizierten, sehr vollständigen Übersichtsartikel von INGHAM, ROSENBERG und GILMAN<sup>5</sup> ist keine einzige Verbindung dieser Art erwähnt worden.

\* Eine Übersicht über die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Organozinnverbindungen ist andernorts gegeben worden<sup>4</sup>.

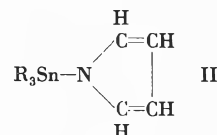
<sup>2</sup> J. CHATT und A. A. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1954, 4403.

<sup>3</sup> Siehe S. EABORN, *Organosilicon Compounds*, 3. Kapitel, Butterworth Scientific Publications, London 1960.

<sup>4</sup> G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES, *Angew. Chem.* 70 (1958) 298. G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. C. VAN EGMOND und J. G. NOLTES, *Chimia* 16, im Druck.

<sup>5</sup> R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG und H. GILMAN, *Chem. Rev.* 60 (1960) 459.

Wie wir gefunden haben, sind Verbindungen wie N-Trialkylstannylpyrrol (II),



in denen die basische Trialkylzinngruppe ein ziemlich «saurer» Wasserstoffatom ersetzt, zwar herzustellen, aber sehr instabil\*.

Zweitens nimmt in der Reihe  $SnX_4$ ,  $RSnX_3$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $R_3SnX$ ,  $R_4Sn$  das Vermögen zur Komplexbildung stark ab.  $SnCl_4$  ist ein starker Komplexbildner, wobei an die altbekannten Hexachlorostannate erinnert sei, abgeleitet von der Säure  $H_2SnCl_6$ . Wie bereits bemerkt, fehlt den Verbindungen vom Typus  $R_4Sn$  das Vermögen zur Komplexbildung völlig. Es ist klar, daß  $SnCl_4$  sehr leicht eine Oktetterweiterung erleidet und dabei von der tetra- in die hexa-koordinierte Form übergeht. Die Verbindungen  $R_4Sn$  dagegen sind an die tetra-koordinierte Form gebunden. Die Frage ist also, bei welchem kovalenten Substitutionsgrad das Vermögen zur Oktetterweiterung einer Beschränkung anheimfällt. Aus der Literatur geht hervor, daß sowohl in den Verbindungen  $RSnCl_3$  als auch in den Verbindungen  $R_2SnCl_2$  das Zinn zur Oktetterweiterung befähigt ist, und zwar unter Bildung von hexa-koordinierten Komplexen. Die Raman-Spektren der Verbindungen  $RSnCl_3$  in wässriger Salzsäure weisen auf die Anwesenheit der Ionen  $RSnCl_5^{2-}$  hin<sup>7</sup>. Dialkylzinnchloride bilden im wasserfreien Medium mit Pyridin schwache Komplexe mit der Zusammensetzung  $R_2SnCl_2 \cdot Py_2$ <sup>5</sup>. Sehr starke Chelatbildner wie Phenanthrolin und Dipyrindyl formen stabile hexa-koordinierte Komplexe mit  $R_2SnCl_2$ <sup>8</sup>. Für die Trialkylzinnchloride gibt es bis jetzt keine überzeugenden Anhaltspunkte für die Annahme von Oktetterweiterung bis zur Hexakoordination. Einer kürzlich erschienenen Arbeit von SEYFERTH und Mitarbeitern<sup>9</sup> ist aber zu entnehmen, daß für diesen Verbindungstypus Oktetterweiterung möglich ist, wenn auch nur zur Stufe der Pentakoordination. Er beschreibt das Auftreten des Ions  $(CH_3)_3SnBr_2^-$  in der Form seiner quaternären Phosphonium- und Ammoniumsalze. SEYFERTH nimmt für das betreffende Anion eine dimere Struktur mittels Brombrücken an, in der das Zinn also hexa-koordiniert ist; die

\* Freilich haben wir bereits vor längerer Zeit<sup>6</sup> ziemlich stabile Verbindungen, wie das N-Triäthylstannyl-*p*-toluolsulfonamid und das N-Triäthylstannylphthalimid, dargestellt. Auf diese Verbindungen wird später noch kurz zurückgekommen.

<sup>6</sup> J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the Field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute, Greenford (Middlesex) 1955.

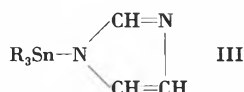
<sup>7</sup> H. KRIEGSMANN, Vortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, München, 30. August bis 6. September 1959.

<sup>8</sup> D. L. ALLESTON und A. G. DAVIES, *Chem. & Ind.* 1961, 551.

<sup>9</sup> D. SEYFERTH und S. O. GRIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1610.

Ablehnung der Pentakoordination wird von ihm aber nicht näher diskutiert.

Beim systematischen Studium von Triorganozinnverbindungen, die als vierter Substituent eine stickstoffheterozyklische Gruppe enthalten, stießen wir auf ganz einfach darstellbare und auffallend stabile neue Verbindungstypen. Wie bereits gesagt war die Einführung der Pyrrolgruppe zwar möglich, aber die Verbindung war sehr hydrolysenempfindlich. Überraschend leicht gelang dann die Einführung der *Imidazolyl*-Gruppe unter Bildung von leicht zu handhabenden Trialkyl- und Triaryl-imidazolylzinnverbindungen (III).



Diese Verbindungen zeigen sich gegenüber Luft und Wasser vollkommen stabil. Das N-Trimethylstannylimidazol läßt sich sogar aus siedendem Wasser umkristallisieren.

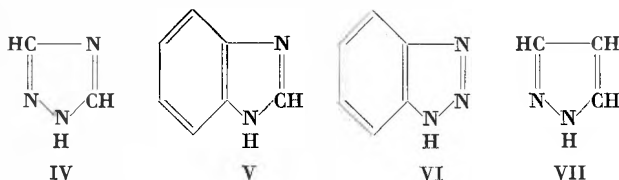
Für die Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen sind drei Methoden verwendet worden:

1. Die Einwirkung eines Triorganozinnchlorids  $R_3SnCl$  auf das N-Natrium- oder N-Kaliumderivat der heterozyklischen Verbindung in flüssigem Ammoniak.
2. Die Reaktion eines Triorganozinnhydroxyds oder -oxyds mit der heterozyklischen Verbindung in siedendem Benzol. Das gebildete Wasser wird azeotropisch entfernt.
3. Die Einwirkung von einem Triorganozinnhydroxyd oder -oxyd auf die heterozyklische Verbindung in Acetonlösung bei Zimmertemperatur. Die gewünschten Verbindungen präzipitieren in analytisch reiner Form.

Ähnliche Resultate wie mit Imidazol wurden mit 1,2,4-Triazol (IV), Benzimidazol (V) und Benzotriazol (VI) erhalten. Ebenso wenig wie mit Pyrrol gelang es aber, ausgehend von Pyrazol (VII) stabile Verbindungen zu erhalten.

Tabelle 2

	Smp.
N-Trimethylstannylimidazol	234–236°
N-Tripropylstannylimidazol	152–154°
N-Tributylstannylimidazol	65–67°
N-Trimethylstannyl-1,2,4-triazol	277–278°
N-Tributylstannyl-1,2,4-triazol	66–71°
N-Trimethylstannyl-benzimidazol	sublimiert über 200°
N-Tributylstannyl-benzimidazol	137,5 bis 139°
N-Trimethylstannyl-benzotriazol	221,5 bis 223°
N-Tributylstannyl-benzotriazol	78–88°



In Tabelle 2 sind einige von den bis jetzt erhaltenen Verbindungen zusammengefaßt.

Die entsprechenden Triphenylstannylverbindungen sind ebenfalls stabil und zeigen sehr hohe Schmelzpunkte ( $\sim 270^\circ$  bis über  $300^\circ$ ).

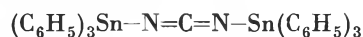
Nicht weniger merkwürdig sind die stabilen Produkte aus  $R_3SnCl$  und Natriumazid (Tabelle 3):

Tabelle 3

	Smp.	Sdp.
Trimethylzinnazid	120–121°	
Tributylzinnazid	fl.	118–120°/0,18 mm
Triphenylzinnazid	115–116°	

Diese Azide sind bei den angegebenen Temperaturen stabil und nicht zur explosiven Zersetzung zu bringen.

In diesem Zusammenhang sei auch ein aus Cyanamid  $H_2N-C\equiv N$  erhaltenes Produkt erwähnt. Aus Triphenylzinnchlorid und Natriumcyanamid erhielten wir die Verbindung



die also eine Carbodiimidstruktur enthält, wie aus Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und infrarotspektroskopischen Daten hervorging. Im IR-Spektrum fehlen die  $NH$ - und  $C\equiv N$ -Frequenzen, während eine starke  $N=C=N$ -Absorption wie für das Bis-cyclohexylcarbodiimid beobachtet wurde.

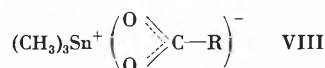
Es war von vornherein klar, daß irgendein stabilisierender Faktor wirksam sein mußte. Er wurde in der Anwesenheit eines zweiten Stickstoffatoms gesucht. Allerdings genügt diese Anwesenheit für die Erklärung der Stabilisierung nicht, wie aus den negativen Erfahrungen mit Pyrazol hervorgeht. Es gelingt ja auch nicht, z. B. N-Trimethylstannylpyrrol (II;  $R = CH_3$ ) durch Zugabe von Pyridin zu stabilisieren. Man muß also schließen, daß nur dann eine stabile Struktur auftritt, wenn ein zweites, und zwar doppelgebundenes tertiäres Stickstoffatom in sterisch günstiger Lage anwesend ist. Aus unseren Resultaten geht hervor, daß das der Fall ist, wenn das zweite Stickstoffatom  $\beta$ -ständig ist in bezug auf die ursprünglich anwesende  $NH$ -Gruppe. Wenn diese Situation vorliegt, schadet ein weiteres Stickstoffatom in der  $\alpha$ -Stellung nicht.

Das Eigentümliche ist nun, daß die Stabilität dieser Verbindungen sich besonders im kristallinen Zustand äußert, daß es sich also um eine Gitterstabilität handelt.

Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen, mit Ausnahme von den Trimethylverbindungen, ist äußerst gering. Soweit sie aber in Wasser gelöst sind, sind die Verbindungen vollständig hydrolysiert, wie aus elektrometrischen Titrations hervorgeht. Mit Hilfe von IR-Spektren glauben wir für diese Gitterstabilität eine Erklärung geben zu können. Die IR-Spektroskopie hat sich hier deswegen so brauchbar erwiesen, weil für die tetraedrischen Methylzinnverbindungen mit zwei und drei Methylgruppen am Zinn zwei charakteristische Absorptionsbanden in der Nähe von  $500\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden<sup>10, 11</sup>. Für Trimethylzinnchlorid sind es ein zur asymmetrischen C-Sn-Valenzschwingung gehöriges Band bei  $545\text{ cm}^{-1}$  und ein zur gleichen symmetrischen Valenzschwingung gehöriges Band bei  $515\text{ cm}^{-1}$ .

Theoretisch ist zu erwarten, daß für ein  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ -Ion, das notwendigerweise flach ist, im IR-Spektrum nur die Frequenz, die mit der asymmetrischen Vibration zusammenhängt, auftreten wird. Diese eine Frequenz findet man in der Tat für das Trimethylzinnfluorid<sup>10</sup>, und zwar bei  $555\text{ cm}^{-1}$  [übereinstimmend mit dem  $545\text{-cm}^{-1}$ -Band beim  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ]. Der salzartige Charakter des  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$  wird durch den sehr hohen Schmelzpunkt ( $360^\circ\text{C}$ ) erhärtet [vgl.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , Smp.  $37^\circ\text{C}$ ].

Überraschenderweise haben dieselben Autoren auch für das Trimethylzinnacetat (und gleichfalls für das Formiat und Propionat) die gleiche «asymmetrische» Frequenz gefunden. Hieraus haben sie geschlossen, daß im Trimethylzinnacetat eine ionische  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ -Gruppe vorliegt. Dementsprechend gaben sie die Struktur VIII für diese Verbindungen<sup>10, 12</sup> an:

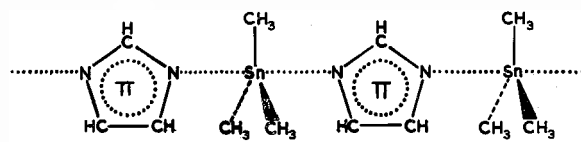


Eine entsprechende Situation fanden wir beim Trimethylstannyl-imidazol, nicht aber beim Trimethylstannyl-pyrrol: bei der ersten, und zwar stabilen Verbindung gibt es eine IR-Frequenz rund  $550\text{ cm}^{-1}$ , bei der zweiten instabilen Verbindung zwei IR-Frequenzen bei rund  $550$  bzw.  $510\text{ cm}^{-1}$ . Gleichfalls fanden wir bei den anderen stabilen heterozyklischen Verbindungen nur die Bande bei rund  $550\text{ cm}^{-1}$ . Das heißt also, daß wir in allen diesen Verbindungen eine flache Trimethylzinnstruktur anzunehmen haben, während im Trimethylstannyl-pyrrol die Trimethylzinngruppe einer tetraedrischen Struktur angehört.

Weil nun die Acidität des Pyrrols und des Imidazols sich kaum unterscheiden, muß das unterschiedliche Verhalten der betreffenden Organozinn-derivate dem

zweiten Stickstoffatom zugeschrieben werden. Hierfür gibt es wohl keine andere Möglichkeit als die Annahme einer koordinativen Beziehung zwischen diesem zweiten Stickstoffatom und dem Zinn. Da außerdem, wie vorher gezeigt wurde, die Stellung des zweiten Stickstoffatoms für das Auftreten einer stabilen Struktur von ausschlaggebender Bedeutung ist, muß man annehmen, daß schließlich sterische Faktoren die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Zustandekommens dieser koordinativen Beziehung bestimmen.

Alle diese Erwägungen haben uns zum Strukturbild IX für diesen Verbindungstypus geführt. Als Beispiel ist das N-Trimethylstannyl-imidazol gewählt worden.



IX

Es wird also im kristallinen Zustand eine *Pentakoordination* angenommen, die wahrscheinlich durch  $sp^3d$ -Hybridisierung zustande kommt. Wenn diese Koordination maximal ist, ist das mit den folgenden strukturellen Bedingungen verbunden: Erstens muß die Trimethylzinngruppe planar sein. Aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß dieser ersten Anforderung tatsächlich entsprochen wird. Zweitens sollen alle Zinn-Stickstoff-Abstände identisch und soll demzufolge der Imidazolring symmetrisch sein. Die Richtigkeit dieses Gesamtbildes wird jetzt auch röntgenographisch überprüft (Professor PEERDEMAN, Laboratorium für Kristallchemie der Universität, Utrecht). Es ist wohl interessant, darauf hinzuweisen, daß die soeben abgeleitete Struktur eine formelle Übereinstimmung mit dem bei organischen  $\text{S}_\text{N}2$ -Substitutionsreaktionen angenommenen «Übergangszustand» zeigt. Daß diese Struktur in unserem Falle stabil ist, muß der hier auftretenden  $sp^3d$ -Hybridisierung zugeschrieben werden, welche Möglichkeit beim Kohlenstoff grundsätzlich fehlt.

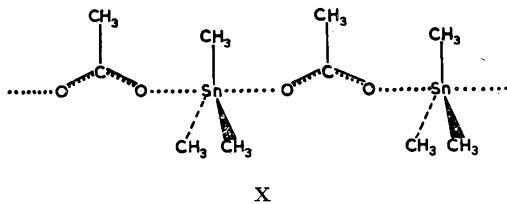
Ähnliche Strukturen werden auch für die übrigen heute beschriebenen stabilen Organozinnstickstoffverbindungen angenommen. Wir glauben, daß die hohe Gitterstabilität dieser Verbindungen mit der hohen Symmetrie und den Resonanzmöglichkeiten der betreffenden Strukturen zusammenhängt. Obschon die Zinn-Stickstoff-Bindungen zweifellos polar sind, gibt es keinen Grund, sie als vollständig ionisch zu betrachten.

Das führt uns zum Schluß zurück auf die Trimethylzinnacylate, für die OKAWARA<sup>10, 12</sup> *et al.* ein Strukturbild mit einem Trimethylzinn-Ion und einem Acylat-Ion gegeben haben. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß auch hier die vorgeschlagene ionische Struktur durch eine Struktur zu ersetzen wäre, in der  $sp^3d$ -Hybridisierung angenommen wird. Für Trimethylzinnacetat z. B. wird Struktur X statt VIII vorgeschlagen:

<sup>10</sup> R. OKAWARA, D. E. WEBSTER und E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3287.

<sup>11</sup> H. KRIEGSMANN und S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 212.

<sup>12</sup> R. OKAWARA und H. SATI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16 (1961) 204.



Also auch hier eher eine partial kovalente als eine ionische Struktur. Es darf darauf hingewiesen werden, daß die beiden Sauerstoffatome sich wiederum in 1,3-Stellung befinden, wie das auch bei den stabilen Stickstoffverbindungen gefordert wurde.

Die früher genannten stabilen Stickstoffverbindungen N-Triäthylstannyl-*p*-toluolsulfonamid und N-Triäthylstannyl-phthalimid reihen sich zwanglos in die hier entwickelten Vorstellungen ein.

Wir glauben, daß der an und für sich bisher seltenen Pentakoordination bei den Trialkyl- und Triarylzinnverbindungen eine ganz allgemeine Bedeutung zukommt. Wie beim Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium

scheint sich beim Übergang vom Germanium zum Zinn eine sprunghafte Änderung zu ergeben. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß die Trialkyl-Germanium-Verbindungen des heute besprochenen Typus anderer Struktur sind. Für die entsprechenden Bleiverbindungen liegen aber die Verhältnisse anscheinend wieder so, wie sie für das Zinn beschrieben worden sind.

Es wurde darauf hingewiesen, daß Monoalkyl- und Dialkylzinnverbindungen zur Hexakoordination imstande sind, daß diese Koordinationsmöglichkeit aber beim Trialkylzinn bisher nicht gefunden wurde. Es besteht die Möglichkeit, daß Dialkylzinn gewissermaßen einen Übergangsfall bildet und daß es gelingt, Molekülsysteme zu finden, mit denen auch das Dialkylzinn einer Pentakoordination zugänglich gemacht werden kann. In dieser Richtung werden die Untersuchungen jetzt fortgesetzt.

Dem «International Tin Research Council» sei gedankt für die Unterstützung unserer Arbeiten und für die Erlaubnis zur Publikation.

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

### Über das natürliche Vorkommen von Lycopersen in *Neurospora crassa*\*

Wir haben 1957 den Einbau von Mevalonsäure-2-<sup>14</sup>C in die Carotinoide der *Neurospora crassa* feststellen können<sup>1</sup>. Die gleiche Beobachtung machte auch GOODWIN (1957) bei *Phycomyces blakesleanus*<sup>2</sup>. Daraus haben wir geschlossen, daß dieser Pilz als erste C<sub>40</sub>-Carotinoidvorstufe Lycopersen bilden müsse<sup>3</sup>. Lycopersen wurde 1944 von KARRER synthetisiert<sup>4</sup>, konnte aber bis dahin nicht in der Natur gefunden werden. Es gelang jedoch, aus Geranyl-geranyl-pyrophosphat auf enzymatischem Wege eine Verbindung zu synthetisieren, die mit Lycopersen identisch sein dürfte<sup>5</sup>. Diese Reaktion muß demnach wie die enzymatische Bildung von Squalen aus Farnesyl-Pyrophosphat verlaufen, der C<sub>30</sub>-Vorstufe der Sterine.

Die Schwierigkeit des Lycopersen-Nachweises lag zur Hauptsache in der sauberen Trennung von Lycopersen und Squalen, da in Pilzextrakten Squalen und Lycopersen in der gleichen Fraktion auftreten und beide Substanzen mit Ausnahme des Molekulargewichtes sehr

ähnliche Eigenschaften aufweisen. Gemäß einer mündlichen Mitteilung ist es nun GOODWIN gelungen, auf chromatographischem Wege Lycopersen, Squalen und Phytoen zu trennen. Auch uns gelang eine sichere, dünnschichtchromatographische Trennung von *all-trans*-Lycopersen (von ISLER *et al.*<sup>6</sup> synthetisiert) und natürlichem, reinem *all-trans*-Squalen auf Silicagel G (Merck) mit Cyclohexan als Laufmittel. Zwischen den z. B. mit Phosphormolybdänsäure<sup>7</sup> sichtbar gemachten Substanzen besteht ein farbloser Zwischenraum von etwa 0,5 cm bei einer Laufstrecke der Lösungsmittelfront von etwa 10 cm.

Bei unseren Untersuchungen mit *N. crassa* haben wir, in der Hoffnung, Lycopersen anzureichern, die Bildung farbiger Carotinoide mit Diphenylamin (etwa 7·10<sup>-5</sup>-m)<sup>8</sup> gehemmt. Die fast farblosen Pilzmyzelien extrahierten wir mit Aceton und Petroläther und chromatographierten den in trockenen Petroläther übergeführten Extrakt bei Zimmertemperatur im Dunkeln an Aluminiumoxyd (standardisiert, neutral, Merck) mit Petroläther als Elu-

\* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 12. Dezember 1961.

<sup>1</sup> E. C. GROB, *Chimia* 11 (1957) 338.

<sup>2</sup> G. D. BRAITHWAITE und T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 56 (1957) 31.

<sup>3</sup> E. C. GROB, *Ciba Foundation Symposium on Biosynthesis of Terpenes and Sterols* 1959, 267.

<sup>4</sup> P. KARRER und H. KRAMER, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1301.

<sup>5</sup> E. C. GROB, K. KIRSCHNER und F. LYNEN, *Chimia* 15 (1961) 308.

<sup>6</sup> O. ISLER *et al.*, unveröffentlicht.

<sup>7</sup> D. KRITCHEVSKY und M. R. KIRK, *Arch. Biochem. Biophysics* 35 (1951) 346.

<sup>8</sup> G. TURIAN, *Physiol. Plant.* 10 (1957) 667.

tionsmittel. Nach Durchlauf von etwa 75 ml (bei einer Säulenfüllung von  $3 \text{ cm}^2 \times 25 \text{ cm}$ ) fanden wir eine phytoenfreie Fraktion, die ein Substanzgemisch enthielt, das sich dünn-schichtchromatographisch sauber in Einzelkomponenten trennen ließ (Phytoen folgt in einer späteren Fraktion). Die  $R_f$ -Werte der Hauptkomponenten stimmen mit denen von Lycopersen und Squalen überein. Unter unseren Bedingungen betragen sie für synthetisches Lycopersen  $0,44 \pm 0,02$ ; für reines, natürliches Squalen  $0,30 \pm 0,01$  und für die gefundene Fraktion  $0,45 \pm 0,02$  und  $0,29 \pm 0,02$  (je Mittelwerte aus fünf bzw. vier Chromatogrammen). Hieraus schlossen wir, daß diese Fraktion zur großen Hauptsache aus einem Gemisch von Lycopersen und Squalen besteht.

Dafür, daß die zwei Hauptkomponenten unserer Fraktion mit Lycopersen bzw. Squalen identisch sind, sprechen auch die Mischchromatogramme mit den reinen Vergleichssubstanzen sowie eine Farbreaktion mit Carr-Price-Reagens. (Durch Besprühen der Chromatogramme von Lycopersen bzw. Squalen oder gewissen anderen, auch unpolaren Extraktstoffen aus *N. crassa* mit einer

10prozentigen Lösung von käuflichem Antimontrichlorid in  $\text{CHCl}_3$  und Erwärmen der Platten während kurzer Zeit im Trockenschrank auf etwa  $100^\circ \text{C}$  werden die Substanzen als rote Flecken sichtbar.) Weiter wurde die isolierte Lycopersen-Fraktion in Mischung mit synthetischem Lycopersen mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert und in keinem Fall eine Auftrennung beobachtet.

Aus unseren Versuchen glauben wir schließen zu dürfen, daß Lycopersen eine in *N. crassa* natürlich vorkommende Substanz darstellt. Die Rolle des Lycopersens in der Biosynthese der Carotinoide zu ermitteln, ist das Ziel weiterer Arbeiten.

Der Firma F. Hoffmann-La Roche, Basel, danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie für die freundliche Überlassung von synthetischem Lycopersen und natürlichem Squalen.

E. C. GROB und A. BOSCHETTI

Institut für organische Chemie und  
Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern

### Chronique Chronik Cronaca

#### Ehrungen

**Werderpreis.** Die Werdermedaille und der Werderpreis für 1961 sind an Prof. Dr. O. HÖGL, Chef der Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern, verliehen worden.

**Dechema-Preis.** Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS, Zürich, erhielt den Dechema-Preis 1960 der Max-Buchner-Forschungstiftung. Diese Auszeichnung, die aus einer Urkunde und einem Geldbetrag von 10000 DM besteht, wurde ihm verliehen für die erfolgreiche Bearbeitung grundlegender Verfahren und im besonderen für die Auffindung eines neuen Verfahrens zur Stofftrennung, das die Reindarstellung von Isotopen erlaubt, deren Trennung bisher nicht möglich war (Thermodiffusionstrennrohrverfahren).

Die Technische Hochschule Hannover verlieh an Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS die Würde eines Ehrendoktors.

In Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeiten hat die New York Academy of Sciences Prof. Dr. HUBERT BLOCH, Leiter der biologischen Forschungsabteilung der Ciba AG in Basel, zum «Fellow» ernannt.

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft hat an PD Dr. OTTO FLÖRKE, ETH Zürich, den V. M. Goldschmidt-Preis verliehen.

Prof. Dr. HANS FLÜCK, ETH Zürich, wurde zum Ehrenmitglied des Schweizerischen Apothekervereins und der Griechischen Pharmazeutischen Gesellschaft ernannt.

R. B. WOODWARD, Professor der Chemie an der Harvard University, Cambridge (Mass., USA), erhielt als erster die Goldene Wissenschaftsmedaille, die der Vatikan für außergewöhnliche Leistungen auf den Gebieten der naturwissenschaftlichen Forschung verleiht.

**Universität Bern.** PD Dr. RUDOLF WEBER, zurzeit Oberassistent am Zoologischen Institut, wurde zum außerordentlichen Professor *ad personam* für das Gebiet der Zoologie, insbesondere der Zellbiologie und der chemischen Embryologie,

befördert. Zugleich wird am Zoologischen Institut eine Abteilung für Zellbiologie geschaffen, deren Leitung Professor WEBER übertragen wurde.

**Universität Genf.** Der Genfer Staatsrat hat MARTIN PETER zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik berufen. PETER ist Leiter einer Forschungsgruppe der Bell-Telephone Company in New Jersey. – Professor E. KELLENBERGER wurde zum ordentlichen Professor für Biophysik befördert. – R. GALOPIN wurde zum außerordentlichen Professor für spezielle Mineralogie ernannt.

**Eidgenössische Technische Hochschule.** Dr. PETER HENRICI, zurzeit Professor für Mathematik an der University of California, Los Angeles, wurde mit Amtsantritt auf den 1. Oktober 1962 zum ordentlichen Professor für Mathematik in deutscher Sprache ernannt und Prof. Dr. H. RUTISHAUSER zum ordentlichen Professor für angewandte Mathematik mit Amtsantritt auf den 1. April 1962.

**Inrescor, Zürich.** Dr. H. A. KRÄSSIG, Direktor für Grundlagenforschung bei der Industrial Cellulose Ltd., Hawkesbury/Ontario (Kanada), ehemaliger Mitarbeiter von Professor H. STAUDINGER und Dozent an der Universität Freiburg im Breisgau, wurde zum Direktor der Inrescor, Internationalen Forschungsgesellschaft in Zürich, berufen. Die Gesellschaft befaßt sich mit industrieller Vertragsforschung auf dem Textil- und Kunststoffgebiet.

**Sir James Chadwick 70jährig.** Sir JAMES CHADWICK, Liverpool, der 1935 für seine Entdeckung des Neutrons mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde, feierte seinen 70. Geburtstag.

† **Professor Friedrich Richter.** Am 22. November 1961 ist Professor Dr. h. c. FRIEDRICH RICHTER, Vorstand des Beilstein-Instituts für Literatur der organischen Chemie, im Alter von 65 Jahren gestorben. Der Verstorbene trat im Jahre 1918 in die Redaktion des 1880 von BEILSTEIN begründeten Handbuchs ein und war seit 1933 Hauptredaktor. Auch als Herausgeber des *Lehrbuchs der organischen Chemie* von HOLLEMAN ist Professor RICHTER bekannt geworden.

## Informations Informationen Notizie

### Vorträge

*Berner Chemische Gesellschaft.* 26. Januar: PD Dr. E. C. GROB (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Über die Biogenese der Carotine und Carotinoide.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 24. Januar: Prof. Dr. A. TURKEVICH (Enrico-Fermi-Institut, Chicago, zurzeit CERN, Genf), Titel noch unbekannt. – 7. Februar: Prof. Dr. H. C. LONGUET-HIGGINS (University Chemical Laboratory, Cambridge/England), Titel noch unbekannt.

*Photographisches Kolloquium ETH.* 25. Januar: Dr. H. HIRSCH (Research Laboratory, Kodak Ltd., Wealstone-Harrow), Iodidreiche Kerne in Emulsionskörnern, deren Bildung und Einfluß auf die Photolyse. – 8. Februar: Prof. Dr. O. JEGER (ETH, Zürich), Photochemische Reaktionen.

*Société chimique de Genève.* 19 janvier: CH. WAKKER, D<sup>r</sup> ès sc., (Analix S. A.), L'analyse par fluorescence des rayons X.

*Schweizerische Chemische Gesellschaft.* Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat eine Einladung der Società Chimica Italiana zu einem gemeinsamen Kongreß in Neapel angenommen. Der Kongreß wird vom 27. Mai bis 2. Juni 1962 in der Mostra d'Oltremare in Neapel stattfinden und zehn Hauptvorträge sowie eine größere Zahl von Kurzreferaten umfassen. Es soll auch Gelegenheit geboten werden zur Besichtigung der Kunststätten in und um Neapel und zum Besuch einer Anzahl von Industriebetrieben.

*Veranstaltungen des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT).* Im Februar/März 1962 führt der SVMT im Rahmen der 25-Jahr-Feier der EMPA St. Gallen bzw. der 50-Jahr-Feier der Versuchsanstalt in Abständen von ein bis zwei Wochen vier Tagungen über Textilprüfprobleme, Leder- und Schuhprüfung, Fette und Öle, Waschmittel, Papierindustrie und graphisches Gewerbe durch. – Am 9. Februar findet in Zürich ein Diskussionstag über Probleme der Vakuum-Metallurgie statt und vom 28. bis 30. Mai 1962 in Lausanne und Montreux eine gemeinsame internationale Tagung mit der Fachgruppe für Wärmebehandlung, dem Institut für Härtetechnik und der Société française de métallurgie.

*Internationale Atomenergie-Organisation.* Die IAEO wird vom 16. bis 20. April 1962 in Wien ein Symposium über Reaktorsicherheit und vom 4. bis 9. Juni 1962 in Salzburg eine wissenschaftliche Konferenz über die Korrosion von Reaktormaterialien veranstalten. Interessenten erhalten Auskunft beim Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern.

*Auswahlprobleme auf dem Gebiete der Kunststoffe.* Diese Tagung wird vom 15. bis 17. Oktober 1962 im Königlichen Institut für die Tropen in Amsterdam abgehalten als Auftakt zur dritten internationalen Kunststoffmesse «macroPlastic», die vom 18. bis 25. Oktober 1962 in Utrecht stattfinden wird (vgl. *Chimia* 15 [1961] 436). Es ist beabsichtigt, verschiedene materialtechnische und technisch-wirtschaftliche Probleme, die bei der Auswahl eines bestimmten Kunststoffes in Betracht gezogen werden müssen, vom technisch-wissenschaftlichen Standpunkt aus zu behandeln. Weitere Auskunft erteilt N. V. 't Raedthuys, Tesselschadestraat 5, Amsterdam.

*Achema 1964.* Die Achema-Tagung 1964 wurde auf die Zeit vom 26. Juni bis 6. Juli 1964 festgesetzt. Sie wird als 14. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen in Frankfurt am Main in Verbindung mit einem Europäischen Treffen für chemische Technik stattfinden.

*Schweizerisches Patent- und Muster- und Modellblatt.* Die Publikationen des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigen-

tum auf dem Gebiet des Patent- und Muster- und Modellwesens sind bisher bekanntlich im *Schweizerischen Handelsamtsblatt* erschienen. Interessenten konnten sich zudem auf den Separatdruck dieser Publikationen, die sogenannte Patent- bzw. Muster- und Modell-Liste, abonnieren. Aus verschiedenen Gründen werden nun mit Beginn des Jahre 1962 die genannten Publikationen nicht mehr im *Schweizerischen Handelsamtsblatt*, sondern in einem eigenen, neuen Publikationsorgan, betitelt *Schweizerisches Patent- und Muster- und Modellblatt*, erscheinen. Dieses Blatt wird halbmonatlich herausgebracht, erstmals am 31. Januar 1962, und umfaßt drei Teile. I. Teil: «Allgemeines.» Allgemeine Mitteilungen des Amtes für geistiges Eigentum, die vorläufig nur einmal monatlich erscheinen. II. Teil: «Erfindungspatente.» Inhalt der bisherigen Patentliste sowie Bekanntmachungen von Patentgesuchen, die der amtlichen Vorprüfung unterstehen. III. Teil: «Muster und Modelle.» Inhalt der bisherigen Muster- und Modell-Liste. Die drei Teile werden so gedruckt, daß sie separat eingebunden werden können. Das Jahresabonnement kostet für Abonnenten aus dem Inland Fr. 35.–, im Ausland Fr. 40.–. Weitere Auskunft erteilt das Eidgenössische Amt für geistiges Eigentum, Bern 3, das auch Abonnementsbestellungen entgegennimmt.

*Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) nimmt Vorschläge für Forschungsaufträge aus der Schweiz entgegen.* Die IAEO hat den eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie gebeten, Vorschläge über den Abschluß von Forschungsverträgen mit schweizerischen Hochschulen und Forschungsanstalten zu unterbreiten. Eine Schrift, die alle nützlichen Angaben über den Abschluß solcher Verträge und deren Finanzierung sowie eine Liste der Themen enthält, kann von Interessenten beim Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern, bezogen werden.

*Ciba Corporation.* Auf Beginn des Jahres 1962 wurden die verschiedenen Tochtergesellschaften der Ciba in den USA zu einer Holdinggesellschaft, der Ciba Corporation, zusammengeschlossen. Dr. ROBERT KÄPPELI und Dr. VICTOR UMBRICH haben den Vorsitz und die Präsidentschaft dieser neuen Organisation übernommen. Dem Verwaltungsrat gehören alle Mitglieder der ehemaligen Ciba States Ltd. an, außer FRANK COMMON, der zurückgetreten ist. Dr. ALBERT WETTSTEIN wurde neu dazu gewählt.

*Abbott plant den Bau einer radiopharmazeutischen Fabrik in Japan.* Die schweizerische Tochtergesellschaft der «Abbott Laboratories» und die «Dainippon Pharmaceutical Co. Ltd.» in Osaka haben bei der japanischen Regierung das Gesuch zum Bau einer Fabrik eingereicht, die Radio-Arzneien für Japan herstellen soll. Zu diesem Zweck würde von den beiden Firmen eine gemeinsame Gesellschaft, die «Dainobot Radioisotope Laboratories Ltd.», gegründet. Falls die Genehmigung noch dieses Jahr erteilt wird, kann das Werk Mitte 1962 in Betrieb genommen werden.

*Neue Broschüren der Du Pont.* Die Kunststoffabteilung der Du Pont de Nemours International S. A. hat eine deutschsprachige Broschüre über Du Pont Teflon-Fluorcarbonharze herausgegeben. Ferner erschien ein deutschsprachiges Verzeichnis von Du Pont-Chemikalien, die an verarbeitende Unternehmen in Europa geliefert werden können. In dieser Aufstellung sind verschiedene Spezialprodukte mit neuen und bemerkenswerten Anwendungsmöglichkeiten enthalten. Beide Broschüren können bei der Du Pont de Nemours International S. A., route de l'Aire, Genf, angefordert werden.

*Dünnschicht-Chromatographie.* In den von der Firma M. Woelm, Eschwege, herausgegebenen Woelm-Mitteilungen A1 10 wird über eine Serie neuentwickelter Dünnschichtabsorptionsmittel, die alle ohne Bindemittel angewendet werden, berichtet.

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

## Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen

Samstag, den 3. Februar 1962, in Basel

### Thema: Chemie und Technologie der Silikone

#### Wissenschaftlicher Teil

Die Wintertagung wird in Anbetracht der Aktualität des Themas und des Interesses, auf welches diese Silikon-Tagung bei breiteren Chemikerkreisen stößt, in etwas erweitertem Rahmen als üblich, ganztägig, durchgeführt.

Großer Hörsaal des Instituts für organische Chemie der Universität Basel, Eingang St. Johannis-Ring 19

- |           |  |
|-----------|--|
| 9.30 Uhr  | Prof. Dr. G. FRITZ, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster (Westfalen): <i>Die Chemie der siliciumorganischen Verbindungen</i>                  |
| 10.30 Uhr | Prof. Dr. H. STAMM, Th. Goldschmidt AG, Essen: <i>Die Chemie der Silikone</i>  |
| 11.30 Uhr | Dr. G. ROSSMY, Th. Goldschmidt AG, Essen: <i>Organofunktionelle Silikone</i>   |
| 14.00 Uhr | Prof. Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER, Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt: <i>Über Organo-Silicagel</i> |
| 14.35 Uhr | Prof. Dr. W. NOLL, Leverkusen-Bayerwerk: <i>Die Technologie der Silikone</i>   |
| 15.35 Uhr | Pause  |
| 15.45 Uhr | Dr. W. KRAUSS, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen: <i>Silikonharze, Silikonöle und Silikonfette</i>  |
| 16.30 Uhr | A. RICHARD und R. BOREL, SISS, Société Industrielle des Silicones, Paris: <i>Les Elastomères Silicones Un Elastomère né de la Roche</i> (film)                   |
| 17.30 Uhr | <b>Generalversammlung</b><br>Am gleichen Ort   |
| 19.30 Uhr | <b>Jahresessen</b><br>Im Stadt-Casino Basel, Barfüßerplatz, 1. Stock   |

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. Der Vorstand würde sich freuen, wenn auch dieses Jahr recht viele Mitglieder unserer Einladung Folge leisten würden. Bringen Sie, wenn möglich, Ihre Dame mit. Für gediegene Unterhaltung ist auch dieses Jahr in bester Form gesorgt.

Weitere Details werden die Mitglieder durch die persönliche Einladung mit Anmeldekarte erfahren. Nichtmitglieder wollen sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, Zürich 8, melden.

#### Kurzer Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1961

Seit 1957 sind die Veranstaltungen des SChV in regelmäßig wiederkehrendem Turnus durchgeführt worden, so auch im Jahre 1961. Neben der Kleinarbeit der Geschäftsstelle und einzelner Vorstandsmitglieder lag auch im vergangenen Jahr das Schwergewicht auf der Herausgabe der *Chimia* und der Durchführung von Vortragstagungen, die jeweils ein geschlossenes und aktuelles Thema behandeln. Um der großen Flut von wissenschaftlichen Veranstaltungen etwas zu steuern und mit Rücksicht auf das Europäische Treffen für Chemische Technik in Frankfurt am Main im Sommer und unser Symposium im Herbst, wurde von einer Sommertagung abgesehen.

#### *Arbeitstagungen*

Die Wintertagung fand am 4. Februar 1961 anlässlich der Generalversammlung in Bern statt und befaßte sich mit dem Thema der «Photographie» (siehe *Chimia* 14 [1960] 420). Am 19. April 1961 fand an der ETH eine Vortragsreihe «Isotopen in der Materialprüfung» (siehe *Chimia* 15 [1961] 319) statt, die als gemeinsame Veranstaltung des Schweizerischen Verbandes für Materialprüfungen der Technik (SVMT), der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA) und unseres Verbandes angezeigt war. Der SChV war dabei reiner Nutznießer, denn es sei dankbar hervorgehoben, daß der SVMT alle Arbeiten für die Organisation der instruktiven Veranstaltung übernommen hatte. Am 27. und 28. Oktober 1961 folgte sodann im großen Physikhörsaal der ETH das «Symposium

über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung» (siehe *Chimia* 15 [1961] 464), dem in jeder Hinsicht ein großer Erfolg beschieden war.

#### Mitgliederbewegungen 1961

Mitgliederbestand am 1. Januar 1961 . . . . .	1088
Eintritte . . . . .	37
Austritte . . . . .	26
Ausschlüsse . . . . .	4
Gestorben . . . . .	3
	<u>33</u> 33
Zuwachs . . . . .	4 4
Mitgliederbestand am 1. Januar 1962 . . . . .	<u>1092</u>

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

HANS AEBERHARDT, dipl. chem., Visp  
CH. FLURY, dipl. ing. chem., St. Gallen  
Dr. A. GASSMANN, Basel

#### Gesellschaftliches

Das Jahresessen nach der Generalversammlung nahm im Ambassadorsaal des Hotels «Savoy» in Bern einen gediegenen Verlauf. Besonders lebhaft und angeregt war die Unterhaltung am Bankett, das am 27. Oktober 1961 die Referenten und Teilnehmer am Symposium über Polyadditionsprodukte im «Zunftthaus zur Meise» in Zürich vereinigte.

#### Die Chemiker-Kammer

Der Kammer wurden im abgelaufenen Jahr keine besonderen Aufgaben überwiesen. Verschiedene in ihren Bereich fallende Probleme sind zunächst im Vorstand besprochen worden, so namentlich die Einführung einer Altersversicherung für diejenigen Mitglieder, denen eine solche fehlt.

#### Beziehungen zu andern Organisationen

Neben den Verbindungen, die wir zu inländischen Zusammenschlüssen ähnlicher Zielsetzung pflegen, nahmen Vertreter unseres Verbandes an zahlreichen Veranstaltungen teil, die von den Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieurwesen und Korrosion anlässlich der Achema vom 9. bis 17. Juni 1961 in Frankfurt am Main durchgeführt wurden.

Der Schweizerische Chemiker-Verband und seine Zeitschrift, die *Chimia*, dürfen auf eine ruhige und erfreuliche Weiterentwicklung im abgelaufenen Jahr zurückblicken. Allen, die zu diesem Erfolg beigetragen haben, gebührt unser Dank.

Lüthi

### Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1961

#### Stellenvermittlung

Die Stellenvermittlung für den SChV wird seit dem Frühjahr 1957 durch die Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS), Lutherstraße 14, Zürich, besorgt. Im Berichtsjahr waren 6 stellensuchende Chemiker eingeschrieben. Im wöchentlich erscheinenden Stellenbulletin der STS wurden in 39 Ausschreibungen insgesamt 19 Stellen für Chemiker angeboten, von denen eine durch die STS vermittelt werden konnte. Die Ausschreibung dieser Chemikerstellen wurde wiederum durch regelmäßige Publikation in der *Chemischen Rundschau* unterstützt.

Die Aufsichtskommission der STS, in welcher der SChV wie bisher durch seinen Präsidenten und den Leiter der Geschäftsstelle vertreten war, hielt am 4. Juli 1961 ihre jährliche Sitzung ab. Bei dieser Gelegenheit wurde eine Statutenrevision durch-

geführt. Mitglieder der STS, die rechtlich als Verein organisiert ist, sind gegenwärtig folgende Berufs- und Arbeitgeberverbände:

Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein,  
Gesellschaft ehemaliger Studierender der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Association amicale des anciens élèves de l'Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne,  
Schweizerischer Technischer Verband,  
Arbeitgeberverband Schweizerischer Maschinen- und Metall-industrieller,  
Schweizerischer Baumeister-Verband,  
Schweizerischer Chemiker-Verband.

Als Folge der Entwicklung auf dem Arbeitsmarkt für technische Berufe ist festzustellen, daß die Anstrengungen der Arbeitgeber, technisches Personal für freie Arbeitsplätze, vor allem durch Ausschreibungen in der Tages- und Fachpresse zu gewinnen, die Vermittlungstätigkeit der STS beeinträchtigen. Im weiteren spielen auch neuere Formen der Personalauslese, wie sie z.B. durch psychotechnische Institute und Berater betrieben werden, eine gewisse Rolle; die STS hat sich diesbezüglich bereit erklärt, den Arbeitsgeberfirmen auf Wunsch auch in analoger Weise bei der Personalgewinnung und -auslese behilflich zu sein.

#### Arbeitsmarktlage

Diese ist für das technische Personal allgemein wie auch für die Chemiker speziell weiterhin denkbar günstig geblieben. Trotzdem werden von den zuständigen Behörden neue Gesuche um Arbeitsbewilligungen für ausländische Chemiker dem SChV nach wie vor zur Begutachtung unterbreitet und von uns sorgfältig geprüft; zu Einsprachen ergab sich für uns jedoch für das Berichtsjahr in keinem Falle ein begründeter Anlaß.

#### Diverses

Die Geschäftsstelle des SChV ist mit dem Berichterstatter auf 1. Oktober 1961 an die Falkenstrasse 12, Zürich 8, umgezogen. Sie stand dem Vorstand und den Mitgliedern des SChV in gewohnter Weise zur Verfügung und wurde wie immer auch für zahlreiche Auskünfte aller Art in Anspruch genommen. Beim Symposium über Polyadditionsprodukte verursachte der Umstand, daß zwei Drittel aller Anmeldungen erst nach dem Anmeldetermin eintrafen und wegen des verspätet einsetzenden Andranges sozusagen in letzter Stunde ein größerer Hörsaal beschafft werden mußte, erhebliche organisatorische Schwierigkeiten, welche uns zur Bitte veranlassen, Anmelde-termine bei künftigen Veranstaltungen wenn immer möglich einzuhalten.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

### Bericht über die *Chimia* im Jahre 1961

Die Seitenzahl des Jahrganges 1961 liegt mit 582 sehr beträchtlich über derjenigen des Vorjahres (434). Dabei entfallen allerdings 226 Seiten auf das Januarheft, in welchem sämtliche am Symposium über Farbenchemie (Basel, 24. bis 29. Juni 1960) gehaltenen Vorträge zum Abdruck kamen. Die Herausgabe dieses umfangreichen Heftes, das in sachkundiger Weise von PD Dr. W. JENNY, Basel, redigiert wurde, war nur dadurch möglich, daß die Mehrkosten in großzügiger Weise von der Basler Farbstoffindustrie übernommen wurden. Die Zahl der Originalarbeiten für den ganzen Jahrgang beträgt 91 (57), davon entfallen 31 auf das Farbsymposium-Heft, die übrigen Hefte enthalten noch 20 Übersichtsartikel und 40 (26) Kurze Mitteilungen. Von den 91 Arbeiten waren 65 (47) in deutscher, 18 (5) in französischer und 8 (5) in englischer Sprache abgefaßt. 22 (16) Artikel stammen von nichtschweizerischen Autoren mit Wohnsitz im Ausland.

Die an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gehaltenen Vorträge (Photographische Chemie) wurden mit einer Ausnahme *in extenso* abgedruckt. Durch Abdruck von Autoreferaten wurde über folgende in der Schweiz gehaltene Tagungen berichtet: Winterversammlung und Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (11. Februar 1961 in Fribourg bzw. 23. September 1961 in Biel), VI<sup>es</sup> Journées Biochimiques Latines (25. bis 28. Mai in Genf), Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie (1./2. September 1961 in Lugano). Über eine Reihe weiterer inländischer Fachtagungen wurden Kurzberichte gebracht.

Die Redaktionskommission tagte einmal, und zwar am 4. Februar, in Bern. Sie wurde um folgende Mitglieder erweitert: Prof. Dr. C. BOISSONAS, Neuchâtel; Dr. A. GEIGER, Zürich/Winterthur; Prof. Dr. C. GROB, Basel; Prof. Dr. P. LERCH, Lausanne, und Prof. Dr. H. SCHMID, Zürich.

Außer der schon erwähnten Beihilfe bei der Herausgabe des Januarheftes sind dem «Zeitschriftenfonds» und damit der *Chimia* auch dieses Jahr wieder nahrhafte Beiträge (total 11 500 Franken) zugegangen, ohne die die Zeitschrift nicht in diesem Umfang hätte herausgebracht werden können. Redaktion und Verbandsleitung sprechen den Gönnerfirmen (CIBA AG, I. R. Geigy AG, Sandoz AG, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Mosse AG, Lonza AG, Dr. A. Wander AG, Gebrüder Sulzer AG, Aluminium-Industrie AG) auch an dieser Stelle den besten Dank aus.

Druck und Gestaltung der *Chimia* wurden vom Verlag H. R. Sauerländer & Co. in der gewohnten sorgfältigen Weise ausgeführt. Das Jahresregister ist wieder von A. STEINMANN zusammengestellt worden. Der Redaktor dankt Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern, besonders Herrn Steinmann, für ihre Einsatzfreudigkeit bei der gemeinsamen Arbeit.

Das Redaktionssekretariat wurde auch in diesem Jahre von Frau THERESE BUSER besorgt. Chronik und Informationen wurden von ihr zusammengestellt. Ihr gebührt für ihre zuverlässige und speditive Mitarbeit der ganz besondere Dank des Redaktors.  
H. Nitschmann

### Neue Mitglieder

Eichenberger Wilfried Dr., Rebbergstraße 37, Oberengstringen  
Elias Hans-Georg Dr., PD, Großwiesenstraße 166, Zürich 51  
Gauch Roland, stud. chem., Ueberstorf FR  
Kurzen Roland, stud. chem., Jurablickstraße 22, Spiegel BE  
Merk Erich R., dipl. Ing. ETH, Laubgasse 7, Frauenfeld  
Oesch Hanspeter, stud. chem., Marienstraße 32, Olten  
Pallos Ferenc, dipl. Ing.-Chem., Albisstraße 98, Zürich 38  
Stamm M., dipl. Chemiker, Lägerstraße 19, Wettingen  
Zbinden Peter, stud. chem., Wintersingen BL

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

### Le 275<sup>e</sup> débat de l'Association Suisse pour l'Essai des Matériaux de la Technique

L'auditorium maximum de l'Ecole Polytechnique Fédérale a hébergé le 24 novembre 1961 le 275<sup>e</sup> débat de l'Association Suisse pour l'Essai des Matériaux de la Technique. Thème du débat: *Les récents développements des applications techniques de la microscopie.*

#### *La microscopie classique n'est pas près de sa fin*

La séance du matin fut consacré à un rappel des bases théoriques et pratiques par deux collaborateurs de la maison Wild, les D<sup>rs</sup> GANDER et SCHAEFFER. Le premier brossa un tableau complet de la microscopie moderne. Rappelant les limites de l'œil nu, en ce qui concerne la vision des petits objets rapprochés, il montra comment le microscope, en lumière visible, a permis il y a cent ans déjà de multiplier par cent le pouvoir séparateur. Si on ne fait pas mieux aujourd'hui, il n'en reste pas moins que le microscope actuel présente de considérables avantages sur son ancêtre. Les progrès de la fine mécanique, du polissage des lentilles et des méthodes de calcul des objectifs ont permis de réaliser des produits ayant des caractéristiques sans précédents. Par exemple, l'objectif Fluotar qui ne compte pas moins de six lentilles et possède une ouverture relative de  $F: 1,3$ . Autre fait, très significatif, signalé par le D<sup>r</sup> GANDER: les objectifs achromatiques d'il n'y a pas si longtemps servent aujourd'hui à démontrer expérimentalement l'existence de défauts de chromatisme. Le stéréomicroscope, dans cet ordre d'idée, n'a reçu sa forme parfaite que tout dernièrement.

Passant aux différents systèmes d'éclairage (par réflexion, par transparence et rasant), il montra comment le microscope moderne permet facilement de passer de l'un à l'autre. D'autre part, on ne se contente plus aujourd'hui d'exploiter la modification d'amplitude de l'onde lumineuse apportée par l'objet,

mais à l'aide de microscopes convenablement modifiés, on tire parti également du retard de phase et de la rotation du plan de polarisation. Dans le premier cas, on obtient une image en amplitude à partir d'un objet de phase au moyen d'un montage dérivant de la strioscopie habituelle (l'image de la source annulaire est non pas supprimée par un barreau annulaire mais déphasée de  $90^\circ$  et atténuée quelque peu). Dans le deuxième cas, on éclaire l'objet en lumière polarisée puis on l'observe à travers d'un analyseur. On obtient les effets habituels, le grossissement en plus.

Dans le microscope à interférences, ce sont ces dernières que l'on observe dans les lames minces de l'objet après éclairage adéquat. Le microscope à fluorescence est un fluorescope muni d'un microscope, c'est-à-dire que l'éclairage se fait en ultra-violet et l'observation en visible. Délicate, mais indispensable, est la suppression totale des rayons ultra-violet transmis. Tout au contraire, si l'on désire faire de la microscopie en ultra-violet, il faut que le système d'observation soit transparent à l'ultra-violet. On pourrait ainsi faire passer le pouvoir séparateur de  $1/5$  de micron à  $1/10$  de micron. Toutefois, le prix d'une optique entièrement en quartz est encore prohibitif. On ne rencontre pas cette difficulté si on veut réaliser un microscope dans le proche infra-rouge pour lequel le verre est encore transparent. Mais dans ce cas, comme dans celui de l'ultra-violet, il faut après le système optique un convertisseur d'image fournissant une image en lumière visible. Ce convertisseur peut être une plaque photographique. Ce dernier point amena tout naturellement le conférencier à parler des systèmes de micro-photos. Il signala l'intérêt de la Polaroid Landcamera avec ses films ultra-sensibles et ses photos livrées immédiatement. Il parla aussi de la cinématographie, de la télévision microscopique, n'oubliant pas les micro-manipulateurs de la fine mécanique, les oculaires de mesure et finalement le microscope avec système de projection pour le dessin qui connaît un certain renouveau.

En ce qui concerne les développements actuels, le Dr GANDER les voit dans les directions de l'automatisation de tous les réglages (push-button), de la métrologie et du microscope pour les contrôles des micro-opérations, du microscope interférentiel et de la micro-photométrie.

Dans une dernière partie, le conférencier donna quelques conseils pratiques aux utilisateurs de microscopes. Il leur rappela combien un objectif est quelque chose de délicat qu'il convient, pour son bon fonctionnement de nettoyer, mais de nettoyer avec soin en contrôlant par exemple l'opération avec une loupe. Il remarqua qu'une des erreurs les plus fréquemment commises consiste à travailler avec un microscope non centré. Il termina en présentant quelques exemples de micro-photos avec les différents systèmes microscopiques décrits auparavant. Le plus étonnant sans doute était constitué par une série de photos du champignon vivant, dans nos climats humides, à la surface des verres, modifiant désastreusement les propriétés optiques.

La conclusion fut simple : le conférencier estime que la microscopie n'en est pas à sa fin. A vrai dire on s'en doutait. Si le microscope n'est pas l'appareil sur lequel on se retourne en visitant un laboratoire, il est néanmoins l'outil dont l'absence est devenue impensable.

#### *De la source de lumière au réceptacle*

Le Dr SCHAEFFER nous entretint ensuite des problèmes posés par l'éclairage de l'objet. Pour atteindre une bonne efficacité, on projette à l'aide du collecteur de lumière la source soit dans le plan du condenseur, soit dans le plan de l'objet en intercalant une lame diffusante. La température de couleur joue évidemment un rôle capital dans le rendu chromatique. Pour les lampes à filament, elles sont par nature trop froides. L'augmentation pure et simple de la température du filament améliore quelque peu les choses, mais entraîne nécessairement une diminution correspondante de la durée de vie. La seule solution consiste à effectuer la dernière compensation au moyen d'un filtre bleu.

Les autres sources qui entrent en ligne de compte sont la lampe à arc, les lampes à décharge au xénon et au mercure. Le spectre le plus favorable se rencontre dans la lampe au xénon qui rayonne d'autre part beaucoup d'infra-rouge. Le mercure donne lui une source riche en certaines radiations ultra-violettes. Il est possible de faire des *flashes* possédant d'excellentes températures de couleur. Toutes ces considérations ont amené les fabricants à mettre sur pied des éclairages combinant deux ou plusieurs des sources susmentionnées avec un système de photométrie pour déterminer les temps de pose. Dans le cas du *flash*, une source additionnelle permet les réglages. Le Dr SCHAEFFER examine encore rapidement quelques réceptacles de l'image : l'œil, la plaque photo et les différents photoconducteurs.

#### *Le film*

Pour terminer la séance du matin, les organisateurs présentèrent un remarquable film de la maison Wild illustrant et quelquefois répétant ce qui avait été dit auparavant. Notons en passant une excellente description d'une des manipulations de ABBE. La transformation sous nos yeux de quelques ébréchures de verre en un objectif de microscope est quelque chose d'assez extraordinaire.

#### *Deux polisseurs de métaux, un spécialiste des agrégats et un fendeur de cheveux en quatre*

La séance de l'après-midi débuta par un exposé du Dr FICHTER de l'EMPA sur l'application de la microscopie à la métallographie. Ici tout se passe en lumière réfléchie. Il faut donc polir. Il semble bien qu'une grande part de l'art du photo-

graphe des métaux se cache dans la préparation des échantillons. Du sciage au décapage, en passant par le meulage et le polissage, on discerne un impératif : il ne faut pas perturber la structure que l'on veut observer. D'où toutes les recommandations, toutes les finesses et tous les tours de main.

La pièce sciée est d'abord meulée avec des abrasifs toujours plus fins. A côté du papier de verre, on utilise aussi l'alumine avec des granulations de 10 à 5 microns, du carbure de silicium et du diamant qui présente l'avantage d'être très homogène en ce qui concerne la dimension des grains. On estime qu'un tel traitement perturbe une couche de 100 à 15  $\mu$  dans l'acier et de 10 à 23  $\mu$  dans le cuivre. Puis vient le polissage. Il peut être fait mécaniquement. Mais de toute façon, la direction de frottement doit changer sans cesse. Sont utilisés les trois kaolins (N° 1 : 5  $\mu$ , N° 2 : 0,1  $\mu$ , N° 3 : 0,1  $\mu$ ) MgO (1  $\mu$ ), l'hématite, le diamant (0,5  $\mu$ ), beaucoup moins Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le feutre est utilisé comme support. A remarquer que tout polissage au diamant doit être suivi d'un polissage au kaolin. Après le traitement, on estime que la couche modifiée sous la surface n'est plus que de 500 Å. Le rôle du décapage sera donc d'enlever cette gangue. Particulièrement délicat est le polissage d'objets présentant des inclusions de matières très dures. Quelquefois on pourra s'en sortir en utilisant le polissage électrolytique ou encore une combinaison du polissage électrolytique et du polissage mécanique. Le décapage lui peut être chimique, électrolytique ou par bombardement ionique. La technique des empreintes qui est utilisée faute de mieux dans la microscopie électronique peut être également utilisée en microscopie dans le visible.

Le conférencier donna alors des preuves de sa virtuosité. Son instrument est un grand microscope de métallographe Leitz qui permet des grossissements de 1600 à 2000 fois. La microscopie en lumière polarisée et celle à haute température sous gaz de protection furent ses deux premiers thèmes. Les mesures microscopiques de dureté dans lesquelles on enfonce une minuscule pyramide de diamant dans les différentes parties de l'objet puis mesure au microscope la surface des puits ainsi créés, fut illustrée de quelques diapositifs. Des nombreux autres exemples retenons l'étude des défauts d'un câble de téléférique, celle des couches intermédiaires dans le zinguage, ainsi que la détermination de l'inauthenticité d'une pièce que l'on voulait faire passer pour étrusque.

Suivit un exposé de CORNELIUS A. JOHNSON, métallurgiste de la maison Buhler aux U.S.A. qui fut lu par le Dr MESSNER, ingénieur-conseil à Zurich. Le sujet : les méthodes modernes de polissage métallographiques. Nous eûmes donc droit à un nouvel exposé sur le polissage. Je me borne à relever les données nouvelles. Ainsi, un optimum vers 60  $\mu$  de la vitesse de meulage en fonction du diamètre des grains, la pression restant la même. Celle-ci possède un seuil au delà duquel la quantité de matière enlevée par unité de temps ne change pratiquement plus. Par exemple, de 1 à 24 livres par échantillon, la vitesse de meulage est restée à 3,6 microns par minute. Quelques micro-photos illustrèrent les résultats obtenus par CORNELIUS A. JOHNSON.

Le Dr ISING, directeur du département de microscopie du Centraal Laboratorium TNO à Delft, vint ensuite nous parler de l'intérêt du microscope pour élucider certains problèmes de structure dans les matières plastiques. Il montra comment à tous les stades de la production et du contrôle des matériaux synthétiques le microscope s'impose. Il permet, entre autres, de déterminer la répartition de la grosseur des grains du matériau de remplissage. Avec le microscope à interférences, on peut mesurer l'épaisseur et l'indice des granules transparents. L'examen des coupes donne l'état d'agrégation des mélanges. Une étude microscopique du mélange caoutchouc-polystyrol a permis de mettre en évidence des îles de caoutchouc. Le microscope « à point de fusion » dont l'objet est chauffé progressivement permet de différencier les composants d'un mélange selon

leur point de fusion. Le microscope rend aussi de nombreux services lors de l'examen des cassures. Certaines préparations pour le contraste de phase gagnent à être noyées dans un liquide hautement dispersif. On obtient ainsi des images sur un fond violemment coloré.

Le dernier virtuose de l'oculaire de cette journée fut M. N. BIGLER, chef du département de microscopie des textiles de la CIBA. Il nous apprend que dès LOEUWENHOOK on a utilisé le microscope pour examiner les fibres et qu'en 1859 HEINRICH LÖHNER publia le premier traité de microscopie des fibres et tissus. Qu'il s'agisse d'étudier la structure des fibres ou d'examiner l'effet des différents processus d'amélioration, le microscope est ici irremplaçable. Du très intéressant exposé de M. BIGLER, je retiendrais l'illustration par un micro-photo du fait bien connu des experts du textile que les colorants ne pénètrent la fibre de laine non traitée qu'à l'endroit où celle-ci

a été attaquée par une mite, mettant ainsi en évidence l'existence d'une couche protectrice qu'il faut éloigner pour procéder à une bonne coloration. Je retiendrai également l'étude de la structure du coton à l'aide du gonflement en forme de champignon des extrémités des filaments sectionnés sous l'influence de solvants. Le coton possède donc une enveloppe cirreuse. Celle-ci éloignée, on peut par des gonflements réduits successifs mettre encore en évidence une structure en spirale. Le microscope permet dans les textiles comme dans beaucoup d'autres domaines de chercher les raisons des défauts. M. BIGLER nous décrit l'art de préparer les objets sans trop les perturber. Ceci fit aussi l'objet d'une courte discussion qui suivit le dernier entretien.

En conclusion, je dirais qu'il est dommage que le programme ait présenté autant de redites. Une meilleure démarcation des sujets aurait permis de gagner beaucoup de temps.

A. A. Jaques

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1961, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/ Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1960	Total Jan.-Okt. 1960	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1960	Total Jan.-Okt. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2710	24910	2616	27791	11329	100873	10732	92591
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	40602	380156	44871	347166	36261	304964	29880	281760
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	33852	320941	28072	288103	6080	49065	3596	39286
Düngemittel .....	31	43	1591	39	1894	2398	32601	2893	32121
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten .....	32	39086	380120	35890	351044	6621	66116	6553	58020
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5513	48729	4554	42758	3203	27809	2504	20797
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4487	35462	3008	31983	2309	22024	1858	17112
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	583	6269	610	5830	1041	9746	741	7339
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36a	538	3339	158	846	281	2190	155	1395
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37b	48	246	11	118	223	2267	197	1775
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6582	82582	7203	92911	6457	52273	4930	41180
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren .....	39	10249	95309	9665	90669	20832	186084	15429	154805
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div.c	2921	28344	2358	22831	12032	102012	8467	88609
<b>Total</b>		147214	1407998	139055	1303944	109067	958024	87935	836790

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Oktober 1961, kumulativ für Januar bis Oktober 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1960	Total Jan.-Okt. 1960	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1960	Total Jan.-Okt. 1960
Maschinen und Apparate .....	180 229	1 658 302	165 019	1 445 461	109 182	1 029 319	80 642	734 485
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	44 131	422 945	41 000	366 170	44 183	385 301	35 844	285 264
Optische, medizinische Instrumente und Apparate .....	33 563	285 150	28 032	247 650	16 078	146 648	11 577	107 158
Diverse Fahrzeuge .....	4 324	51 828	5 469	54 846	69 693	882 215	47 873	702 959
Diverse Metalle .....	38 563	372 191	37 709	344 435	160 205	1 433 487	138 959	1 078 638
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	29 686	204 750	30 767	173 625	39 849	257 881	22 873	191 804
Uhren .....	132 894	1 038 066	128 775	987 312	3 652	32 765	3 220	24 066
Chemische Erzeugnisse .....	147 214	1 407 998	139 055	1 303 944	109 067	958 024	87 935	836 790
Textilien .....	90 690	844 664	90 260	819 893	97 024	896 261	87 354	777 329
Erzeugnisse übriger Industrien .....	105 861	861 041	100 375	801 355	404 993	3 556 784	328 244	3 113 638
<b>Total</b>	<b>807 155</b>	<b>7 146 935</b>	<b>766 461</b>	<b>6 544 691</b>	<b>1 053 926</b>	<b>9 578 685</b>	<b>844 521</b>	<b>7 852 131</b>

#### Chile

Chile hat mit Dekret Nr. 19161 vom 2. November 1961 (*Diario Oficial* vom 13. November 1961) alle noch gültigen Importdeposits abgeschafft und durch eine Zusatzsteuer ersetzt. Diese Maßnahme erfolgte zur Vereinfachung des Einfuhrverfahrens.

#### Republik Vietnam

Gemäß Verfügung des Staatssekretärs für nationale Wirtschaft vom 9. Oktober 1961 unterliegt die Einfuhr pharmazeutischer Produkte und Spezialitäten sowie der entsprechenden Rohstoffe nunmehr einer Ausgleichsteuer (Taxe de péréquation). Sie beträgt 65 % auf den cif-Preis für pharmazeutische Produkte und 35 % für Rohstoffe. Ferner wurde die Gewinnmarge für pharmazeutische Produkte und Spezialitäten für den Großhandel auf 16 % des cif-Preises und für den Einzelhandel auf 30 % des Großhandelspreises festgelegt. Sodann wird ab 15. Oktober 1961 auf einer Reihe von eingeführten Grundstoffen zur Herstellung von Antibiotika, Sulfonamiden, Vitaminen, schmerzstillenden, betäubenden und beruhigenden Mitteln eine «Production tax» von 15 % erhoben.

#### Republik Südafrika

Gemäß einer Verlautbarung der Reserve Bank vom 13. November 1961 können die Handelsbanken Südafrikas mit den Importeuren wieder Devisentermingeschäfte abschließen.

#### Bolivien

Im Kongreß wurde eine Regierungsvorlage verabschiedet. Darnach erhält Bolivien ab 1. Januar 1962 eine neue Währung. Der Boliviano wird durch den bolivianischen Peso ersetzt, der in 100 Centavos unterteilt ist. Der Wert der neuen Währungseinheit entspricht 1000 alten Bolivianos. Dementsprechend wird der Devisenkurs für 1 US-\$ von 12 000 alten Bolivianos auf 12 bolivianische Pesos umgestellt. Die alte Währung soll während einer noch nicht näher bestimmten Übergangszeit im Umlauf bleiben.

#### Ghana

Kürzlich wurde eine bei Accra errichtete Farbenfabrik, die Ghana Industrial Development Corporation, mit einem Grundkapital von 200 000 £ eröffnet. Das Unternehmen soll jährlich 140 000 gallons Öl- und 440 Tonnen Zementfarbe herstellen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Telomerisation and New Synthetic Materials.* Von R. KH. FREIDLINA und SH. A. KARAPETYAN. Aus dem Russischen übersetzt von M. F. MULLINS. X+102 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 25 s. – Das vorliegende Buch ist die Übersetzung einer russischen Veröffentlichung aus dem Jahre 1959. Um Zeit zu gewinnen und Geld zu sparen, wurde das Photodruckverfahren gewählt. Es darf vorweg genommen werden, daß Text, Tabellen und Formeln gut leserlich sind, daß dagegen die Abbildungen in keiner Weise befriedigen. – In einem ersten Kapitel werden vorab Begriffe der Makromolekularen Chemie, wie Monomere, Polymere, Funktionalität, Polymerisation und Telomerisation, erläutert. Die beiden folgenden Kapitel befassen sich mit der Technologie der Telomerisation, die offenbar in Rußland in den letzten zehn Jahren intensiv bearbeitet wurde, nachdem der Telomerisationsprozeß bereits im Jahre 1942 von amerikanischen Forschern beschrieben wurde. Ausgangspunkt der Telomerisation war bekanntlich die Beobachtung, daß bei Polymerisation in Lösung bestimmter Lösungsmittel, etwa  $\text{CCl}_4$ , die Polymeren endständig Chlor eingebaut enthielten. Es ist heute bekannt, daß das Lösungsmittel mit Radi-

kalen reagiert und neue freie Radikale bildet, die in ganz bestimmter Weise am Kettenwachstum beteiligt sind. Die Kombinationsmöglichkeiten der Telomerisation sind sehr vielgestaltig und erlauben die Synthese zahlreicher Polymerer, Oligomerer und auch niedermolekularer Substanzen. Insbesondere wird die Reaktion von Olefinen mit Tetrachlorkohlenstoff zu Tetrachloralkanen der allgemeinen Form  $\text{Cl}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CCl}_3$  besprochen, die, ausgehend von den Krackgasen, zu zahlreichen Ausgangsstoffen für Kunststoffe und andere Chemieprodukte führt. Als praktisches Beispiel wird im folgenden Kapitel die Darstellung der Önanth-Faser (aus  $\omega$ -Aminoheptansäure bzw. Amino-Önanthsäure) aus Äthylen, Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniak beschrieben. Das Buch ist sehr leicht verständlich geschrieben, wobei gewisse Probleme vielleicht etwas vereinfacht dargestellt werden. Zur raschen Orientierung über die Telomerisationsprozesse wird es in diesem Sinne gute Dienste leisten. Zudem gibt es einen interessanten Einblick in die Art der Stoffdarstellung in der russischen technischen Literatur und ein wenig auch über die Mentalität der russischen Forscher und Forschung.

F. Held

*Unfallverhütung im chemischen Laboratorium. Cancerogene Substanzen.* Bearbeitet von K. BLUMRICH, H. SCHWARZ und A. WINGLER. 56 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1961. Broschiert DM 8.70. – Als Abdruck aus dem Handbuch *Methoden der organischen Chemie* (HOUBEN-WEYL) befaßt sich der erste Teil der Broschüre ganz allgemein mit den Unfällen und Vergiftungen, welche beim Arbeiten in Laboratorien auftreten können. Er ist nach der Ursache der Schadenfälle in einzelne Kapitel gegliedert, z. B. Unfälle durch mechanische Einwirkungen, Unfälle durch Feuer, Unfälle durch Verätzungen usw. Es werden Hinweise darüber gegeben, wie und wo Schadenfälle ausgelöst werden können, und Angaben über die gefährlichen Eigenschaften einzelner Stoffe und Stoffgruppen gemacht. Besonders wertvoll ist die Zusammenfassung der letzteren in einer Tabelle. Der erste Teil kann somit als gute Ergänzung zu dem in schweizerischen Chemikerkreisen bekannten Buch von RÜST/EBERT, *Unfälle beim chemischen Arbeiten*, gewertet werden. Der zweite Teil dürfte dem Chemiker namentlich deshalb gute Dienste leisten, weil er mit der Aufzählung der krebserregenden Substanzen zeigt, wo ein Kontakt mit dem menschlichen Organismus besonders vermieden werden muß. Wenn somit die Broschüre für jeden Laboratoriumschemiker und vor allem auch für Anfänger als Wegweiser zur Verhinderung unliebsamer Zwischenfälle dienen kann, so dürfen einige Unebenheiten in Kauf genommen werden. Insbesondere wirkt es störend, daß die zahlreichen Hinweise auf andere Stellen der Broschüre nicht mit der Seitenzahl derselben, sondern mit derjenigen des Gesamtwerkes übereinstimmen und daß man sich auch oft auf andere Abschnitte des letzteren bezieht. Nicht richtig erscheint die Angabe in der Tabelle über die gefährlichen Stoffe, daß die Homologen des Benzols giftiger seien als dieses selbst, wo doch nach neuem Anschauungen nur das Benzol auf die blutbildenden Organe des Knochenmarkes schädlich wirkt.

E. Ruckstuhl

*Protein Structure.* Von H. A. SCHERAGA. Band 4 von «Molecular Biology, an International Series of Monographs and Textbooks», herausgegeben von N. O. KAPLAN und H. A. SCHERAGA. XII + 303 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00. – SCHERAGA, ein sehr bekannter Proteinchemiker physikochemischer Richtung, der an der Cornell University in Ithaca (N.Y., USA) wirkt, präsentiert hier ein Buch, das aus einer 1959 in Australien gehaltenen Gastvorlesung hervorgegangen ist und viele eigene Forschungsergebnisse des Autors enthält. Die Dotierung mit Literaturzitate (bis und mit 1960) ist dagegen knapp. Der Autor hat auch nicht versucht, das Thema Proteinstruktur allseitig abgerundet zu behandeln. Die Methoden zur Bestimmung der Primärstruktur (gegeben durch die kovalenten Bindungen) wie auch die röntgenographische Strukturanalyse sind weggelassen. Der Schwerpunkt der Darstellung liegt auf den Wechselwirkungen zwischen den Seitenkettengruppen, insbesondere den polaren (Ionen- und Wasserstoffbindungen), und der Frage ihres Einflusses auf die Überstruktur der Proteinmoleküle und auf ihre Reaktionsfähigkeit (limitierte Proteolyse, Umsetzungen an den funktionellen Gruppen der Seitenketten und Aggregation). Einige zum Studium dieser Probleme besonders geeignete physikochemische Untersuchungsmethoden werden eingehender behandelt. Das Fibrinogen-Fibrin-System und die in ihrer Primärstruktur weitgehend aufgeklärten Proteine Insulin, Lysozym und Ribonuclease erfahren als Beispiele eine ausführliche Behandlung. Das Buch ist klar geschrieben und wird allen, die mit der allgemeinen Chemie der Proteine vertraut sind, viele Anregungen bieten.

H. Nitschmann

*Ultraviolet and Visible Absorption Spectra.* Index for 1955–1959. Von H. M. HERSHENSON. XVI + 133 Seiten. Academic Press, New York 1961. Gebunden \$ 8.00. – Der zweite Index – der erste umfaßt die Jahre 1930–1954 – gibt keine Daten über Absorptionsspektren an. In alphabetischer Reihenfolge nach den untersuchten Stoffen der anorganischen und organischen Chemie sind ungefähr 16 000 Literaturstellen aus 35 Zeitschriften aufgeführt.

A. Ludi

*Physical Chemistry.* Von GORDON M. BARROW. XIV + 694 Seiten. McGraw-Hill, Publishing Company, London 1961. Gebunden 69 s. 6 d. – Das vorliegende Werk, ein ausgesprochenes Lehrbuch, vermittelt in didaktisch hervorragender Weise die Grundlehren und Anwendungen der modernen physikalischen Chemie. – In den ersten Kapiteln wird die chemische Thermodynamik unter Berücksichtigung der kinetischen Gastheorie und der Quantenphänomene auf die molekular-physikalischen Grundlagen abgestützt behandelt. Die Physik der Molekeln und die Bindungslehre wird in prägnanten Kapiteln dargelegt und auch an Hand der experimentellen und modernen spektroskopischen Methoden erläutert. Weitere Kapitel über Reaktionskinetik, Physik der flüssigen Phase, über Kristallstruktu-

ren und ihre Aufklärung, über Phasengleichgewichte, Elektrolytheorie, Elektrochemie, Adsorptionsphänomene und Physik der Makromoleküle runden das ganze Werk zu bemerkenswerter Vollständigkeit. – Viele praktische Beispiele, instruktive Zeichnungen und Übungsaufgaben am Schluß der übersichtlich gegliederten Kapitel erleichtern ein tieferes Verständnis der Materie. Das Werk ist Studierenden, welche sich die Grundlagen auf breiter Basis aneignen wollen, zu empfehlen, aber auch dem Praktiker, der sich über die modernen Methoden ins Bild setzen möchte. Nur elementare Kenntnisse der Infinitesimalrechnung werden vorausgesetzt. Ein angesichts der Vollständigkeit und inneren Geschlossenheit weniger ins Gewicht fallender Mangel ist vielleicht das Fehlen von Bibliographien und Literaturzusammenstellungen zu den einzelnen Kapiteln.

Hans-Jakob Tobler

*Lehrbuch der Lebensmittelchemie.* Von J. SCHORMÜLLER. XXIV + 728 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 49.60. – Der naturgemäß große Umfang des Wissensgebietes, das die Lebensmittelchemie umfaßt, brachte es mit sich, daß sich diese lange Zeit vornehmlich in die Breite entwickelte und die Bemühungen um ein tieferes Verständnis des Aufbaus eines Lebensmittels eher vernachlässigte. Heute mehren sich zwar die Anstrengungen, das Versäumte nachzuholen. Dennoch darf SCHORMÜLLER in seinem neuen Lehrbuch den jetzigen Stand der Lebensmittelchemie zu Recht als auf derjenigen Stufe stehend kennzeichnen, wie sie die physiologische Chemie vor fünfzig Jahren einnahm. Diese Standortbestimmung ist für SCHORMÜLLER zwingender Anlaß, die Lebensmittelchemie nicht mehr rein analytisch und kompilatologisch darzustellen, sondern in mehr physiologisch-chemischer Richtung ein ganzheitliches Verstehen der komplexen Natur der Lebensmittel anzustreben. In diesem Sinne hat SCHORMÜLLER eindeutig Neuland beschritten, und es ist erfreulich, fast auf jeder Seite dieses reichhaltigen Lehrbuches die neuesten Ergebnisse der Lebensmittelchemie in organischer Weise mit den bisherigen Kenntnissen zusammengefaßt zu finden. Aber auch die technologischen Probleme der Lebensmittelverarbeitung sowie die Randgebiete «Luft», «Wasser» und «Bedarfsgegenstände» erfahren durchwegs eine aktuelle, umfassende und stets auf das Wesentliche ausgerichtete Behandlung. Einzig im Abschnitt über die Grundzüge der Ernährung schiene uns wünschenswert, den zu Recht abgelehnten «Vitalstoff»-Theorien die wissenschaftlich gesicherten Postulate der Ernährungsphysiologie gegenüberzustellen, wie z. B. Vermeidung der raffinierten Lebensmittel und des übermäßigen Fettkonsums. Die moderne Grundkonzeption des Buches wird nicht nur dem Lernenden das Eindringen in die Lebensmittelchemie erleichtern, sondern auch dem erfahrenen Lebensmittelchemiker vielfache Anregung und Bereicherung bieten.

E. Baumgartner

*Toxicology. Mechanisms and Analytical Methods.* Par C. P. STEWART et A. STOLMAN. Academic Press, New-York/London 1960. Vol. I: XVIII + 774 pages. Relié \$ 22.00. Vol. II: XVI + 921 pages. 1961. Relié \$ 25.00. – Après plus de cent ans d'emploi, la méthode de STAS-OTTO reste la méthode fondamentale de l'analyse toxicologique; mais l'augmentation fantastique du nombre des médicaments et substances de toutes sortes, susceptibles de causer des empoisonnements, a rendu leur différenciation presque impossible par cette seule méthode. L'analyse microchimique de la fin du siècle dernier et l'analyse capillaire ont apporté les premières contributions de valeur du chimiste analyste. AUTENRIETH, AMELINK et ROSENTHALER les ont introduites dans le domaine particulier de la toxicologie par leurs remarquables publications. Depuis la dernière guerre, les résultats des recherches des analystes sont disséminés dans une centaine de périodiques, dans des monographies de méthodes spécialisées d'analyse, ainsi que dans les chapitres de toxicologie analytique adjoints aux traités de médecine légale ou d'analyse biochimique. Le toxicologue ne pouvait plus tenir à jour ses références, dans des domaines aussi différents que ceux des nombreuses formes de la chromatographie, de l'électrophorèse sur divers milieux, la spectrophotométrie en I.-R., en U.-V. et aux rayons X. Il y a moins de dix ans, TURFITT pouvait écrire que «les méthodes physiques d'analyse n'ont encore été utilisées que dans une faible mesure en analyse toxicologique». Or, ces appareils sont devenus récemment d'usage courant; on peut presque dire qu'ils sont ubiquitaires. Comme ils permettent de détecter les toxiques avec une grande rapidité, il est possible, grâce à eux, d'augmenter considérablement le nombre des tests particuliers, sans allonger la durée de l'analyse, et diminuer d'autant le risque de laisser un poison passer inaperçu; il était donc indispensable que leur usage devint de pratique courante parmi les toxicologues. STEWART et STOLMAN, aidés par une pléiade de collaborateurs éminents, nous présentent, en deux

volumes, un traité de très grande valeur qui nous faisait totalement défaut. Le premier volume traite des méthodes générales d'analyse chimique à la disposition du toxicologue, exposant chaque fois les principes servant de base à leur emploi et donnant un aperçu détaillé des innombrables corps pouvant être recherchés dans chaque groupe. Une première partie expose les aspects généraux du travail du toxicologue analyste, du mode d'absorption et d'excrétion, de la répartition dans les corps et du métabolisme des toxiques. Le toxicologue, autant que le médecin légiste, doit savoir où chercher le poison et connaître les cas où il a des chances de le trouver, comment interpréter les résultats par rapport à la quantité ingérée à l'instant de l'administration et à la voie de pénétration, tous facteurs de grande importance pour tirer le maximum de renseignements de l'analyse chimique. La seconde partie traite des méthodes d'extraction, d'identification et de dosage, puis des méthodes plus particulières : échange sur résines, méthodes chromatographiques, ionophorèse sur papier, distribution à contre-courant, analyse par diffraction des rayons X, application de l'analyse polarographique et par micro-diffusion, méthodes optico-cristallographiques d'identification et même les dosages de drogues basiques au moyen de colorants. Les principes de chaque méthode sont clairement exposés et sont suivis d'un nombre suffisant d'exemples spécifiques de leur emploi, devant permettre au chercheur d'appliquer ces méthodes à de nouvelles substances de constitution chimique connue. Le second volume complète les renseignements donnés sur les méthodes décrites dans le premier, en traitant tour à tour les différents groupes importants de poisons, dans l'ordre habituel, et en groupant les méthodes disponibles pour identifier et caractériser les membres de chaque groupe. Un long chapitre traite de la recherche des pesticides, un autre enfin est consacré aux isotopes radioactifs, dont l'emploi toujours plus considérable nécessite de la part du toxicologue une connaissance très poussée. Plus de 3000 références réparties judicieusement à la fin de chaque chapitre, près de 50 spectres I.-R., des centaines de pages de tableaux, une table des matières d'une centaine de pages, l'absence quasi totale de fautes d'impression, une présentation vraiment parfaite, font de ces deux volumes un objet de travail indispensable aux toxicologues, chimistes cliniciens, chimistes cantonaux et chercheurs, qui, sous une forme ou sous une autre, entrent en contact avec le dépistage des origines des lésions ou des cas de mort par empoisonnement. En l'acquérant, ils éprouveront un sentiment de satisfaction et de soulagement à pouvoir disposer enfin d'un livre qui présente, sous une forme complète, les possibilités d'analyse et de recherche qui leur sont offertes; ce livre ne saurait manquer sur leur table de travail.

A. Girardet

*Analyse der Metalle.* Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. 2., neubearbeitete Auflage. 2. Band: *Betriebsanalysen*. 1. Teil: *Aluminium bis Schwefel*. XVI+726 Seiten. 2. Teil: *Selen bis Zirkonium. Physikalisch-chemische Verfahren*. IV+841 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Beide Bände zusammen DM 158.-. – Die 1953 erschienene erste Auflage des Bandes *Betriebsanalysen* war im Laufe von etwa sechs Jahren vergriffen, so daß eine Neuauflage notwendig war. In diesen sechs Jahren hat sich namentlich auf dem Gebiete der Betriebsanalysen wieder so viel geändert, daß sich eine Umarbeitung nicht umgehen ließ. Der Fortschritt betrifft hauptsächlich die physikalischen Meßmethoden, dann eine Reihe von Metallen, wie Ti, Zr, U und Ge, deren Verwendung in der Technik in den vergangenen Jahren wachsende Bedeutung gewonnen hat und deren analytische Methoden ausgebaut wurden. Eine Reihe älterer Methoden wurde durch neue, bessere und schnellere Methoden ersetzt. Das Werk ist in 62 Abschnitte aufgeteilt, von denen 45 den einzelnen Metallen, die alphabetisch aufgeführt werden, gewidmet sind. In weiteren Abschnitten werden metallische und nichtmetallische Überzüge, Sauerstoffgehalt von Metallen, sowie Untersuchung der mit dem metallurgischen Betrieb in Verbindung stehenden Werkstoffen, wie feuerfeste Baustoffe und Heizöle, behandelt, wobei auch die physikalisch-chemischen Prüfverfahren, wie Photometrie, Polarographie, Konduktometrie, Hochfrequenztitration und Spektrographie, eingehend beschrieben werden. Entsprechend dem Zweck, für den Betriebschemiker und Laborleiter ein umfassendes Werk zu schaffen, werden auch die industriellen Gase, die Wasseruntersuchungen im Kesselbetrieb und die Beizeabwässer in ausführlicher, dem neusten Stand der Technik entsprechender Form behandelt. Das Werk schließt mit Abschnitten über Herstellen und Einstellen von Normlösungen, Pufferlösungen und sonst häufig gebrauchter Lösungen sowie Indikatoren und Analysen-Kontrollproben. Das Werk enthält Tafeln über genormte Metalle und Legierungen, über Konzentration und spezifische Gewichte von Säure, Lauge und Sal-

zen. Auf Originalschrifttum wird nur in begrenztem Umfang hingewiesen. – Die Neuauflage des zweiten Bandes des Chemiker-Fachausschusses der Metallhütten- und Bergleute, als umfassendes Grundwerk für Betriebsanalysen geschaffen, gehört als unentbehrliches Rüstzeug in die Handbibliothek des Chemikers der metallzeugenden und metallverarbeitenden Industrie.

P. Urech

*Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für die Textilindustrie.* 2. Auflage. Herausgegeben von E. Merk AG, Darmstadt. XXXVI+572 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1961. Gebunden DM 45.-. – Die längst vergriffene, 1939 herausgekommene erste Auflage *Textilfasern* der Merkschen Sammelbände ist in neuer und erweiterter Form herausgekommene. Die Bearbeitung des Stoffes erfolgte an den Textilingenieurschulen Gladbach und Krefeld durch Dr. M. KEHREN, Fräulein Dr. M. STRATMANN, Dr. V. THORN und Prof. Dr. P. A. KOCH. Dadurch war alle Gewähr für eine umfassende und zuverlässige Auswahl der einschlägigen Prüfmethode geboten. – Die Analyse der Betriebs- und Speisewässer sowie der zu kontrollierenden Abwässer erfolgt wie jene der Säuren, Laugen, Metalle, Salze und Textilchemikalien nach bekannten und neuzeitlichen Verfahren. Für die Fettstoffe, die Wasch- und Textilhilfsmittel sind die genormten deutschen und internationalen Vorschriften herangezogen. Sehr ausführlich sind die Faserstoffe bearbeitet worden, sowohl nach ihren Herstellungsverfahren als nach ihren Nachweisreaktionen. Neben dem Löseverhalten und den Typreaktionen nach KOCH ist besonders die mikroskopische Analyse erschöpfend dargestellt. Die quantitative Faserrennung benutzt die neuen Publikationen für Zwei- und Dreifasergemische und erwähnt auch die Korrekturfaktoren. Als Fremdstoffe auf der Faser werden Asche, Metalle, Erschwerungen neben organischen Körpern, Schlichten und Appreturen bestimmt. Für das Gebiet der Hochveredlung sind der Nachweis der Kunstharze und Hydrophobierungsmittel angegeben. Die Färbeklassen werden nach Fasergebieten bestimmt und dazu die wirksamsten Abziehmethoden umschrieben. Den Schluß bilden die Nachweise von Faserschädigungen für Cellulose-, Eiweiß- und Synthefasern, wobei unter den mannigfachen Möglichkeiten eine zuverlässige Auswahl getroffen und dafür die wichtigsten Verfahren zur Bestimmung der «Wollkonstanten» einbezogen wurden. Die Einzelnachweise sind nach Dezimalunterteilung numeriert und gestatten ein rasches Auffinden. Nach jedem Test sind die dazu geeigneten «Merk»-Chemikalien aufgeführt und häufig auch die nötigen Literaturzitate angegeben. Im Anhang folgen über hundert Mikrobilder und Schnitte der wichtigsten Fasern sowie drei Arbeitstabellen zur Faseranalyse. Das ganze Buch ist eine willkommene Bereicherung der Handbibliothek des Textilchemikers in Betrieb und Forschung.

J. Weibel

*Namenreaktionen der organischen Chemie.* Ein Beitrag zur Terminologie der organischen Chemie, Biochemie und theoretischen organischen Chemie. Von H. KRAUCH und W. KUNZ. VIII+592 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1961. Gebunden DM 46.-. – Vor kurzem konnten wir an dieser Stelle auf die 2. Auflage der *Name Reactions* von SURREY aufmerksam machen. Fast zur gleichen Zeit ist das hier zu besprechende neue und umfassende Werk in deutscher Sprache mit dem Titel *Namenreaktionen der organischen Chemie* erschienen. Die beiden Autorengruppen dürften über die Gleichzeitigkeit des Erscheinens ihrer gleichnamigen Bücher gegenseitig nicht sehr entzückt gewesen sein. Die Originalität des Buches sichert aber auch für das deutschsprachige Werk einen genügenden Absatz. Über 500 Reaktionen sind als Namenreaktionen in alphabetischer Reihenfolge der Autoren aufgeführt. Jede einzelne umfaßt im Mittel eine Seite. Es ist eine gute Idee gewesen, jede Reaktion mit einem Schlagwort, das das Verfahren oder die Endprodukte kennzeichnet, zu versehen. Im Inhaltsverzeichnis sind diese Schlagworte durch Fettdruck hervorgehoben. Zudem läßt ein ausführliches Sachregister in Vergessenheit geratene Reaktionsbezeichnungen rasch wieder auffinden. Jede Namenreaktion ist mit einer kurzen formelmäßigen Darstellung der Originalarbeit und späterer Weiterentwicklungen sowie mit einem Verzeichnis der wichtigsten Literatur versehen. Durch die Schlichtheit und Zielstrebigkeit der Texte kann das Buch auch für Unterrichtszwecke herangezogen werden. Wir kommen zu einer vorbehaltlosen Empfehlung.

A. Marxer

*Handbuch der Technischen Elektrochemie.* Herausgegeben von G. EGER. 2. Auflage. Band 1, Teil I: *Die technische Elektrolyse wässriger Lösungen*. VIII+706 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1961. Gebunden DM 78.-. – Im vorliegenden Band werden die folgenden Metalle behandelt: Eisen (W. PFANHAUSER, W. KANGRO), Mangan (R. SPRINGER), Chrom (M. C. CAROSELLA, J. D. METTLER), Nickel (L. S. RENZONI), Cobalt (G. EGER), Zink (G. EGER),

Cadmium (G. EGER), Wismut (W. SCHOPPER), Antimon (W. SCHOPPER), Zinn (C. L. MANTELLI), Blei (W. SCHOPPER, G. EGER und R. PIONTELLI), Quecksilber und Amalgammetallurgie (G. JANGG, H. BACH). Vorangestellt sind ein theoretischer Teil (P. DROSSBACH) sowie Beiträge, die eine konstruktive Übersicht vermitteln (V. ENGELHARDT, G. EGER bzw. G. FUNK). – Der hervorstechendste Eindruck beim Durchblättern des Buches ist wohl der, daß auch die seit länger als einem halben Jahrhundert geübte Elektrometallurgie wässriger Lösungen in den letzten Jahrzehnten eine beachtliche Erweiterung und Vervollkommnung erfahren hat. Erwähnen wir, um nur wenige Beispiele zu nennen, die Einführung der Silicium-Gleichrichter, den Anstieg der Manganproduktion von 50 kg je Tag im Jahre 1939 auf 65 Tonnen je Tag im Jahre 1960, die Durchführung der Bleiraffination in sulfaminsauren Bädern und schließlich die zahlreichen Verfahren der Amalgammetallurgie. Die den praktischen Teil betreffenden Abschnitte sind mit Fließbildern, mit Konstruktionsplänen von Apparaten und ganzen Anlagen und mit photographischen Abbildungen reichlich dotiert, die Texte klar und leicht verständlich. Veraltete Bezeichnungen (wie Ferrochlorid, Eisenchlorür) dürften eine Konzession an den Mann in der Praxis darstellen. Insgesamt vermittelt das Buch einen lebendigen Eindruck vom derzeitigen Stand der Technik. Mehr grundsätzlicher Art ist die folgende Frage, die man aber ebensogut bei einer Reihe anderer Werke aufwerfen könnte: Muß denn die Seitenzahl dadurch vermehrt werden, daß das Thema von allem Anfang an entwickelt wird, wie dies hier im theoretischen Teil geschieht, auf den übrigen in den anschließenden Kapiteln kaum Bezug genommen wird? Dürfte man nicht beim Leser Kenntnisse über Dinge, die im gegebenen Rahmen ohnehin nur allzu knapp zur Sprache kommen können, wie die thermodynamischen Grundlagen, der pH-Begriff, die Überspannung, die Grundlagen der Elektrokristallisation usw., bereits voraussetzen oder dann doch annehmen, daß er sie sich durch das Studium weiterer Lehrbücher und Monographien erwirbt? (In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der Verfasser des theoretischen Teils selber einen Grundriß der technischen Elektrochemie geschrieben hat.) Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, der Preis angemessen.

K. Huber

*Radical Polymerization.* Von J. C. BEVINGTON. VIII + 188 Seiten. Academic Press, London/New York 1961. Gebunden 40/-. – Angesichts der großen praktischen Bedeutung, die die Radikalpolymerisation für das Gebiet der Kunststoffe und Kunstfasern besitzt, kann das Erscheinen des vorliegenden Werks sehr begrüßt werden. Nach einer allgemeinen Einführung behandelt das Buch die Bildung von Radikalen und die Initiierung der Polymerisation samt der Polymerisationskinetik. Anschließend werden die Wachstums- und Übertragungsreaktionen eingehend behandelt. Die nächsten Kapitel betreffen die Wechselwirkung von Radikalen sowie die Inhibierung der Polymerisationsreaktion. Den Abschluß bildet eine Literaturübersicht sowie ein Autoren- und Inhaltsverzeichnis. – Das Buch ist leicht verständlich und flüssig geschrieben und gibt den neuesten Stand unserer Kenntnisse auf dem behandelten Gebiet wieder. Es kann jedem, der sich mit dem Polymerisationsgebiet beschäftigt, wärmstens empfohlen werden.

H. Hopff

*VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, 14.–18. September 1959, in Luzern.* Herausgegeben von der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse. 319 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1960. Gebunden Fr. 68.–. – Diese Gesamtausgabe der Vorträge und Referate gibt auf über 300 Seiten Hauptvorträge und wissenschaftliche Mitteilungen teils in Originalfassung, teils auszugsweise wieder. Die 5 Hauptvorträge sind aktuellen Teilgebieten der Spektroskopie gewidmet (Absorptions- und Radiospektroskopie interstellarer Gase, Flammenspektrophotometrie, Spektroskopie der Plasmen, Massenspektroskopie und Mikrowellenspektroskopie), die wissenschaftlichen Abhandlungen den Hauptgegenständen des Kolloquiums: Emissionsspektroskopie (etwa 50 Referate), Massenspektroskopie (6) und Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (8). Die Referate sind in der Mehrzahl ausführlich gehalten, wodurch die «Gesamtausgabe» wesentlich wertvoller ist als die üblichen Abstrakt-Sammlungen. In manchen Fällen sind sie im Stil von Veröffentlichungen gehalten; dies gilt besonders für die Emissionsspektroskopie, wo die Mannigfaltigkeit der referierten Arbeitsgebiete auffällt. Diskussionsbeiträge fehlen durchwegs; sicherlich ist dies gerade auf diesem eine hohe Experimentierkunst voraussetzenden Gebiet bedauerlich. Dennoch wird diese «Gesamtausgabe» für Teilnehmer und Spektroskopier eine wertvolle Quelle der Information bilden.

H. Günthard

*Chimie et éléments de chimie nucléaire.* Par D. MONNIER et J. HOCHSTAETTER. 311 pages. Librairie de l'université Georg & Cie, Genève 1961. Relié. – Voici la cinquième édition du Cours de Chimie du

Professeur D. MONNIER qui, en Suisse Romande, peut être considéré déjà comme un ouvrage classique, et dont les fréquentes rééditions ont attesté le grand intérêt. A notre avis, on ne consacrerait jamais trop de peine à préparer ces livres d'enseignement préuniversitaire; bien des vocations sont nées de l'intérêt qu'ils ont suscité chez leurs jeunes lecteurs. Or, depuis sa première édition en 1944, le précis du Professeur D. MONNIER nous est apparu comme un ouvrage clair, soigneusement dosé, aux schémas attrayants et aux exposés suggestifs, précisément capable d'attirer le futur étudiant en chimie. – Cette nouvelle édition est bien dans la ligne des précédentes, quoique entièrement remaniée, aux fins d'une adaptation aux progrès récents de la chimie et de ses disciplines-filles. Nul doute que son attrait n'en sera qu'augmenté. – La première partie expose les éléments de la chimie générale et traite successivement de l'atome, de la molécule, puis des réactions chimiques; les réactions d'oxydo-réduction, souvent rébarbatives au débutant, y sont présentées avec un soin particulier. La chimie minérale descriptive constitue la seconde partie de l'ouvrage. Dans la troisième partie sont exposés les éléments de la radiochimie dont l'étude et les applications prennent une place de plus en plus grande en chimie moderne. Avec la quatrième partie sont abordés successivement des éléments de cinétique chimique, d'électrochimie et de thermochimie. Les cinquième et sixième parties sont réservées respectivement à la chimie organique et à la chimie industrielle dont elles donnent un large aperçu. – Nous souhaitons à cette nouvelle version de l'ouvrage de D. MONNIER et J. HOCHSTAETTER la belle diffusion qu'elle mérite, aussi bien chez les futurs étudiants des universités ou des techniciens qu'auprès de tous ceux que leur goût, leur intérêt, ou la nécessité professionnelle, incline à pénétrer les arcanes de la chimie moderne.

P. Lerch

*Actions chimiques et biologiques des radiations.* 5<sup>e</sup> série. Publié sous la direction de M. HAÏSSINSKY. 282 pages. Masson & Cie, Paris 1961. Relié 42 NF. – Voici la 5<sup>e</sup> série de la collection; elle est dédiée à un pionnier de la chimie des radiations: ANDRÉ DEBIERNE. Comme à l'apparition des séries précédentes, c'est avec un réel plaisir que l'on parcourt le nouveau volume; et une fois de plus, le lecteur familier de ce domaine est vivement intéressé par un lot de monographies de très haute tenue. La préface du Professeur HAÏSSINSKY constitue d'ailleurs déjà un morceau de choix dont la richesse témoigne de la haute maîtrise de l'auteur dans ce domaine si actuel, et pourtant encore si complexe. – La première monographie «Mechanism of the Radiolysis of Water by Gamma Rays or Electrons» est due à la plume d'un spécialiste bien connu par ses travaux originaux dans ce domaine: A. O. ALLEN; le mécanisme radicalaire de la radiolyse des solutions aqueuses diluées y est traité à la lumière des dernières données expérimentales. Dans le second mémoire, «Actions des rayons  $\alpha$  sur les solutions aqueuses», J. PUCHEAULT étudie le même problème, qu'il aborde sous un autre jour. La répartition spatiale des événements chimiques primaires est très différente dans le cas des rayons  $\alpha$  et des particules lourdes que dans celui des rayons  $\beta$  et  $\gamma$ ; elle exerce une influence déterminante sur la suite des effets et il devient nécessaire de proposer un mécanisme mieux adapté. – La troisième monographie «Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry» de A. KUPPERMANN apporte une autre contribution au problème en présentant d'une manière fort claire les modèles de cinétiques de diffusion des entités formées. Avec le quatrième mémoire «Mass Spectrometry and Radiation Chemistry» de D. P. STEVENSON et D. O. SCHIESSLER, une des techniques expérimentales de plus en plus utile à la chimie des radiations est présentée sous la forme d'un mémoire synthétique et critique, qui sera certainement très apprécié, tant par l'expérimentateur désireux de mieux connaître son instrument de travail, que par le chercheur, à l'heure de l'interprétation des résultats.

P. Lerch

*Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures.* Von J. E. DORN. XII + 529 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden £ 5 12 s 6 d. – Eine angesichts der fachlichen Kompetenz der einzelnen Autoren, aber auch im Hinblick auf die allseitige Beleuchtung des Gegenstandes denkbar wertvolle, allen mit dem Einsatz von Baustoffen unter höheren Temperaturen Beschäftigten, aber auch an den Werkstoffen allgemein Interessierten sehr empfehlenswerte Publikation, im übrigen auch sehr wohl geeignet, in anschaulicher Form über den neuesten Stand mancher Gebiete der angewandten Festkörperphysik (so z. B. die Lehre der Versetzungen) zu orientieren. Besonders bemerkenswert sind unter den insgesamt 15, gut aufeinander abgestimmten Einzelbeiträgen: GUNTHER SCHOECK, Thermodynamic Principles in High-temperature Materials; JACK WASHBURN, Mechanism of Fracture; EARL R. PARKER, Theories of Fatigue; HANS CONRAD, The Role of

Grain Boundaries in Creep and Stress Rupture – ein nur allzuoft eher vernachlässigtes Thema! –; JOSEPH A. PASK, Mechanical Properties of Ceramic Materials – gleichfalls eine sehr dankenswerte Studie! –; S. STANFORD MANSON, Thermal Stresses and Thermal Shock sowie Creep under Nonsteady Temperatures and Stresses – alle Teile mit zahlreichen trefflichen Abbildungen und Diagrammen illustriert, die Literaturhinweise dagegen vielleicht doch allzusehr allein das USA-Schrifttum berücksichtigend, in dieser Beziehung jedoch dank ihrer Vollständigkeit eine Fundgrube für manche, bisher übersehene, interessante Originalabhandlung. E. Brandenberger

Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk und Cellulose. Von H. STAUDINGER. Neudruck. XVI + 540 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Gebunden DM 59.–. – Das vorliegende Werk stellt einen Neudruck des von dem Verfasser 1932 veröffentlichten Buches über seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der makromolekularen Verbindungen dar. Nachdem die alte Auflage in kurzer Zeit vergriffen war, ist das Erscheinen des Neudrucks sehr zu begrüßen, handelt es sich doch dabei um das erste Standardwerk auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie. – Im 1. Teil des Werks wird die Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen organischen Verbindungen am Beispiel des Kautschuks und der Cellulose erklärt. Dieser Teil behandelt zuerst die grundlegenden Begriffe, dann die verschiedenen Auffassungen über die Konstitution der hochmolekularen Verbindungen, die Konstitutionsaufklärung der Hemikolloide, die Viskositätsuntersuchungen, die Konstitution der Eukolloide, die Hochmolekularen im festen Zustand, die Natur der kolloiden Lösungen und die Bildung und das chemische Verhalten der hochpolymeren Stoffe. – Der 2. Teil des Buches behandelt die synthetischen hochmolekularen Stoffe Polystyrol, Polyoxymethylen, Polyäthylenoxyd und Polyacrylsäure als Modelle für den Kautschuk, die Cellulose, die Stärke und das Eiweiß. – Im 3. und 4. Teil werden die hochmolekularen Naturprodukte Kautschuk und Balata und die Cellulose behandelt. – Das Werk gibt einen ausgezeichneten Überblick über das Gebiet der makromolekularen Verbindungen und die geschichtliche Entwicklung bis 1932. Es zeugt von der ungeheuren Arbeitsleistung des Verfassers, der als der Begründer der makromolekularen Chemie die Grundlagen für die spätere grandiose Entwicklung des Kunststoffgebiets geschaffen hat. Die erste Auflage des Buches war seinerzeit eine Sensation und sein Inhalt Gegenstand heftiger Kritik von seiten vieler Fachgenossen. Es ist interessant, festzustellen, daß die von H. STAUDINGER damals vertretenen Anschauungen durch die späteren Arbeiten fast alle bestätigt wurden.

H. Hopff

Polymeric Materials. Von C. C. WINDING und G. D. HIATT. X + 406 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 93 s. – Bei der großen Anzahl der schon existierenden Werke über makromolekulare Verbindungen muß man sich fragen, ob ein Bedürfnis nach einem neuen Werk auf diesem Gebiet, das in gedrängter Form die einzelnen Kunststoffe behandelt, überhaupt besteht. Das Buch behandelt in zehn Kapiteln die Struktur der Polymeren und die Polymerisationsreaktionen, die Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen, die allgemeinen Eigenschaften und Anwendung, die natürlichen Hochpolymeren, die Polykondensation und abschließend die einzelnen technisch wichtigen Gruppen von Polymeren, wie die Polyolefine, die Halogenpolyolefine, Polyvinyläther, Ketone, Amine, Silicone und die künstlichen Kautschukarten. – Das Buch ist durch Fließschemata und die wichtigsten Verarbeitungsmaschinen illustriert und gibt einen guten Überblick über die wichtigsten technischen Produkte. Es ist zur Einführung in das Gebiet bestens geeignet und kommt nach seiner Struktur und Anordnung mehr für den Studierenden als für den Praktiker in Frage.

H. Hopff

Organic Peroxides. Von A. G. DAVIES. X + 215 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 50s. – Das Buch von Dr. A. G. DAVIES ist eines der Übersichtsbücher, die bei der heutigen Flut von Originalpublikationen auch einem Nichtspezialisten erlauben, Einblick in ein neues Gebiet der organischen Chemie zu gewinnen. Organic Peroxides ist dank seiner klaren Gliederung und ausgezeichneten Darstellung ein Musterbeispiel dafür, wie solche Übersichten geschrieben werden sollten. Das Buch gibt einen Überblick über die große Gruppe organischer Verbindungen, welche eine O-O-Bindung enthalten. In den ersten acht Kapiteln sind die Herstellungsmethoden und Eigenschaften von Alkylhydroperoxyden, Dialkylperoxyden, Persäuren, Perestern, Diacylperoxyden, Alkyliden- und Alkylidynperoxyden und Endoperoxyden zusammengestellt. Weiter findet man einen Überblick über die bei Ozonisierungen gebildeten Peroxyd-Produkte, über Peroxyde aus Phenolen und aus Organometallverbindungen. Schließlich sind in übersichtlicher Weise die unter Homolyse und Heterolyse

von Peroxydbindungen ablaufenden Reaktionen dargestellt. Dann folgt eine kurze Diskussion von Redox-Reaktionen und zum Abschluß ein Kapitel über Nachweis, Analysemethoden und über Gefahren und Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit Peroxyden. In Tabellen sind in jedem Kapitel Vertreter der besprochenen Verbindungen mit physikalischen Daten und Literaturangaben zusammengestellt. Die Reaktionsmechanismen, welche zur Bildung von Peroxyden führen und nach welchen Peroxyde reagieren, sind in klarer Weise erklärt und durch zahlreiche Literaturbeispiele belegt. Dies trifft sowohl für ionische als auch radikalartige Reaktionen zu. Immer wieder wird auf mechanistische Zusammenhänge aufmerksam gemacht, und dank der reichhaltigen und kritischen Hinweise auf die Originalliteratur gibt die Monographie viele Anregungen für die Lösung praktischer und theoretischer Probleme. Dr. DAVIES' Warnung (p. 74), entgegen der weitverbreiteten Empfehlung Reaktionen mit Wasserstoffperoxyd niemals in Aceton durchzuführen, verdient neben vielem andern unsere besondere Beachtung.

K. Heusler

Industrial Microbiology. Von A. H. ROSE. VIII + 286 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 60s. – In den zwei Jahrzehnten seit der Entdeckung der Antibiotika hat die industrielle Mikrobiologie oder Gärungstechnik einen ungeahnten Aufschwung genommen. Zugleich verlagerte sich das Interesse von den auf ältesten Traditionen beruhenden Zweigen, wie alkoholischen Getränken, Hefen und Essig, von «Makroprodukten», wie Lösungsmitteln (Alkohol, Butanol, Aceton), organischen Säuren (Citronen-, Milch-, Glucon-, Fumarsäure u. a.), auf «Mikroprodukte», wie Antibiotika und andere Pharmaka, Enzyme, Aminosäuren, Vitamine, Pflanzenwachstumsstoffe und Steroidhormone. Gegenüber den klassischen, anaeroben Gärungen traten aerobe Prozesse mit hohen Belüftungs- und Sterilitätsanforderungen in den Vordergrund, die neuartige apparative Probleme stellten. Die neueste Tendenz geht dahin, nicht nur Bereitung und Anarbeitung des Gäransatzes, sondern auch die Fermentation selbst im Durchfluß kontinuierlich zu gestalten. – Wenn die moderne industrielle Mikrobiologie eine enge Zusammenarbeit zwischen Mikrobiologen, Chemikern und Chemie-Ingenieuren verlangt, so setzt dieses Teamwork bei allen Beteiligten einen Überblick über Aufgabenbereich und Methodik der anderen voraus. Hierfür war man bisher auf zwei Standardwerke von Handbuchcharakter angewiesen, während ein kurzgefaßtes und doch umfassendes Lehrbuch fehlte. – Das offenbar direkt aus der Vorlesungspraxis entstandene vorliegende Buch ist nun aufs beste geeignet, diese Lücke auszufüllen, und kann jedem an der industriellen Mikrobiologie Interessierten zur Einführung empfohlen werden. Es beleuchtet alle Aspekte des vielseitigen Gebiets, vermeidet unnötigen Ballast, ist gut illustriert und angenehm zu lesen und berücksichtigt die wichtigste Literatur bis 1960.

L. Eutlinger

Nouveau traité de chimie minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XV, deuxième fascicule: *Combinaisons de l'uranium*. L + 639 pages. Masson & Cie, Paris 1961. Relié 122 NF. – Le tome XV de cet ouvrage est entièrement consacré à l'uranium; il comprend trois fascicules dont le premier a déjà été présenté dans ce journal. Celui qui nous occupe aujourd'hui, le fascicule 2, est consacré aux combinaisons de l'uranium y compris les complexes et les composés organiques. Les auteurs ont-ils donné une importance trop considérable à cet élément par rapport aux autres? Peut-être, car il n'y a qu'un fascicule pour le zinc, cadmium et mercure et un autre pour le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium et le thallium. Mais d'autre part, l'uranium a pris une telle importance dans le monde d'aujourd'hui, les travaux sur cet élément sont si nombreux qu'on peut comprendre que 2800 pages lui aient été consacrées. – Comme pour les précédents volumes, chaque chapitre est accompagné d'une bibliographie considérable arrêtée en 1957, 1958, 1959 ou 1960. Les principaux chapitres de ce fascicule sont: Système hydrogène-uranium, fluorures d'uranium, combinaisons chlorées, bromées et iodées, les oxydes, sulfures et tellurures, les combinaisons de l'uranium avec les éléments du groupe V, carbures, siliciures, borures, sels uraneux, composés organiques, sels dérivés des éléments des groupes VII, VI, V et IV, uranate et peruranate, les produits de fissions, le traitement pyrométallurgique de l'uranium irradié, et un chapitre consacré aux dangers que présentent l'uranium, le thorium et les transuraniens. – Le tout est agrémenté de tableaux, de graphiques, de dessins d'une fort belle venue. Un remarquable ouvrage qui doit figurer dans toutes les bibliothèques scientifiques. D. Monnier

Dosages colorimétriques des éléments minéraux, principes et méthodes. Par G. CHARLOT. 2<sup>e</sup> édition. 379 pages. Masson et Cie, Paris 1961. Broché 45 NF. – Une nouvelle édition de cet ouvrage vient de pa-

raître. Elle a été profondément remaniée mais garde le sceau de son auteur et c'est une référence. Conçu selon la même optique que *Analyse quantitative minérale*, quoique moins fouillé, il en a les mêmes qualités: concision, clarté, logique. — Une première partie est consacrée aux principes et méthodes, on y trouve les lois principales qui régissent la colorimétrie, une très brève description des principaux appareils en usage et quelques techniques spéciales: colorimétrie différentielle, dosages simultanés, titrimétrie photométrique et spectrophotométrique. Les causes d'erreur sont brièvement étudiées et cette partie se termine par une série de chapitres consacrés aux séparations (y compris les traces) telles que: extraction, échangeurs d'ions, chromatographie, électrolyse.

La 2<sup>e</sup> partie est consacrée à l'étude des principaux éléments (65). Pour chacun d'entre eux l'auteur donne de façon très succincte les méthodes de séparation, les dosages principaux avec les références bibliographiques y relatives. Evidemment, dans la foule des procédés proposés au cours de ces dernières années il faut faire un choix qu'il est facile de critiquer. Pour ce qui concerne les éléments que nous avons étudiés, il nous paraît très judicieux. Du reste, on connaît la minutie et la conscience qui président à l'élaboration des livres du Professeur CHARLOT. Ajoutons que les références ne concernent pas seulement les méthodes elles-mêmes, mais aussi leur application aux dosages des aciers, alliages, métaux, milieux biologiques par exemple. — Cette nouvelle édition sera très appréciée de tous ceux qui — et ils sont nombreux — utilisent cette méthode de dosage, la plus générale et la plus répandue actuellement. Grâce à l'esprit de synthèse de cet ouvrage, les néophytes en saisiront rapidement les principes fondamentaux et les spécialistes pourront, grâce à une bibliographie fort bien faite arrêtée en 1959–1960, trouver rapidement la méthode qui s'applique le mieux aux problèmes qui leur sont posés.

D. Monnier

*Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, neuvième série.* Publiées sous la direction de J.A. GAUTHIER. 210 pages. Masson & Cie, Paris 1961. Broché 40 NF. — La présente série comporte les chapitres suivants: Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse dans l'analyse des médicaments (L. DOMANGE et S. LONGUEVALLE), Les possibilités de la spectrophotométrie infrarouge en analyse fonctionnelle (J. GUY), Tendances actuelles de la microanalyse organique (R. LÉVY), Nouveaux développements dans l'emploi de l'oxydation périodique (P. MALANGEAU), Méthodes de dégradation de l'hétérocycle indolique et leurs applications analytiques (C. MENTZER), La spectrophotographie Raman et infrarouge dans l'étude des fonctions acétylénique, allénique, éthylénique conjugué (M. MIOQUE), Le problème du traitement des aliments par les radiations ionisantes (P. NAVELLIER), Progrès récents dans le contrôle des médicaments végétaux par chromatographie et électrophorèse sur papier (R. PARIS). D'après la diversité des sujets traités, nous sommes persuadés que cette nouvelle série rendra comme précédemment de précieux services aux chimistes désireux de rester au courant des problèmes actuels de la chimie analytique pure et appliquée.

R. Brochon

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*The Chromatography of Steroids.* Von I. E. BUSH. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Biochemistry Division, Vol. 2. XXII + 437 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 80 s.

*Inert Atmospheres in the Chemical, Metallurgical and Atomic Energy Industries.* Von P. A. F. WHITE und S. E. SMITH. VIII + 235 Seiten. Butterworths, London 1962. Gebunden 50 s.

*Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application.* Vol. IX. Von J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. 326 Seiten. Masson & Cie, Paris 1962. Gebunden 100 NF.

*The Chemistry of Heterocyclic Compounds.* Von G. M. BADGER. Vol. 5 of Organic and Biological Chemistry. Herausgegeben von L. F. FIESER und MARY FIESER. 498 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 12.00.

*Enzymes in Clinical Chemistry.* Proceedings of the Second International Symposium on Enzymes in Clinical Chemistry, Ghent 1961. Herausgegeben von der IUPAC, Sektion für Biochemie, in Zusammenarbeit mit der Belgischen Gesellschaft für klinische Chemie. 130 Seiten. Butterworths, London 1962. Gebunden 60 s.

*Molecular Energy Transfer in Gases.* Von T. L. COTTRELL und J. C. McCOURREY. VIII + 205 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 45 s.

*Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse.* Von I. KÖSSLER. VI + 227 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1961. Gebunden DM 33.—.

*The Biosynthesis of Proteins.* Von H. CHANTRENNE. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Modern Trends in Physiological Sciences Division, Vol. 14. 220 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 42 s.

*Photometric Titrations.* Von J. B. HEADRIDGE. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Band 4. X + 131 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 45 s.

*Ultra-Violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications.* Von C. N. R. RAO. XIV + 164 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 30 s.

*Rechnen in der Chemie. 1. Teil: Grundoperationen — Stöchiometrie.* Von W. WITTENBERGER. 5., verbesserte Auflage. IX + 330 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1961. Gebunden Fr. 21.30.

*Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds. Proceedings of a Plant Phenolics Group Symposium.* Herausgegeben von W. D. OLLIS. VIII + 237 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 70 s.

*Il petrolio materia prima per l'industria chimica moderna.* Mehrere Autoren. 283 Seiten. Editrice di chimica, Milano 1961. Broschiert.

*Biological Waste Treatment.* Von W. W. ECKENFELDER und D. J. O'CONNOR. VIII + 299 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 65 s.

*Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen.* Von H. L. SCHLÄFER. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. X + 348 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 59.60.

*Systems Engineering for the Process Industries.* Von T. J. WILLIAMS. 92 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 38 s 6d.

*I chimici italiani e le loro associazioni.* Von A. COPPADORO. 349 Seiten. Editrice di chimica, Milano 1961. Broschiert.

*Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1961.

Nr. 3040: *The Radiochemistry of Lead.* Von W. M. GIBSON. 158 Seiten. Broschiert \$ 1.75.

Nr. 3041: *The Radiochemistry of Cobalt.* Von L. C. BATE und G. W. LEDDICOTTE. 90 Seiten. Broschiert \$ 1.00.

Nr. 3042: *The Radiochemistry of Tungsten.* Von W. T. MULLINS und G. W. LEDDICOTTE. 40 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3043: *The Radiochemistry of Germanium.* Von J. A. MARINSKY. 48 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3044: *The Radiochemistry of Platinum.* Von G. W. LEDDICOTTE. 30 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3045: *The Radiochemistry of Iridium.* Von G. W. LEDDICOTTE. 32 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Nr. 3046: *The Radiochemistry of Osmium.* Von G. W. LEDDICOTTE. 20 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Chlorantilichttürkisblau BRLL ergibt auf natürlichen und regenerierten Cellulosefaserstoffen in der Färbung und im Druck reine Türkisblautöne von sehr guter Lichtechtheit. Die Naßechtheiten lassen sich durch eine Nachbehandlung mit ® Lyofix SB konz., Lyofix EW oder ® Coprantex B wesentlich erhöhen. Der Farbstoff weist eine hervorragende Löslichkeit auf, egalisiert sehr gut, färbt Mischungen aus Baumwolle/Viscosekunstseide fasergleich an und gleicht streifigfärbende Viscosekunstseide aus. Chlorantilichttürkisblau BRLL eignet sich für das Ausziehverfahren und für die Foulardfärberei, einschließlich Pad-Roll-Verfahren. Die Färbungen und Drucke sind für Kunstharzappreturen geeignet; zur Verminderung von Phototropie-Erscheinung ist nach dem Härten auszuwaschen.

® Registrierte Marke.

## Über die Begriffe Affinität, Reversibilität und Ablaufgeschwindigkeit bei Färbevorgängen\*

Von B. MILIĆEVIĆ

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Die Theorie der Färbevorgänge befindet sich zurzeit in einer ziemlich intensiven Entwicklung, und zu diesem Thema können zahlreiche Beiträge in der entsprechenden Fachliteratur gefunden werden. In vielen Fällen ist jedoch in dem schon eingebürgerten färberischen «Wörterbuch» manche Ausdrucksweise zu finden, bei welcher zwischen dem gebrauchten Terminus und dem Begriff, der zu beschreiben ist, kein eindeutiger Zusammenhang besteht<sup>1,2</sup>. Diese Nomenklaturmißverständnisse können sogar sehr oft als Ursache unkorrekter theoretischer Auswertungen der färberischen Experimentalergebnisse festgestellt werden. Der Grund dafür liegt unserer Ansicht nach in der ungenügend adäquaten Übertragungsweise der fundamentalen physikalisch-chemischen Begriffe auf den Vorgang des Färbens. Deswegen soll im folgenden der Versuch unternommen werden, einige der für färberische Zwecke wichtigsten thermodynamischen Begriffe exakt und den Umständen zutreffend zu definieren, sowie die Grenzen zu ziehen, innerhalb welcher die Anwendung dieser Begriffe überhaupt sinnvoll ist. Ein Satz von SAKUR<sup>3</sup> aus dem Jahre 1908 kann dabei als Wegweiser dienen: «Einer exakten Messung der Affinität muß eine ebensolche Definition vorhergehen, die bereits die Möglichkeit einer quantitativen Messung und den Weg hierzu enthält ...»

### Affinität

Die Affinität ist ein Ausdruck, der von Coloristen häufig gebraucht wird, und zwar meist fest mit dem Begriff des Färbegleichgewichtes verbunden. Dazu kann nun als erstes bemerkt werden, daß der Begriff der Affinität für die Beschreibung eines physikalisch-chemischen Gleichgewichtes nicht unbedingt notwendig ist und deswegen in manchen bekannten Büchern über Thermostatik\*\*,

wie z. B. denen von KUHN<sup>4</sup>, GLASSTONE<sup>5</sup> oder ASTON und FRITZ<sup>6</sup> überhaupt nicht explizit erwähnt wird. Das war und ist vermutlich die Folge davon, daß einige Physikochemiker den alten qualitativen Begriff der «chemischen Verwandtschaft» bzw. Affinität deutlich vom quantitativen Begriff der Abnahme der freien Energie als treibender Kraft eines physikalisch-chemischen Vorgangs nach VAN 'T HOFF<sup>7</sup> trennen wollten. So schreibt z. B. EUCKEN<sup>8</sup>: «Man kann in der Größe der maximalen Nutzarbeit ein quantitatives Maß für das Bestreben der Komponenten nach einer Vereinigung<sup>6</sup>, für die sogenannte chemische Affinität, erblicken, doch findet letztere Bezeichnung im Gegensatz zu früheren Zeiten in der heutigen Naturwissenschaft kaum mehr Verwendung.»

Im Gegenteil zu einer solchen Auffassung definierte DE DONDER<sup>9</sup> im Jahre 1927 die Affinität als eine Zustandsfunktion; nur wurde dieser modernere Begriff der Affinität einem breiteren Chemikerkreis erst später und unseres Erachtens hauptsächlich durch die Lehrbücher von PRIGOGINE und DEFAY<sup>10</sup> und GUGGENHEIM<sup>11</sup> bekannt.

Um die Affinität zu definieren, beobachten wir einen physikalisch-chemischen Prozeß vom Typ



Die Formel (1) beschreibt entweder den Phasenwechsel einer oder mehrerer Substanzen (z. B. Farbstoffadsorption) oder eine chemische Reaktion, wobei mit  $\nu$  die stöchiometrischen Koeffizienten bezeichnet sind. Wenn jetzt das «Ausmaß» dieses Vorganges oder dieser Reaktion mit der dimensionslosen Größe  $\xi$  gegeben ist, wird die

<sup>4</sup> W. KUHN, *Physikalische Chemie*, Quelle & Meyer, Leipzig 1942.

<sup>5</sup> S. GLASSTONE, *Thermodynamics for Chemists*, D. Van Nostrand Co., Toronto/New York/London 1947.

<sup>6</sup> J. G. ASTON und J. J. FRITZ, *Thermodynamics and Statistical Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1959.

<sup>7</sup> J. H. VAN 'T HOFF, *Etudes de Dynamique chimique*, 1883, S. 177; zitiert nach H. ZEISE, *Thermodynamik*, Verlag Hirzel, Leipzig 1944.

<sup>8</sup> A. EUCKEN, *Grundriß der Physikalischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, S. 296.

<sup>9</sup> TH. DE DONDER, *L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris 1927.

<sup>10</sup> I. PRIGOGINE und R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, englische Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans, Green, London 1954.

<sup>11</sup> E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1959.

\* Eingegangen am 8. November 1961.

\*\* Mit *Thermostatik* wird im folgenden die «Gleichgewichtsthermodynamik» bezeichnet, wodurch dem Ausdruck *Thermodynamik* ein viel allgemeinerer Sinn überlassen wird.

<sup>1</sup> J. WEGMANN, *Textil-Rdsch.* 14 (1959) 631.

<sup>2</sup> H. ZOLLINGER, *ibid.* 15 (1960) 75.

<sup>3</sup> O. SAKUR, *Die Chemische Affinität und ihre Messung*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1908, S. 13.

Änderung von  $\xi$  bis  $\xi + d\xi$  einem Phasenwechsel dieses Ausmaßes bzw. einer Reaktion von  $\nu_X d\xi$  Molen der Substanz X zu  $\nu_Y d\xi$  Molen der Substanz Y entsprechen. Bei konstanter Temperatur und Druck wird demnach die Abnahme der Gibbsschen freien Energie durch

$$-dG = \left( \sum \nu_X \mu_X - \sum \nu_Y \mu_Y \right) d\xi \quad (2)$$

gegeben sein, oder wenn die Beziehung zwischen dem chemischen Potential  $\mu$  und der absoluten Aktivität  $\lambda$ <sup>12</sup>

$$\lambda = \exp(\mu/RT) \quad (3)$$

berücksichtigt wird, folgt alternativ zu (2)

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = RT \ln \frac{\prod \lambda_X^{\nu_X}}{\prod \lambda_Y^{\nu_Y}} \quad (2a)$$

Die thermodynamische Größe

$$RT \ln \frac{\prod \lambda_X^{\nu_X}}{\prod \lambda_Y^{\nu_Y}} \equiv A \quad (4)$$

wird *Affinität* genannt. Für alle Vorgänge oder Reaktionen, welche einem Gleichgewicht zustreben, ist  $A$  eine stets positive Funktion. Für das Gleichgewicht selbst ist

$$A = 0 \quad (5)$$

gültig, womit auch  $A d\xi$  den Wert Null annimmt.

Ein quantitatives Maß für die Affinität kann nun dadurch erhalten werden, daß man ihren Wert für einen ganz bestimmten Zustand, den sogenannten Standardzustand, ermittelt. Diese Standardisierung der Affinität kann mit Hilfe der relativen Aktivität  $a$ <sup>13</sup> durchgeführt werden, für welche

$$a = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (6)$$

gilt, wenn mit dem Index «0» der nach Konvention ausgewählte Bezugszustand (vollkommen reine Substanz, unendlich verdünnte Lösung usw.) bezeichnet ist. Da andererseits die relative Aktivität als

$$a = z \cdot f \quad (7)$$

ausgedrückt werden kann, wobei  $z$  ein Konzentrationsmaß (Molenbruch, Molalität, Molarität usw.) ist, und  $f$  den Aktivitätskoeffizienten angibt, wird der Standardzustand durch die Bedingung für Idealität

$$f = 1 \quad (8)$$

und durch die Bedingung für Standardisierung

$$a = 1 \quad (9)$$

bestimmt. Aus (4) und (6) folgt nun leicht

<sup>12</sup> R. FOWLER und E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, University Press, Cambridge 1949.

<sup>13</sup> G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 35 (1913) 17.

$$A = A^0 - RT \ln \frac{\prod a_Y^{\nu_Y}}{\prod a_X^{\nu_X}} \quad (10)^*$$

und man sieht sofort, daß für

$$a_Y = a_X = 1$$

auch

$$A = A^0 \quad (11)$$

zu setzen ist. Die Konstante  $A^0$  ist also ein bestimmter Wert der Affinität, und zwar jener, der dem Fall entspricht, wenn alle Reaktionspartner im Standardzustand sind, d.h. daß dabei alle Reaktionsteilnehmer die relativen Aktivitäten gleich Eins haben. Demnach kann  $A^0$  als Affinitätswert im Standardzustand oder als *Standardaffinität* bezeichnet werden.

An dieser Stelle muß noch erwähnt werden, daß der Standardzustand vollkommen hypothetischer Natur sein kann. Wenn z. B. als Bezugssystem die unendlich verdünnte Lösung genommen wird, dann ist in der Molalitätskala der Standardzustand der gelösten Substanz eine hypothetische «1-molare ideale Lösung», d.h. eine 1-molare Lösung, welche die Eigenschaften einer unendlich verdünnten Lösung hat. So kann es vorkommen, daß, obwohl die relative Aktivität der betrachteten Substanz gleich Eins ist, der entsprechende Zustand nicht der Standardzustand ist. Beispiel<sup>14</sup>: bei 25°C hat eine 1,734-M.-Lösung von KCl den mittleren molalen Aktivitätskoeffizienten gleich 0,577 und demnach eine relative Aktivität

$$a = (1,734 \times 0,577)^2 = 1,000,$$

jedoch ist das nicht der Standardzustand der KCl-Lösung.

Der Standardzustand des Farbstoffes im gefärbten Substrat kann auch verschiedenartig definiert werden, bzw. er hängt vom Ausdruck für die relative Aktivität ab. Im Falle der Gilbert-Rideal-Theorie<sup>15</sup> ist der Stan-

\* Die Gleichung (10) hat eine formelle Ähnlichkeit mit dem Ausdruck für die Änderung der Gibbsschen Funktion  $-\Delta G$  (bzw.  $-\Delta F$  in gewissen amerikanischen Publikationen). Nun soll aber nicht außer acht gelassen werden, daß das  $A$  eine Funktion des augenblicklichen Systemzustandes ist. Aus (2a) und (4) folgt nach Integration zwischen den Zuständen  $\alpha$  und  $\beta$

$$-(G_{\xi\beta} - G_{\xi\alpha}) = \int_{\xi\alpha}^{\xi\beta} A(\xi) d\xi.$$

Wenn jetzt der Mittelwert der Affinität für diesen Teil der Reaktion mit

$$\bar{A}_{\xi\alpha, \xi\beta} = \frac{1}{\xi\beta - \xi\alpha} \int_{\xi\alpha}^{\xi\beta} A(\xi) d\xi$$

definiert wird, ist für ein Reaktionsäquivalent  $(\xi\beta - \xi\alpha) = 1$  bei konstantem Druck und Temperatur

$$-(\Delta G)_{T,P} = \bar{A}_{T,P}$$

zu setzen.

<sup>14</sup> R. A. ROBINSON und R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Sci. Publ., London 1959.

<sup>15</sup> G. A. GILBERT und E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. A* 182 (1944) 335.

dardzustand für  $\theta = 0,5$  gegeben, also wenn die Hälfte der verfügbaren Adsorptionsstellen im Substrat mit Farbstoff besetzt ist. Da die Farbstoffmenge im Substrat gewöhnlich als Molalität gegeben ist, heißt das: Der Standardzustand des Farbstoffes im Substrat ist nach der erwähnten Theorie jener Zustand, bei welchem z. B. 1 Mol Farbstoff pro kg Substrat der Adsorptionskapazität von 2 Mol  $\text{kg}^{-1}$  adsorbiert ist und dabei das Adsorbat die Eigenschaften einer idealen lokalisierten monomolekularen Schicht hat.

Bei der Angabe des Wertes der Standardaffinität muß darauf geachtet werden, in welchem Konzentrationsmaß  $z$  in (7) ausgedrückt ist. Je nachdem können verschiedene Werte für die Standardaffinität gewonnen werden: einer für Molenbrüche  $x$  und andere für Molalitäten  $m$  oder Molaritäten  $m'$ . Z. B. bei einer Verteilung des Farbstoffes zwischen zwei ( $\varnothing$  und  $\sigma$ ) perfekten Phasen ( $f_{\text{F}}^{\varnothing} = f_{\text{F}}^{\sigma} = 1$  für alle  $z_{\text{F}}$ ) und unter der Annahme, daß der Farbstoff in beiden Phasen nicht assoziiert ist ( $\nu_{\text{F}}^{\varnothing} = \nu_{\text{F}}^{\sigma} = 1$  für alle  $z_{\text{F}}$ ) kann entweder

$$\frac{x_{\text{F}}^{\varnothing}}{x_{\text{F}}^{\sigma}} = \exp\left(\frac{A_{\text{F}}^{\varnothing x}}{RT}\right)$$

oder

$$\frac{m_{\text{F}}^{\varnothing}}{m_{\text{F}}^{\sigma}} = \exp\left(\frac{A_{\text{F}}^{\varnothing m}}{RT}\right)$$

definiert werden, und es gilt

$$A^{\varnothing x} = A^{\varnothing m} + 2,3 RT \log\left(\frac{1 + m_{\text{F}}^{\sigma} M_{\text{L}}^{\sigma}}{1 + m_{\text{F}}^{\varnothing} M_{\text{L}}^{\varnothing}} \cdot \frac{M_{\text{L}}^{\varnothing}}{M_{\text{L}}^{\sigma}}\right), \quad (12)$$

wenn mit  $M_{\text{L}}$  das Molgewicht (in  $\text{kg Mol}^{-1}$ ) der beiden Lösungsmittel bezeichnet ist. Für sehr verdünnte Lösungen ( $m_{\text{F}}^{\sigma} M_{\text{L}}^{\sigma} \ll 1$  und  $m_{\text{F}}^{\varnothing} M_{\text{L}}^{\varnothing} \ll 1$ ) würde im Falle, wenn  $A_{\text{F}}^{\varnothing m} = 3000 \text{ cal Mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{L}}^{\sigma} = 20$  und  $M_{\text{L}}^{\varnothing} = 2 \cdot 10^{-2}$  sind, bei  $100^{\circ}\text{C}$   $A_{\text{F}}^{\varnothing x}$  den Wert  $8120 \text{ cal Mol}^{-1}$  haben.

Für den betrachteten einfachsten Fall ist es im Grund genommen gleichbedeutend, ob man  $A_{\text{F}}^{\varnothing x}$  oder  $A_{\text{F}}^{\varnothing m}$  bestimmt, denn beide Werte haben die richtige Dimension vom  $RT$ . Wegen der Dimensionslosigkeit von Molenbrüchen besteht bei der Berechnung von  $A_{\text{F}}^{\varnothing x}$  keine Gefahr, Fehler in dieser Hinsicht zu begehen. Bei der Berechnung von  $A_{\text{F}}^{\varnothing m}$  muß jedoch beachtet werden, daß  $\exp(A_{\text{F}}^{\varnothing m}/RT)$  dimensionslos ist und daß demnach die andere Seite der Gleichung es auch sein muß. Bei manchen Auswertungen der Färbversuche wurde aber keine Rücksicht auf die Dimensionen genommen, wodurch auch die berechneten angeblichen «Standardaffinitäten» thermodynamisch sinnlos sind.

In der färberischen Praxis hat sich der Ausdruck «Affinität» für  $A_{\text{F}}^{\varnothing m}$  eingebürgert, was zum guten

Teil auf die bekannte Monographie von VICKERSTAFF<sup>16</sup> zurückzuführen ist, wo dieser ungenaue Ausdruck gebraucht wird. Es ist nicht notwendig, zu betonen, welches Ausmaß an Verwirrung diese Verwechslung mit sich bringen kann: Der Physikochemiker definiert das Gleichgewicht als den Zustand, wo die Affinität den Wert Null annimmt, und der Colorist bestimmt aus diesem Gleichgewicht irgendeinen Wert für seine «Affinität», welcher allgemein verschieden von der Null ist. Es ist eigentlich verwunderlich, daß VICKERSTAFF den Ausdruck Standardaffinität, abgesehen vom negativen Vorzeichen, so unglücklich abgekürzt hat, denn in seinem erwähnten Buch schreibt er z. B. nirgends nur «chemical potential» anstatt «standard chemical potential».

Die Standardaffinität kann für  $A = 0$  (also für das Gleichgewicht) leicht aus der Formel (10) berechnet werden, wenn die entsprechenden Werte für die relativen Aktivitäten bekannt sind. Das ist aber bei Färbvorgängen im allgemeinen nicht der Fall, denn die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten ist nicht leicht durchführbar, so daß in diesem Moment eine Hypothese eingeführt werden muß, um zum Wert der Standardaffinität zu gelangen. Diese Hypothese besteht darin, daß dem Färbeprozess – oder nennen wir ihn, wenn chemische Reaktionen nicht stattfinden, allgemein Sorptionsprozess – ein Modell zugrunde gelegt wird, z. B. im Falle der Dispersionsfarbstoffe ein Adsorptionsmodell<sup>17</sup> oder ein Absorptionsmodell<sup>18</sup>. Nun ist das aber nicht unbedingt genügend, um zum Wert der Standardaffinität zu gelangen. Bei linearen Isothermen z. B. – abgesehen vom mit der Erfahrung nicht konsistenten Absorptionsmodell, bei welchem beide Phasen als perfekte Lösungen behandelt werden – kann für sehr verdünnte Lösungen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes in beiden Phasen vorausgesetzt werden<sup>18</sup>. Demnach folgt für die Standardaffinität

$$\frac{x_{\text{F}}^{\varnothing}}{x_{\text{F}}^{\sigma}} = \frac{h_{\text{F}}^{\sigma}}{h_{\text{F}}^{\varnothing}} \exp\left(\frac{A_{\text{F}}^{\varnothing x}}{RT}\right),$$

und man sieht, daß  $A_{\text{F}}^{\varnothing x}$  nur anhand der Bestimmung von  $x_{\text{F}}^{\varnothing}/x_{\text{F}}^{\sigma}$  nicht berechnet werden kann, wenn nicht auch zusätzlich der Wert der Henryschen Konstanten  $h_{\text{F}}^{\varnothing}$  und  $h_{\text{F}}^{\sigma}$  bekannt ist.

Wenn auch die Möglichkeit zur direkten Berechnung der Standardaffinität mittels eines hypothetischen Modells vorliegt, bedeutet das nicht viel, wenn die experimentelle Überprüfung der Richtigkeit dieses Modells oder die Auswahl zwischen verschiedenen Modellen nicht durchführbar ist<sup>19</sup>. Wie sich eine solche Sachlage auf die Berechnung der Standardaffinität auswirken kann, soll folgendes Rechenbeispiel veranschaulichen.

<sup>16</sup> T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver & Boyd, London 1954.

<sup>17</sup> H. J. WHITE jr., *Text. Res. J.* 30 (1960) 329.

<sup>18</sup> B. MILIĆEVIĆ und F. KERN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2049.

<sup>19</sup> H. ZOLLINGER, G. BACK, B. MILIĆEVIĆ und A. ROSEIRA, *Melliand Textilber.* 42 (1961) 73.

\* In vielen Fällen sogar nicht für  $A_{\text{F}}^{\varnothing m}$ , sondern für eine Funktion von  $A_{\text{F}}^{\varnothing m}$  (wenn die Farbstoffmenge im Bad mit der Molarität und im Substrat mit der Molalität gegeben ist).

Tabelle I

Hypo- these	Rektifikation	Korrelations- koeffizient	« $A_F^{\circ c}$ »* für 60 °C	
$(c_F^{\sigma})^2$	$(c_F^{\sigma})^2 = X; c_F^{\sigma} = Y$	0,982	2950	a
			2970	b
$c_F^{\sigma}$	$c_F^{\sigma} = X; (c_F^{\sigma})^{1/2} = Y$	0,948	3050	a
			3210	b
$(c_F^{\sigma})^3$	$(c_F^{\sigma})^3 = X; c_F^{\sigma} = Y$	0,990	4570	a
			4583	b
$c_F^{\sigma}$	$c_F^{\sigma} = X; (c_F^{\sigma})^{1/3} = Y$	0,980	4569	a
			4680	b
a) Regression von X nach Y, b) Regression von Y nach X				

Es seien die folgenden experimentellen Werte gegeben: Farbstoffmengen auf den Fasern in g/100 g

0,35, 0,45, 0,55, 0,64, 0,70, 0,80, 0,85, 0,95, 1,00, 1,07;

und die entsprechenden Farbstoffmengen im Färbebad in g/kg

0,05, 0,12, 0,20, 0,25, 0,50, 0,50, 0,70, 0,80, 1,00, 1,25.

Es sollen jetzt zwei Hypothesen getestet werden, und zwar:

$$\text{I. } \frac{(c_F^{\sigma})^2}{c_F^{\sigma}} = \exp\left(\frac{A_F^{\circ c}}{RT}\right) \text{ und II. } \frac{(c_F^{\sigma})^3}{c_F^{\sigma}} = \exp\left(\frac{A_F^{\circ c}}{RT}\right).$$

Das Resultat der statistischen Analyse<sup>20</sup> der gegebenen Zahlenwerte ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei der Anzahl der verwendeten Zahlenwerte und einem Signifikanzniveau von 0,001 ist für den Wert des Korrelationskoeffizienten von  $\pm 0,872$  eine Korrelation gesichert.

Demnach sind die Korrelationskoeffizienten für beide Hypothesen hochsignifikant, d. h. beide Gleichungen geben die experimentellen Werte sehr gut wieder, und man kann zwischen ihnen nicht entscheiden. Aus der berechneten Regression bekommt man aber Werte, welche sich im ungünstigsten Fall etwa um 40% unterscheiden. Die Möglichkeit zur statistischen Datenauswertung ist mit dem eben gegebenen Beispiel keinesfalls erschöpft, d. h. es können Wege gefunden werden, um Probleme dieser Art zu lösen, jedoch nur unter Voraussetzung geeigneter Versuchsplanung.

Die Angabe eines absoluten Wertes der Standardaffinität bei Färbvorgängen scheint heutzutage nach allem

\* Um der üblichen Praxis näher zu bleiben, ist hier ein « $A_F^{\circ c}$ » berechnet, welches wie erwähnt keinen thermodynamischen Sinn hat. Außerdem ist dieses « $A_F^{\circ c}$ » übereinstimmend mit der früheren Definition für die Affinität ausgedrückt und unterscheidet sich deswegen von der «Affinität» von VICKERSTAFF (*op. cit.*) durch das Vorzeichen.

<sup>20</sup> Für die Erklärungen über die statistische Datenauswertung vgl. z. B.: O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, Oliver & Boyd, London 1958.

Erwähnten recht zweifelhaft zu sein, so daß die Anwendung solcher Werte eventuell nur für Vergleichszwecke sinnvoll sein kann. Aber auch dann muß stets die Abhängigkeit der Aktivitäten von verschiedenen Faktoren (Ionenstärke, Dielektrizitätskonstante, Kapillaraktivität usw.) im Sinne behalten werden. Alle diese Faktoren können z. B. den Assoziationsgrad des Farbstoffes beeinflussen und dadurch auch den Sorptionsisothermenverlauf<sup>18</sup> bzw. die Standardaffinität ändern. Ein Beispiel: Wenn im Färbebad die Farbstoffmoleküle zu *i*-Komplexen ( $F_i$ ) assoziiert sind und diese Komplexe mit den nichtassozierten Molekülen ( $F_1$ ) im Gleichgewicht stehen

$$\lambda_{F_i}^{\sigma} = (\lambda_{F_1}^{\sigma})^i, \quad (13)$$

wird die Aktivität des Farbstoffes (F)

$$\lambda_F^{\sigma} = \lambda_{F_1}^{\sigma} \quad (14)$$

der Aktivität der nichtassozierten Moleküle gleich sein<sup>21</sup>. Für einen Assoziationsgrad *j* der Farbstoffmoleküle im Substrat folgt dann für das Färbgleichgewicht

$$(\lambda_{F_i}^{\sigma})^j = (\lambda_{F_1}^{\sigma})^j \quad (15)$$

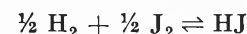
oder für die Standardaffinität

$$A_F^{\circ} = RT \ln \left[ (\lambda_{F_i}^{\sigma})^j / (\lambda_{F_1}^{\sigma})^j \right]. \quad (16)$$

Die Standardaffinität ist somit vom Standardzustand der Farbstoffassoziate sowie von deren Assoziationsgrad abhängig. Demnach wird auch ein Vergleich zwischen verschiedenen Farbstoffen anhand ihrer angeblichen «Standardaffinitäten» für ein bestimmtes Substrat nur dann zweckmäßig sein, wenn die Ermittlung derselben unter genau denselben Bedingungen durchgeführt worden ist.

### Reversibilität

Der Ausdruck «reversibel» wird sehr oft zur Bezeichnung von zweierlei Begriffen angewendet. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der etwas abstrakten Weise der thermodynamischen Definition der Reversibilität, wodurch viele, denen die Thermodynamik ferner liegt, dieses Wort zwar etymologisch gerechtfertigt, aber physikalisch-chemisch unkorrekt gebrauchen. So verstehen manche Kinetiker<sup>22</sup> unter dem Namen «reversible Reaktion» alle komplexen Reaktionen, welche in beiden Richtungen verlaufen können und bei denen die Reaktionsteilnehmer in meßbaren Mengen im Gleichgewicht stehen, z. B.



Bei atmosphärischem Druck und 25 °C ist die Standardaffinität dieser Reaktion — 310 cal Mol<sup>-1</sup>, und daraus ergibt sich, daß 55,8% H<sub>2</sub> + J<sub>2</sub> mit 44,2% HJ im Gleich-

<sup>21</sup> Vgl. z. B. I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1957, S. 312.

<sup>22</sup> Vgl. z. B.: A. A. FROST und R. C. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons, New York 1953.

gewicht steht. Demgegenüber wird eine Reaktion vom Typ



als «irreversibel» bezeichnet. Mit einer Standardaffinität von  $158698 \text{ cal Mol}^{-1}$  (1 At,  $25^\circ\text{C}$ ) werden bei ihr verschwindend kleine Mengen von Aceton im Gleichgewicht mit den Oxydationsprodukten stehen können, und es wird von spezifischen Umständen abhängen, in welchem Grad die umgekehrte Reaktion wahrscheinlich sein wird.

Unglücklicherweise ist der thermodynamische Sinn der Reversibilität ein ganz anderer, und da er mit der Thermodynamik so fest verknüpft ist, daß es kaum möglich wäre, ihn dort zu ersetzen, bleibt nichts anderes übrig, als den anderen, vorher erwähnten Sinn dieses Wortes fallen zu lassen. Deswegen wenden einige Autoren «reversibel» nur in der thermodynamisch richtigen Weise an und suchen irgendeinen anderen Namen für umkehrbare Reaktionen, wie z. B. «unvollständig verlaufende»<sup>23</sup> oder «einander entgegengesetzte (*opposing*)»<sup>24</sup> usw. In bezug auf die sich immer schneller entwickelnde Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>25-30</sup> ist eine solche Auseinanderhaltung der beiden Begriffe der Reversibilität als besonders gerechtfertigt zu betrachten.

Nun zur thermodynamischen Definition der Reversibilität: Alle Vorgänge oder Reaktionen, welche spontan verlaufen und sich einem Gleichgewicht nähern, nennt man *irreversibel* oder *natürlich*, da sie nur in einer Richtung verlaufen und da die Naturprozesse solcher Art sind.

Der irreversible Prozeß kann thermodynamisch dadurch gekennzeichnet werden, daß während seines Ablaufes im betrachteten System eine Entropiezunahme stattfindet. Das Umgekehrte von irreversiblen – also *unnatürliche* Prozesse – kann man nur in gekoppelten Systemen realisieren, nämlich auf die Weise, daß in einem System eine Entropieabnahme (unnatürlicher Prozeß) entsteht, wenn gleichzeitig im gekoppelten System ein Entropiezuwachs auftritt. Im Grenzfall, wenn die Entropieabnahme im ersten System der Entropiezunahme im zweiten System gleich ist, findet in beiden Systemen, jetzt als ein einziges betrachtet, ein *reversibler* Prozeß statt.

Um den reversiblen Prozeß<sup>31,32</sup> näher zu beschreiben, betrachten wir im thermodynamischen Konfigurationsraum (Abb. 1) die Hyperfläche, welche durch

$$S = S(\dots X_j \dots X_k \dots) \quad (17)$$

gegeben ist, wobei die Entropie  $S$  als Funktion der extensiven Veränderlichen  $\dots X_j \dots X_k \dots$  dargestellt wurde<sup>33</sup>. Jeder Punkt auf dieser Hyperfläche gibt einen Gleichgewichtszustand an, denn für die ganze Fläche gilt  $A = 0$ . Die Nichtgleichgewichtszustände können auf diese Weise nicht dargestellt werden, aber wenn z. B. aus dem Zustand  $\alpha$  durch sukzessive Gleichgewichtsverschiebung das System in den Zustand  $\omega$  gelangt, kann unter gewissen Umständen der Weg  $\alpha-\omega$  als ein *quasi-statischer* Prozeß bezeichnet werden. Exakt quasi-statische Prozesse kann es in Wirklichkeit zwar nicht geben, sondern eben nur Folgen von Gleichgewichtszuständen und Ungleichgewichtszuständen, welche durch irreversible Prozesse verbunden sind, aber man nimmt für ein gegebenes System, mit einer Relaxationszeit  $\tau$ , an, daß alle Prozesse, deren Ablaufzeit größer als  $\tau$  ist, annähernd quasi-statisch sind.

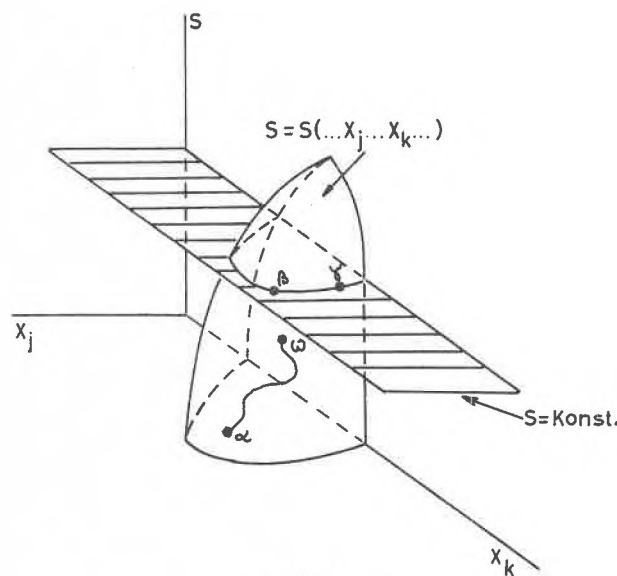


Abb. 1

Der quasi-statische Prozeß  $\beta-\gamma$ , der durch die Schnittlinie der Hyperfläche und der Ebene  $S = \text{konst}$  gegeben ist, wird dann nach thermodynamischer Definition als ein *reversibler* Prozeß bezeichnet. Ein Beispiel: Jeder Färbvorgang ist im thermodynamischen Sinne ein irreversibler Prozeß, denn er verläuft spontan, und die Affinität, welche am Anfang des Färbvorganges einen

<sup>23</sup> A. EUCKEN, *op. cit.*, S. 383; E. CREMER und M. PAHL, *Kinetik der Gasreaktionen*, Verlag de Gruyter, Berlin 1961, S. 8.

<sup>24</sup> S. W. BENSON, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Co., New York/Toronto/London 1960, S. 26.

<sup>25</sup> S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1951.

<sup>26</sup> I. PRIGOCINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Thomes, Springfield 1955.

<sup>27</sup> J. MEIXNER und H. G. REIK, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, in S. FLÜGGES *Handbuch der Physik* III/2, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.

<sup>28</sup> T. A. BAK, *Nonlinear Problems in Thermodynamics of Irreversible Processes*, in PRIGOCINES *Advances in Chemical Physics*, Vol. III, Interscience Publ., New York 1961, S. 33.

<sup>29</sup> S. ONO, *Variational Principles in Thermodynamics and Statistical Mechanics of Irreversible Processes*, *ibid.*, S. 267.

<sup>30</sup> D. G. MILLER, *Chem. Rev.* 60 (1961) 15.

<sup>31</sup> Vgl. auch P. T. LANDSBERG, *Thermodynamics*, Interscience Publ., New York/London 1961.

<sup>32</sup> Für axiomatische Formulierungen siehe G. FALK und H. JUNG, *Axiomatik der Thermodynamik*, in S. FLÜGGES *Handbuch der Physik*, *op. cit.*: G. FALK, *Naturwiss.* 46 (1959) 481.

<sup>33</sup> H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1960.

bestimmten Wert hatte, annulliert sich beim Erreichen des Gleichgewichtes. Wenn das Färbgleichgewicht erreicht wird, ist das dann wie bekannt ein dynamischer Zustand, eine Folge von Sorption und Desorption von Farbstoffmolekülen, und der Austausch der Farbstoffmoleküle zwischen Bad und Substrat wird als ein reversibler Vorgang bezeichnet, denn während des ganzen Austausches bleibt das Gleichgewicht zwischen Substrat und Bad in bezug auf den Farbstoff makroskopisch erhalten, bzw. die Affinität im System ist stets gleich Null und die Entropie des Systems verändert sich nicht.

Es ist wohl nicht zu bestreiten, welche wichtige Rolle der quasi-statische bzw. der reversible Prozeß in den Gedankenexperimenten der klassischen Thermostatik spielte, aber auch die moderne Thermodynamik ist nicht von ihm zu trennen. LEWIS und RANDALL<sup>34</sup> z. B. drücken sich in bezug auf die Reversibilität folgendermaßen aus: «In der Auffassung des reversiblen Vorganges als der Grenze, der wir wirkliche Vorgänge in beliebigem Maße nahekommen lassen können, ist schon der Gedanke inbegriffen, daß irgendwelche Vorgänge sich durch den Grad der Irreversibilität voneinander unterscheiden.»

Dieser Grad der Irreversibilität kann mit dem vorher definierten Begriff der Affinität quantitativ erfaßt werden, indem

$$A d\xi > 0 \quad (18)$$

für alle irreversiblen Vorgänge oder Reaktionen und

$$A d\xi = 0 \quad (19)$$

für das Gleichgewicht bzw. für den reversiblen Prozeß gilt.

Wenn jetzt mit  $\frac{d\xi}{dt} = v$  (20)

die Geschwindigkeit des Ablaufes des irreversiblen Vorganges oder Reaktion bezeichnet wird, folgt aus (2)

$$Av > 0 \quad (21)$$

bzw. für das Gleichgewicht

$$Av = 0. \quad (22)$$

Die Gleichung (22) kann auf zwei Weisen befriedigt werden:

a)  $A = 0$  und  $v = 0,$

d. h. irgendein irreversibler Vorgang erreicht das wahre thermodynamische Gleichgewicht, wobei  $A = 0$  auch  $v = 0$  bedingt<sup>35</sup>, und

b)  $A \neq 0$  und  $v \rightarrow 0$

für einen irreversiblen Vorgang, der sich dem wahren Gleichgewicht wegen seiner kleinen Geschwindigkeit des Ablaufes (z. B. Knallgas bei Zimmertemperatur) prak-

tisch nicht nähern kann und deswegen sich in einem scheinbaren Stillstand befindet.

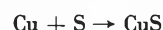
Eine dritte Art von Vorgängen oder Reaktionen, welche von PRIGOCINE und DEFAY<sup>36</sup> als *isoaffin* bezeichnet wurden, kann ebenfalls definiert werden, nämlich der Fall, wenn sich die relativen Aktivitäten der Reaktionspartner und -produkte während des ganzen Vorganges oder Reaktion nicht ändern und demnach aus (10)

$$A = \text{konst} \quad (23)$$

bzw.

$$\frac{dA}{dt} = 0 \quad (23a)$$

folgt. Solche Reaktionen oder Vorgänge sind weder durch Temperatur- noch durch Mengenänderung der Reaktionspartner umkehrbar, so lange die Dampfdrucke der Reaktionspartner vernachlässigbar sind; sie verlaufen vollständig bis zur Erschöpfung der Reaktionspartner. Dabei wird aber das Gleichgewicht nie erreicht, denn die Bedingung (5) kann eben nicht erfüllt werden. Isoaffine Reaktionen sind sehr häufig bei Festkörperreaktionen<sup>37</sup>, z. B.



oder



Abschließend zu dem Thema Reversibilität und Reaktionstypen müssen noch die sogenannten oszillierenden oder pulsierenden Reaktionen erwähnt werden, wie es z. B. die durch Jodsäure katalysierte Reduktion des Wasserstoffperoxydes in wäßrigen Lösungen ist<sup>38</sup>. Wegen der oszillierend veränderlichen Ablaufgeschwindigkeit sind aber hier die Zusammenhänge recht kompliziert<sup>28</sup>, so daß sie im Rahmen dieses Artikels nicht besprochen werden können.

Wie die angeführten Beispiele zeigen sollen, ist der Begriff der Reversibilität, genau wie jener der Affinität, streng und exakt thermodynamisch definiert, und es kann nur verwirrend oder sogar irreführend wirken, wenn der Sinn dieses Begriffes, aus welchen Gründen es auch sei, einer Revision unterworfen wird, z. B. jener der «Einteilung der Färbungen (auf Grund der Affinitätskräfte) in reversible und irreversible».<sup>1</sup>

#### Ablaufgeschwindigkeit des Färbevorganges

Da, wie erwähnt, jeder Färbevorgang als ein irreversibler Prozeß behandelt werden kann, ist es von Interesse, die Thermodynamik solcher Prozesse auch am Färbevorgang zu diskutieren. Vor einiger Zeit wurde von UEDAIRA\*<sup>39</sup> ein solcher Versuch für die Färbung mit Direktfarbstoffen durchgeführt, und hier soll an einem nur viel einfacheren Modell das Prinzip dieser Methode erörtert werden.

Als einfachstes Modell für einen Färbevorgang kann man sich ein geschlossenes System denken, welches mit

\* Ich danke dem Autor für die englische Übersetzung des japanischen Originals.

<sup>36</sup> I. PRIGOCINE und R. DEFAY, *Thermodynamique Chimique*, Dunod, Paris 1944–1946.

<sup>37</sup> z. B.: A. J. E. WELCH, *Solid-Solid Reactions*, in W. E. GARNERS *Chemistry of the Solid State*, Butterworth Sci. Publ., London 1955, S. 297.

<sup>38</sup> W. C. BRAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262.

<sup>39</sup> H. UEDAIRA, *J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan)* 16 (1960) 403.

<sup>34</sup> G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen*, deutsche Übersetzung von O. REDLICH, Verlag Springer, Wien 1927, S. 96.

<sup>35</sup> Vgl. z. B.: J. MEIXNER, *Kolloid-Z.* 134 (1953) 3.

der Umgebung wohl Energie, aber nicht Masse austauschen kann. Dieses System soll diskontinuierlich sein, d. h. in zwei offene Subsysteme eingeteilt sein – das Färbebad (I) und das Substrat (II) – zwischen welchen sowohl Energie wie auch Masse (Farbstoff) ausgetauscht werden können\*.

Für das betrachtete System müssen erstens die beiden Erhaltungsgesetze

$$dM^I + dM^{II} = 0 \quad (24)$$

für Erhaltung der Masse und

$$dU^I + dU^{II} = dU \quad (25)$$

für Erhaltung der Energie gültig sein. Zweitens wird nach dem ersten Hauptsatz die Änderung der inneren Energie  $U$  des Systems

$$dU = q - w \quad (26)$$

von der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge  $q$  und der geleisteten Arbeit  $w$  abhängig sein.

Außerdem wird der Ablauf des irreversiblen Prozesses auch eine Entropiezunahme des Systems erfordern, für welche unter Berücksichtigung von (26) und bei konstant gehaltener Temperatur

$$dS = \frac{q}{T} + \frac{A}{T} dM \quad (27)$$

geschrieben werden kann, wenn mit  $dM = dM^{II} = -dM^I$  die ausgetauschte Farbstoffmenge bezeichnet ist.

Wie nun aus (27) zu entnehmen ist, vergrößert sich die Entropie des Systems aus zwei Gründen: wegen der Wechselwirkung mit der Umgebung

$$d_e S = \frac{q}{T} \quad (28)$$

und wegen dem im Inneren des Systems ablaufenden irreversiblen Prozeß

$$d_i S = \frac{A}{T} dM. \quad (29)$$

Wenn jetzt die zeitliche Änderung des inneren Teiles der Entropie, d. h. die innere Entropieproduktion  $\sigma$ , betrachtet wird und der Massenfluß (bzw. Farbstofffluß) zwischen den beiden Subsystemen mit

$$J = \frac{dM}{dt}$$

bezeichnet wird, bekommt man

$$T \frac{d_i S}{dt} \equiv T \sigma = A J. \quad (30)$$

Die innere Entropieproduktion ist also dem Produkt der Affinität und des entsprechenden Flusses proportional. Für den Fall, daß der betrachtete irreversible Prozeß vom Markoffschen Typ ist (der Fluß hängt nur vom

augenblicklichen Wert der Affinität ab) und die Affinität nicht zu groß ist, folgt aus (30) als Resultat einer statistisch-mechanischen Analyse<sup>40,41</sup> die lineare Beziehung

$$J = LA, \quad (31)$$

wobei  $L$  der sogenannte phänomenologische Koeffizient ist.

Nun haben wir eine direkte Verknüpfung des Massenflusses, mit anderen Worten der Färbegeschwindigkeit und der Affinität des Färbvorganges. Es bleibt nur noch übrig, einen expliziten physikalisch-chemischen Ausdruck für den Koeffizienten  $L$  zu finden. Ohne in Einzelheiten zu gehen, kann aus der Analogie mit dem ersten Fickschen Gesetz qualitativ angenommen werden, daß  $L$  dem Diffusionskoeffizienten  $D$  des Farbstoffes im Substrat proportional sein muß. Für den Standardzustand folgt nun

$$J^\circ \propto DA^\circ, \quad (32)$$

also die Standardfärbegeschwindigkeit ist dem Produkt der Standardaffinität und des Diffusionskoeffizienten proportional.

Es wird offen gelassen, ob das eben abgeleitete  $J^\circ$  auch einen praktischen Wert als Maß für die Färbegeschwindigkeit haben kann, jedoch muß betont werden, daß das hier zu Demonstrationszwecken ausgewählte Modell in jedem Fall zu simplifiziert ist, um einen wirklichen Färbvorgang zu beschreiben. Es sei nur nebenbei erwähnt, daß parallel zum Massentransport bei Färbvorgängen allgemein auch ein Energiefluß stattfinden wird und daß an der Grenzfläche zwischen Substrat und Färbebad gewöhnlich ein Grenzflächenpotential existiert, daß die Färbungen meist in Anwesenheit von verschiedenen Färbebadzusätzen durchgeführt werden usw. Dementsprechend wird für die Beschreibung des Färbvorganges anstatt einer Gleichung (31) ein System von phänomenologischen Gleichungen notwendig sein, die einzelnen Gleichungen werden aus mehreren Gliedern zusammengesetzt sein, die phänomenologischen Koeffizienten\* werden von einer größeren Anzahl von Faktoren abhängig sein, und dazu muß noch die Frage geklärt werden, inwieweit die Annahme der Linearität der phänomenologischen Gleichungen<sup>28,29</sup> für einen Färbvorgang zutreffend ist.

Trotz der theoretischen Schwierigkeiten, die noch zu überwinden sind, verspricht immerhin der neue Aspekt der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gerade im färberischen Gebiet eine schon längst vermißte Synthese der verschiedenen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten, und damit dürfte auch eine intensivierte Tätigkeit in dieser Richtung erwartet werden.

Herrn Direktor Dr. F. KERN und Herrn Dr. H. H. BÜHLER danke ich bestens für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

\* Über die Beziehung zwischen den phänomenologischen Koeffizienten vgl. ONSAGER, *loc. cit.*

<sup>40</sup> L. ONSAGER, *Physic. Rev.* 37 (1931) 405, 38 (1931) 2265.

<sup>41</sup> H. B. G. CASIMIR, *Rev. Mod. Physics* 17 (1945) 343.

\* Aus Gründen der Vereinfachung wurde die Diskussion nur auf den Farbstoffaustausch und Systeme ohne freie elektrische Ladung beschränkt.

## Fortschritte auf dem Organozinngebiet\*

Von G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. C. VAN EGMOND und J. G. NOLTES

Institut für Organische Chemie T.N.O., Utrecht

### Summary

A survey is given of recent progress in the field of organotin chemistry, special attention being paid to the investigations performed at the Institute for Organic Chemistry T.N.O. at Utrecht (Holland).

Following some introductory remarks on the metal-carbon bond, with particular reference to the metals of the fourth main group, and on the classification of organotin compounds, the principal methods of preparation are reviewed briefly. The alkylation of tin tetrachloride by means of triisobutylaluminium is then discussed in some detail and the fact that the reaction is an equilibrium reaction is stressed. The importance of this synthetical method, especially for the manufacture of isobutyl- and isooctyltin compounds is pointed out.

The second section summarizes work on the biocidal, especially fungicidal properties of compounds of the general structure  $R_3SnX$ . At present, two representatives of this type are already being used in practice in this respect: the tributyltin derivatives—e.g. the oxide—as industrial fungicides, the triphenyltin derivatives—e.g. the acetate and the hydroxide—as agricultural fungicides.

### Einleitung

Die Organozinnchemie bildet einen Teil des großen Gebietes der Organometallchemie, eines Gebietes, für welches seit 1945 das Interesse sowohl auf wissenschaftlicher wie auf technischer Seite fast beispiellos gewachsen ist. In den Organometallverbindungen besteht ein direktes Bindungsverhältnis zwischen einem Metallatom und einem oder mehreren Kohlenstoffatomen. Einigermaßen arbiträr ist es, welche Elemente in dieser Definition als Metalle gelten sollen. Wir glauben, es ist berechtigt, dafür die Polarität der Element-Kohlenstoff-Bindung als maßgebend zu betrachten: In Organometallverbindungen ist der Kohlenstoff negativ in bezug auf das betreffende Element, also  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ . Mit Kohlenstoff ist natürlich gesättigter, aliphatischer Kohlenstoff gemeint. Je geringer die Polarität, um so kovalenter ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung.

In den Kohlenstoffverbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe Si, Ge, Sn und Pb ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung überwiegend kovalent. Diese Stoffe gehören zu den stabilsten Organometallverbindungen überhaupt. Obgleich wir in Utrecht auch die drei übrigen Elemente bearbeiten, wollen wir uns doch hier auf die Besprechung einiger unserer Organozinnuntersuchungen beschränken.

Wie  $CH_4$  in der organischen Chemie, so könnte man das Stannan  $SnH_4$  als Grundkörper der kovalenten zinnorganischen Chemie betrachten. Durch die große Polari-

tätsdifferenz unterscheidet sich aber die Sn-H-Bindung so sehr von der C-H-Bindung, daß eine Beschreibung der Organozinnchemie auf dieser Grundlage wenig Zweck hat. Zwischen C-C- und Sn-C-Bindungen besteht weit größere Ähnlichkeit, und die Systematik der Organozinnverbindungen beruht dementsprechend auf dem Verbindungstypus  $R_4Sn$ , von dem das Tetramethylzinn  $(CH_3)_4Sn$  den einfachsten Vertreter darstellt. Die Verbindungen mit einer oder mehreren Sn-H-Bindungen – die Organozinnhydride – werden wegen ihrer hervorragenden Bedeutung für die synthetische Organozinnchemie später noch zur Sprache kommen.

Man klassifiziert die Organozinnverbindungen meistens nach der Zahl der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen pro Zinnatom. Wenn man mit R alle Gruppen bezeichnet, die durch Kohlenstoff am Zinn gebunden sind, und mit X alle übrigen am Zinn möglichen Substituenten, so ergibt sich folgende Reihe:



Die ganz wenigen und instabilen Verbindungen vom Typ  $R_2Sn$  werden hier außer Betracht gelassen.

In den Formeln I bis IV steht R meist für einfache aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste. Die Substituenten X können sein: Halogene, OH, OR, SH, SR, Säurereste usw.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele von jedem Verbindungstypus zusammengefaßt.

Bis vor kurzem war die Organozinnchemie ein verhältnismäßig enges Gebiet. Dies hat seinen Grund darin, daß keine allgemein brauchbaren Methoden zur Verfügung standen zur Einführung von funktionellen Gruppen in die am Zinnatom gebundenen Kohlenwasserstoffreste, eine Beschränkung, die bis vor kurzem für die gesamte Organometallchemie ziemlich charakteristisch war. Vor einigen Jahren gelang es, diese Einschränkung für das

Tabelle 1: Beispiele einfacher Organozinnverbindungen

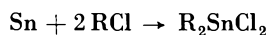
	$R_4Sn$	$R_3SnX$
Typus I	$(C_2H_5)_4Sn$ Tetraäthylzinn	$(C_6H_5)_4Sn$ Tetraphenylzinn
Typus II	$(C_2H_5)_3SnCl$ Triäthylzinnchlorid	$(C_6H_5)_3SnOH$ Triphenylzinnhydroxyd
Typus III	$(C_2H_5)_2SnCl_2$ Diäthylzinnchlorid	$[(C_6H_5)_2SnO]_x$ Diphenylzinnnoxid
Typus IV	$C_2H_5SnCl_3$ Äthylzintrichlorid	$[C_6H_5SnOOH]_x$ Phenylstannonsäure

\* Nach einem Vortrag, gehalten vom erstgenannten Autor am 26. Oktober 1961 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

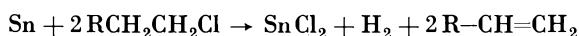
Zinn zu durchbrechen, wodurch jetzt die synthetischen Möglichkeiten auf dem Organozinngebiet beträchtlich erweitert sind.

### 1. Die Herstellung von Organozinnverbindungen\*

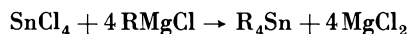
Die einfachste Methode zur technischen Darstellung der praktisch wichtigen Dialkylzinnchloride wäre die direkte Anlagerung eines Alkylchlorids an metallisches Zinn:



In der Organosiliciumchemie wird diese Reaktion zur großtechnischen Darstellung von Dimethyldichlorsilan verwendet, und ROCHOW, der diese Methode entwickelte, hat sie auch mit gewissem Erfolg auf die Herstellung von Dimethylzinnchlorid<sup>1</sup> übertragen. Bis jetzt aber ist die Anwendung auf die Methylverbindung beschränkt geblieben, da unter den notwendigen Reaktionsbedingungen mit höheren Alkylchloriden fast ausschließlich Dehydrohalogenierung unter Bildung von  $\text{SnCl}_2$ , Wasserstoff und Alkenen eintritt.



Weitaus die größte Zahl der jetzt bekannten Organozinnverbindungen ist mit der Grignard-Reaktion<sup>2,3</sup> dargestellt worden:

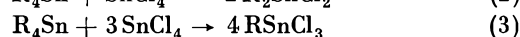
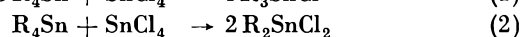
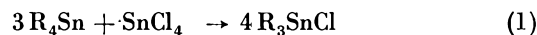


In neuerer Zeit haben sich im Labor auch die Lithiumalkyle<sup>4</sup> bewährt.

Für die technische Darstellung der Organozinnverbindungen wurde bis jetzt fast ausschließlich die Grignard-Methode verwendet. Anfangs sprach gegen diese Methode das Bedenken, Äther als technisches Lösungsmittel verwenden müssen. Die Industrie hat aber eine Methode ausgearbeitet, bei der in höhersiedenden inerten Lösungsmitteln gearbeitet werden kann (z. B. Toluol) und nur noch katalytische Äthermengen nötig sind<sup>5</sup>.

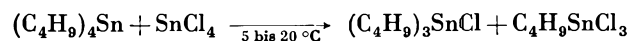
Diese Alkylierungs- und Arylierungsmethode führt primär zum Verbindungstypus  $\text{R}_4\text{Sn}$ . Von praktischer Bedeutung sind aber bis jetzt nur die Verbindungstypen  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  (Stabilisatoren für PVC) und  $\text{R}_3\text{SnX}$  (Biozide). *Inter alea* sei bereits hier bemerkt, daß es sich dabei bis

jetzt wohl ausschließlich um Butyl- und Phenylzinnverbindungen handelt. Für die präparative Organozinnchemie äußerst wichtig ist denn auch die von KOCHESHKOV<sup>6-9</sup> gefundene Umsetzung von Tetraalkyl- und Tetraarylzinnverbindungen mit Zinntetrahalogeniden. Oberhalb 150°C führt diese Umsetzung zu einer regelmäßigen Verteilung der vorhandenen Alkyl- oder Arylgruppen über die beiden Zinnatome; sie bildet die Methode der Wahl zur Darstellung von sämtlichen Organozinnhalogeniden aus den leicht zugänglichen Tetraalkyl- und Tetraarylzinnverbindungen:



Die Reaktionen (1) und (2) verlaufen nahezu quantitativ, sowohl mit Tetraalkyl- wie mit Tetraarylzinn als Ausgangsmaterial. Für Reaktion (3) sind die aromatischen  $\text{R}_4\text{Sn}$ -Verbindungen am besten geeignet. Mit  $\text{SnBr}_4$  erhält man in ähnlicher Weise die entsprechenden Bromide.

Kürzlich hat man gefunden, daß solche Austauschreaktionen bereits bei viel niedrigeren Temperaturen verlaufen können. In einer Patentschrift<sup>10</sup> wird die folgende Reaktion beschrieben:



Bereits bei Temperaturen zwischen 5 und 20°C verläuft diese Reaktion sehr rasch. Die beiden Reaktionsprodukte können durch Vakuumdestillation getrennt werden. Führt man aber die gleiche Umsetzung bei etwa 220°C aus, dann entsteht fast ausschließlich Dibutylzinnchlorid.

Während der letzten Jahre wurde gefunden, daß die von K. ZIEGLER<sup>11</sup> entwickelten Organoaluminiumverbindungen ausgezeichnete Alkylierungsmittel sind. Dazu kommt noch, daß sie, wenigstens im Prinzip, äußerst einfach zugänglich sind, nämlich aus Aluminium, Wasserstoff und einem Alken. In Utrecht haben wir deshalb die Alkylierung von Zinntetrachlorid mittels Aluminiumtriisobutyl studiert, der Verbindung also, die von allen Aluminiumalkylen wohl am leichtesten zugänglich ist.

Unser interessantestes Ergebnis war, daß es zwar gelingt, Zinntetrachlorid mittels Triisobutylaluminium in Tetraisobutylzinn umzusetzen, daß es dazu aber eines großen Überschusses an Triisobutylaluminium bedarf.

<sup>6</sup> K. A. KOCHESHKOV, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (1929) 996, 66 (1933) 1661.

<sup>7</sup> K. A. KOCHESHKOV und M. M. NAD, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 717.

<sup>8</sup> K. A. KOCHESHKOV, M. M. NAD und A. P. ALEKSANDROV, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 1348.

<sup>9</sup> W. J. JONES, W. C. DAVIES, S. T. BOWDEN, C. EDWARDS, V. E. DAVIS und L. H. THOMAS, *J. Chem. Soc.* 1947, 1446.

<sup>10</sup> Metal and Thermit Corp., Brit. Pat. 739883 (1954); *Chem. Abstr.* 50 (1956) 13986.

<sup>11</sup> K. ZIEGLER, H. GELLERT, H. LEHMKUHL, W. PFOHL und K. ZOSEL, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 1.

\* Im Vortrag in Basel wurden folgende Themen aus unserem Forschungsprogramm besprochen:

1. Die Herstellung von Organozinnverbindungen;
2. Die bioziden Eigenschaften von Organozinnverbindungen und einige darauf beruhende Anwendungen;
3. Einige synthetischen Aspekte der Organozinnhydride.

In diesem Artikel wird nur über die Punkte 1 und 2 berichtet. Punkt 3 wird Gegenstand eines separaten Artikels sein, der demnächst in der *Chimia* erscheint. Siehe April-Heft: Symposium «Polyadditionsprodukte und ihre Anwendung», Zürich, Oktober 1961.

<sup>1</sup> A. C. SMITH jr. und E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4103.

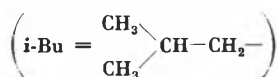
<sup>2</sup> J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Organic Syntheses* 36 (1956) 86.

<sup>3</sup> C. R. CRAMER, *Tin and its Uses*, No. 46 (1959) 7.

<sup>4</sup> H. GILMAN und C. E. ARNTZEN, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 994.

<sup>5</sup> H. E. RAMSDEN und H. DAVIDSON (to Metal and Thermit Corp.), U. S. Pat. 2 675 398 (1954); *Chem. Abstr.* 48 (1954) 12790.

Die stöchiometrisch zu erwartende Umsetzung nach der Gleichung:



findet also nicht statt.

In Wirklichkeit handelt es sich um ein ziemlich verwickeltes System von Gleichgewichten, wie aus einer Serie von Experimenten hervorging<sup>12</sup>. Die Reaktionen wurden in Methylenchlorid unter Rückfluß ausgeführt (Sdp. 40 °C), unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Aus den Reaktionsgemischen wurden die gesamten Organozinnverbindungen isoliert, und die durchschnittliche Zahl der Isobutylgruppen pro Zinnatom wurde bestimmt (der «Alkylierungsgrad»  $\bar{n}$ ). Aus Tabelle 2 geht hervor, daß bei äquimolekularen Mengen von Zinn- und Aluminiumverbindungen der endgültige Alkylierungsgrad des Zinns nur von der Gesamtzahl der ursprünglich anwesenden Isobutylgruppen bestimmt wird, unabhängig von der Verteilung über die beiden Metallatome.

Tabelle 2: Durchschnittsalkylierungsgrad  $\bar{n}$  des Zinnatoms in Abhängigkeit der Gesamtzahl der vorhandenen Alkylgruppen bei der Umsetzung von Isobutylzinn- und Aluminiumverbindungen

	Gesamtzahl der Alkylgruppen	$\bar{n}$
$(\text{i-Bu})_3\text{SnCl} + (\text{i-Bu})_2\text{AlCl}$	5	3,79
$(\text{i-Bu})_4\text{Sn} + \text{i-BuAlCl}_2$	5	3,80
$(\text{i-Bu})_4\text{Sn} + \text{AlCl}_3$	4	3,34
$(\text{i-Bu})_3\text{SnCl} + \text{i-BuAlCl}_2$	4	3,35

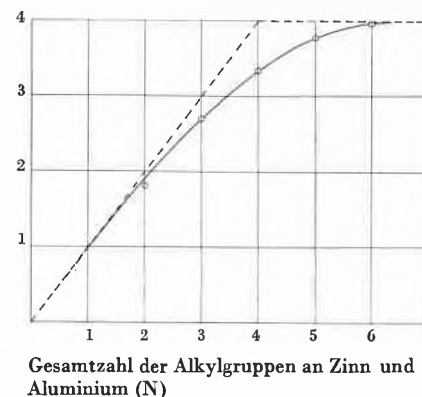
Alle diese Versuche kann man in einer graphischen Darstellung zusammenfassen. Hierin ist der Alkylierungsgrad des Zinns  $\bar{n}$  dargestellt in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der ursprünglich anwesenden Alkylgruppen N.

Später haben wir diese Untersuchungen auch auf nichtäquivalente Mengen von Zinn- und Aluminiumverbindungen ausgedehnt. Es ist möglich gewesen, ein Nomogramm aufzustellen, das hier aber nicht weiter besprochen wird. Es sei nur anhand der Tabelle 3 gezeigt,

Tabelle 3: Durchschnittsalkylierungsgrad  $\bar{n}$  des Zinns, ausgehend von  $\text{SnCl}_4$  und  $(\text{i-Bu})_3\text{Al}$  (siehe Nomogramm<sup>12</sup>)

Verhältnis Al/Sn	$\bar{n}$ abgelesen	$\bar{n}$ gefunden
2 : 3	1,9	1,86
1 : 1	(2,70)	(2,70)
4 : 3	3,2	3,16
3 : 2	3,75	3,67
3 : 1	3,9	3,91

<sup>12</sup> J. C. VAN EGMOND, M. J. JANSSEN, J. G. A. LUIJTEN, G. J. M. VAN DER KERK und G. M. VAN DER WANT, *J. Appl. Chem.*, 12 (1962) 17.



Durchschnittsalkylierungsgrad des Organozinnendprodukts ( $\bar{n}$ )

Abb. 1. N = null entspricht dem Gemisch  $\text{SnCl}_4 + \text{AlCl}_3$ ; N = 7 dem Gemisch  $(\text{i-Bu})_4\text{Sn} + (\text{i-Bu})_3\text{Al}$ . Die punktierte Linie gilt für den theoretischen Fall einer Gesamtübertragung aller Alkylgruppen auf das Zinn. Wie aus der ausgezogenen experimentellen Kurve hervorgeht, findet eine Gesamtübertragung aber nicht statt.

daß die aus dem Nomogramm abzulesenden Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen.

Diese Versuche haben für uns zwei Konsequenzen:

1. Wenn man z. B. sieht, daß ein Tetraalkylzinn das Aluminiumchlorid teilweise zu alkylieren vermag, daß aber umgekehrt ein Trialkylzinnchlorid von Trialkylaluminium alkyliert wird und daß es sich hier tatsächlich um Gleichgewichte handelt, dann fragt man sich, ob nicht etwa analog zum Begriff Redoxpotential auch der Begriff «Alkylierungspotential» in der Organometalchemie einer exakten Beschreibung zugänglich wäre. Es bildet einen Teil des Utrechter Arbeitsprogramms, wenn möglich in dieser von unserem Mitarbeiter G. M. VAN DER WANT aufgeworfenen Frage weiter vorzudringen.
2. Es ist ersichtlich, daß mittels Aluminiumtrialkylen aus  $\text{SnCl}_4$  in einstufiger Reaktion die technisch wichtigen Organozinnverbindungen vom Typus  $\text{R}_3\text{SnCl}$  und  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  dargestellt werden können. Das bedeutet eine wesentliche Vereinfachung im Vergleich mit den bis jetzt üblichen zweistufigen Verfahren.

Da nun gerade das Triisobutylaluminium als Alkylierungsmittel dem normalen Butylmagnesiumchlorid prozeßmäßig und ökonomisch überlegen sein dürfte und sich die entsprechenden Organozinnverbindungen in den bisher bekannten Eigenschaften nur wenig unterscheiden, glauben wir, daß mit einer kommerziellen Entwicklung der Isobutylzinnverbindungen ernsthaft gerechnet werden muß. Es scheint sogar möglich, daß dies teilweise oder ganz auf Kosten der normalen Butylzinnverbindungen geschehen könnte.

In diesem Zusammenhang sei noch kurz auf die schon früher von der Utrechter Gruppe hervorgehobene Nichttoxizität höherer Alkylzinnverbindungen hingewiesen. Sie hat zu der Entwicklung der Di-n-oktylzinnverbindungen geführt, die jetzt als nichttoxische PVC-Stabilisatoren praktisch verwendet werden<sup>13</sup>. Diisooktyl- (und

<sup>13</sup> G. J. M. VAN DER KERK und J. G. A. LUIJTEN, *Tin and its Uses* No. 32 (1955) 16.

Diisononyl-)zinnverbindungen haben die gleichen günstigen Eigenschaften und wären an und für sich ökonomisch attraktiver, sind aber nach GRIGNARD, im Gegensatz zu den normalen Verbindungen, nicht in guter Ausbeute zu erhalten. Aus den billigen höheren Alkenen, wie dem Petrochemieprodukt Isookten, sind die entsprechenden höheren Aluminiumalkyle leicht zugänglich. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, nichttoxische PVC-Stabilisatoren z. B. auf der Basis von Diisooktylzinnverbindungen preiswert herzustellen.

## 2. Die bioziden Eigenschaften der Organozinnverbindungen

Seit 1950 haben wir in Utrecht die fungitoxischen Eigenschaften der Organozinnverbindungen eingehend studiert\*. Im Laufe der Zeit sind dann, teilweise in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitskreisen, die Studien auf andere biozide Wirkungen erweitert worden.

In den folgenden Tabellen sind als Toxizitätswerte die Konzentrationen angegeben worden, die das Wachstum von vier Schimmelpilzen auf einem Malz-Agar-Nährboden bei einer Versuchsdauer von drei Tagen gerade verhindern<sup>15</sup>.

Eine erste Orientierung ergab die Untersuchung der Serie

$(C_2H_5)_4Sn$ ,  $(C_2H_5)_3SnCl$ ,  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ ,  $C_2H_5SnCl_3$   
Zum Vergleich wurden auch  $SnCl_2$  und  $SnCl_4$  in den Test aufgenommen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Fungitoxische Eigenschaften von Äthylzinnverbindungen in Abhängigkeit von der Zahl der direkt am Zinn gebundenen Äthylgruppen

Verbindung	Wachstumshemmende Konzentration in p.p.m. (mg/l) Malz-Agar, pH etwa 6; 24 °C			
	<i>Botrytis allii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>
$(C_2H_5)_4Sn$	50	> 1000	100	100
$(C_2H_5)_3SnCl$	0,5	2	5	2
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	100	100	500	200
$C_2H_5SnCl_3$	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
$SnCl_2$	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
$SnCl_4$	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000

Die weitere Untersuchung ergab, daß in den Verbindungen  $R_3SnX$  die Fungitoxizität relativ wenig abhängig ist von X, jedoch stark von R (Tabelle 5)<sup>16</sup>.

\* Die betreffenden Untersuchungen sind in der biochemischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Fräulein Dr. A. KAARS SIJPESTEIJN gemacht worden. Die Resultate sind an anderer Stelle ausführlich publiziert worden<sup>14,15</sup>.

<sup>14</sup> A. KAARS SIJPESTEIJN, *Meded. Landbouwhogeschool Gent* 24 (1959) 850.

<sup>15</sup> A. MANTEN, H. L. KLÖPPING und G. J. M. VAN DER KERK, *Anthonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.* 16 (1950) 282.

<sup>16</sup> G. J. M. VAN DER KERK und J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 314.

Tabelle 5: Fungitoxizität von Verbindungen  $R_3SnOCOCH_3$

$R_3SnOCOCH_3$ R =	Wachstumshemmende Konzentration in p.p.m. (mg/l) Pepton-Glucose-Agar, pH 6,4; 24 °C			
	<i>Botrytis allii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>
Methyl	200	500	200	500
Äthyl	1	10	2	2
Propyl	0,5	0,5	0,5	0,5
i-Propyl	0,1	0,5	1	1
Butyl	0,5	0,5	1	1
i-Butyl	1	1	10	1
Pentyl	5	2	5	5
Hexyl	> 500	> 500	> 500	> 500
Oktyl	> 500	> 500	> 500	> 500
Cyclopentyl	0,5	0,5	5	0,5
Cyclohexyl	20	20	50	20
Phenyl	10	1	0,5	5
$C_6H_5HgOCOCH_3$	1	1	1	0,5

Die höchste Aktivität findet man bei den Tri-*n*-propyl- und den Tri-*n*-butylzinn-Verbindungen. Die Fungitoxizität dieser Verbindungen ist, wie ersichtlich, von der gleichen Größenordnung wie die der organischen Quecksilberverbindungen. Bemerkenswert ist das Fehlen der Fungitoxizität bei den Tri-*n*-Oktylzinnverbindungen.

Weiter sind «gemischte» Trialkylzinnverbindungen hergestellt worden, d. h. Verbindungen mit unterschiedlichen Alkylgruppen am gleichen Zinnatom. Es zeigte sich, daß maximale Fungitoxizität auftritt bei einer Gesamtzahl von 9 bis 12 Kohlenstoffatomen am Zinnatom, unabhängig von der Natur der individuellen Gruppen<sup>17</sup>. Mit einer Serie von aromatischen Zinnverbindungen wurden folgende Resultate erhalten (Tabelle 6)<sup>18</sup>.

Man sieht, daß die einfachsten Triarylzinnverbindungen sich in der Aktivität kaum unterscheiden. Wie in der aliphatischen Reihe führt Vergrößerung der Gruppen schnell zu inaktiven Verbindungen.

Tabelle 6: Fungitoxizität von einigen Triaryl- und Triaralkylzinnacetaten ( $R_3SnOCOCH_3$ )

R =	Wachstumshemmende Konzentration in p.p.m. (mg/l) Malz-Agar, pH etwa 6; 24 °C			
	<i>Botrytis allii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>
Phenyl	5	5	1	10
<i>m</i> -Tolyl	5	5	2	10
<i>p</i> -Tolyl	5	5	2	5
Benzyl	2	20	50	20
2-Phenyläthyl	1	5	50	20
$\alpha$ -Naphthyl	> 50	> 50	> 50	> 50

<sup>17</sup> G. J. M. VAN DER KERK und J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.* 6 (1956) 56.

<sup>18</sup> J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Appl. Chem.* 11 (1961) 35.

Es scheint, daß diese Beobachtungen wohl irgendwie mit der Wasserlöslichkeit der besprochenen Verbindungen zusammenhängen. So sind die Trioktylzinnverbindungen weit weniger wasserlöslich als die Tributylzinnverbindungen. Analog ist es bei den Trinaphtyl- und den Triphenylzinnverbindungen. Das Umgekehrte, nämlich, daß sehr wasserlösliche Triorganozinnverbindungen hohe Fungitoxizität aufweisen, trifft aber keineswegs zu. Mit Hilfe von Methoden, die anderswo ausführlich beschrieben worden sind, haben wir sehr verschiedene funktionell substituierte Organozinnverbindungen dargestellt<sup>19,20</sup>. Es war eine unerwartete und auch etwas enttäuschende Beobachtung, daß durch Einführung jeder beliebigen funktionellen Gruppe in einer Organozinnverbindung die biologische Aktivität außerordentlich stark herabgesetzt wird<sup>21</sup>, selbst in den Fällen, wo die betreffenden Derivate gut wasserlöslich sind. Die Tabelle 7 zeigt einige Beispiele.

Tabelle 7: Fungitoxizität einiger funktionell substituierter Organozinnverbindungen

Verbindung	Wachstumshemmende Konzentration in p.p.m. (mg/l) Malz-Agar, pH etwa 6; 24 °C			
	<i>Botrytis allii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigricans</i>
<i>Typus R<sub>4</sub>Sn</i>				
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	20	100	50	100
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa) <sub>2</sub>	> 100	> 100	> 100	> 100
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Sn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa) <sub>3</sub>	> 100	> 100	> 100	> 100
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	> 100	> 100	> 100	> 100
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	> 100	> 100	> 100	> 100
<i>Typus R<sub>3</sub>SnX</i>				
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn(Br)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	5	5	50	50
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Sn(Br)(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	> 100	> 100	> 100	> 100
Sn(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa) <sub>3</sub> (OH)	> 100	> 100	> 100	> 100

Es ist nicht die Absicht, hier die zahlreichen Untersuchungen über die Toxizität der Organozinnverbindungen gegen Warmblüter zu besprechen. Genannt seien nur die Untersuchungen von BARNES und Mitarbeitern<sup>22</sup> in England, von KLIMMER und Mitarbeitern<sup>23</sup> in Deutschland und von LESBRE und CAUJOLLE<sup>24-26</sup> in Frankreich.

<sup>19</sup> G. J. M. VAN DER KERK, J. G. NOLTES und J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 356, 366.

<sup>20</sup> G. J. M. VAN DER KERK und J. G. NOLTES, *J. Appl. Chem.* 9 (1959) 106, 113, 176, 179.

<sup>21</sup> J. G. NOLTES, J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Appl. Chem.* 11 (1961) 38.

<sup>22</sup> J. M. BARNES und H. B. STONER, *Pharmacol. Rev.* 11 (1959) 211.

<sup>23</sup> O. R. KLIMMER und I. U. NEBEL, *Arzneimittel-Forsch.* 10 (1960) 44.

<sup>24</sup> F. CAUJOLLE, M. LESBRE und D. MEYNIER, *C. R. Acad. Sci.* 239 (1956) 556, 1091; *Ann. Pharm. Franç.* 14 (1956) 88.

<sup>25</sup> F. CAUJOLLE, M. LESBRE, A. BRU, D. MEYNIER und Y. BRU, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 1829, 241 (1956) 1420.

<sup>26</sup> F. CAUJOLLE, M. LESBRE, D. MEYNIER und G. DE SAQUI-SANNES, *C. R. Acad. Sci.* 243 (1956) 987.

Tabelle 8: Akute orale Toxizität einiger Organozinnverbindungen (zusammengefaßt aus mehreren Publikationen)

Verbindung	LD 50 in mg pro kg für die	
	weiße Maus	weiße Ratte
Triäthylzinnacetat		4
Tri- <i>n</i> -butylzinnacetat		~ 125
Tri- <i>n</i> -oktylzinnacetat		> 1000
Triphenylzinnacetat	250	> 125
Triphenylzinnsulfid	≥ 700	
Triphenylzinndisulfid	> 700	
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	700	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	> 10000	

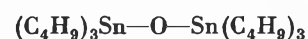
Aus Tabelle 8 geht hervor, daß die Beziehungen, die wir zwischen Struktur und Fungitoxizität gefunden haben, im ganzen auch für die akute orale Toxizität gegen Warmblüter zutreffend sind.

Wenn man die Lage überblickt, kommt man zu den folgenden Schlußfolgerungen:

Die *anorganischen* Zinnverbindungen sind seit Jahrhunderten als bemerkenswert ungiftig bekannt. Es sind jedenfalls keine spezifischen toxischen Effekte solcher Verbindungen beschrieben worden. Die hier mitgeteilten Resultate zeigen, daß sogar unter den *organischen* Zinnverbindungen das Auftreten einer hohen biologischen Aktivität eher Ausnahme als Regel ist. Diese Situation kontrastiert deutlich mit der bei einer Zahl anderer Schwermetalle, von denen organische Verbindungen bekannt sind, wie Quecksilber, Blei, Arsen und Antimon. Selbst bei den einfachen Trialkyl- und Triarylzinnverbindungen, den einzigen Vertretern, bei denen bis jetzt überhaupt hohe Aktivität gefunden wurde, besteht eine ausgesprochene Strukturspezifität. Man findet also unter nahe verwandten Strukturtypen sowohl biologisch aktive wie inaktive Vertreter. Somit muß man jede Organozinnverbindung als eine individuelle Verbindung betrachten. Es gibt nicht so etwas wie eine «allgemeine Toxizität der Organozinnverbindungen». Aus diesem Grund soll auch jede Organozinnverbindung, für die eine praktische Anwendung angestrebt wird, toxikologisch für sich und im Zusammenhang mit der geplanten Anwendung untersucht werden.

Während der vergangenen fünf Jahre sind die Organozinnverbindungen in verschiedenen Richtungen auf ihre bioziden Eigenschaften geprüft worden. Es haben sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten ergeben, deren Bearbeitung zum Teil bereits recht weit vorgeschritten ist.

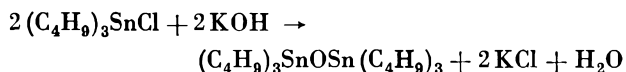
Als industrielles Fungizid scheint besonders das Tributylzinnoxid (TBTO)



zu bestimmten Hoffnungen zu berechtigen<sup>27</sup>. Diese flüs-

<sup>27</sup> R. J. ZEDLER, *Tin and its Uses*, No. 53 (1961) 7.

sige Verbindung ist aus Tributylzinnchlorid leicht zugänglich<sup>28</sup>:



In den USA und in Kanada wird das TBTO in steigendem Maße verwendet als schleimverhütendes Mittel bei der Papierfabrikation<sup>29</sup> (*slime-control*). Vielversprechende Resultate sind auch erhalten worden mit fungiziden Anstrichen<sup>30</sup>, im Holzschutz<sup>31,32</sup> und bei der Textilkonservierung<sup>33</sup>. Eine hochinteressante Entwicklung, die ursprünglich aus den USA kommt, jetzt aber auch in England und besonders in Deutschland intensiv bearbeitet wird, sei hervorgehoben. Man hat gefunden, daß TBTO sehr wirksam ist gegen Staphylokokken, und zwar auch gegen solche, die Antibiotika gegenüber hochresistent sind. Dies hat dazu geführt, daß man das TBTO eingesetzt hat im Kampf gegen den «Hospitalismus», die gefürchtete postoperative Infektion von Spitalpatienten durch resistente Mikroorganismen. HUDSON, SPROUL, SANGER<sup>34</sup> und andere konnten durch gezielte Anwendung von bestimmten TBTO-Präparaten das Kontaminationsniveau in Krankenhäusern ganz erheblich herabdrücken. Ein anderes Beispiel aus dem Gebiet des Gesundheitsschutzes ist die Behandlung von Socken zwecks Bekämpfung von Fußpilzen («Athlete's foot») und von Wäsche zwecks Verhinderung von bakterienbedingten Körpergerüchen.

Tabelle 9:  
Antibakterielle Wirkung von Triorganozinnverbindungen

R <sub>3</sub> SnOCOCH <sub>3</sub> R =	Wachstumshemmende Konzentration in p.p.m. (mg/l) Pepton-Glucose-Agar; pH 6,8			
	Gram-positive Bakterien		Gram-negative Bakterien	
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Mycobacterium phlei</i>	<i>Bacterium coli</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Methyl	> 500	> 500	> 500	> 500
Äthyl	50	10	20	20
Propyl	2	0,2	50	20
Isopropyl	2	0,2	50	50
Butyl	2	0,1	> 500	100
Isobutyl	2	0,2	> 500	> 500
Pentyl	5	0,2	> 500	> 500
Hexyl	50	10	> 500	> 500
Heptyl	> 500	> 500	> 500	> 500
Phenyl	0,5	0,1	> 500	> 500

<sup>28</sup> G. J. M. VAN DER KERK und J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.* 6 (1956) 49.

<sup>29</sup> H. C. STECKER, *Tin and its Uses*, No. 41 (1957) 13.

<sup>30</sup> M. H. M. ARNOLD und H. J. CLARKE, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.* 39 (1956) 900.

<sup>31</sup> T. HOF und J. G. A. LUIJTEN, *Timber Technol.* 67 (1959) 83.

<sup>32</sup> G. B. FAHLSTROM, *Proc. Amer. Wood-Preservers' Assoc.* 54 (1958) 178.

<sup>33</sup> H. J. HUECK und J. G. A. LUIJTEN, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 476.

<sup>34</sup> P. B. HUDSON, G. SANGER und E. E. SPROUL, *J. Amer. Med. Assoc.* 169 (1959) 89.

In Tabelle 9 sind einige Testresultate zusammengefaßt, die in Utrecht mit verschiedenen Triorganozinnverbindungen gegen Bakterien gefunden wurden<sup>35</sup>.

Wie ersichtlich, besteht ein großer Empfindlichkeitsunterschied für Organozinnverbindungen zwischen Gram-positiven und Gram-negativen Bakterien. Staphylokokken gehören als Gram-positive Bakterien zu den sehr empfindlichen Organismen.

Wir haben nicht nur die Zinn-, sondern auch die Germanium- und Bleiverbindungen in dieser Hinsicht studiert. Interessant ist, daß unter Beibehaltung des allgemeinen Wirkungstypus sowohl das Wirkungsniveau wie das Wirkungsoptimum für die Triorganoverbindungen dieser drei Elemente verschieden sind. Tabelle 10 zeigt dieses Verhalten<sup>35</sup>.

Tabelle 10: Biozide Wirkung von Trialkylmetallacetaten  
R<sub>3</sub>M<sup>IV</sup>OCOCH<sub>3</sub>

Organismus	Systematische Gruppe	Element M	Kettenlänge von R, welche maximale Toxizität gibt	Minimale wachstumshemmende Konzentration in p.p.m.
<i>Aspergillus niger</i>	Pilz	Ge	C <sub>2</sub> bis C <sub>3</sub>	50
		Sn	C <sub>3</sub> bis C <sub>4</sub>	0,5 bis 1
		Pb	C <sub>4</sub> bis C <sub>5</sub>	0,2 bis 0,5
<i>Bacillus subtilis</i>	Gram-positive Bakterie	Ge	—	nicht toxisch
		Sn	C <sub>3</sub> bis C <sub>4</sub>	2
		Pb	C <sub>4</sub> bis C <sub>5</sub>	0,5
<i>Bacterium coli</i>	Gram-negative Bakterie	Ge	—	nicht toxisch
		Sn	C <sub>2</sub>	20
		Pb	C <sub>3</sub>	5

Trotzdem die optimale Wirkung der Zinn- und der Bleiverbindungen bei der gleichen Konzentrationsgrößenordnung liegt, glauben wir nicht, daß die letztgenannten in gleicher Weise als Biozide Anwendung finden können. Alle Bleiverbindungen, auch anorganische, zeigen nämlich hohe Warmblütertoxizität. Auch wird Blei bekanntlich stark gespeichert, während Zinn aus dem Warmblüterorganismus schnell ausgeschieden wird. Zweitens bleibt die chemische, photochemische und thermische Stabilität der Blei-Kohlenstoff-Bindung sehr weit hinter der der Zinn-Kohlenstoff-Bindung zurück.

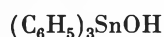
Nachdem die hohe fungizide Wirkung der Triorganozinnverbindungen bekannt war, hat man natürlich die Möglichkeit untersucht, sie als Pflanzenschutzmittel zu verwenden. Bei Anwendungen dieser Art ist die Spezifität der Wirkung von ausschlaggebender Bedeutung. Während nun in der aliphatischen Reihe die Distanz zwischen Fungi- und Phytotoxizität zu gering ist, hat man in den Triphenylzinnverbindungen neue und überraschend wirksame landwirtschaftliche Fungizide erkannt.

<sup>35</sup> A. KAARS SJPPESTEIJN, *Anthonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.*, im Druck.

Unabhängig von unseren Arbeiten haben die Farbwerke Hoechst in Deutschland das Fungizid «Brestan» entwickelt, mit dem bemerkenswerte praktische Resultate erhalten werden, besonders gegen *Phytophthora* bei Kartoffeln, *Cercospora* bei Zuckerrüben und *Septoria* bei Sellerie (HÄRTEL<sup>36</sup>). Als aktiver Bestandteil enthält «Brestan» das Triphenylzinnacetat



Neuerdings ist von der holländischen Firma N. V. Philips-Duphar das Präparat «Dutèr» auf den Markt gebracht worden. Nach Angabe der Hersteller soll dieses Präparat, das als wirksame Komponente Triphenylzinnhydroxyd



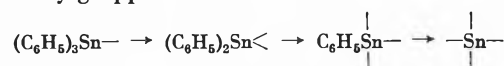
enthält, eine geringere Phytotoxizität besitzen<sup>37</sup>.

Man muß abwarten, in welchem Maße sich diese Organozinnverbindungen einen Platz erobern werden neben der immerhin geringen Zahl der heute praktisch verwendeten landwirtschaftlichen Fungizide. Ohne Zweifel zeigen die Organozinnverbindungen eine bemerkens-

<sup>36</sup> K. HÄRTEL, *Tin and its Uses*, No. 43 (1958) 9.

<sup>37</sup> A. J. PIETERS, *Proceedings of the British Insecticide and Fungicide Conference, Brighton, November 6-9, 1961*.

werte Kombination von Eigenschaften. Eine von diesen Eigenschaften, worüber noch nicht gesprochen wurde, könnte bezüglich der Anwesenheit von toxischen Rückständen auf den behandelten Pflanzen von Bedeutung sein. In der sehr feinen Verteilung, in der diese Stoffe bei der Anwendung vorliegen müssen, sind die Organozinnverbindungen Licht und Sauerstoff gegenüber nicht unempfindlich. Im Falle der Triphenylzinnverbindungen führt dies zu der allmählichen Abspaltung von Phenylgruppen:



und letzten Endes zur Bildung von nichttoxischem, anorganischem Zinn. Bereits der Übergang von der Triphenyl- in die Diphenylzinnstruktur ist mit einer ganz erheblichen Abnahme der Toxizität verbunden. Dieser Umstand betont aufs neue die Ausnahmestellung der Organozinnverbindungen unter den fungitoxischen Metallverbindungen. In keinem anderen Falle sind nämlich die Warmblütertoxizität und die Fungitoxizität so sehr strukturgebunden. Die Zukunft wird zeigen, inwieweit hier bei den Organozinnverbindungen von einem grundsätzlichen toxikologischen Vorteil gesprochen werden darf.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden\*

#### 6. Mitteilung:

#### Die Bestimmung der Löslichkeit von $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> mit Hilfe einer geschlossenen Säule<sup>1</sup>

##### I. Einleitung

Die experimentelle Ermittlung der Löslichkeit eines festen Stoffes erfordert zwei Operationen:

1. Die Herstellung von Lösungen, die mit der festen Phase im Gleichgewicht sind.
2. Die analytische Untersuchung dieser gesättigten Lösungen.

Die erste Operation erfordert eine Einrichtung, die einen möglichst intensiven Kontakt zwischen Bodenkörper und Lösung vermittelt. Andererseits muß die Lösung in der Regel vor der Analyse von der festen Phase abgetrennt werden. Die beiden Prozesse, Umsatz mit der festen Phase und Analyse der Lösung, werden meist öfters wiederholt, und zwar so lange, bis die Zusammensetzung der Lösung konstant geworden ist.

\* Eingegangen am 10. Januar 1962.

Die praktische Durchführung der beschriebenen Operationen kann, je nach Untersuchungsmaterial, auf verschiedene Art und Weise erfolgen<sup>2</sup>. Bei unseren bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Metalloxiden und -hydroxiden<sup>3</sup> wurden die Bodenkörper in einem verschlossenen Kolben mit dem Lösungsmittel umgesetzt. Dabei wurde die Gleichgewichtseinstellung nicht durch laufende Analysen, sondern durch periodische EMK-Messungen in der Suspension verfolgt. Erst nach Erreichen des stationären Zustandes wurde die Lösung filtriert und wenn nötig analysiert. Dieses Verfahren befriedigte im Hinblick auf die erzielbare Ge-

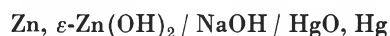
<sup>1</sup> 5. Mitteilung: P. SCHINDLER und A. B. GARETT, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 2176.

<sup>2</sup> Für eine zusammenfassende Übersicht über die verschiedenen apparativen Möglichkeiten vgl. K. H. ZIMMERMANN jr., *Chem. Rev.* 51 (1951) 25.

<sup>3</sup> P. SCHINDLER, *Chimia* 11 (1957) 164. P. SCHINDLER und G. BIEDERMANN, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 731. P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 527, 42 (1959) 2736.

nauigkeit, doch erforderte die Gleichgewichtseinstellung öfters mehrere Wochen. Kürzlich haben nun DYRSSEN und TYRRELL<sup>4</sup> gezeigt, daß man mit Hilfe einer modifizierten Brönsted'schen Säule<sup>5</sup> in wenigen Stunden gesättigte Lösungen von Quecksilber(II)-oxid erhalten kann: Etwa 2 g mit <sup>203</sup>Hg markiertes HgO wurde in einer Miniatursäule mit dem Lösungsmittel durchspült. In der austretenden Flüssigkeit wurden der pH-Wert und die Hg(II)-Konzentration ermittelt. Drei- bis viermaliges Passieren der Kolonne genügte in der Regel zur Einstellung des Gleichgewichtes. Die veröffentlichten Zahlen zeigen, daß die Methode im Falle des HgO sehr genaue Resultate liefert. Allerdings läßt es sich, wie die Autoren ausdrücklich vermerken, beim Arbeiten mit der beschriebenen offenen Säule nicht vermeiden, daß die Probelösung zwischen Filtration und Untersuchung mit der Laboratoriumsluft in Berührung kommt. Dies ist dann unbedenklich, wenn die Lösungen genügend gepuffert und zudem gegen Sauerstoff unempfindlich sind. Diese Voraussetzungen waren bei den sorgfältigen Untersuchungen von DYRSSEN und TYRRELL<sup>4</sup> zweifellos zum größten Teil erfüllt. Immerhin zeigen die mitgeteilten Zahlen deutlich, daß die Streuung der gemessenen pH-Werte mit abnehmender Pufferkapazität zunimmt. Lösungen, deren pH-Wert 5 übersteigt, können auf diese Weise nicht mehr mit befriedigender Genauigkeit untersucht werden.

Wir beschreiben in dieser Arbeit eine geschlossene Säule, die es gestattet, den pH-Wert der Lösung unmittelbar nach Passieren der Säulenfüllung und unter vollständigem Luftabschluß zu bestimmen. Diese Apparatur wurde benutzt, um die Löslichkeit von  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> in KNO<sub>3</sub>-Lösungen der Ionenstärke 0,2 M zu bestimmen. Für das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung waren in früheren Untersuchungen recht unterschiedliche Zahlen angegeben worden. DIETRICH und JOHNSTON<sup>6</sup> erhielten aus der EMK der Kette



den Wert  $\log K_{so} = -16,48$ . FEITKNECHT und HÄBERLI<sup>7</sup> bestimmten aus analytischen Daten, kombiniert mit pH-Messungen  $\log K_{so} = -16,92$ , während FULTON und SWINEHART<sup>8</sup> mit einer ähnlichen Versuchsmethodik einen Wert von  $\log K_{so} = -17,15 \pm 0,3$  erhielten. Die Unschärfe dieses letzteren Wertes ist zweifellos auf die obenerwähnten Schwierigkeiten, die sich bei der pH-Messung in ungepufferten Lösungen ergeben, zurückzuführen. Alle bisher ermittelten Zahlen gelten für 25°C und  $J = 0$ . Wir wählten für diese Arbeit, die einen Teil einer größeren Untersuchung über die Löslichkeit der

verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxids darstellt, ein Lösungsmittel konstanter Ionenstärke, weil die Löslichkeitskonstante unter diesen Bedingungen mit größerer Genauigkeit bestimmt werden kann<sup>3</sup>.

## II. Experimentelles

### 1. Herstellung und Analyse der Reagenzien

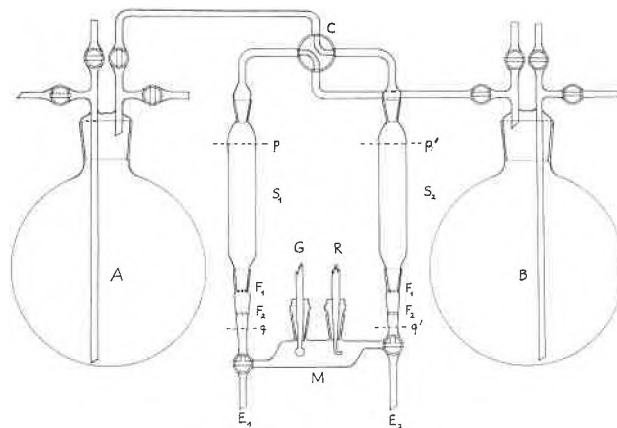
KNO<sub>3</sub>-Lösungen wurden durch Auflösen von KNO<sub>3</sub> p. A. Merck hergestellt. Ihr Gehalt wurde azidimetrisch mit Hilfe eines Ionenaustauschers ermittelt. HNO<sub>3</sub>-Lösungen wurden durch Verdünnen von konz. HNO<sub>3</sub> p. A. Merck hergestellt und mit speziell gereinigtem KJO<sub>3</sub> eingestellt. Zur analytischen Bestimmung von Zink verwendeten wir Lösungen von Komplexon III (Siegfried), die mit Zn p. A. Merck eingestellt waren.

Das als Präparat 1 bezeichnete  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> wurde nach DIETRICH und JOHNSTON<sup>6</sup> hergestellt. Als Präparat 2 wurde ein Produkt bezeichnet, das nach Angaben von FEITKNECHT<sup>9</sup> hergestellt worden war<sup>10</sup>. Die beiden grobkristallinen Präparate wurden röntgenographisch identifiziert und analytisch kontrolliert:

% Zn: ber. 65,77 Präparat 1: 65,77 Präparat 2: 65,39  
% Glühverlust: ber. 18,12 Präparat 1: 18,16 Präparat 2: 18,20

### 2. Apparate

Der bei unseren Untersuchungen verwendete Apparat (Abb. 1) besteht aus zwei Säulen S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub>, die durch die Meßzelle M verbunden sind. Die Säulen können ferner durch den Vierweghahn C wahlweise mit den Rundkolben A oder B verbunden werden. F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> sind Glasfritten mittlerer Porosität. G ist eine Metrohm-Glaselektrode vom Typ X. R, die Referenzelektrode, besteht aus einer Ag, AgCl-Elektrode nach BROWN<sup>11</sup>, die über eine «Wilhelm»-Salzbrücke<sup>12</sup> mit der Probelösung verbunden ist.



Alle EMK-Messungen wurden mit einem Radiometer-Kompensator PHM4 (Ablesegenauigkeit 0,1 mV) ausgeführt.

### 3. Durchführung der Versuche

Die beiden Säulen wurden mit je etwa 1 g  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> beschickt, das zwischen die Fritten F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> eingefüllt wurde. Anschließend wurde die Luft in der ganzen Apparatur durch

<sup>4</sup> D. DYRSSEN und V. TYRRELL, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 393.

<sup>5</sup> J. N. BRÖNSTED und H. J. BRUMBAUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926) 2015. J. N. BRÖNSTED und V. K. LA MER, *ibid.* 46 (1924) 555.

<sup>6</sup> G. H. DIETRICH und J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1419.

<sup>7</sup> W. FEITKNECHT und E. HÄBERLI, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 922.

<sup>8</sup> J. W. FULTON und D. F. SWINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 864.

<sup>9</sup> W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 314.

<sup>10</sup> Wir danken Herrn CSUPOR für die Überlassung dieses und anderer Zinkhydroxidpräparate.

<sup>11</sup> A. S. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 646.

<sup>12</sup> W. FORSLING, S. HIETANEN und L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 901.

N<sub>2</sub> verdrängt und der Kolben *B* partiell auf einen Druck von etwa 500 mm evakuiert. Nun wurde die Meßzelle mit dem Lösungsmittel *L* (allgemeine Zusammensetzung: [H<sup>+</sup>] = *H* M, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,200 M, [K<sup>+</sup>] = [0,200 - *H*] M) gefüllt. Eine weitere Portion des Lösungsmittels wurde durch *E*<sub>1</sub> nach *p* gesaugt. Durch Betätigen des Hahns *C* wurde das Lösungsmittel periodisch von *p* durch das Hydroxid nach *q* (bzw. von *q*' nach *p*') und zurück gepreßt. Nach jeder derartigen Passage wurde im Lösungsmittel die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Wir benutzten dazu die Kette

— Glaselektrode / *L* / 0,200 M KNO<sub>3</sub> / 0,190 M KNO<sub>3</sub>, 0,010 M KCl / AgCl, Ag +

Ihre EMK (in mV) beträgt bei 25°

$$E = E_0 + 59,16 \log [H^+] + 59,16 \log f_{H^+} + E_j. \quad (1)$$

Da der Aktivitätskoeffizient der Wasserstoffionen im konstanten Ionenmedium eine Konstante ist, läßt sich (1) vereinfachen zu

$$E = E_0' + 59,16 \log [H^+] + E_j. \quad (2)$$

*E*<sub>*j*</sub>, das Diffusionspotential zwischen *L* und der 0,200 M KNO<sub>3</sub>, berechnet sich nach der Gleichung<sup>13</sup>

$$E_j = -(220 \pm 10) [H^+] \text{ mV.}$$

*E*<sub>0</sub>' wurde vor jedem Versuch durch Eichen in geeigneten Lösungen ermittelt. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration durch weiteres Bewegen des Lösungsmittels nicht mehr geändert wurde, was in der Regel nach 12 bis 15 Passagen der Fall war, wurde die Apparatur geöffnet und der Zinkgehalt der Lösung komplexometrisch bestimmt. Die Genauigkeit der Analysen war in Anbetracht der zum Teil beträchtlichen Verdünnung befriedigend.

Alle Versuche wurden in einem Luftthermostaten bei 25,0 ± 0,5°C ausgeführt.

### III. Ergebnisse

Sämtliche Daten sind unten (Tabelle 1) aufgeführt, wobei folgende Symbole verwendet wurden:

*H*: Ursprüngliche Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels.

*h*: Nach Umsatz mit ε-Zn(OH)<sub>2</sub> gemessene Wasserstoffionenkonzentration.

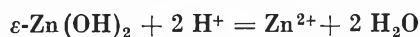
*b*: Analytisch bestimmte Zinkkonzentration der gesättigten Lösung.

\* *K*<sub>*s*o</sub> = *b* · *h*<sup>-2</sup>.

Innerhalb der Fehlergrenzen gilt für alle Versuche

$$H = 2b.$$

Dies zeigt, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>8,14</sup>, daß die gemessene Auflösung ausschließlich nach der Gleichung



erfolgt. Hydroxokomplexe des Zn<sup>2+</sup>-Ions scheinen im untersuchten Gebiet nicht in nachweisbaren Konzentrationen aufzutreten. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch die Konstanz der zugeordneten Gleichgewichtskonstante. Ihr Wert kann, unter Berücksichtigung der beobachteten Streuung, zu

<sup>13</sup> P. SCHINDLER und H. ALTHAUS, unveröffentlichte Versuche.

<sup>14</sup> I. M. KOLTHOFF und T. KAMEDA, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 832.

Tabelle 1

Passage Nr.	- log <i>h</i>									
1	5,897	6,347	4,906	3,692	6,883	6,457	5,706	6,682	6,958	
2	6,387	6,854	6,824	6,755	7,163	7,104	6,470	7,104	7,736	
3	6,734	7,029	7,082	6,936	7,221	7,280	6,857	7,287	7,848	
4	6,908	7,052	7,124	7,123	7,236	7,336	7,106	7,647	7,888	
5	6,976	7,080	7,143	7,179	7,234	7,336	7,190	7,669	7,948	
6	6,992	7,079	7,143	7,209	7,247	7,363	7,402	7,681	7,959	
7	7,009	7,107	7,178	7,221	7,256	7,376	7,466	7,684	8,005	
8	7,030	7,111	7,158	7,223	7,256	7,379	7,495	7,689	8,004	
9	*7,040	7,111	7,186	7,227	7,255	7,388	7,483	7,696	8,015	
10	6,919	7,113	7,187	7,228		7,391	7,508	7,693	8,015	
11	6,981	7,114		7,225		7,391	7,523	7,697	8,032	
12	7,013	7,111		7,228			7,524		8,040	
13	7,009	7,114		7,228			7,540		8,032	
14	7,016						7,549		8,039	
15	7,018						7,550		8,037	
16							7,549		8,049	
17									8,054	
18									8,054	
19									8,049	
<i>H</i> 10 <sup>3</sup>	10,00	6,67	5,00	4,00	3,33	2,00	1,00	0,40	0,10	
<i>b</i> 10 <sup>3</sup>	5,03	3,31	2,39	1,94	1,65	0,97	0,48	0,23	0,04	
log * <i>K</i> <sub><i>s</i>o</sub>	11,74	11,75	11,75	11,75	11,73	11,77	11,78	11,7 <sub>5</sub>	11,7 <sub>3</sub>	
Präparat Nr.	1	2	2	2	2	2	1	2	1	

\* Hier wurde die Messung unterbrochen und nach 12 Stunden weitergeführt. Die ersten Werte dieser Spalte sind vermutlich nicht zuverlässig, da der *E*<sub>0</sub>'-Wert der frisch präparierten Zelle zur Zeit der Messung noch nicht vollständig stabil war.

$$\log * K_{so} = 11,75 \pm 0,03 \quad 25^\circ \quad 0,2 \text{ M KNO}_3$$

angegeben werden. Im verwendeten Ionenmedium hat das Ionenprodukt des Wassers den Wert<sup>13</sup>

$$\log Kw = -13,70 \pm 0,02 \quad 25^\circ \quad 0,2 \text{ M KNO}_3.$$

Damit erhält man für das Löslichkeitsprodukt

$$\log K_{so} = \log * K_{so} + 2 \log Kw = -15,65 \pm 0,05 \quad 25^\circ \quad 0,2 \text{ M KNO}_3.$$

Ein exakter Vergleich mit den bisherigen Angaben<sup>6-8</sup> ist nur auf dem Umweg über die freie Bildungsenthalpie möglich<sup>15</sup>. Wenn man die mit Hilfe der Guggenheimschen Näherung<sup>16</sup> berechneten Aktivitätskoeffizienten einsetzt, so erhält man unter Berücksichtigung der sich dabei ergebenden Unsicherheiten:

$$\log * K_{so} = 11,5 \pm 0,1 \quad 25^\circ \quad J = 0.$$

$$\text{und } \log K_{so} = -16,5 \pm 0,1 \quad 25^\circ \quad J = 0.$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von DIETRICH und JOHNSTON<sup>6</sup>.

<sup>15</sup> P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 577.

<sup>16</sup> E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.* 19 (1935) 588.

P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, A. SCHÜRCH und  
W. FEITKNECHT

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische  
und physikalische Chemie

## Weitere Furanadditionen an Acylchinone

### 5. Mitteilung in der Reihe der « $\beta$ -Hydroxyfurane»\*

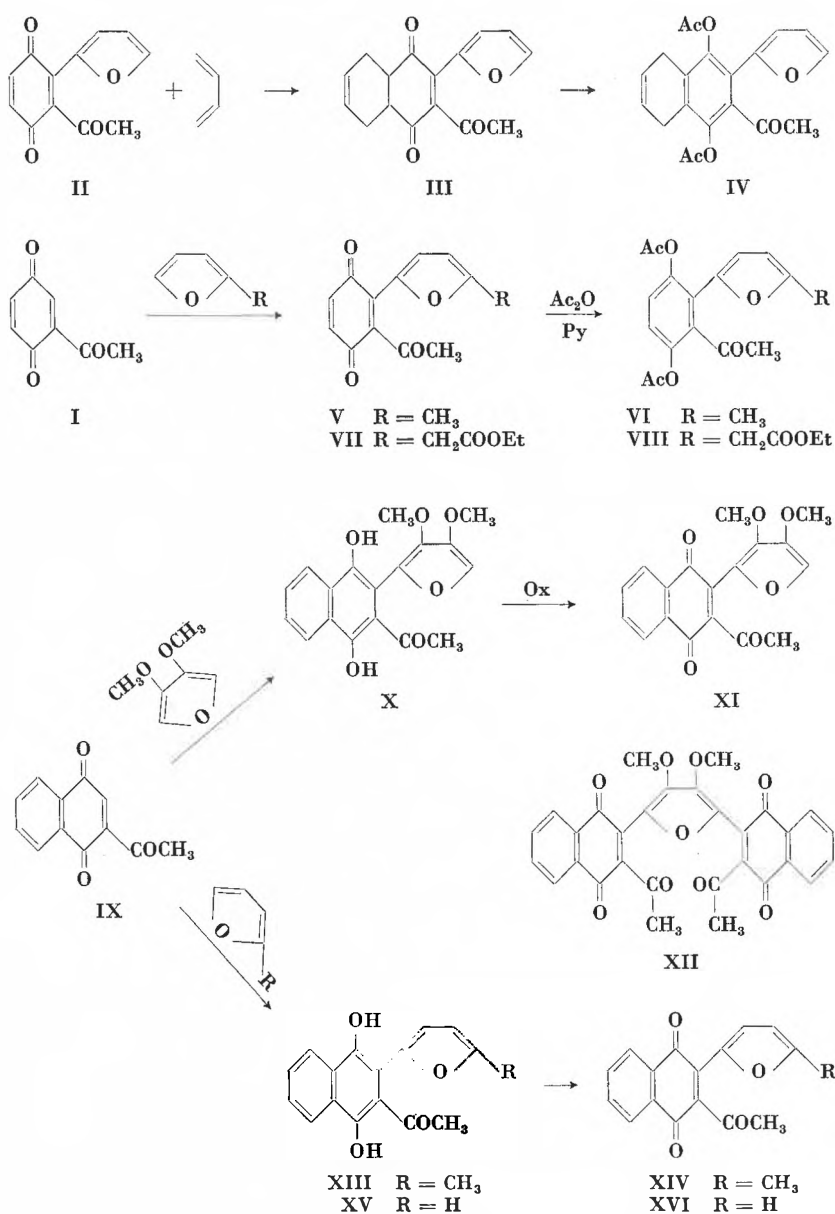
Vor kurzem gaben wir in dieser Zeitschrift in vorläufigen Mitteilungen neuartige Additionsreaktionen von Furanen mit freier  $\alpha$ -Stellung an Acetylbenzochinon (I) bekannt<sup>1</sup>. Die Reaktionsprodukte sind danach Chinone oder Hydrochinone mit zum Acylrest *orthoständiger*  $\alpha$ -Furylgruppe, z. B. II.

Wir haben nun weitere Furaner mit freier  $\alpha$ -Stellung mit Acetylbenzochinon umgesetzt:

*Silvan* setzt sich in bedeutend rascherer Reaktion als Furan mit Acetylbenzochinon um. Es bildet sich aber

trotzdem in analoger Weise ein tiefrotes *Chinon* der Struktur V,  $C_{13}H_{10}O_4$ , F. 121 bis 122,5°,  $\lambda_{max}$  471 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,76; IR (Chlf) 1709 (ArCO), 1678/1653 (Chinon), 1600/1550/1504 (Furan?). Das *Leucoacetat* VI ist farblos.  $C_{17}H_{16}O_6$ , F. 121,5 bis 122,5°;  $\lambda_{max}$  282 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,08, Schulter 309 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,91; IR (Chlf) 1770 (Phenolester), 1701 (ArCO), 1600/1541 (Furanbanden?).

In genau gleicher Weise addiert sich *Furanessigsäure-äthylester* an Acetylbenzochinon. Das tiefrote Chinon VII entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend dem



\* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. Januar 1962.

<sup>1</sup> 4. Mitteilung, C. H. EUGSTER und P. BOSSHARD, *Chimia* 15 (1961) 530.

Silvanaddukt;  $C_{16}H_{14}O_6$ , F. 84 bis 87°,  $\lambda_{max}$  454 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,73; IR (Chlf) 1739 (Estercarbonyl), 1718 (ArCO), 1681/1653 (Chinon), 1600/1555/1504 (Furan?).

Das farblose Leucoacetat VIII,  $C_{19}H_{18}O_8$ , hat F. 183 bis 184°;  $\lambda_{max}$  280 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,09, Schulter 308 m $\mu$  mit  $\log \epsilon$  3,90; IR (KBr) 1764 (Phenolester), 1730 (Estercarbonyl), 1709 (ArCO), 1600/1538 (Furan?).

Ein in geringer Ausbeute gebildetes gelbes Nebenprodukt ( $C_{16}H_{16}O_6$ , F. 127 bis 129°,  $\lambda_{max}$  216/256/274/343 m $\mu$  mit  $\log \epsilon$  4,41/4,25/4,25/3,55) ist wahrscheinlich nicht das Hydrochinon von VIII. Es wurde nicht weiter untersucht.

Addition von Furanacetonitril erfolgt ebenfalls leicht an Acetylbenzochinon, doch konnte das recht empfindliche Produkt nicht analysenrein gefaßt werden.

Weitere Additionen von Dienen an die Chinone vom Typus II laufen normal nach DIELS-ALDER ab. So setzt sich z. B. Butadien mit 1-Acetyl-2-( $\alpha$ -furyl)-benzochinon (II), wie bereits in der 4. Mitteilung erwähnt wurde, in praktisch quantitativer Ausbeute zum gelben 2-Acetyl-3-( $\alpha$ -furyl)-1,4-diketo-1,4,5,8,9,10-hexahydronaphthalin III um. Diese Addition vollzieht sich also nur an der unsubstituierten Chinonseite, denn III läßt sich nach<sup>2</sup> in das Hydrochinondiacetat IV,  $C_{20}H_{18}O_6$ , F. 149 bis 150°, überführen. UV:  $\lambda_{max}$  210/242/273 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  31,6/3,15/3,11; IR (CCl<sub>4</sub>) 1767 (Phenolester), 1701 (ArCO), 1610/1585/1503 (Furan?).

Die Doppelbindung in III ist reaktionsfähig: Br<sub>2</sub>/Methanol ergibt ein einheitliches Brommethoxyderivat  $C_{17}H_{17}BrO_5$ , F. 174 bis 175°, welches bezüglich UV- ( $\lambda_{max}$  357 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,12) und IR-Spektren (KBr) 1706 (ArCO), 1656 (cisoides Endion), 1585/1538 (Furan?) dem Ausgangsmaterial noch weitgehend entspricht. Bei der katalytischen Hydrierung von III mit Pd/C werden sowohl Doppelbindung als auch der Furanring reduziert.

Somit ergibt sich auf diesem Wege ein glatter Zugang zu Hydronaphthochinonderivaten.

Direkt in die Naphthochinonreihe gelangten wir durch Verwendung des 2-Acetyl-1,4-naphthochinons IX<sup>3</sup> als Reaktionspartner für die Furanadditionen:

Die Verbindung IX,  $C_{12}H_8O_3$ , ist hellgelb mit  $\lambda_{max}$  335 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,62, IR (CCl<sub>4</sub>) 1706 (ArCO), 1672/Schulter 1653 (Chinon), 1595 (Aromatenbande).

3,4-Dimethoxyfuran reagiert erwartungsgemäß recht glatt. Es entsteht wiederum wie in der Benzochinonreihe ein Hydrochinon (X),  $C_{18}H_{18}O_6$ , F. 120 bis 122°,  $\lambda_{max}$  397 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,71; IR (Chlf) 1626 (ArCO cheliert), 1577/1499 (Aromat bzw. Furan).

Milde Oxydation ergibt das hellbraunrote Chinon XI,  $C_{18}H_{14}O_6$ , F. 140 bis 142°,  $\lambda_{max}$  460 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,77; IR (Chlf) 1715 (ArCO), 1678/1647 (Chinon), 1621/1595/1567 (Aromat bzw. Furan).

Daneben entsteht ein schwerlösliches Produkt, das wahrscheinlich wie in der Benzochinonreihe das Doppel-

additionsprodukt darstellt. Es wurde nach der Oxydation als Chinon gefaßt (XII?),  $C_{30}H_{20}O_9$ , F. 201 bis 204° (Zersetzung).

Auch Silvan kondensiert unschwer mit Acetylnaphthochinon. Im Gegensatz zum analogen Versuch in der Benzochinonreihe läßt sich hier aber das Hydrochinon aus der Reaktionslösung isolieren, XIII,  $C_{17}H_{14}O_4$ , F. 129 bis 130°, tief gelb,  $\lambda_{max}$  401 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,80; IR (CCl<sub>4</sub>) 1618 (ArCO cheliert), 1577/1553/1497 (Aromat bzw. Furan). Das leicht zu gewinnende Chinon XIV,  $C_{17}H_{12}O_4$ , F. 125 bis 126°, kristallisiert aus Methanol hellorange,  $\lambda_{max}$  456 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,85.

Aus den Mutterlaugen wurde ein offenbar isomeres rotes Chinon isoliert, das in Lösung dieselben UV- und IR-Spektren aufweist.

Reaktion zwischen Furan und Acetylnaphthochinon ergibt direkt das Chinon XVI,  $C_{16}H_{10}O_4$ , F. 123 bis 124°; gelbe Modifikation aus Toluol, hellfleischrötliche aus Methanol mit identischen UV- und IR-Spektren in Lösung:  $\lambda_{max}$  423 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,80.

#### Bemerkungen

Die Addition von Furanen an Acetylbenzochinon kann naturgemäß nur in *ortho*-Stellung zur Acetylgruppe erfolgen. Daraus ergibt sich indirekt ein weiterer Beweis für die in der Benzochinonreihe ablaufende Reaktionsart.

Die offensichtlich ebenfalls mögliche Addition anderer  $\pi$ -exzessiver Heterozyklen bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Ebenso sollen Chinone mit anderen negativen Substituenten zu Kondensationsversuchen herangezogen werden.

NMR-Spektren sind von Dr. W. VON PHILIPSBORN an der Verbindung XIII gemessen worden. Sie stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur. Eine Besprechung ist der ausführlichen Publikation vorbehalten.

Die Naphthohydrochinone dieser Reihe stellen stabile Verbindungen dar. In verdünnter Lösung oxydieren sie sich leicht zu den Chinonen.

Die langwelligen Absorptionsbanden der beschriebenen 1-Acetyl-2-( $\alpha$ -furyl)-hydrochinone liegen etwa 20 bis 30 m $\mu$  kürzerwellig als die der analogen Naphthohydrochinone, wohingegen beim Übergang in die Chinone eine bathochrome Verschiebung um 10 bis 17 m $\mu$  eintritt, d. h. die Chinone der Benzoreihe absorbieren längerwellig. Bei den unsubstituierten Acetylchinonen ist der Unterschied größer (25 m $\mu$ ). Alle Absorptionsspektren wurden in äthanolischer Lösung aufgenommen.

Hinzuweisen ist auf die abnorm hohe Frequenz der Acetylcarbonylabsorption der Chinone im IR, was auf eine bedeutende sterische Hinderung der Acetylgruppe durch den benachbarten Furanring hinweist.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

<sup>2</sup> O. DIELS und K. ALDER, *Chem. Ber.* 62 (1939) 2337.

<sup>3</sup> C. J. P. SPRUIT, *Recueil* 66 (1947) 655.

## Chronique Chronik Cronaca

## † Dr. Hartmann Koehlin

In Basel starb im Alter von 69 Jahren Dr. HARTMANN KOEHLIN-RYHNER, Delegierter des Verwaltungsrates der J.R. Geigy AG. Der Verstorbene studierte an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Chemie und promovierte dort zum Dr. sc. techn. Im Jahre 1918 trat er in die chemischen Fabriken J. R. Geigy ein, deren technische Leitung er mit der Zeit übernahm. 1936 wurde er Delegierter des Verwaltungsrates. Neben seiner beruflichen Tätigkeit diente Dr. KOEHLIN auch zahlreichen öffentlichen und sozialen Institutionen. So war er Mitglied der Kuratel der Universität Basel, verschiedener Expertenkommissionen sowie des Aufsichtsrates der Stiftung für Stipendien zum medizinisch-biologischen Studium der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften. Seine praktisch-wirtschaftlichen Kenntnisse stellte er auch anderen Unternehmungen zur Verfügung, so der Industriegesellschaft für Schappe als Vizepräsident und den von Roll'schen Eisenwerken als Mitglied des Verwaltungsrates sowie dem Schweizerischen Verein von Dampfkesselbesitzern als Präsident. Dr. KOEHLIN war auch maßgeblich beteiligt am ersten Gesamtarbeitsvertrag der chemischen Industrien in Basel. Die ETH und die medizinische Fakultät der Universität Basel ernannten ihn zum Ehrendoktor der technischen bzw. der medizinischen Wissenschaften.

## † Prof. Dr. Hans Deuel

Am 17. Januar 1962 ist nach langem, schwerem Leiden im Alter von erst 46 Jahren Prof. Dr. H. DEUEL gestorben. Der Verstorbene war ordentlicher Professor für Agrikulturchemie und Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

Am 4. Mai 1916 in Leipzig geboren durchlief er dort die Schulen und studierte darauf Landwirtschaft an der ETH, wo er anschließend unter der Leitung von Prof. Dr. H. PALLMANN am Agrikulturchemischen Institut eine Promotionsarbeit ausführte. Hier vertiefte er sich in die Chemie und Physik hochmolekularer Naturstoffe, wofür er in den Pektinstoffen ein geeignetes Studienobjekt fand. Dieses Arbeitsgebiet faszinierte Professor DEUEL ganz besonders, und er blieb ihm bis zu seinem Ableben treu. Im Jahre 1947 habilitierte er sich für Agrikulturchemie, und bereits 1949 wurde er zum ordentlichen Professor für Agrikulturchemie ernannt, als Nachfolger von Professor PALLMANN, der zum Präsidenten des Schweizerischen Schulrates gewählt worden war.

Professor DEUEL setzte seine Untersuchungen über Pektinstoffe auf breiter Basis fort und benützte sie als eigentliches Exerzierfeld für seine vielseitigen Studien. Nur einige davon können erwähnt werden: Durch Umsetzungen an den Hydroxyl- und Carboxylgruppen der Pektine wurden eine Reihe neuer Derivate hergestellt und deren Eigenschaften (Gelierung, Flockbarkeit durch Elektrolyte, Komplexbildung usw.) untersucht. In diese Untersuchungen bezog er auch andere wasserlösliche Polysaccharide ein, um Beziehungen zwischen den erwähnten Eigenschaften und dem chemischen Aufbau der Polysaccharide abzuleiten. Es folgten Arbeiten über Pektinenzyme und Auftrennung der Oligomeren an Ionenaustauschern sowie Studien über den Mechanismus der Decarboxylierung von Uronsäuren. Durch Untersuchungen des neutralen und alkalischen Pektinabbaues konnte gezeigt werden, daß das Pektin nicht nur hydrolytisch, sondern auch durch Reaktionen, die einer  $\beta$ -Elimination entsprechen, gespalten werden kann. Besonders bemerkenswert ist die Entdeckung von Enzymen, die Pektin nach dem gleichen Mechanismus spalten und die als Pektin-*trans*-Eliminasen bezeichnet wurden. Die Kenntnisse über die Zusammensetzung der Pektinstoffe konnten weiter be-

reichert werden durch die Entwicklung und Anwendung einer neuen chromatographischen Trennmethode, womit Pektine und andere Polysaccharide fraktioniert werden können. Mit vernetzten Polysaccharidgelen gelang es ferner, niedermolekulare von hochmolekularen Stoffen zu trennen. Auf diesem Prinzip ist später die heute vielverwendete Gelfiltration entwickelt worden. In neuerer Zeit wurden auch verschiedene Probleme der Getreidechemie bearbeitet sowie Untersuchungen über Eigenschaften und Zusammensetzung von Galaktomannanen aus Leguminosensamen ausgeführt.

Ein weiteres Arbeitsgebiet, das Professor DEUEL mit großem Interesse und Erfolg bearbeitete, waren Probleme des Ionenaustausches sowohl an synthetischen wie auch an natürlichen Austauschern. Durch Einführung von funktionellen Gruppen in Polysaccharide und synthetische Harze wurden selektive Ionenaustauscher hergestellt. Diese Arbeiten standen im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Nährstoffaufnahme von Pflanzenwurzeln sowie die Fixierung von Nährstoffen im Boden.

Schließlich sind auch die eingehenden Untersuchungen über Tone zu erwähnen, welchen Professor DEUEL von jeher sein Interesse entgegenbrachte. Neue organische Ton- und Silicagelderivate wurden hergestellt und untersucht. Beobachtungen über den Abbau von Silicaten und Silicagel durch *o*-Diphenole eröffneten ein neues Forschungsprogramm über die organische Verwitterung von Mineralien. In den letzten Jahren hat Professor DEUEL auch die chemische Erforschung des Humus aufgenommen, die sich als außerordentlich schwierig erwies.

Die Bearbeitung der vielseitigen Forschungsgebiete stellte hohe Anforderungen an das Können und Wissen des Verstorbenen. Dank seinem leidenschaftlichen Interesse für die Probleme, die ihn beschäftigten, seiner raschen Auffassungsgabe und restlosen Hingabe war es ihm möglich, sein enormes Arbeitsprogramm zu bewältigen. Über 150 Publikationen in in- und ausländischen Fachzeitschriften zeugen von seiner großen Schaffenskraft und trugen zu seinem hohen wissenschaftlichen Ansehen bei. Professor DEUEL war ungewöhnlich belesen und verfügte über umfassende Kenntnisse über das weitschichtige Gebiet der Agrikulturchemie. Er hat es auch meisterhaft verstanden, sein Wissen weiterzugeben und seine Mitarbeiter für seine Probleme zu begeistern.

HANS DEUEL war nicht nur ein hochbegabter Forscher und begeisterter Dozent, sondern auch ein Mensch mit hohen ethischen Grundsätzen und feiner humanistischer Bildung. Sein tolerantes und demokratisches Wesen und seine stete Hilfsbereitschaft sicherten ihm Achtung und Wertschätzung. Auf dem Höhepunkt seiner wissenschaftlichen Tätigkeit ist er dahingerafft worden. Sein Tod hinterläßt eine schmerzliche, schwer zu schließende Lücke. Sein Wirken wird auch in Zukunft wegweisend sein und bleibende Spuren hinterlassen. Freunde und Schüler werden ihn in dankbarer Erinnerung behalten.

H. Neukom

*Die Ausgaben der Eidgenossenschaft auf dem Gebiete der Atomenergie.* Für die friedliche Nutzbarmachung der Atomenergie hat die Eidgenossenschaft in der Zeit von 1946 bis 1960 Beiträge in der Höhe von total 122 Millionen Franken geleistet. Dabei sind die ordentlichen Aufwendungen der Eidgenössischen Technischen Hochschule nicht inbegriffen. Für 1961 sah der Voranschlag des Bundes Ausgaben von 36,6 Millionen vor, während im Budget für 1962 Beiträge von zusammen 44,55 Millionen Franken eingesetzt sind. Von 1946 bis 1960 betragen also die Bundessubventionen für die Atomenergie im Jahresdurchschnitt pro Kopf der Bevölkerung nicht ganz Fr. 2.-, 1961 machten sie rund Fr. 6.50 aus, und 1962 werden sie etwa 8 Franken betragen.

*Universität Bern.* Dr. PETER VON TAVEL wurde zum Privatdozenten für ausgewählte physikochemische Untersuchungsmethoden, insbesondere organischer Stoffe, ernannt.

*Universität Lausanne.* Der Waadtländer Staatsrat hat die außerordentlichen Professoren Dr. HANS DAHN, organische Chemie, und Dr. GEORGES CANDARDJIS, Radiologie, zu ordentlichen Professoren befördert.

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Dr. KARL BÄTTIG hat sich für das Gebiet der experimentellen Pharmakologie und angewandten Physiologie als Privatdozent habilitiert.

*Die eidgenössische Kommission für Luftthygiene* ist vom Bundesrat wie folgt bestellt worden: Präsident ist Prof. Dr. DIETER HÖGGER, Chef des arbeitsärztlichen Dienstes des BIGA, Zürich.

Mitglieder: Prof. Dr. ERNST BRANDENBERGER, Direktor der EMPA, Zürich; Prof. Dr. JEAN DESHUSSES, Kantonschemiker, Genf; Dr. RENE GALLAY, Direktor der Eidgenössischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt, Lausanne; Dr. LEO GISIGER, Direktor der Agrikulturchemischen Versuchsanstalt, Bern-Liebelfeld; Prof. Dr. AUGUST GUYER, Vorstand des technisch-chemischen Laboratoriums der ETH, Zürich; WALTER HESS, Gesundheitsinspektor der Stadt Zürich; PD Dr. MARC LOB, Spezialarzt für Innere Medizin FMH, Lausanne; Prof. Dr. JEAN LUGEON, Direktor der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt, Zürich; Dr. THEODOR MÜLLER, Vorsteher des Gesundheitsamtes des Kantons Basel-Stadt, Basel, und Dr. MEINRAD SCHÄR, Vizedirektor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern.

### Informations Informations Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 22. Februar: Prof. Dr. V. PRELOC (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), Aus dem Gebiet der mikrobiologischen Reaktionen. – 8. März: Prof. Dr. S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), Über Reaktionen mit molekularem Sauerstoff. – 22. März: Dr. K. L. RINEHART (Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana USA), On the Chemistry of Neomycins.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 23. Februar: PD Dr. A. S. DREINDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Über die Struktur der Randenfarbstoffe. 17.15 Uhr im Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts, Freiestrasse 3.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 21. Februar: Prof. Dr. J. JORDAN (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), Enthalpy Titrations and the Thermochemistry of Proton Transfer Processes.

*Photographisches Kolloquium der ETH.* 22. Februar: Dr. J. BOURDON (Kodak-Pathé S. A., Vincennes), Goldsensibilisierung photographischer Emulsionen. 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstrasse 25.

*Vakuum-Metallurgie.* Unter diesem Thema veranstaltet der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) am 2. März 1962, 9.15 Uhr, im großen Hörsaal des Physikgebäudes der ETH, Gloriastrasse 35, Zürich, seinen 277. Diskussionstag. Es werden folgende Vorträge gehalten: Dr. IRMTRAUT PFEIFFER (Vakuumschmelze AG, Hanau), Thermodynamische Gleichgewichte zwischen Metallschmelze und Gasphase im Vakuum. – Dr. T. KRAUS (Balzers AG für Hochvakuumtechnik und dünne Schichten, Balzers), Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer festen bzw. flüssigen Phase und einer hochverdünnten Gasphase unter besonderer Berücksichtigung der Entgasung von Metallschmelzen im Vakuum. – PD Dr. W. SIEGFRIED (Battelle Memorial Institute, Genf), Kurzer Überblick über die Verfahrenstechnik der Schmelzentgasung. – Dr. K. BROTZMANN und Dr. H. KNÜPPEL (Dortmunder Hüttenunion AG, Dortmund), Problemstellung und Ergebnisse der Vakuumbehandlung von unlegierten Massstählen. – Dr. K. BUNGARDT (Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld) und Dipl.-Ing. H. VOLLMER (Balzers), Über den Einfluß der Erschmelzung unter vermindertem Druck auf einige Eigenschaften von Stählen. – Dr. B. TOUGARINOFF (Société Générale Métallurgique de Hoboken, Belgien), Quelques cas d'application du vide dans la métallurgie des métaux non fer-

reux. – Dr. F. ROHNER (AIAG, Neuhausen am Rheinfall), Praktische Möglichkeiten der Vakuumentgasung an Aluminium. – Dr. O. H. C. MESSNER (Zürich), Vakuum als Ofenatmosphäre für die thermische Behandlung. – Dr. TH. KRAUS, Balzers), Bestimmung des Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes von Metallen durch Entgasen im Vakuum. Zu dieser Tagung sind insbesondere auch die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes eingeladen. Das genaue Programm ist erhältlich beim Sekretariat des SVMT, Stauffacherquai 40, Zürich 4.

*Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe.* Anlässlich ihres 75-jährigen Bestehens veranstaltet die Belgische Chemische Gesellschaft unter den Auspizien der IUPAC vom 12. bis 15. Juni 1962 in Brüssel ein internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe mit Ausnahme der Steroide und der Polypeptide. Es werden fünf Parallelsitzungen abgehalten über die Themen: Détermination de la structure de produits naturels nouveaux. Méthodes d'investigations structurales; apports nouveaux. Synthèses et réactions chimiques (à l'exclusion des réactions de dégradation). Hypothèses biogénétiques et leurs vérifications expérimentales. Mode d'action des produits naturels dans les processus biologiques. Das Programm und Anmeldeformulare können bezogen werden beim Secrétariat du Symposium International de Chimie Organique, 50, Square Marie-Louise, Bruxelles 4.

*Die Jahrestagung der Dechema 1962* findet am 14. und 15. Juni 1962 in Frankfurt am Main statt und ist dem Thema «Chemische Reaktionstechnik» gewidmet. Auskunft erteilt die Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, Rheingau-Allee 25.

*Deutscher Arbeitskreis Vakuum.* Der im vergangenen Jahr neugegründete Deutsche Arbeitskreis Vakuum (Geschäftsstelle: Rheingau-Allee 27, Frankfurt am Main) kündigt folgende Veranstaltungen an: Lehrgang *Vakuum*, 5. bis 9. März 1962 in Frankfurt am Main. Mitgliederversammlung und Vortragstagung mit dem Hauptthema «Vakuum-Messung und andere Probleme der Praxis», 2. und 3. April 1962 in Frankfurt am Main. «Tage des Vakuum», April 1962 in Paris. «Vakuum-physikalische Vorträge», September 1962 anlässlich der Physiker-tagung in Stuttgart. Vorträge über Vakuumtechnik anlässlich des Jahrestreffens der Verfahreningenieure, Oktober 1962 in Mainz. Tagung «Gefriertrocknung und Vakuum», Oktober 1962 in Dijon.

*Internationaler Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnologie.* Dieser Kongreß wird vom 18. bis 21.

September 1962 in London stattfinden. Es sollen chemische, physikalische, biologische und mikrobiologische Gesichtspunkte der Lebensmittelwissenschaft behandelt werden. Dabei sollen Probleme der Qualität, der Analyse und der Zusammensetzung der Nahrung sowie Verarbeitung und Verkauf der Lebensmittel berücksichtigt werden. Nähere Auskünfte erteilt The Honorary Secretary, 1st International Congress of Food Science and Technology, 14 Belgrave Square, London S. W. 1.

8. *Lateinamerikanischer Chemiekongress*. Diese Veranstaltung findet vom 16. bis 22. September 1962 in Buenos Aires statt, wo die Asociación Química Argentina gleichzeitig ihr 50jähriges Bestehen feiert. Neben Vorträgen zur anorganischen, organischen, physikalischen und Radiochemie sollen Vorträge zur Biochemie, analytischen und angewandten Chemie gehalten werden. Auskunft erteilt Secretary Octavo Congreso Latinoamericano de Química, Casilla de Correo 2153, Buenos Aires, Argentinien.

1. *Europäisches Symposium «Zerkleinern»*. Dieses Symposium findet als 36. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 10. bis 13. April 1962 in Frankfurt am Main statt. In etwa 25 Vorträgen werden die folgenden Themengruppen behandelt: Physikalische und theoretische Grundlagen des Zerkleinerns. Grundlagen und neuere Entwicklungen der Zerkleinerungsmaschinen. Anwendungstechnik, Zerkleinerung bestimmter Stoffe. Näheres ist zu erfahren bei der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI, Rheingau-Allee 25, Postfach 7746, Frankfurt am Main.

5. *Technische Ausstellung in Charleroi (Belgien)*. Diese findet vom 20. bis 30. April 1962 statt. Diesmal werden die Abteilungen «Hebezeug und Fördermittel» sowie «Elektrizität für die Industrie» besonders hervorgehoben. Weitere Auskunft erteilt die Société Coopérative de Gestion du Palais des Expositions, avenue de l'Europe, Charleroi (Belgien).

*Internationale Leipziger Frühjahrsmesse 1962*. Auf der Internationalen Leipziger Frühjahrsmesse, die vom 4. bis 13. März stattfindet, entfallen rund zwei Drittel der Ausstellungsfläche auf die Branchen der Technik, nämlich des Maschinenbaus, der Elektrotechnik, des Fahrzeugbaus, der Feinwerktechnik, der Metallurgie, der Schwerchemie und des Bauwesens.

*Datenverarbeitungsmaschinen an schweizerischen Hochschulen*. Einem Bericht der International Business Machines ist zu entnehmen, daß folgende schweizerische Hochschulen mit IBM-Maschinen arbeiten: Die Universität Neuenburg benützt zwei sogenannte «Test-scoring machines» für die statistische Auswertung von Testen. Von der ETH sind zwei, von den Univer-

sitäten Basel und Genf je eine elektronische Rechenanlage IBM 1620 bestellt worden. Außerdem wird die Großanlage IBM 709 im CERN und die IBM 650 im IBM-Rechenzentrum von Wissenschaftlern und Studenten der Hochschulen benützt.

*Ein ausgezeichnetes Wörterbuch* für Übersetzungen auf dem Gebiet der technischen Chemie, der Verfahrenstechnik und des chemischen Apparatewesens ist das Handbuch des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1961. In seinem Teil «Wer liefert? – Wer weiß über was Bescheid?» enthält es 7000 Stichwörter in deutscher, englischer, französischer und spanischer Sprache für chemische Apparate und Maschinen, Meß- und Regelgeräte, Werk- und Hilfsstoffe. Von der französischen Ausgabe ist noch ein kleiner Bestand vorhanden und diese Ausgabe kann, soweit der Vorrat reicht, zum Preis von DM 10.– zuzüglich Versandkosten bezogen werden bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main.

*IAEO liefert radioaktive Eichquellen*. Nach Eröffnung ihres Laboratoriums in Seibersdorf anfangs 1962 wird die Internationale Atomenergie-Organisation in Wien in der Lage sein, einen Verteilungsdienst für verschiedene radioaktive Eichquellen aufzubauen. Interessenten können ihre Bestellungen beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstrasse 55, Bern 3, aufgeben.

*Productivity*. Unter diesem Titel erscheint ab Januar 1962 bei Pergamon Press, Oxford, eine neue Zeitschrift, die sich mit allen Zweigen industrieller und geschäftlicher Betriebsführung befaßt. Das Jahresabonnement kostet £ 3 10s.

*Petro Market*. FOSTER D. SNELL, der Herausgeber der *Chemical Market Abstracts* und der *Polymer Market Abstracts*, hat anfangs dieses Jahres eine neue Publikation, die *Petro Market* herausgebracht, die Informationen aus allen Gebieten der petrochemischen Marktforschung vermittelt. Die Zeitschrift kommt monatlich heraus und kostet jährlich \$ 36.00. Zusätzlich soll ein *Petrochemical Annual Report* herauskommen, der die wichtigsten Daten auf diesem Gebiet für 1961 zusammenfaßt und an Abonnenten der *Petro Market* kostenlos abgegeben wird. Weitere Interessenten können ihn zum Preise von \$ 15.00 beziehen bei Calkin & Bayley Division, Foster D. Snell, Inc., 29 West 15th Street, New York 11 (USA).

*Broschüre über Epolene*. Die Anwendung von Polyäthylenemulsionen in der Textilveredelung ist in einer 30 Seiten umfassenden Broschüre (Bulletin No. Fi-108) der Eastman Chemical International AG beschrieben. Sie kann von Interessenten bezogen werden bei Eastman Chemical International AG, Baarerstraße 115, Zug.

## Communications    Mitteilungen    Comunicazioni

### II. ILMAC

Basel 1962

In Basel wird, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband,  
vom 15. bis 20. Oktober 1962

die zweite ILMAC, Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, stattfinden.

Die Anmeldungen zur Fachmesse, deren Durchführung der Schweizer Mustermesse übertragen ist, sind bereits so zahlreich, daß im Vergleich zur ersten Veranstaltung vom Jahre 1959 heute schon eine erhebliche Erhöhung sowohl der Aus-

stellerzahl als auch der benötigten Ausstellungsfläche zu erkennen ist.

In Verbindung mit der Fachmesse werden der Schweizerische Chemiker-Verband und die Schweizerische Gesellschaft für Automatik wiederum internationale Vortragstagungen durchführen. An der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes werden aus dem weitschichtigen Fachgebiet der Laboratoriumstechnik in erster Linie verschiedene Trennverfahren, wie die besonderen Methoden der Chromatographie, der Zonenschmelz- und Zonenkristallisationsverfahren und der Flotation, behandelt. Dazu kommen Methoden der Teilchengrößenbestimmung und der Strukturauflösung von Molekülen und Kristallen. Es sollen sodann Probleme der Isotopenmethodik diskutiert

werden, und unter dem Sammelbegriff «Neuere analytische Verfahren» werden Arbeiten über Elektronenspinresonanz, Rotationsdispersion, thermische Analyse und Röntgenfluoreszenz zur Behandlung gelangen. Für die Referate liegen schon Zusagen prominenter Fachleute vor.

Das Programm der Fachtagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik umfaßt Vorträge über elektronische, au-

tomatische und digitale Methoden beim Messen, Zählen, Wägen, Dosieren und Prüfen, mit Anwendungen in der Chemie sowie Übersichts-vorträge über die höheren Operationen in der Automatik.

Nach dem großen Erfolg der Tagungen des Jahres 1959 ist auch für die Vortragsreihen der ILMAC 1962 ein starkes Interesse vorauszusehen.

## Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi

### Association Suisse pour l'Essai des Matériaux et Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques: Journée commune de conférences

Le 16 novembre 1961 se sont tenues simultanément à Lausanne la 274<sup>e</sup> séance de l'Association Suisse pour l'Essai des Matériaux (ASEM) et la 18<sup>e</sup> séance de la Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques (S.S.E.T.T.). Monsieur le Professeur JACQUES PASCHOUD présida la séance qui comprenait un cycle de trois conférences.

La première conférence, présentée par Monsieur R. NAVILLE, Ingénieur E.P.F., avait trait au colloque franco-allemand de Paris (mai 1961) sur le thème: «*Les traitements thermiques préalables des métaux ferreux et non ferreux destinés à en faciliter la mise en forme avec ou sans enlèvement de copeaux.*» Il est très difficile, dit en substance Monsieur NAVILLE, de déterminer des lois générales sur les conditions d'usinabilité des métaux, car la définition même de l'usinabilité est fort différente selon le but poursuivi. Cependant à l'heure actuelle les problèmes de production à grand rendement, le coût énorme de certains outils exigent que le métallurgiste présente des produits d'usinabilité plus correcte et plus constante afin d'établir les meilleures gammes de fabrication possible. Toutes les recherches entreprises pour définir l'usinabilité en dégagant les facteurs métallurgiques, les caractéristiques mécaniques et physiques du métal ou l'usure d'un outil ont montré que chacun définit l'usinabilité selon son propre domaine d'application. En ce qui concerne les traitements thermiques facilitant l'usinage, les rapports présentés montrent qu'il n'existe pas de traitement optimum mais qu'il faut au contraire envisager toute une gamme de traitements thermiques pour chaque cas particulier. En conclusion, on peut dire que l'usinabilité est une notion impossible à définir, mais elle est quoique variable et incalculable une grandeur de toute première importance pour le praticien. Seule l'étude de cas analogues et surtout des essais peuvent amener une approximation suffisante à la solution du problème posé par l'usinage d'une pièce de métal.

La deuxième conférence, présentée par Monsieur le Professeur G. RICHARDET était intitulée: «*Rappel des principes théoriques concernant la cémentation et la nitruration.*» La cémentation, nous rappelle Monsieur RICHARDET consiste à enrichir en carbone les couches superficielles d'une pièce de machine dans le but d'améliorer ses propriétés de résistance aux efforts et d'élever sa limite de fatigue; cette opération est généralement suivie d'une trempe. Le mécanisme de la cémentation est assez complexe; le carbone est apporté par réaction chimique de composés gazeux et diffusion simultanée dans la maille gamma de l'austénite. Après avoir rappelé les principaux gaz utilisés en cémentation, Monsieur RICHARDET montra que pour une cémentation correcte, il est nécessaire d'avoir une composition gazeuse beaucoup plus carburante que celle qui serait en équilibre avec la composition désirée dans les couches superficielles de la pièce. Quant au processus de diffusion du carbone, il est possible d'en dégager la loi en considérant l'aug-

mentation de la masse de carbone contenue dans un élément de volume élémentaire; elle peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$c = \text{concentration en carbone} = \frac{\text{masse de carbone}}{\text{masse d'acier}}$$

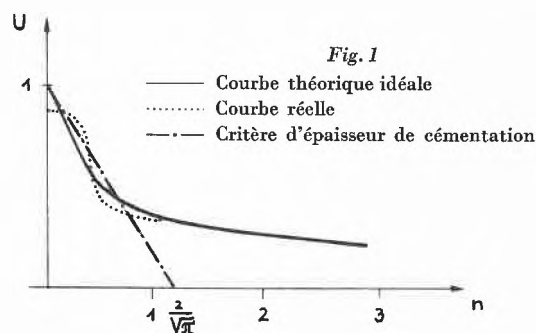
$$D = \text{coefficient de diffusion (cm}^2/\text{s)}.$$

Cette loi n'est autre que l'équation aux dérivées partielles de la chaleur due à FOURIER. En se plaçant dans le cas d'une cémentation idéale et en introduisant la variable  $n = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  la solution de l'équation (1) s'écrit:

$$U = \frac{C - C_i}{C_f - C_i} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^n e^{-n^2} dn$$

avec les conditions aux limites:  $C_i$  = concentration initiale en carbone,  $C_f$  = concentration finale d'équilibre.

Il est alors facile de représenter les nombres addimensionnels  $U$  et  $n$  dans le graphique suivant:



Remarquons que la courbe réelle ne coïncide pas exactement avec la courbe théorique les hypothèses faites étant par trop éloignées de la réalité. Ce mode de représentation est cependant très commode et permet entre autre de déterminer un critère d'épaisseur de cémentation. La définition de la profondeur de cémentation la plus communément employée est celle définie par le point d'abscisse

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

Notons que ce critère est arbitraire, la variation de la concentration en carbone décroissant asymptotiquement de la surface au cœur.

Cette décroissance joue également un rôle dans le traitement thermique après cémentation; en effet, la teneur en carbone de chaque couche étant différente, le diagramme TTT montre que pour chaque couche, les composés de trempe seront différents. En seconde partie, Monsieur RICHARDET traite très brièvement de la nitruration. Il rappelle simplement que la

nituration est très semblable à la cémentation; elle consiste dans la fixation d'azote et sa diffusion dans le fer  $\alpha$  en dessous de 590°. L'azote donne avec le fer un diagramme de même forme que les alliages fer-carbone dans la région du fer pur, mais avec des solutions solides  $\alpha$  et  $\gamma$  plus étendues (eutectoïde à 591° pour 2,35% N). L'azote abaisse donc la température de formation de l'austénite; ce phénomène est utilisé dans la carbonituration où les actions du carbone et de l'azote sont analogues et se complètent.

La troisième conférence donnée par Monsieur J.-M. VIALLE, Ingénieur principal, attaché à la Direction générale de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire (C. A. F. L.), avait pour titre: «*Evolution récente et tendance des recherches actuelles dans le domaine de la cémentation et de la nituration.*» Monsieur VIALLE rappela tout d'abord que la cémentation se pratique selon trois modes, soit *solide*: les pièces à cémenter sont noyées dans un ciment à base de charbon de bois, soit *liquide*: les pièces sont immergées dans un bain de sel fondu, l'agent de carburation étant alors le groupe CN provenant des cyanures alcalins, soit *gazeuse*: les pièces sont mises directement dans une atmosphère gazeuse appropriée. Ce dernier mode présente de loin le plus d'avantages bien qu'il nécessite un appareillage coûteux et en particulier un réglage parfait du potentiel de carbone. Ce procédé permet une cémentation en deux temps; un premier temps pendant lequel la peau est rapidement très carburée et un second temps de diffusion progressive en profondeur par diminution du potentiel de carbone. Il permet de réaliser une cémentation à cœur mais bien entendu seulement sur des pièces de faible épaisseur (3-4 mm). Les procédés modernes de cémentation dans un but de production accrue tendent à la simplification du cycle de cémentation. On cherche à éviter les traitements de régénération par addition d'éléments d'alliage, Ni p. ex., ou par l'emploi d'aciers élaborés spéciale-

ment. Ces procédés permettent de donner, dans un cycle unique, les structures les plus correctes tant pour le cœur que pour la couche cémentée de grande dureté. Cette dernière est en outre le siège d'un système de contrainte de compression améliorant la résistance à la fatigue de la pièce. Le traitement du cœur doit donc lui permettre de supporter les tensions triaxiales équilibrant les tensions superficielles de compression. Il est également avantageux d'éviter toute distorsion de la pièce de telle sorte que celle-ci n'ait plus à être rectifiée et que les bonnes propriétés conférées aux couches superficielles soient intégralement conservées. On a pensé diminuer la durée de la cémentation en élevant la température. Il faut p. ex., pour une profondeur de cémentation de 2,5 mm, à une température de 900°, un temps de maintien de 20 h tandis qu'à une température de 1100° le temps de maintien n'est plus que de 2h30. L'inconvénient majeur de ce procédé est le grossissement du grain encore très mal connu. Monsieur VIALLE passe alors en revue les procédés de nituration en rappelant très brièvement le procédé classique par l'ammoniac. Les méthodes modernes de nituration cherchent à rendre la pièce plus homogène au point de vue dureté en profondeur. On a cherché à diminuer la durée de l'opération en utilisant le procédé de la nituration sous pression; l'ammoniac est injecté par différents systèmes sous une pression de 15-50 kg/mm<sup>2</sup> dans une enceinte contenant la pièce à traiter. Cette méthode permet la nituration d'alésage en utilisant celui-ci comme enceinte. Un autre procédé, celui de la chambre luminescente, permet de nitrurer n'importe quelle sorte d'acier; il consiste à ioniser l'atmosphère dans un cylindre métallique où on a préalablement poussé le vide à quelques mm de Hg. Monsieur VIALLE termine son vaste tour d'horizon par quelques considérations sur la carbonituration. Ce mode de faire a l'avantage d'être assez rapide et peut s'appliquer à des aciers très spéciaux.

E. Steinhauer

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat November 1961, kumulativ für Januar bis November 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1960	Total Jan.-Nov. 1960	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1960	Total Jan.-Nov. 1960
Maschinen und Apparate .....	187959	1846261	169849	1615310	110658	1139977	79809	814294
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	47652	470597	42064	408234	51424	436725	37026	322290
Optische, medizinische Instrumente und Apparate .....	33098	318248	27619	275269	21998	168646	14452	121610
Diverse Fahrzeuge .....	6828	58656	6793	61639	115203	997418	86261	789220
Diverse Metalle .....	40359	412550	41591	386026	158493	1591980	139799	1218437
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	30486	235236	22285	195910	32261	290142	24744	216548
Uhren .....	138488	1176554	140275	1127587	3769	36534	2563	26629
Chemische Erzeugnisse .....	153322	1561320	136003	1439947	101362	1059386	94042	930832
Textilien .....	96173	940837	85312	905205	101546	997807	91751	869080
Erzeugnisse übriger Industrien .....	93155	954196	94939	896294	365522	3922306	302027	3415665
Total	827520	7974455	766730	7311421	1062236	10640921	872474	8724605

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1961, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1960	Total Jan.-Nov. 1960	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1960	Total Jan.-Nov. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2992	27902	3000	30791	11632	112505	9153	101744
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	42218	422374	33324	380490	29747	334711	30962	312722
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	36074	357015	28617	316720	5622	54687	4909	44195
Düngemittel .....	31	152	1743	402	2296	1902	34503	1069	33190
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten .....	32	40079	420199	39096	390140	7076	73192	7047	65067
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5249	53978	4889	47647	3972	31781	2936	23733
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4114	39576	3766	35749	2681	24705	2258	19370
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	696	6965	524	6354	1057	10803	1203	8542
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 a	346	3685	35	881	297	2487	197	1592
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 b	32	278	11	129	311	2578	225	2000
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6693	89275	10500	103411	5532	57805	4653	45833
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren .....	39	11621	106930	9765	100434	21510	207594	18692	173497
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ..	div. c	3056	31400	2074	24905	10023	112035	10738	99347
<b>Total</b>		<b>153322</b>	<b>1561320</b>	<b>136003</b>	<b>1439947</b>	<b>101362</b>	<b>1059386</b>	<b>94042</b>	<b>930832</b>

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

### Frankreich

Das schweizerisch-französische Handelsabkommen vom 29. Oktober 1955 ist bis zum 1. Januar 1963 verlängert worden. Senegal, die Elfenbeinküste, Mali und Niger haben die Zustimmung zu diesem Abkommen nicht mehr erneuert. Dagegen haben folgende Republiken die Abkommensbestimmungen auch für das Jahr 1962 anerkannt: Kamerun, Zentralafrika, Kongo, Dahomey, Gabon, Obervolta, Mauretanien, Tschad und Madagaskar.

### Paraguay

Die paraguayische Zentralbank hat am 7. Dezember 1961 die Depotpflicht für Waren, für die bisher eine Hinterlage von 20 bzw. 30 % des *fob*-Wertes zu stellen war, aufgehoben. Die bisherigen Ansätze von 110 und 200 % wurden auf 100 % des *fob*-Wertes reduziert.

### Rhodesien

Die im Februar 1961 eingeführte Devisenkontrolle soll ab Februar 1962 um ein weiteres Jahr weitergeführt werden, da, wie der rhodesische Finanzminister erklärte, der Zeitpunkt für die Aufhebung der Devisenbeschränkungen noch nicht als geeignet erscheine.

### Ungarn

In der Budapester «Chinoin»-Arzneimittelfabrik wurde ein modernes Werk zur Herstellung von Vitamin B<sub>12</sub> errichtet. Die Produktion ist ausschließlich für die Ausfuhr bestimmt.

### Ägypten

Durch ein Präsidialdekret vom 31. Dezember 1961 wurde die Einfuhr ägyptischer Pfundnoten aus dem Ausland verboten. Deren Ausfuhr war schon früher untersagt worden.

### Birma

Gemäß einer Mitteilung des birmanischen Handelsministeriums können ab 23. November 1961 (Verschiffungsdatum) eine Reihe von Chemikalien nunmehr im liberalisierten Einfuhrverfahren eingeführt werden. Während birmanische Firmen solche Waren direkt oder über birmanische Provisionsvertreter einführen können, ist dies nicht-birmanischen Firmen nur über birmanische Provisionsvertreter möglich.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen.* Herausgegeben von H. LINSER. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien/Innsbruck.

Band V: *Funktioneller Bau und Stoffwechsel des lebenden Systems.* Von H. LINSER und H. MAYR. IV + 160 Seiten. Herausgegeben 1956. Broschiert DM 41.-. – Der vorliegende Band gibt in einem I. Abschnitt, bearbeitet von H. LINSER, eine Übersicht über Charakteristik und Definition des lebenden Systems. Der II. Abschnitt behandelt die Stoffwechselvorgänge in der lebenden Zelle und ist von H. LINSER und H. MAYR bearbeitet. Die Verfasser haben den Versuch unternommen, die Biochemie der lebenden Zelle aus biologischer Sicht heraus zu entwickeln.

Band VI: *Protoplasma und Zelle.* Von F. BANCHER und K. HÖFLER. VI + 184 Seiten. Herausgegeben 1959. Broschiert DM 50.-. – Für das Verständnis der biochemischen Vorgänge sind die Kenntnisse über den Aufbau der lebenden Zelle unerlässlich. So ist es durchaus gerechtfertigt, im Rahmen der Schriftenreihe «Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie» einen Band diesem Thema zu widmen. Meines Erachtens erfüllt aber der vorliegende Band seine Aufgabe nur zum Teil. Es wäre wünschenswert gewesen, wenn die vorliegende Monographie eine moderne Darstellung erfahren hätte. Um nur ein Beispiel zu nennen, vermisst man eine eingehendere Behandlung der biochemisch so bedeutsamen Mitochondrien. E. C. Grob

*Biochemists' Handbook.* Herausgegeben von C. LONG. XX + 1192 Seiten. Verlag E. & N. Spon, London 1961. Gebunden 168s. – Dieses Handbuch ist in der Absicht geschrieben worden, die wichtigsten Erkenntnisse der Biochemie in knapper und möglichst zuverlässiger Darstellung zu vermitteln. Das Buch wendet sich in erster Linie an Biochemiker, es wird aber auch Medizinern, Physiologen, Biologen und Chemikern von großem Nutzen sein. In die Bearbeitung der sechs Hauptabschnitte dieses Handbuches teilten sich 121 Biochemiker, unter denen sich die auf diesem Gebiete führenden Persönlichkeiten Englands und der USA befinden. Damit ist die zuverlässige und kritische Wiedergabe des behandelten Stoffgebietes in höchstem Maße gewährleistet. Der 1. Abschnitt, *Chemische Daten*, gibt einen wertvollen Überblick über die physiko-chemischen Grundtatsachen und Verfahren. Zahlreiche wertvolle Tabellen über physiko-chemische Daten und Zusammensetzung von Pufferlösungen bereichern diesen Abschnitt. Im 2. Abschnitt, *Enzyme*, sind nach einer kurzen Einführung in die Enzymkinetik rund 300 Einzel-Enzyme kurz besprochen. Die ausführliche Bibliographie verschafft dem Leser den leichten Zugang zur Originalliteratur. Im 3. Abschnitt, *Stoffwechselvorgänge*, sind die wichtigsten Stoffwechselwege in übersichtlicher Weise dargestellt. Im 4. und 5. Abschnitt sind, meist tabellarisch zusammengestellt, Angaben über die *chemische Zusammensetzung der tierischen und der pflanzlichen Gewebe* in einer selten zu findenden Reichhaltigkeit aufgeführt. Auch der 6. Abschnitt über *Physiologie und Ernährung* enthält eine Fülle interessanter Tatsachenmaterials. – Dieses außergewöhnlich reichhaltige Handbuch, das schon fast einer Enzyklopädie gleichkommt, ist sehr sorgfältig redigiert und ist mit einem übersichtlich angeordneten Index ausgestattet, weshalb es mit gutem Gewissen weiterempfohlen werden kann. E. C. Grob

*Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten* dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettsäuren. Von E. MÜLLER und H. STAGE. Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band 11. IX + 117 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Broschiert DM 21.-. – Heute werden an die Reinheit von Fettsäuren immer höhere Ansprüche gestellt. Das Verhalten eines Gemisches mehrerer Fettsäuren bei der Destillation läßt sich vorausberechnen, wenn man die Siedediagramme aller Zweistoffgemische kennt, die sich aus je zwei in der homologen Reihe aufeinanderfolgenden Fettsäuren herstellen lassen. Zur Dimensionierung von Fraktionierkolonnen für die Trennung von Fettsäuregemischen steht nur wenig Zahlenmaterial zu Verfügung. Aus diesem Grund haben die Autoren die Paare der Fettsäuren mit gerader Anzahl der Kohlenstoffe von 6 bis 16 untersucht. Dabei wurde große Sorgfalt auf die Herstellung von reinsten Komponenten verwendet. Sowohl für die Destillation als auch die Gleichgewichtsmessung wurden Spezialapparaturen hergestellt und eingehend beschrieben, wel-

che ganz allgemein von Interesse sind. – Die Arbeit enthält weiter genaue Dampfdruckkurven und eine Dampfdruckformel für Fettsäuren mit 9 und mehr Kohlenstoffatomen und einen Druckbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^3$  Torr. Die Ergebnisse werden, soweit möglich, mit Literaturwerten verglichen und eingehend diskutiert und bilden für den Ingenieur wichtige Daten. Für den auf diesem Gebiet Tätigen ist auch das umfangreiche Literaturverzeichnis von über 250 Titeln nützlich. W. Good

*Chemical Processing of Reactor Fuels.* Von J. F. FLAGG. Nuclear Science and Technology. A Series of Monographs and Textbooks. Vol. I. 530 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 17.50. – Der vorliegende I. Band einer neuen Monographienreihe der Kerntechnik behandelt von kompetenter Seite das Gebiet der nassen Aufbereitungsverfahren von Kernbrennstoffen in einer weit umfassenden und dennoch erstaunlich gedrängten Form. In einer kurzen Einleitung erläutert der Herausgeber die allgemeinen Ziele und Probleme der Gewinnung von spaltbarem Material und der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen. Ein Kapitel ist dem Vorkommen von Uran und Thorium gewidmet und beschreibt die Konzentrations- und Reinigungsverfahren der zurzeit abbauwürdigen Erze (Urangehalt > 0,01 bis 0,1%) mit Ionenaustausch- und Gegenstromextraktionsprozessen zur Gewinnung der Ausgangsstoffe  $UF_6$ , U-Metall,  $UO_2$  und U-Carbid, Th-Metall und  $ThO_2$ . Eingehend werden sodann die notwendigen mechanischen und chemischen Schritte vom Ausbau der hochradioaktiven Brennstoffelemente der wichtigsten im Betrieb stehenden Kernreakortypen bis zu den für die Extraktionsprozesse nutzbaren Ausgangslösungen bearbeitet. Auf das theoretische Kapitel der physikalisch-chemischen Grundlagen der Verteilungsgleichgewichte und der mathematischen Behandlung vielstufiger Gegenstromextraktionssysteme folgt eine detaillierte Behandlung der großtechnisch verwirklichten Aufbereitungsprozesse, basierend auf mehrstufigen Gegenstromextraktionsverfahren mit Tributylphosphat und Methyl-Isobutyl-Keton (Hexon) zur Rückgewinnung der unverbrauchten oder neugebildeten Spaltstoffe: Uran-235, Uran-233, Plutonium-239 und deren Abtrennung von den Spaltprodukten. Ferner werden die verschiedenen Auflösungs- und Extraktionsapparate beschrieben, wie sie in den aus Gründen der radioaktiven Strahlung ferngesteuerten Anlagen Verwendung finden. Für den modernen Stand der Monographie zeugt ein Kapitel über Laborversuche mit neuen Extraktionsmitteln, z. B. Trialkylamine, und ein kritischer Vergleich der wässrigen Extraktionsverfahren mit der im Entwicklungsstadium befindlichen Fluoriddestillation und den pyrometallurgischen Aufbereitungsprozessen. Von besonderem Interesse ist der Abschnitt über Kritikalität, in dem vom Standpunkt der chemischen Verfahrenstechnik aus die Probleme zur sichern Vermeidung überkritischer Spaltstoffkonzentrationen und seiner Folgen in Aufbereitungsanlagen behandelt werden. Zum Schluß wird, leider etwas summarisch, die Reinigung der aktiv versuchten Abgase und Abwässer, die bei der Brennstoffaufbereitung notgedrungen anfallen, sowie die Lagerung aktiver Abfälle gestreift. Jedes der zehn Kapitel ist von einem umfassenden Literaturnachweis neusten Standes (wichtige Publikationen sind bis 1960 berücksichtigt) gefolgt. P. Graf

*Analytik organischer Verbindungen.* Von S. VEIBEL. XX + 320 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1960. Gebunden DM 24.-. – Das bereits in verschiedenen Sprachen herausgegebene Buch ist aus langjähriger Erfahrung in Unterricht und Forschung hervorgegangen. Es stellt eine didaktisch geschickt aufgebaute Anleitung dar, welche die wichtigsten Kenntnisse über die Identifizierung organischer Verbindungen durch ihre funktionellen Gruppen vermitteln will. Ausgehend von der Feststellung des Reinheitsgrades wird der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung einzelner Elemente besprochen. Der folgende kurze Abschnitt befaßt sich mit weiteren Voruntersuchungen (Aussehen, Geruch, Löslichkeit u. a. m.) der zu identifizierenden Substanz. Weit aus der größte Teil des Buches (251 Seiten) ist der Erkennung und Bestimmung der funktionellen Gruppen gewidmet. Sehr begrüßenswert ist die Tatsache, daß einfache und genaue Arbeitsvorschriften gegeben werden. Zudem finden sich am Schluß jedes Abschnittes ausführliche Literaturzusammenstellungen, wobei auch neuere Publikationen berücksichtigt sind. Das Werk dürfte

trotz der bescheidenen Ausstattung und der noch auszumerkenden Druckfehler gerade im deutschen Sprachgebiet, wo die organische Analyse in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden ist, willkommen sein.

M. Sahli

*The Glycolysis and Respiration of Tumors.* Von A. C. AISENBERG. XIV+224 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 8.00. – Die Frage der Glykolyse und Atmung von Krebszellen und -gewebe ist seit längerer Zeit Gegenstand heftiger und leider oft unsachlicher Diskussionen zwischen Anhängern und Gegnern der WARBURGSchen Tumor-Theorie gewesen. Eine unvoreingenommene, kritische Übersicht über dieses Gebiet ist deshalb außerordentlich zu begrüßen, und die vorliegende Monographie über den Energiestoffwechsel der Tumoren wird den Anforderungen, die an eine solche Zusammenfassung zu stellen sind, in hohem Maße gerecht. In einem ersten Kapitel wird die anaerobe und aerobe Glykolyse von normalem und neoplastischem Gewebe besprochen. Dabei kommt die hohe glykolytische Aktivität der Tumoren, welche diejenige der meisten, jedoch nicht aller normalen Gewebe übertrifft, sehr schön zur Darstellung. Es folgt eine eingehende Untersuchung über den oxydativen Stoffwechsel der Tumoren unter Einschluß des für die Bildung der Pentosen wesentlichen Hexose-Monophosphat-Shunts. Darauf werden die Arbeiten über die Regulationsmechanismen des Kohlehydratstoffwechsels, nämlich den Pasteur- und den Crabtree-Effekt, sehr klar zusammengefaßt, und schließlich folgt ein Kapitel über die Abhängigkeit der Tumorzelle von der durch oxydativen und glykolytischen Stoffwechsel verfügbaren Energie. Die Zusammenfassung führt zur Schlußfolgerung, daß, was den Kohlehydratstoffwechsel anbetrifft, bis jetzt keine qualitativen Unterschiede zwischen normaler und Tumorzelle gefunden worden sind, und daß auch die quantitativen Unterschiede nicht ausnahmslos gültig sind – eine Feststellung, die leider auch für die übrigen Gebiete der Tumor-Biochemie gilt, so daß eine biochemische Formulierung des neoplastischen Prozesses bis jetzt nicht möglich ist. Diese Monographie AISENBERGS gibt auf recht knappem Raum einen außerordentlich vollständigen Überblick über das ausgedehnte Gebiet des Energiestoffwechsels von neoplastischem Gewebe. Sehr wertvoll sind die vielen Tabellen und Abbildungen aus Originalarbeiten, welche dem Leser eine selbständige Beurteilung der experimentellen Ergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse ermöglichen. Die Darstellung ist durchwegs sehr klar und trotz der vielen Literaturzitate flüssig und bleibt auch in den noch umstrittenen Fragen immer völlig objektiv. Das ausführliche Literaturverzeichnis (über 500 Zitate) umfaßt sowohl die klassischen wie auch allerjüngste Originalarbeiten, dürfte jedoch vielleicht hinsichtlich der modernen Literatur noch etwas vollständiger sein. Das Buch entspricht zweifellos einem Bedürfnis und wird allen, die sich mit biochemischen Aspekten der Krebsforschung befassen, wertvolle Dienste leisten.

R. Schindler

*The Biosynthesis of Proteins.* Von H. CHANTRENNE. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Modern Trends in Physiological Sciences Division, Vol. 14. 220 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 42 s. – Der bekannte Autor hat sich die große Aufgabe gestellt, die bereits nahezu unübersehbare Literatur betreffend die Proteinsynthese zu sichten und die Ergebnisse im vorliegenden Band zusammenzufassen. Das höchst aktuelle Forschungsgebiet interessiert nicht nur Biochemiker, Immunologen, Genetiker, Mikrobiologen und Enzymologen, sondern auch die Mediziner; und es ist ein nicht geringer Vorteil dieser Übersicht, daß sie die bisherigen Erkenntnisse und die noch einer Lösung harrenden verwickelten Probleme dank ihrer Klarheit selbst einem nicht wissenschaftlich geschulten Arzt verständlich zu machen weiß. – Wie sehr Mikroorganismen geeignete Studienobjekte darstellen, erhellt allein aus dem Raum, den die an Mikroorganismen gewonnenen Resultate in der Gesamtmonographie einnehmen. In einem ersten Kapitel über die genetische Kontrolle wird die Hypothese «Ein Gen – ein Enzym» sowie die Natur der genetischen Determinanten ausführlich behandelt. Zwar möchte man über die Kodifizierungsprobleme gerne mehr erfahren, doch kann man sich der Meinung des Autors nur anschließen: "It should not be forgotten, that this is pure speculation. If taken too seriously these entertaining schemes might obscure the situation rather than to clarify it: the more clever they look, the greater is the danger that they might blind us to reality." Im zweiten Kapitel über die Orte der Proteinbildung in der lebenden Zelle kommen cytochemische Untersuchungen und die Resultate, die mittels Zellfraktionierung gewonnen worden sind, zur Sprache. Das dritte Kapitel bringt eine Übersicht über die heutigen Kenntnisse der Zusammenhänge zwischen Desoxyribonucleinsäure, Ribonuclein-

säure und der Proteinsynthese, das vierte Kapitel beschreibt die biochemischen Vorgänge bei der Proteinsynthese an sich, wobei auch energetische Gesichtspunkte und die Bildung der sekundären und tertiären Proteinstruktur berücksichtigt werden. Im fünften und letzten Kapitel wird das faszinierende Gebiet der Regulation der Proteinsynthese besprochen; leider vermißt man die Erwähnung der «anabolen» und «katabolen» Hormone. Eine kritische Beleuchtung der heute geläufigen Hypothesen über die Antikörperbildung als Spezialfall der Proteinsynthese schließt dieses Kapitel ab. – Eine lückenlose Behandlung der heutigen Kenntnisse der Proteinsynthese kann ohne Zusammenfassung der nackten Tatsachen in Hypothesen nicht auskommen; indessen verliert sich der Verfasser nicht in einem Gewirr von Varianten, sondern er formuliert kurz und prägnant auf Grund des gesondert behandelten Tatsachengutes die möglichen Schlußfolgerungen. Anschließend folgt seine objektive Kritik an einer Theorie. Geschichtliche Abrisse sind nur soweit vorhanden, als sie mit gesicherten Tatsachen zu fundieren vermögen; Methodisches wird erwähnt, wenn es zum Verständnis der sich aus dem Experiment ergebenden Tatsachen beiträgt. Die Literatur ist bis ins Jahr 1960 berücksichtigt. Zahlreiche gute Zeichnungen und Photographien sowie äußerst reichhaltige Literatur-, Autoren- und Schlagwortverzeichnisse ergänzen das wertvolle Werk, das man mit großem Gewinn studiert. Der Verlag hat mit Einband, Papier und Druck zum bibliophilen Vergnügen beigetragen.

H. Koblet

*Chemical Thermodynamics.* Von J. G. KIRKWOOD und I. OPPENHEIM. X+261 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 68 s. – Dieses Lehrbuch beruht auf einer von Professor KIRKWOOD am California Institute of Technology gehaltenen Vorlesung. Es ist denn auch in erster Linie als Stütze für eine Vorlesung über chemische Thermodynamik höherer Semester gedacht (in den Vereinigten Staaten wird bekanntlich meistens beim Besuch einer Vorlesung vom Studierenden gleichzeitig das gründliche Durcharbeiten eines entsprechenden Lehrbuches verlangt). Inhaltlich steht das Buch ganz auf dem Boden der klassischen Thermodynamik. Die statistische Behandlung der thermodynamischen Funktionen wird z. B. kaum gestreift. Um so schöner ist es gelungen, die bestechenden Möglichkeiten der klassischen thermodynamischen Methode zur Geltung zu bringen: Ausgehend von einigen wenigen Hauptsätzen in eleganter und exakter Weise zu zahlreichen, praktisch sehr wichtigen Aussagen zu gelangen. Auf strenge, zugleich aber übersichtliche und möglichst wenig schwerfällige Ableitungen ist großer Wert gelegt worden. Nach einer sorgfältigen Einführung der Grundbegriffe der Thermodynamik werden die drei Hauptsätze besprochen, wobei das Prinzip von CARATHÉODORY von den auf KELVIN und CLAUSIUS zurückgehenden Fassungen des zweiten Hauptsatzes hergeleitet wird. Weitere Kapitel sind den chemischen Gleichgewichten, der Thermodynamik der Gase und derjenigen der Phasengrenzen, den chemischen Potentialen in Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten sowie verschiedenen Anwendungen der Thermodynamik in der Elektrochemie gewidmet. Die heterogenen Gleichgewichte, einschließlich der Stabilitätsbedingungen, sind besonders ausführlich behandelt worden. Den Abschluß bilden zwei Abschnitte über den Einfluß von elektrischen, magnetischen und Gravitationsfeldern auf die thermodynamischen Eigenschaften der Materie. – In der Darstellung, die an verschiedenen Stellen allgemeiner gehalten ist, als es in Lehrbüchern ähnlichen Umfangs sonst üblich ist, bewegt sich das Buch auf hoher Stufe. Dem in Mathematik weniger bewanderten Leser wird dabei das Einarbeiten durch einen mathematischen Anhang erleichtert. Didaktisch ist das Buch geschickt aufgebaut. Es kann für eine vertiefte Ausbildung in chemischer Thermodynamik bestens empfohlen werden.

N. Ibl

*Die Reinigung von Abwässern aus Schlachthöfen und Krankenhäusern.* Band 8 der Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Herausgegeben von H. LIEBMANN. 251 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1961. Gebunden DM 58.–. – Das Buch enthält im wesentlichen die Vorträge, die anlässlich des Abwasserherbstkurses im Oktober 1960 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt München gehalten wurden. Zwischen dem Betrieb eines gewerblichen Unternehmens, z. B. eines Schlachthofs, und der Kläranlage, in welche die Abwässer geleitet werden, bestehen mancherlei Beziehungen. Einerseits müssen vom Gewerbe bei der Betriebsführung die technischen Möglichkeiten im Klärwerk beachtet werden. Andererseits sind bei der Projektierung der Abwasserreinigungsanlage, in welche die gewerblichen Abwässer geleitet werden sollen, die besonderen Verhältnisse des Gewerbebetriebs zu berücksichtigen. Auch bei der Beseitigung von Krankenhausabwässern müssen im Hinblick auf die

einwandfreie Reinigung oft besondere Maßnahmen ergriffen werden. Im vorliegenden Buch sind alle Fragen, die sich bei der Reinigung von Abwässern aus Schlachthöfen und Krankenhäusern stellen, übersichtlich zusammengefaßt. Eine Reihe von Fachleuten, die sich von verschiedenen Standpunkten aus mit dem Problem zu beschäftigen haben, äußerte sich zum Thema, und es entstand dabei eine eingehende, keinesfalls einseitige Darstellung des gesamten Fragenkomplexes.

F. Zehender

*Kunststoff-Taschenbuch.* Von H. J. SAECHTLING und W. ZEBROWSKI. 15., völlig überarbeitete und erweiterte Ausgabe. 537 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Gebunden DM 18.-. – Jeder Chemiker, der sich mit Kunststoffen zu befassen hat, kennt heute das *Kunststoff-Taschenbuch*, das nun schon in der 15. Auflage vorliegt. Die Anzahl von Auflagen spricht für die Güte des Werkes, das wiederum um etwa 50 Seiten erweitert worden ist. Die seit der 11. Auflage eingeführte Einteilung des Buches ist beibehalten worden. Diese Einteilung und ein neu eingeführtes Zungenregister erleichtern zusammen mit einem weitgehenden Sachregister am Schlusse des Buches das Aufsuchen von Informationen. Das erste Kapitel über kunststoffkundliche Grundlagen ist trotz seiner Kürze dank den Tabellen eine gute Einführung in das Kunststoffgebiet. Die nächsten beiden Kapitel über Lieferformen und Verarbeitung und über die Herstellung von Kunststoffzeugnissen richtet sich vor allem an den Betriebspraktiker, der sich mit der Herstellung von Kunststoffzeugnissen befaßt, und bieten ihm eine Fülle von Informationen. Die weiteren Kapitel behandeln nun die einzelnen Kunststoffe mit der Einteilung in Thermoplaste, Duroplaste und Grenzgebiete; sie sind vor allem für Ingenieure und Konstrukteure wichtig, da sie eine Unmenge von Eigenschaftswerten, Anwendungsmöglichkeiten, Handelsorten usw. auführen. Gegen den Schluß ist auch der Materialprüfer im Kapitel über Typisierung, Normung und Prüfung nicht vergessen worden. Das letzte Kapitel endlich befaßt sich mit den Handelsnamen und versucht, in diesen Wirrwarr etwas Ordnung zu bringen. Dies scheint soweit wie möglich gelungen zu sein; die auf 139 Seiten aufgeführte Sammlung von 3800 Handelsnamen dürfte im deutschen Sprachgebiet einzigartig sein. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Werk für den Kunststoff-Fachmann jeder Richtung ein wertvolles Nachschlagewerk darstellt.

B. Bieri

*Systems Engineering for the Process Industries.* Von T. J. WILLIAMS. 92 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 38 s. 6 d. – Der planende Chemie-Ingenieur wird sich mehr und mehr bewußt werden müssen, daß eine Produktionsanlage keine bloße Zusammenstellung einzelner hintereinandergeschalteter Vorgänge mehr sein kann, sondern als ein System betrachtet werden muß, in welchem jeder Einzelteil die Wirkungsweise jedes anderen beeinflußt. Das Problem der optimalen Anlage wird unter diesem Aspekt besonders komplex. Hier eine erfolgversprechende Planungstechnik aufzuzeigen ist das Anliegen des Buches. Aus einer Artikelreihe, welche 1960 und 1961 in der Zeitschrift *Chemical Engineering* erschienen ist, entstanden, ist es eine erste zusammenfassende Darstellung dieses neuen Gebietes. In vierzehn kurzen Kapiteln wird an Hand eines geschickt gewählten Beispiels auf die Systematik der Planung und Regelung von Anlagen eingegangen. Es wird insbesondere der große Wert des Einsatzes von Analog- und Digitalrechenautomaten nachgewiesen. Ausgehend von der Reaktionskinetik werden in sehr knapper Formulierung alle Fragen behandelt, welche sich im Laufe der Entwicklung einer Produktionsanlage stellen, so daß der Leser die Verwirklichung des Projektes über die Stufen der Entwicklung, Vor- und Detailplanung, Anlauf und Ausprüfung bis zur Instrumentierung und Regelung miterlebt. Besonders dieser letzten Phase ist breiter Raum gewidmet und auch hier wieder speziell auf die Anwendungsmöglichkeiten von Rechenautomaten eingegangen. Über 400 Literaturzitate machen das Buch zu einer wertvollen Quelle für die Originalliteratur. Es kann jedem in der chemischen Industrie an der Planung und Prozeßentwicklung interessierten Fachmann bestens empfohlen werden.

W. F. Grütter

*Monographies de chimie organique.* Herausgegeben von G. DUPONT, R. LOCQUIN, A. KIRRMANN und G. OURISSON. Vol IV: *Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative.* Von R. LEVY. *Détermination des masses moléculaires et des degrés de polymérisation.* Von P. PICANIOL, H. JEAN, G. VALLET und C. WIPPLER. VI + 428 Seiten. Masson & Cie., Paris 1961. Gebunden 82 NF. – Die neue Reihe «*Monographies de chimie organique*» stellt im Prinzip eine Ergänzung zum großen von V. GRIGNARD begründeten Werk *Traité de Chimie Organique* (1931 bis 1955) dar. Dabei handelt es sich aber durchwegs um selbständige, in sich abgeschlossene Bände, die vor

allem auch über neuere Entwicklungen methodischer Art in der organischen Chemie orientieren. Der vorliegende vierte Band zerfällt in zwei Teile. In der ersten Hälfte behandelt R. LEVY die qualitative und quantitative organische Mikroanalyse. Darin werden Methoden und apparative Hilfsmittel übersichtsmäßig besprochen. Es fehlen also im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Bänden, welche die chromatographischen Methoden behandeln, genaue Arbeitsvorschriften. Das wäre bei dem beschränkten Umfang des Artikels (226 Seiten) aber auch gar nicht möglich. Die Literatur ist nur bis 1956, durch 6 ergänzende Zitate bis 1958 berücksichtigt. Es ist klar, daß dies für ein 1961 erscheinendes Buch ein entschiedener Mangel ist. Für den zweiten Teil der Monographie gilt das eben Gesagte in analoger Weise. Er behandelt Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes (P. PICANIOL und H. JEAN) und des Polymerisationsgrades (G. VALLET und C. WIPPLER) organischer Moleküle, wobei infolge des frühen Redaktionsschlusses neueste Entwicklungen natürlich fehlen (z. B. thermoelektrische Mikrobestimmung von Molekulargewichten). Das Werk ist nicht nur für den Spezialisten, sondern für jeden allgemein interessierten Organiker von Interesse, vermittelt es doch eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der Methoden, die für die Lösung der Probleme von Elementarzusammensetzung, Molekulargewicht und Polymerisationsgrad organischer Verbindungen zur Verfügung stehen. Die Ausstattung des Buches ist gut, der Preis aber, offenbar infolge der zahlreichen Illustrationen, leider recht hoch.

O. Stamm

*Heterocyclic Compounds, Vol. 7.* Von R. C. ELDERFIELD. VIII + 878 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden £ 15. – Ende 1961 ist der 7. Band von ELDERFIELD *Heterocyclic Compounds* erschienen. Er umfaßt polyzyklische Verbindungen mit zwei Heteroatomen in verschiedenen Ringen sowie fünf- und sechsgliedrige Heterozyklen mit drei Heteroatomen und deren Benzoderivate. Im ersten Teil werden daher neben polyzyklischen, sauerstoffhaltigen Heterozyklen die wichtigen Gruppen der Naphthyridine, der Carboline und der Phenanthroline besprochen, während im zweiten Teil die Triazole (und Benzotriazole), die Oxadiazole, Thiadiazole, ferner die Triazine, Oxadiazine und Thiadiazine zusammengefaßt werden. Es darf wohl auf eine längere Besprechung verzichtet und auf die weltweite Verbreitung der ersten sechs Bände als Standardwerk der heterozyklischen Chemie hingewiesen werden. Auch der neue Band gibt grundlegende Zusammenfassungen neuesten Datums mit neuester Literatur, so daß wenige Wünsche offen bleiben. Einer der Wünsche ist, die Formeln vermehrt zu numerieren, so daß der zugehörige Text leichter aufzufinden wäre. Man versuche das z. B. in der zweiten Hälfte von Seite 491.

A. Marxer

*Combustion, Flames and Explosions of Gases.* Von B. LEWIS und G. VON ELBE. 2. Auflage. XX + 731 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 22.00. – Infolge der schnellen Entwicklung der Verbrennungsforschung wurde schon zehn Jahre nachdem die erste Auflage des Buches erschien, eine Überarbeitung notwendig. Besonders das zweite Kapitel, welches die Theorie der Fortpflanzung der Verbrennungsreaktion behandelt, wurde stark abgeändert. Neu erkannte Effekte, wie Wärmeverlust der Verbrennungsreaktion gegenüber dem unverbrannten Medium, sowie lokale Änderungen der Mischungsverhältnisse durch Diffusionsprozesse, wurden in die Theorie eingebaut. Auch in die übrigen Kapitel, welche weniger stark geändert werden mußten, ist eine große Menge neuen Materials eingearbeitet worden. Die Kapitel umfassen folgende Themen: Kapitel 1: Chemie und Kinetik der Reaktionen zwischen gasförmigen Brennstoffen und Oxydationsmitteln. Kapitel 3: Temperatur, Druck und Volumen der Gase bei der Verbrennung. Kapitel 4: Probleme in technischen Verbrennungsprozessen. – Dieses Buch soll aber nicht nur dem Theoretiker, sondern ebenso dem Praktiker empfohlen werden. Besonders die Abschnitte, welche die industrielle Heizung, die verschiedenen Arten von Verbrennungsmotoren, oder die heute so aktuellen Raketentreibstoffe behandeln, werden für ihn von großer Bedeutung sein. Der Anhang, welcher eine Zusammenfassung von thermochemischen Daten bringt, gibt dem Buch einen zusätzlichen Wert.

H. Häupli

*Photochemistry of Air Pollution.* Von P. A. LEIGHTON. Band IX von Physical Chemistry (A Series of Monographs). Herausgegeben von E. HUTCHINSON und P. VAN RYSSELBERGHE. X + 300 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden 88 s. – Photochemische Umsetzungen in verunreinigter Luft sind eine bis heute in Europa nicht fühlbar gewordene Erscheinung. Anders in Los Angeles, jener Stadt, welche dem in der Lufthygiene Tätigen durch die dort speziell auftretende Luftverschmutzung, den *smog*, zu einem Begriff

geworden ist. Dieser tritt vorzugsweise an klaren Tagen, bei Inversionen sowie geringen Luftfeuchten auf und erreicht seinen Höhepunkt jeweils während der Mittagszeit. Seine wichtigsten Äußerungen sind: Reizung der Bindehaut, Sichtverschlechterung, Pflanzenschädigungen und Oxydationskorrosionen. Erster konkreter Anhaltspunkt über seine Entstehung war die Beobachtung, daß durch Bestrahlung eines Gemischs von Luft und Auto-Auspuffgasen mit kurzwelligem Licht der *smog* im Modell nachgebildet werden kann. Weitere Arbeiten führten dazu, die vom Motorfahrzeugverkehr emittierten Kohlenwasserstoffe, speziell die Olefine sowie die gleichfalls hier ausgestoßenen Stickoxyde als Hauptquelle dieser Luftverschmutzung anzusehen. LEIGHTON hat es unternommen, die Unzahl der in den letzten Jahren über dieses Phänomen erschienenen Veröffentlichungen sichtlich zu ordnen. Logischerweise werden zuerst die Grundelemente photochemischer Umwandlungen sowie die Strahlungsverhältnisse des Sonnenlichts in den untersten (verunreinigten) Luftschichten behandelt. Anschließend werden jene Substanzen aufgezählt, welche durch Lichtabsorption verändert werden und die dabei sich abspielenden Primärvorgänge diskutiert. Weitere Abschnitte beschäftigen sich mit den bei diesen Primärstufen unter sich sowie mit andern Luftfremdstoffen möglichen Sekundärreaktionen. Endlich werden die zahlreichen Einzelvorgänge nach der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens geordnet. Grundidee der Darstellung war somit, die prinzipiellen Vorgänge der *smog*-Bildung aufzuzeigen; die mehr praktischen Aspekte des Phänomens (Analytik des *smogs*, seine Auswirkungen auf die belebte und unbelebte Natur, die bereits getätigten Vorkehrungen zur Reduktion dieser Erscheinung und die dabei erzielten Erfolge) werden dagegen nur sehr summarisch gestreift. – Dank den Bemühungen von LEIGHTON liegt erstmals und dazu von kompetentester Seite ein grundlegender Querschnitt über ein außerordentlich vielschichtiges und schwer zugängliches Phänomen vor. Mangels genügender experimenteller Daten ist es allerdings nicht möglich, alle Teile dieses Querschnitts konkret zu belegen; vielmehr mußten oftmals Lücken durch Annahmen und Vereinfachungen überbrückt werden, um ein überschaubares Bild zu erhalten. Dennoch ist die vom Autor seiner Arbeit selbst erteilte Qualifikation – es handle sich lediglich um eine Darstellung von vorübergehendem Wert – nicht nur allzu bescheiden, sondern entschieden unberechtigt.

Dr. W. Jutzi

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- A Modern Introduction to Organic Chemistry.* Von W. B. SMITH. VI + 266 Seiten. Charles E. Merrill Books, Columbus (Ohio) 1961. Gebunden.
- Organophosphorus Poisons.* Anticholinesterases and Related Compounds. Von D. F. HEATH. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Modern Trends in Physiological Sciences, Vol. 13. VIII + 403 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 80s.
- Polyelectrolyte Solutions.* A Theoretical Introduction. Von S. A. RICE und M. NAGASAWA. Molecular Biology. An International Series of Monographs and Textbooks. XVI + 568 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.50.
- Chemische Technologie.* Band 5: *Metallurgie/Allgemeines.* Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. 2., neubearbeitete Auflage. XXIV + 1068 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Gebunden DM 120.–.

- Biological Alkylating Agents.* Fundamental Chemistry and the Design of Compounds for Selective Toxicity. Von W. C. J. ROSS. Cancer Monograph Series. X + 232 Seiten. Butterworths, London 1962. Gebunden 55s.
- Quantum Theory.* Von D. R. BATES. Vol. 10/II and III of Pure and Applied Physics. Academic Press, New York/London 1962. Vol. II: *Aggregates of Particles.* X + 475 Seiten. Gebunden \$ 11.00. Vol. III: *Radiation and High Energy Physics.* XIV + 402 Seiten. Gebunden \$ 10.00.
- Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte.* Band I. 9. Auflage 1962. 312 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1961/62. Gebunden Fr. 26.–.
- Atomic-Absorption Spectrophotometry.* Von W. T. ELWELL und J. A. F. GIDLEY. International Series of Monographs on Analytical Chemistry. VIII + 102 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 30s.
- Advances in Clinical Chemistry.* Vol. 4. Von H. SOBOTKA und C. F. STEWART. XIV + 378 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 12.00.
- Chemotherapie und Prophylaxe des Krebses.* Von H. VON EULER. XI + 156 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1962. Gebunden DM 25.–.
- Borax to Boranes.* A Collection of Papers Comprising the Symposium "From Borax to Boranes", Presented Before the Division of Inorganic Chemistry at the 133rd National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco (Calif.) 1958, Together with Three Papers from the 135th ACS Meeting, Boston 1959. Number 32 of Advances in Chemistry Series. VIII + 244 Seiten. American Chemical Society, Washington 1961. Broschiert.
- The Enzymes of Lipid Metabolism.* Proceedings of the Sixth International Conference on the Biochemistry of Lipids, Marseille 1960. Redigiert von P. DESNUELLE. XVI + 308 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 70s.
- Direct Analysis of Diffraction by Matter.* Von R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI. XXII + 734 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962. Gebunden hfl. 72.–.
- Haematin Enzymes.* A Symposium of the International Union of Biochemistry, Canberra 1959. Redigiert von J. E. FALK, R. LEMBERG und R. K. MORTON. International Union of Biochemistry: Symposium Series, Vol. 19. 1. Band: XXII + Seiten 1–362. 2. Band: XVIII + Seiten 363–666. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden, beide Bände zusammen £ 8.
- Determination of Organic Structures by Physical Methods.* Vol. 2. Von F. C. NACHOD und W. D. PHILLIPS. XIV + 771 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00.
- Einfache Versuche zur allgemeinen und physikalischen Chemie.* Zusammengefasst von E. DEHN. Sammlung Götschen, Band 1201/1201a. 272 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert DM 5.80.
- Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker.* Von KÜSTER-THIEL-FISCHBECK. 84. bis 93. Auflage. XVI + 302 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Gebunden DM 16.80.
- Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington.
- Nr. 3047: *The Radiochemistry of Silver.* Von D. N. SUNDERMAN und C. W. TOWNLY. 55 Seiten. Broschiert \$ 0.75.
- Nr. 3048: *The Radiochemistry of Potassium.* Von W. T. MULLINS und G. W. LEDDICOTTE. 41 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Cibalanolive 3BL konz.*, Originalprodukt der CIBA, gibt auf Wolle, Naturseide und Polyamidfaserstoffen gedeckte, blaugrüne Olivetöne mit Echtheiten vom Cibalan-Standard. Die Lichtechtheit ist selbst in hellen Tönen sehr gut. Der Farbstoff eignet sich für Färbung, Direkt- und Vigoureuxdruck.

*Cibalanolive 3BL konz.* ist von besonderer Bedeutung für das Färben von Militär- und Beamtentuchen.

®*Melafix S*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein Chlorpuffer für die saure Wollchlorierung mit weichmachenden Eigenschaften. Dank

*Melafix S* kann die Filzfestausrüstung der Wolle – sowohl als Garn als auch als Wirkware – noch weiter vereinfacht werden, indem sich eine Nachbehandlung zur Erzielung eines weicheren Griffes erübrigt. Mit *Melafix S* erhält man eine sehr egale Chlorierung, ohne jede Wollschädigung. Das *Melafix-S*-Verfahren ist vorzugsweise auf vorgefärbtem Wollmaterial vorzunehmen, wobei sich für die Färbung – wie beim *Melafix-CH-* und *Melafix-II*-Verfahren – die Verwendung von chlorbeständigen Farbstoffen empfiehlt. Mit *Melafix S* ausgerüstete Wollfärbungen verhalten sich bezüglich Echtheiten gleich wie nach einer Behandlung nach dem *Melafix-II*-Verfahren.

® Registrierte Marke.

## Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung

Am 27. und 28. Oktober 1961 hielt der Schweizerische Chemiker-Verband in Zürich ein Symposium über «Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung» ab. Die bei diesem Anlaß gehaltenen Vorträge kommen in der vorliegenden März- und in der darauffolgenden April-Nummer der *Chimia* zum Abdruck. Das erste Sonderheft enthält alle Vorträge über Epoxyverbindungen, das zweite Heft die restlichen Arbeiten, welche Polyurethane, Polyester und einige andere Polyadditionsverbindungen behandeln.

### I. EPOXYHARZE

## Über die Synthese neuer Epoxyverbindungen

### VI. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze \*

Von HANS BATZER und ERWIN NIKLES

Laboratorien der Kunststoff-Forschung der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

#### Summary

Firstly, the different types of epoxy compounds are considered:

1. Glycidyl ethers, esters, and amines.
2. Epoxydation products:
  - a) linear aliphatic epoxides, epoxidised fatty acids and fatty acid derivatives and epoxidised polybutadienes;
  - b) cycloaliphatic epoxides.

Subsequently the epoxides of group 2b are particularly discussed, and reference is made to the customary technical processes for the synthesis of the starting materials for this class.

These cyclo-olefinic starting materials may be converted to the corresponding epoxides by various methods. The most important are the use of peracids, or of hypochlorous acid. Both processes offer technical possibilities. Organic peracids for the epoxidation of cyclo-olefinic substances can suitably be prepared in the following ways:

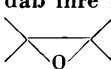
1. Carboxylic acid and hydrogen peroxide.
2. Carboxylic acid anhydride and hydrogen peroxide or inorganic peroxides.
3. Oxidation of aldehydes with oxygen.

By these methods, a great number of epoxy compounds with a cycloaliphatic structure may be synthesized. When cured, these compounds furnish products with various properties, depending upon their constitution. The properties of the cured substances and the technical application possibilities for two cyclo-aliphatic epoxides are discussed and a comparison is made with conventional epoxy resins, based on numerical data.

An den steigenden Umsatzzahlen zeigt sich die zunehmende Bedeutung Epoxygruppen-haltiger Verbindungen, die einerseits als Zwischenprodukte, Stabilisatoren usw. und andererseits zusammen mit Aminen oder Polycarbonsäureanhydriden als härtende Harze Verwendung finden. Technische Epoxyverbindungen gehö-

\* V. Mitteilung: W. FISCH, siehe folgende Arbeit.

ren zu der Klasse der Polyadditionsharze; nur sie und die Isocyanatverbindungen haben in dieser Harzklasse kommerzielle Bedeutung erlangt, die sich zwar nicht in den riesigen Tonnagemengen wie bei den Thermoplasten oder den Kondensationsharzen dokumentiert, sondern die vielmehr in den Eigenschaften der Fertigprodukte und den speziellen Applikationsmöglichkeiten begründet liegt.

Epoxyharze sind chemisch dadurch charakterisiert, daß ihre Moleküle mindestens einmal die Gruppierung  enthalten, wobei dieser Teil des Moleküls für die Folgereaktionen verantwortlich ist. Diese charakteristische Gruppe kann – wie leicht ersichtlich ist – in verschiedenster Anordnung in Moleküle eingebaut werden. Die technisch wichtigen Möglichkeiten faßt die Tabelle I schematisch zusammen.

In der üblichen Synthese unterscheiden sich die Verbindungen der Gruppe A und B dadurch, daß die Epoxygruppen im ersten Fall fast ausschließlich durch Reak-

Tabelle I: Schema der Epoxygruppierungen in technischen Harzen

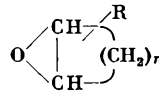
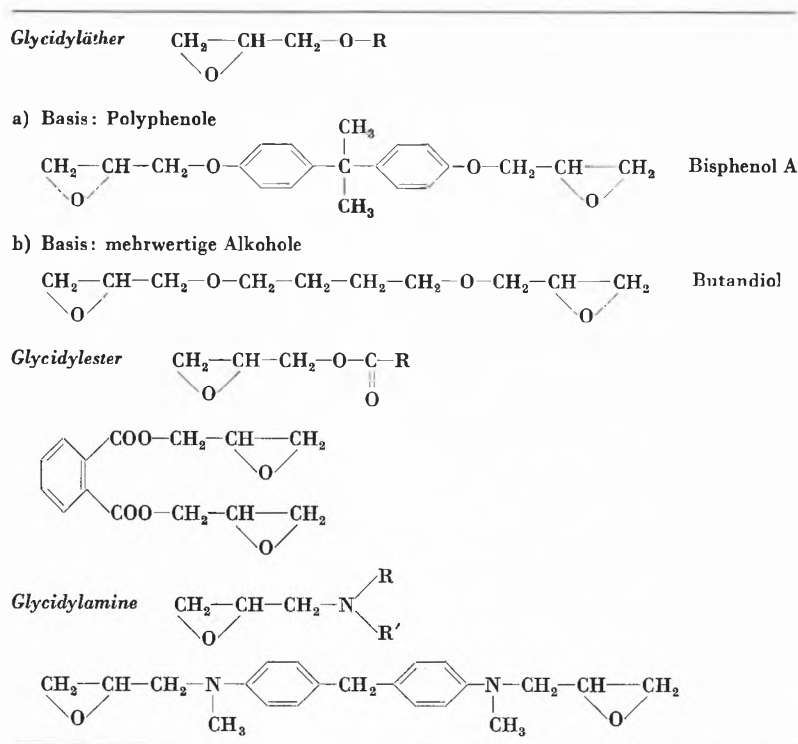
A. Glycidyl-Verbindungen	B. Epoxydierte Olefine
$\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. linear aliphatisch</li> </ol> $\text{R}_1-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{R}_2$
<ol style="list-style-type: none"> <li>2. cycloaliphatisch</li> </ol> $\text{R} = \begin{matrix} \text{R}_1-\text{O}- \\ \text{R}_2-\text{COO}- \\ \text{R}_3-\text{N}- \\   \\ \text{R}_4 \end{matrix}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>2. cycloaliphatisch</li> </ol>  $n = 3,4$

Tabelle 2: Glycidyl-Verbindungen  
Darstellung durch Kondensation mit Epichlorhydrin



tionen mit Epichlorhydrin eingeführt werden und im andern Fall Doppelbindungen in verschiedener Weise in Epoxygruppen übergeführt werden (vgl. unten).

Glycidyl-Verbindungen zeigt an technischen Beispielen die Tabelle 2.

Tabelle 3: Epoxydierte Olefine

1. *linear aliphatisch*:

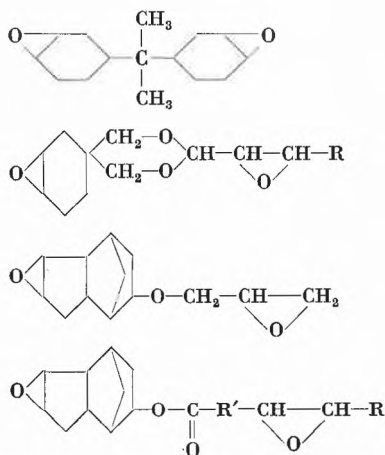
Darstellung mit organischen Persäuren  
epoxydierte Fettsäuren  
Polybutadiene

2. *cycloaliphatisch*:

Darstellung durch Anlagerung von unterchloriger Säure an eine Doppelbindung und Abspaltung von Salzsäure

Reaktion eines Olefins mit Persäuren

3. *gemischt*:



Entsprechende Beispiele für epoxydierte Olefine gibt Tabelle 3.

Eine weitere Berechtigung für eine Unterscheidung der Epoxyverbindungen im angegebenen Sinne gibt die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Harze beim Härtingsprozeß, die Tabelle 4 zusammenfaßt (Reaktionen mit Lewis-Säuren, z. B. Bortrifluorid, oder die neuerdings beschriebene Verwendung von Boroxinen<sup>1</sup> sollen hier nicht berücksichtigt werden). Die Synthese der Glycidyl-Verbindungen ist grundsätzlich bekannt. Über interessante Einzelheiten bei der Herstellung von Bisphenol-A-Epikörpern wird anschließend Herr Dr. Fisch<sup>2</sup> berichten. Die Herstellung der linearen aliphatischen Epoxyde auf dem Wege der Epoxydation von vorliegenden Olefinen wird bei der Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten der Überführung von Doppelbindungen in Epoxygruppen näher erörtert. Als Ausgangsprodukte dienen Derivate, meist Ester ungesättigter Fettsäuren<sup>3</sup> und Polymere bzw. Copolymere des Butadiens mit relativ niedrigen Polymerisationsgraden<sup>4</sup>. Bei den cycloaliphatischen Epoxyden zerfällt die Synthese in zwei Hauptteile: die Herstellung der Ausgangsprodukte und in ihre Epoxydation. Diese Reaktionen wollen wir uns näher ansehen:

tischen Epoxyden zerfällt die Synthese in zwei Hauptteile: die Herstellung der Ausgangsprodukte und in ihre Epoxydation. Diese Reaktionen wollen wir uns näher ansehen:

Tabelle 4: Reaktionsunterschiede bei der Härtung

Härtung mit	Carbonsäureanhydriden	Aminen
Glycidyläther, -ester, -amine	heiß	heiß und kalt
Cycloaliphaten, linear aliphatische Epoxyde	heiß	—

Synthese der Ausgangsprodukte

Der Zweck der Synthese besteht darin, Verbindungen mit mindestens einem ungesättigten Ring und einer reaktiven Gruppe, oder mit mehr als einem ungesättigten Ring per Molekül herzustellen.

Tabelle 5 demonstriert Möglichkeiten der Synthese über Phenole.

Die Hydrierung zu Cyclohexanolderivaten und Wasserabspaltung ergeben epoxydierbare, cycloaliphatische Olefine. Auf diesem Wege lassen sich reine Kohlenwas-

<sup>1</sup> FP 1 235 728 (Pr. E. 5. 8. 58), Imperial Chemical Industries Ltd.

<sup>2</sup> W. FISCH, *Chimia* 16 (1962) 66.

<sup>3</sup> z. B. F. P. GREENSPAN und R. J. GALL, *Ind. Eng. Chem* 45 (1953) 2722.

<sup>4</sup> C. W. JOHNSTON und F. P. GREENSPAN, *Modern Plastics* 1961 (April) 135.

Tabelle 5: Synthese cycloaliphatischer Polyolefine, ausgehend von Aromaten (Benzol)

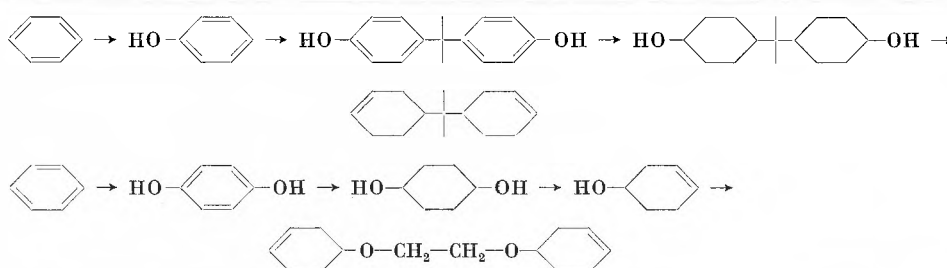
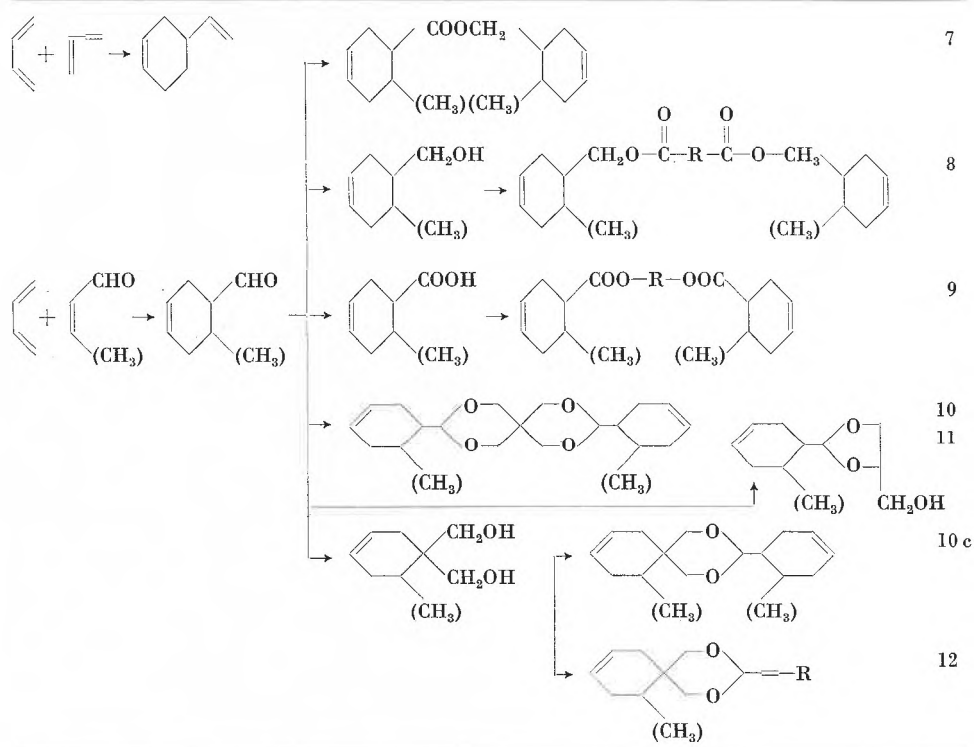


Tabelle 6: Synthese cycloaliphatischer Olefine mit Hilfe von Diels-Alder-Addukten



serstoffe<sup>5</sup>, aber auch Verbindungen mit Heteroatomen<sup>6</sup> herstellen.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen den heute wichtigsten Syntheseweg für Ausgangsprodukte cycloaliphatischer

<sup>5</sup> DAS 1 099 733 (Pr. D. 3. 11. 52), Henkel & Cie., R. KÖHLER und H. PIETSCH.

<sup>6</sup> AP 2 848 426 (Pr. A. 3. 12. 56), Shell, H. A. NEWEY.

<sup>7</sup> AP 2 716 123 (Pr. A. 13. 8. 53), Union Carbide & Carbon Corp., F. C. FROSTICK und B. PHILLIPS.

<sup>8</sup> AP 2 750 395 (Pr. A. 5. 1. 54), AP 2 863 881 (Pr. A. 29. 11. 55), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER.

<sup>9</sup> AP 2 745 847 (Pr. A. 8. 10. 53), AP 2 853 498 (Pr. A. 29. 11. 55), AP 2 853 499 (Pr. A. 29. 11. 55), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER.

<sup>10</sup> a) AP 2 895 962 (Pr. A. 30. 7. 56), Shell, R. F. FISCHER.

b) FP 1 234 354 (Pr. A. 15.7.58), Union Carbide & Carbon Corp., R. STICKLE jr.

c) FP 1 233 231 (Pr. S. 23. 7. 58), CIBA, H. BATZER und E. NIKLES.

<sup>11</sup> BE 596 268 (Pr. S. 23. 10. 59), CIBA, H. BATZER, O. ERNST und W. FATZER.

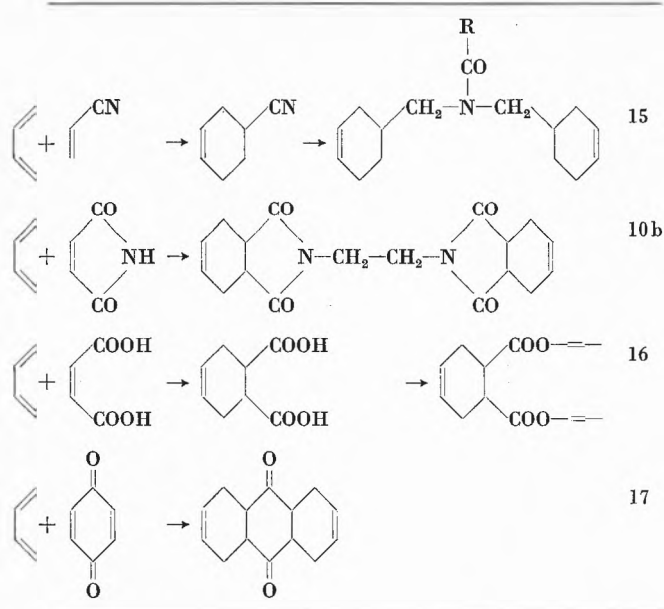
<sup>12</sup> BE 596 269 (Pr. S. 23.10. 59), CIBA, H. BATZER, O. ERNST und D. PORRET.

Epoxyde. Die Handelsprodukte der CIBA und der Union Carbide Corp. werden auf diesem Weg hergestellt. Die erste Stufe der Synthese ist eine Diels-Alder-Reaktion, wobei technisch Crotonaldehyd und Acrolein als Dienophile im Vordergrund stehen, während als Dien in erster Linie Butadien verwendet wird. Das in der letzten Zeile der Tabelle 6 aufgeführte 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(3) dient als vielfältig verwendbares Zwischenprodukt; so werden Sie ihm im Vortrag von Herrn Dr. PORRET<sup>13</sup> als Diglycidyläther<sup>14</sup> wieder begegnen. Das Acroleinacetal des 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(3) enthält zwei Doppelbindungen, wobei die eine im Ring leicht epoxydierbar ist, während die Allylidengruppe intakt bleibt und vor oder nach der Epoxydation zu Additions- und Polymerisationsreaktionen befähigt ist. Diese Verbindung und das epoxydierte Glycerinacetal

<sup>13</sup> D. PORRET, *Chimia* 16 (1962) 72.

<sup>14</sup> FP 1 251 608 (Pr. S. 17. 3. 59), CIBA, E. NIKLES und H. BATZER.

Tabelle 7: Synthese diverser Cycloolefine



des Tetrahydrobenzaldehyds sind Substanzen, die nur eine Epoxydgruppe im Molekül, jedoch noch eine weitere, an der Reaktion teilnehmende Gruppierung besitzen und daher für die Verwendung als thermohärtende, also mit Härtern vernetzende Harze brauchbar sind. Die erste Zeile der Tabelle 7 gibt einen Weg zur Synthese von Amiden wieder.

Das durch Diels-Alder-Reaktion aus Butadien und Acrylnitril erhältliche  $\Delta^3$ -Tetrahydrobenzonitril kann auf verschiedene Weise in das Bis ( $\Delta^3$ -tetrahydrobenzyl)-amin übergeführt werden:

1. In einer Stufe durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupferchromit;
2. mehrstufig durch Reduktion zum primären Amin, Kondensation mit  $\Delta^3$ -Tetrahydrobenzaldehyd zu einer Schiffschen Base und Reduktion unter Erhalt der cycloolefinischen Doppelbindungen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bereitung des erwähnten sekundärenamins besteht in der Hydrierung des  $\Delta^3$ -Tetrahydrobenzaldehyds in Gegenwart von Ammoniak. Zur Epoxydation wird das Bis ( $\Delta^3$ -tetrahydrobenzyl)-amin beispielsweise acetyliert, da Aminogruppen von Persäuren angegriffen werden. Als Zwischenprodukt zur Herstellung cycloaliphatischer Epoxyde ist auch das  $\Delta^5$ -Dehydro-norborneol<sup>18</sup> geeignet. Es ist leicht zugänglich aus Cyclopentadien und Vinylacetat und Verseifung des gebildeten Esters.

Tabelle 8 demonstriert Synthesemöglichkeiten unter Verwendung von Dicyclopentadien. Es sei dabei be-

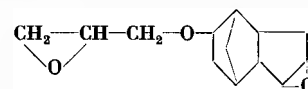
<sup>15</sup> FP 1 225 947 (Pr. S. 2. 4. 58), CIBA, H. BATZER und E. NIKLES.

<sup>16</sup> AP 2 870 170 (Pr. A. 8. 12. 53), Shell, G. B. PAYNE und C. W. SMITH. EP 783 300 (Pr. D. 22. 2. 54), Deutsche Hydrierwerke GmbH. DAS 1 093 363 (Pr. D. 10. 4. 57), Chem. Werke Hüls AG, G. BANKWITZ.

<sup>17</sup> H. HOPFF und H. HOFFMANN, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1585.

<sup>18</sup> K. ALDER und H. F. RICKERT, *Liebigs Ann. Chem.* 543 (1940) 1.

ton, daß Dicyclopentadien als solches epoxydiert werden kann, was von verschiedenen Firmen durchgeführt wird, da die Reaktion und das Endprodukt schon seit 1926<sup>21</sup> bekannt sind. Insbesondere BRUSON<sup>22</sup> zeigte die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungen des Dicyclopentadiens gegenüber Wasser, Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren usw., wobei man sich der Additionsfähigkeit der einen bedient, um zu den gewünschten Derivaten zu kommen. Ich möchte hier etwas näher auf die dritte Verbindung der Tabelle 8 eingehen, da das daraus erhältliche Epoxyd<sup>23</sup> der Formel



bei Epoxydation des hier aufgeführten Ausgangsproduktes wenn auch nicht ganz einfach erhalten werden kann. Wir – diese Arbeiten wurden insbesondere von Herrn Dr. PORRET durchgeführt – verwenden das Tricyclocenol und setzen es mit Epichlorhydrin um, wobei die

Tabelle 8: Synthese cycloolefinischer Zwischenprodukte ausgehend von Dicyclopentadien

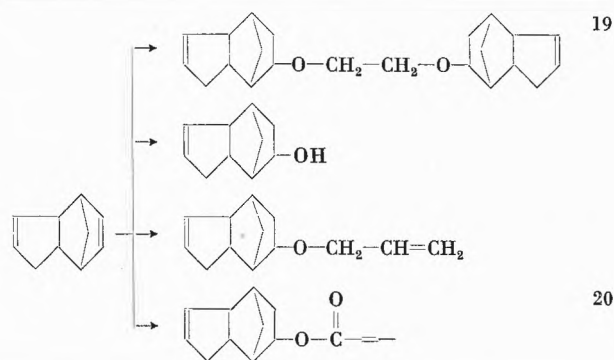
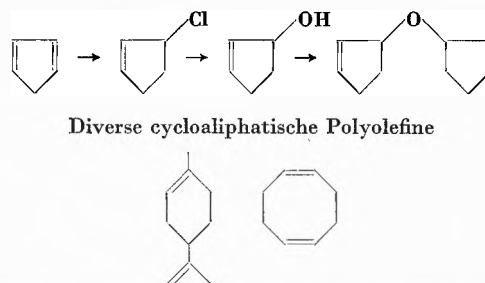


Tabelle 9

Synthese cycloaliphatischer Polyolefine, ausgehend von Cyclopentadien



<sup>19</sup> AP 2 393 610 (Pr. A. 25. 3. 44), Resinous Products & Chem. Co., H. A. BRUSON. AP 2 543 419 (Pr. A. 11. 5. 49), Rohm & Haas, W. D. NIEDERHAUSER.

<sup>20</sup> FP 1 235 576 (Pr. A. 29. 9. 58), Esso Research and Engineering Comp., J. P. THORN, W. A. DIMLER jr. und J. A. GALLAGHER.

<sup>21</sup> R. SCHEPP in H. WIELAND und F. BERGEL, *Liebigs Ann. Chem.* 446 (1926) 29.

<sup>22</sup> H. A. BRUSON und T. W. RIENER, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 723, 1178, 68 (1946) 8; diverse Patente der Resinous Prod. & Chem. Co.

<sup>23</sup> FP 1 261 102 (Pr. S. 13. 8. 59), CIBA, D. PORRET.

restliche Doppelbindung vor oder nach der Alkalibehandlung des Monochlorglycerin-Derivates epoxydiert werden kann. Dieses Beispiel demonstriert zugleich die Problematik der Epoxydation beim Vorliegen verschiedenartiger Doppelbindungen, auf die wir noch eingehen werden.

Tabelle 9 zeigt verschiedene Ausgangsprodukte. Limonendioxyd wurde schon 1909 von N. PRILESCHAJEW<sup>24</sup>, der als erster Olefine mit Persäuren epoxydierte, hergestellt. Cyclooctadien findet als Dioxyd<sup>25</sup> Verwendung im Sinne unseres Tagungsthemas, monoepoxydiert dient es jedoch als Ausgangsprodukt für andere Makromoleküle.

Nachdem wir eine Auswahl der Möglichkeiten zur Synthese von Ausgangsprodukten für cycloaliphatische Epoxyde behandelt haben, wenden wir uns dem zweiten Hauptteil zu, nämlich den Methoden zur Überführung der Doppelbindung in die Epoxydgruppe.

### Epoxydationsmethoden

Zur Epoxydation der cycloaliphatischen Olefine kommen grundsätzlich alle Methoden in Betracht, die die Überführung einer aliphatischen Doppelbindung in eine 1,2-Epoxydgruppe gestatten. Diese Methoden sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Da Übersichtsreferate<sup>27</sup> über die Darstellung der Epoxyde und über die Verwendung von Persäuren und Peroxyden zur Epoxydation ungesättigter Verbindungen vorliegen, sollen im folgenden nur jene Probleme behandelt werden, welche bei der technischen Herstellung cycloaliphatischer Epoxyharze von Bedeutung sind.

Die meisten kommerziell erhältlichen cycloaliphatischen Epoxyde werden mit Hilfe organischer Persäuren hergestellt. Dies liegt darin begründet, daß

- a) organische Persäuren, insbesondere Peressigsäure, in technischem Maßstab heute billig hergestellt werden können und vom kommerziellen Standpunkt betrachtet interessante Epoxydationsverfahren gefunden wurden;
- b) die Epoxydation eine «saubere» Reaktion ist; sie wird in der analytischen Chemie zur Bestimmung von Doppelbindungen herangezogen.

In der Tabelle 11 werden die bekannten Methoden zur Herstellung von Persäuren beschrieben.

<sup>24</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909) 4811.

<sup>25</sup> DP 1 029 823 (Pr. A. 9.8.55), Union Carbide Corp., F. C. FROSTICK und B. PHILLIPS.

<sup>26</sup> AP 2 973 373 (Pr. A. 27. 7. 56), Union Carbide & Carbon Corp., B. PHILLIPS und P. S. STARCHER, AP 2 739 161 (Pr. A. 16. 12. 54), Velsicol Chem. Corp., A. W. CARLSON.

<sup>27</sup> S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. I, S. 1 ff., John Wiley & Sons, New York 1950.

D. SWERN, *Chem. Rev.* 45 (1949) 1; *Organic Reactions*, Vol. 7, S. 378, John Wiley & Sons, New York 1953.

F. D. GUNSTONE, *Advances in Organic Chemistry, Methods and Results*, Vol. I, S. 124, Interscience, 1960.

Tabelle 10: Methoden zur Überführung von Olefinen in 1,2-Epoxyde

1. Epoxydation mit organischen Persäuren und ihren Derivaten
  - a) mit vorgebildeten Persäuren
  - b) «in situ»-Methoden
2. Epoxydation mit anorganischen Persäuren
3. Epoxydation über Halogenhydrine und deren Derivate
  - a) mit molekularem Halogen
  - b) mit vorgebildeter, unterhalogeniger Säure
  - c) mit Estern der unterchlorigen Säure
  - d) mit andern Reagenzien, die positives Halogen abgeben können
  - e) mit Chromylchlorid (CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)
4. Epoxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd
5. Epoxydation mit diversen anorganischen Reagenzien
  - a) Sauerstoff
  - b) Ozon
  - c) Chromsäure, Permanganat
6. Biologische Epoxydationen

Tabelle 11: Methoden zur Herstellung von organischen Persäuren

1. Carbonsäuren + Wasserstoffperoxyd  

$$R-COOH + H_2O_2 \rightleftharpoons R-COOOH + H_2O$$
  - a) mit oder ohne saurem Katalysator: Gleichgewichtspersäuren
  - b) Gleichgewicht verschoben zugunsten der Persäure durch Entfernung des Wassers
    - ba) durch Zugabe eines Säureanhydrids 28
    - bb) mit konzentrierter Schwefelsäure 29
    - bc) durch azeotrope Destillation
  - c) Gleichgewicht laufend verschoben durch Verbrauch der Persäure: «in situ»-Verfahren
2. Carbonsäureanhydrid und Wasserstoffperoxyd (oder organisches Peroxyd)
 
$$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R + H_2O_2 \rightarrow RCOOOH + RCOOH$$
3. Oxydation von Aldehyden
 
$$R-CHO + O_2 \rightarrow R-COOOH \left[ \begin{array}{c} \text{RCHO} \rightarrow R-\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{O}-O-C-R \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{\Delta} RCOOOH \end{array} \right] \quad 30$$
4. Carbonsäureester und Wasserstoffperoxyd 31  

$$R-COOR' + H_2O_2 \rightleftharpoons R-COOOH + R'OH$$
5. Carbonsäurechlorid und Wasserstoffperoxyd (oder anorganisches Peroxyd)  

$$R-COCl + H_2O_2 \rightarrow RCOOOH + HCl$$
6. Keten und Wasserstoffperoxyd  

$$CH_2=C=O + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOOH$$
7. Aus Diacylperoxyden
  - a)  $R-CO-OO-CO-R + H_2O \rightarrow R-COOOH + RCOOH$
  - b)  $R-CO-OO-CO-R + H_2O_2 \rightarrow 2 R-COOOH$

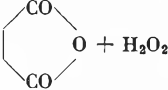
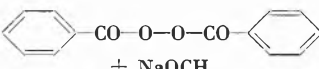
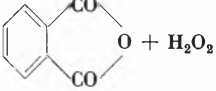
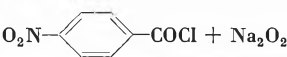
<sup>28</sup> AP 2 813 896 (P. D. 12. 12. 52), Farbenfabriken Bayer, H. KRIMM, AP 2 802 025 (P. D. 12. 11. 52), Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, G. WEITBRECHT und J. MÜLLER.

<sup>29</sup> B. PHILLIPS, P. S. STARCHER und B. D. ASH, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1823, AP 2 814 641 (Pr. A. 31. 7. 56), Union Carbide Corp.

<sup>30</sup> B. PHILLIPS, F. C. FROSTICK und P. S. STARCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5982, AP 2 804 473 (Pr. A. 25. 11. 53), Union Carbide Corp.

<sup>31</sup> BE 601 597 (Pr. E. 22. 3. 60), CIBA, R. F. WEBB und D. G. LARGE.

Tabelle 12: In Laboratorium und Technik häufig gebrauchte Persäuren, übliche Darstellung und Eigenschaften

Persäure	Darstellung	Eigenschaften	Verwendung
Perameisensäure	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	instabil	« <i>in situ</i> »-Epoxydation von Fettsäureestern
Peressigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	in Lösung verhältnismäßig stabil, billig	für die meisten cycloaliphatischen Epoxyharze
Perpropionsäure Perbuttersäure	$\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$		
Perbernsteinsäure	 + $\text{H}_2\text{O}_2$		« <i>in situ</i> »
Peradipinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	stabil in reiner Form	
Trifluorperessigsäure	$(\text{F}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	stabil	für wenig reaktive Olefine 32
Perbenzoesäure	 + $\text{NaOCH}_3$		Laboratoriums-epoxydationen
Monoperphthalsäure	 + $\text{H}_2\text{O}_2$		
<i>p</i> -Nitroperbenzoesäure	 + $\text{Na}_2\text{O}_2$		

Der Begriff *in situ* bedeutet, daß die Persäure in Gegenwart des zu epoxydierenden Olefins laufend hergestellt wird; insbesondere die Methoden 1 bis 3 besitzen technische Bedeutung.

In der Tabelle 12 sind einige in Laboratorium und Technik häufig gebrauchte organische Persäuren zusammengestellt. Die Perameisensäure ist nicht stabil und in konzentrierten Lösungen gefährlich; sie wird meist für «*in situ*»-Epoxydationen zur Herstellung säurestabiler Epoxyde benützt. Für die cycloaliphatischen Epoxyharze kommt jedoch insonderheit die Verwendung von Peressigsäure in Frage. Die Peressigsäure kann grundsätzlich nach allen Methoden der Tabelle 11 hergestellt werden, jedoch stehen auch hier die Methoden 1 und 3 im Vordergrund. Zur Darstellung aus Essigsäure und Wasserstoffperoxyd ist zur schnellen Einstellung des Gleichgewichts eine starke Säure, wie Schwefelsäure, oder ein saurer Ionenaustauscher notwendig. Peressigsäure ist in Lösung und bei Abwesenheit von Schwermetallionen bei Raumtemperatur einigermaßen stabil und kann gelagert werden. Als Stabilisatoren sind Komplexbildner, wie Dicipolinsäure, Pyridin-N-oxycarbonensäuren und Polyphosphate, vorgeschlagen worden. Die Verwendung von Gleichgewichtspersäure ist jedoch nicht ökonomisch, da das eingesetzte Wasserstoffperoxyd nicht vollständig ausgenutzt wird und zudem nach der Epoxydation entfernt werden muß.

In großtechnischem Maßstab wird die Oxydation des Acetaldehyds zu Peressigsäure durchgeführt<sup>34</sup>. Dabei

bildet sich mit überschüssigem Acetaldehyd das Acetaldehyd-monoperacetat. Durch Pyrolyse dieses Adduktes in Lösung (Acetaldehyd-monoperacetat ist instabil) wird Peressigsäure und Acetaldehyd gewonnen (in Patenten ist auch die Zersetzung mit Säuren oder Basen vorgeschlagen worden)<sup>35</sup>. Als Lösungsmittel wird meist Äthylacetat verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind offensichtlich, da der Aktivsauerstoff als Nebenprodukt der Essigsäurefabrikation anfällt; die Peressigsäure ist frei von Wasser, Essigsäure, starken Säuren und anorganischen Salzen. Als ökonomischen Nachteil des Verfahrens soll die Tatsache erwähnt werden, daß die Fabrikation auf diesem Wege mit einer Essigsäureherstellung gekoppelt ist und komplizierte Apparaturen benötigt werden.

Bei der Epoxydation mit Persäuren ist die Epoxydationsgeschwindigkeit stark abhängig von

- der Struktur des Olefins,
- der Struktur der Persäure,
- dem Reaktionsmedium,
- der Temperatur.

Katalysatoren spielen bei der Epoxydation keine oder höchstens eine geringe Rolle.

Gruppierungen, die elektronenanziehend wirken, wie z. B. Carboxyl, Carbalkoxy, Carbonyl, Äthersauerstoff usw., vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit enorm, wenn sie sich in Nachbarschaft der Doppelbindung befinden; so verläuft die Epoxydation von Allyläthern,

<sup>32</sup> W. D. EMMONS und A. S. PAGANO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 89.

<sup>33</sup> M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 1401.

<sup>34</sup> *Chem. Eng.* 67 (1960) Nr. 15, S. 68.

<sup>35</sup> AP 2 833 813 (Pr. A. 18. 12. 52), E. I. du Pont de Nemours & Co., J. G. WALLACE. AP 2 833 814 (Pr. A. 18. 12. 52), E. I. du Pont de Nemours & Co., D. R. V. GOLDING.

z. B. 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan-diallyläther, zu den Glycidyläthern unbefriedigend. Umgekehrt wirken elektronenabgebende Gruppierungen, wie Alkylreste, beschleunigend. Die oben beschriebenen, technisch zugänglichen, cycloaliphatischen Olefine reagieren mit den üblichen Persäuren mit genügender Geschwindigkeit schon bei Temperaturen, bei denen die Persäuren sich wenig zersetzen.

Eine stets zu beobachtende Sekundärreaktion ist die sauer katalysierte Aufspaltung der Epoxydgruppen. Durch Reaktion mit den aus den Persäuren gebildeten Carbonsäuren oder mit dem vorhandenen Wasser bilden sich Hydroxyester oder Polyole. Die Leichtigkeit, mit der diese Sekundärreaktion eintritt, ist wiederum stark konstitutionsbedingt und auch vom Reaktionsmedium abhängig. Es stehen heute jedoch eine Reihe schonender Epoxydationsverfahren zur Verfügung, so daß sich Epoxyharze mit sehr geringem Hydroxylgehalt herstellen lassen.

Wie jedoch schon aus den Erfahrungen mit den konventionellen Epoxyharzen auf Bisphenolbasis bekannt ist, ist ein gewisser Gehalt an freien Hydroxylgruppen der Qualität der Epoxyharze im Hinblick auf ihre Härteigenschaften nur förderlich. Genau dieselbe Erscheinung wird auch bei den cycloaliphatischen Epoxyharzen beobachtet. Die Hydroxylgruppen wirken bei der Härtung der Harze mit Dicarbonsäureanhydriden als Beschleuniger und verursachen vollständige Durchhärtung der Produkte in applikatorisch nützlicher Frist.

Bei technischen Epoxydationsverfahren mit Persäuren muß auf folgende Gegebenheiten Rücksicht genommen werden:

1. Die Epoxydation verläuft stark exotherm.
2. Hohe Konzentrationen der Persäuren im Reaktionsgemisch sind wegen der Gefährlichkeit zu vermeiden.
3. Cycloaliphatische Epoxyde sind oft säureempfindlich; dies bedingt genaue Kontrolle von Reaktionszeit und Temperatur.

Diese Forderungen bestimmen die im einzelnen anzuwendenden technischen Verfahren.

Als schonende Methode zur Epoxydation, die insbesondere im Laboratorium und zur Herstellung von Präparaten anwendbar ist, sei das Verfahren der Verwendung von Peressigsäure in Gegenwart von Soda im Überschuß erwähnt<sup>36</sup>. Weiterhin ist die zusammen mit Herrn Dr. FATZER ausgearbeitete Methode der Epoxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Bernsteinsäureanhydrid<sup>37</sup> interessant. Diese Methode erlaubt schonende Epoxydation und leichte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, da je nach der Wahl des Lösungsmittels die entstandene Bernsteinsäure leicht abgetrennt werden kann.

<sup>36</sup> AP 2 838 524 (P. A. 20. 9. 55), E. I. du Pont de Nemours & Co., J. D. C. WILSON, FP 1 182 400 (P. A. 16. 4. 57), Columbia Southern Chemical Corp., M. KORACH.

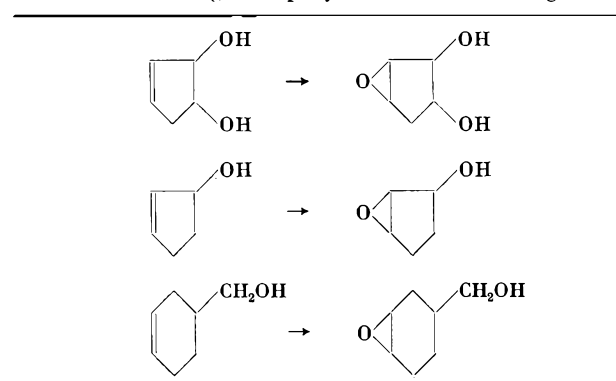
<sup>37</sup> Patentanmeldung CIBA, H. BATZER und W. FATZER.

Von den anorganischen Persäuren hat in neuester Zeit die Perwolframsäure<sup>38</sup> Bedeutung erlangt. Man arbeitet mit katalytischen Mengen Wolframsäure und setzt Wasserstoffperoxyd zu.

Tabelle 13 zeigt Epoxydationen von Verbindungen, die für die Herstellung von cycloaliphatischen Epoxyharzen von Interesse sind.

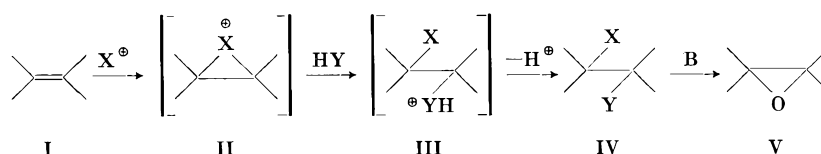
Tabelle 13

Mit Perwolframsäure epoxydierte, cycloaliphatische Olefine, die zur Herstellung von Epoxyharzen von Bedeutung sind



Die Herstellung von Epoxyden über Halogenhydrine bzw. deren Derivate als Zwischenstufe kann ebenfalls bei olefinischen Ausgangsprodukten Verwendung finden. Für das Verständnis der Vorgänge bei der Bereitung von Halogenhydrinen durch Additionsreaktionen an Olefine ist eine kurze Diskussion des Reaktionsmechanismus notwendig. Reaktionen dieses Typs verlaufen gemäß Tabelle 14. Durch Addition des positiven Halogenions  $X^{\oplus}$  an die Doppelbindung entsteht das Halogenium-ion II.

Tabelle 14: Reaktionsschema der Bildung von Epoxyden über Halogenhydrine



Dieses seinerseits reagiert mit einem im Reaktionsmedium vorhandenen nucleophilen Teilchen HY unter Waldenscher Umkehrung am angegriffenen Zentrum und Abspaltung eines Protons zum *trans*-Chlorhydrin bzw. dessen Derivat IV. Die Dehydrohalogenierung führt unter nochmaliger Waldenscher Umkehrung zum Epoxyd V. Als nucleophile Teilchen kommen dabei in Betracht:

1.  $H_2O$ , gibt Halogenhydrin,
2. Halogenion, gibt Dihalogenid,
3. Carbonsäure, gibt Halogenhydrinester,
4. Alkohole, gibt 2-Halogenäther.

<sup>38</sup> AP 2 870 171 (Pr. A. 21. 5. 56), Shell, C. M. GABLE, EP 837 464 (Pr. A. 14. 12. 56/14. 5. 57), Columbia Southern Chem. Corp., A. J. KAMAN, G. B. PAYNE und P. H. WILLIAMS, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 54. A. J. KAMAN und H. C. STEVENS, *Abstracts of Papers, 137th Meeting of the American Chemical Society 1960*, 96. O.

Dieser Mechanismus erklärt die wesentlichste Schwierigkeit der Bereitung von Epoxyden über die Zwischenstufe der Halogenhydrine: Es bilden sich neben den Halogenhydrinen beträchtliche Mengen anderer Produkte, z.B. Dichlorid, die zudem meistens nicht abgetrennt werden können.

Die so entstandenen Halogenhydrine, ihre Ester, gelegentlich noch die Dihalogenide können mit Basen in Epoxyde übergeführt werden, nicht aber die 2-Halogenäther. Auch diese Reaktion verläuft nicht immer einheitlich. In Gegenwart gewisser Kationen, z.B. Magnesiumionen<sup>39</sup> (oft in CaO enthalten), bilden Chlorhydrine keine Epoxyde, sondern Carbonylverbindungen. Alkaliempfindliche Epoxyde reagieren mit den Hydroxylgruppen der vorhandenen Chlorhydrine oder polymerisieren.

Der erläuterte Mechanismus der Epoxydbildung über die Halogenhydrine hat folgende interessante stereochemische Konsequenz: Infolge der zweifachen Waldenschen Umkehrung befindet sich die Epoxygruppe, falls von einem sterisch gehinderten Olefin ausgegangen wird, auf der sterisch gehinderten Seite. Die Persäureoxydation dagegen führt den Sauerstoff auf der sterisch ungehinderten Seite ein<sup>40</sup>.

Die technisch bedeutendste Methode zur Halogenhydroxylierung besteht in der Reaktion elementaren Halogens (hauptsächlich Chlors) mit Olefinen in Gegenwart von Wasser. Zur Vermeidung der Nebenreaktionen, nämlich der Bildung von Dichlorid und der Addition der schon gebildeten Chlorhydrine zu Halogenäthern, müssen unlösliche Olefine möglichst homogen verteilt werden. Man kann entweder emulgieren oder Lösungsvermittler wie Aceton verwenden. Hohe Verdünnungen sind unumgänglich.

Vom kalkulatorischen Standpunkt aus kann die Epoxydation über die Chlorhydrine bei der Herstellung cycloaliphatischer Epoxyharze mit dem Persäure-Epoxydationsverfahren nicht konkurrieren. Die Methode ist jedoch von Bedeutung in dem Falle, wo stereoisomere Epoxyde mit interessanten applikatorischen Eigenschaften erwünscht sind.

Die Herstellung von Bromhydrinen verläuft grundsätzlich gleich und unterliegt denselben Schwierigkeiten wie das Chlorhydrinverfahren. Die Jodhydroxylierung erfolgt jedoch nur in Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd oder von Quecksilbersalzen. Beide Verfahren haben keine technische Bedeutung.

Auch vorgebildete unterchlorige Säure kann zur Herstellung von Halogenhydrinen Verwendung finden; sie soll z. B. beim Vinylcyclohexen zu bessern Ausbeuten an Chlorhydrin führen<sup>41</sup>.

Ester der unterchlorigen Säure sind durch Umsetzung mit Alkoholen leicht zugänglich. Interessant ist in diesem Zusammenhang nur das tert.-Butylhypochlorit,

das bei Raumtemperatur stabil ist und sogar unter Normaldruck destilliert werden kann (Sdp. 77 bis 79°C)<sup>42</sup>. Die Hydroxychlorierung mit tert.-Butylhypochlorit in Gegenwart von Wasser – es genügt dazu die theoretische Menge<sup>43</sup> – kann in homogener organischer Phase oder in Suspension durchgeführt werden. Säuren wirken als Katalysator, sind jedoch nicht unbedingt erforderlich. Diese Methode gestattet die Herstellung von Chlorhydrin in guter Ausbeute auch dann, wenn die Olefine wasserunlöslich sind.

Andere, positives Halogen abgebende Reagenzien gehören zu der Klasse der N-Halogenamide, wie N-Bromacetamid, N-Chlorharnstoff<sup>44</sup> usw. In unpolaren Medien in Abwesenheit von Wasser und Säuren halogenieren diese Reagenzien Olefine in Allylstellung (Radikalreaktion). In polaren, bevorzugt sauren Medien und in Anwesenheit von Wasser tritt diese Reaktion zurück, und es findet Halogenhydroxylierung statt.

Chromylchlorid (CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bildet mit Olefinen Komplexe, die durch wäßriges Bicarbonat oder Bisulfit in mäßiger Ausbeute zu *trans*-Chlorhydrin zersetzt werden<sup>45</sup>. Bemerkenswert ist dabei, daß die Anlagerung von OH und Cl gegenüber den übrigen Methoden im umgekehrten Sinne erfolgt.

Die weiteren Methoden zur Epoxydation der Tabelle 10 besitzen für die Herstellung der heute diskutierten Verbindungen praktisch keine Bedeutung. So führt die Verwendung von alkalischem Wasserstoffperoxyd nur bei Olefinen, die in Konjugation zur Doppelbindung eine Carbonyl-, Nitrilgruppe usw. besitzen, zu Epoxydgruppen enthaltenden Substanzen. Die beim Äthylen so erfolgreiche Direktoxydation mit Luft an Silberkatalysatoren ist bei Olefinen mit höherem Molekulargewicht nicht anwendbar bzw. führt zu geringen Mengen Epoxyden neben andersgearteten Oxydationsprodukten. Ozon ergibt nur bei hochsubstituierten Olefinen<sup>46</sup> Epoxygruppierungen, wobei die erhaltenen Epoxyde zu reaktionsträge sind und daher für den praktischen Gebrauch ausscheiden. Mit anderen üblichen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure oder Permanganat<sup>47</sup>, wurde gelegentlich die Bildung von Epoxydgruppen beobachtet. Diese Methoden, wie die biologische Epoxydation, die in der Steroidreihe angewandt wurde, sollen der Vollständigkeit wegen nur erwähnt werden.

Nach der Behandlung der Herstellung der cycloolefinischen Ausgangsprodukte und der Diskussion der möglichen Epoxydationsmethoden faßt die Tabelle 15 schematisch die technisch interessanten, cycloaliphatischen Epoxyde nochmals zusammen. Diese Tabelle demonstriert eindrucklich die große Variationsmöglichkeit.

<sup>42</sup> H. M. TEETER und E. W. BELL, *Organic Syntheses*, Vol. 32, S. 20 (1952).

<sup>43</sup> EP 774 946 (Pr. A. 27. 5. 54), Rohm & Haas.

<sup>44</sup> A. DETGEUF, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 31 (1922) 102, 169, 176.

<sup>45</sup> S. J. CRISTOL und K. R. EILAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4353.

<sup>46</sup> P. D. BARTLETT und M. STILES, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2806.

<sup>47</sup> W. A. MOSHER, F. W. STEFFGEN und P. T. LANSBURY, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 670.

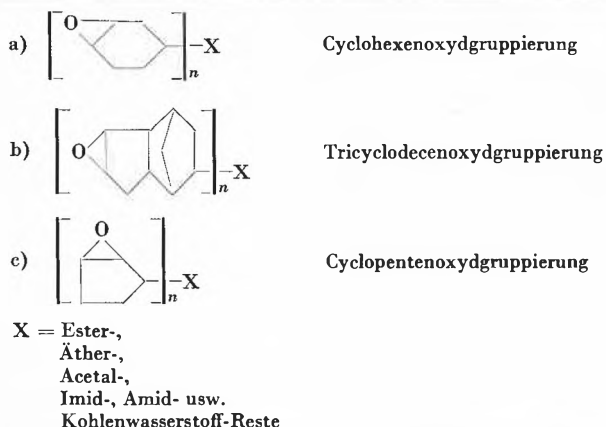
<sup>39</sup> P. V. ZIMAKOV und L. M. KOGAN, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 115 (1957) 297, englische Übersetzung (1957) 707.

<sup>40</sup> H. B. HENBEST *et al.*, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1365.

<sup>41</sup> AP 2 539 341 (Pr. Can. 18.1.47), Canadian Ind. Ltd., O. C. W. ALLENBY und G. J. HARRIS.

Tabelle 15

Mögliche Typen der Gruppe: cycloaliphatische Epoxyde



So wurden allein von uns über 300 Verbindungen dieser Klasse hergestellt, während im Patentschrifttum zusammengefaßt mindestens 1000 Verbindungen dieser Art beschrieben sind.

**Eigenschaften cycloaliphatischer Epoxyde**

Dem Sinne eines chemischen Symposiums entsprechend, haben wir uns im Vorstehenden mit der Synthese und der Chemie der cycloaliphatischen Verbindungen

beschäftigt. Zum Schluß sollen jedoch noch kurz Verwendungsmöglichkeit und die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen demonstriert werden. Die Tabelle 16 zeigt an einem konventionellen Epoxyharz auf Bisphenolbasis und an zwei cycloaliphatischen Epoxyden mit der angegebenen Strukturformel die Eigenschaften der Produkte und die physikalischen Eigenschaften nach ihrer Aushärtung mit Phthalsäureanhydrid.

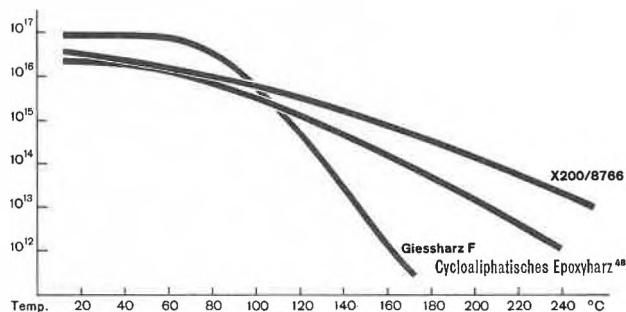
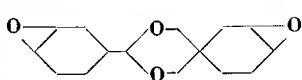
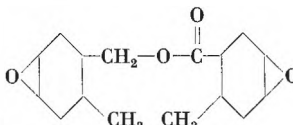


Abb. 1. Spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur, gehärtet 24h/130° + 24h/200°C

Die Abbildungen 1 und 2 geben elektrische Eigenschaften der entsprechend gehärteten Harze in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die hervorstechendste Eigenschaft der angeführten Beispiele ist die hohe

Tabelle 16

Vergleich der Eigenschaften von	Epoxyharz auf Basis Bisphenol (Araldit-Gießharz F)	Cycloaliphatisches Epoxyd X 200/8766	Cycloaliphatisches Epoxyd <sup>48</sup>
			
Viskosität	25° 10000 cP 100° 25 bis 35 cP	25° 250000 cP 100° 200 cP	20° 2280 cP 100 13 cP
Epoxyäquivalente/kg	5,3	6,1	6,4
<i>Eigenschaften beim Härten</i>			
Härter	Phthalsäureanhydrid	Phthalsäureanhydrid	Phthalsäureanhydrid
Härtung: 24 h/130° + 24 h/200°C			
Biegefestigkeit	kg/mm <sup>2</sup> 12	6	5
Schlagbiegefestigkeit	cm kg/cm <sup>2</sup> 10	4	3
Druckfestigkeit	kg/mm <sup>2</sup> 13 bis 14	20	16
Zugfestigkeit	kg/mm <sup>2</sup> 1	3	3
Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS DIN	°C 120	230	210
Linearer Schwund (gehärtet bei 140°C)	2,0 %	1,1 %	1,3 %
<i>Elektrische Eigenschaften</i>			
Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ Spezifischer Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	in Funktion der Temperatur siehe Abb. 1 und 2!		
Durchschlagsspannung in kV eff. 50 Hz (Probendicke 2 mm)	45	50	50
Kriechstromfestigkeit	Stufe T 4	Stufe T 5	Stufe T 5

<sup>48</sup> Hergestellt gemäß AP 2 716 123, entspricht dem von der Union Carbide Corp. in Handel gebrachten Produkt Unox 201®.

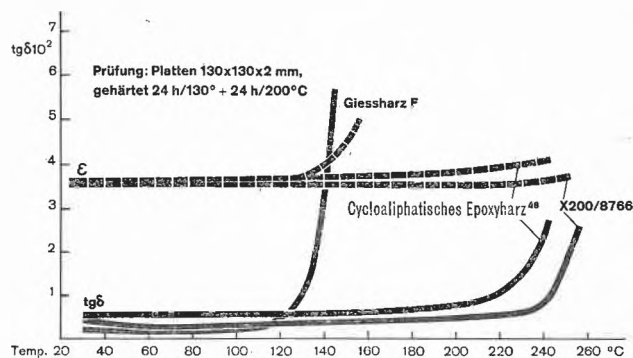


Abb. 2. Verlustfaktor  $\text{tg } \delta$  und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Wärmebeständigkeit nach MARTENS der ausgehärteten Substanzen und davon abhängig die guten elektrischen Eigenschaften über ein relativ großes Temperaturinter-

vall. Die beschriebenen Harze stellen eine wertvolle Ergänzung der konventionellen Epoxyharze dar und ergeben eine Ausweitung ihrer Anwendungsmöglichkeit, da jetzt auch z. B. Elektroisolationen der Klasse F hergestellt werden können.

Auf die Erörterung weiterer Applikationen soll hier verzichtet werden. Mit diesen Verbindungen ergibt sich insbesondere im technischen Sektor eine weitere Bereicherung der so vielfältigen Möglichkeiten von Kunststoffanwendungen.

Zum Schluß möchten wir allen unseren Mitarbeitern unser verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Herren Dr. PORRET, Dr. FATZER, Dr. RENNER, Dr. LEUMANN und Dr. METZGER beteiligten sich an den synthetischen Arbeiten, die Herren Dr. FISCH, Dr. ERNST und Dr. KUGLER führten die applikatorischen Versuche durch, Fräulein Dr. KOBELT war uns bei der Zusammenstellung der Literatur und Tabellen behilflich.

## Über den Verlauf der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen (Kinetik der Epoxyharzherstellung)\*

### V. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze<sup>1</sup>

Von W. FISCH

Kunststofflaboratorien, CIBA Aktiengesellschaft, Basel

#### Summary

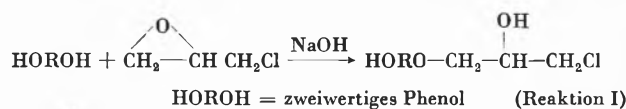
A reaction sequence is proposed for the reaction of epichlorohydrin with bivalent phenols in an alkaline medium, leading to the formation of epoxy resins. Experiments have shown that at a reaction temperature of about 100°C phenol is converted quantitatively into resin, whereas the conversion of the epichlorohydrin is incomplete. In a slower side reaction the unreacted epichlorohydrin is transformed into polyglycerol, which explains the previously unsatisfactory epichlorohydrin balance.

From critical assessment of the various reaction rates which could be considered for the proposed reaction sequence, it follows that the rate determining reactions are pure addition reactions. A kinetic expression is derived for the polyaddition, depending on the molar ratio of the employed starting materials and on the ratio of two rate constants. During the reaction four variable concentrations can be calculated. At complete conversion of the component present in a deficient amount, the expression gives the residual amounts of the other component, and the average molecular weight of the polyaddition product.

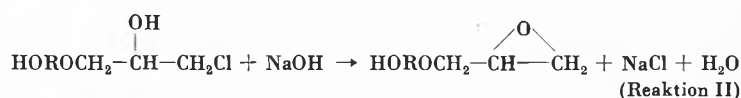
#### A. Chemismus der Herstellung der Epoxyharze

Die heute in der Technik eingesetzten Epoxyharze werden in überwiegendem Maße aus Epichlorhydrin und Diphenolen unter Zusatz von Alkalihydroxyd hergestellt. Es sind dabei folgende chemische Reaktionen zu erwarten:

Die Epoxygruppe des Epichlorhydrins reagiert unter dem katalytischen Einfluß des Alkalihydroxyds mit der phenolischen Hydroxylgruppe.



Die gebildete Chlorhydringruppe wird durch Natronlauge in eine Glycidyläthergruppe übergeführt.



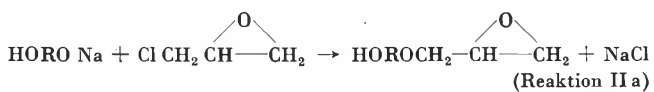
An der Kohlenstoffkette des Epichlorhydrins tritt, von einem Ende auf das andere wandernd, zweimal eine Epoxygruppe auf. Das Epichlorhydrin erweist sich somit potentiell als eine Diepoxyverbindung mit dem besonderen Verhalten, daß die beiden Epoxygruppen nie gleichzeitig, sondern stets nacheinander auftreten.

\* Teilweise vorgetragen vor der IUPAC, Stockholm 1953, Sektion für Kinetik.

<sup>1</sup> III. Mitteilung: W. FISCH und W. HOFMANN, Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen, *Makromol. Chem.* XLIV-XLVI (1961) 8-23.

IV. Mitteilung: W. FISCH und W. HOFMANN, Reaction Mechanisms, Chemical Structures and Changes in Properties During the Curing of Epoxy Resins, *Plastics Techn.* 1961 (August) 28-32.

Neben der obengenannten Reaktionsfolge ist noch eine andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, wobei aus dem Phenolat nach SCHOTTEN-BAUMANN in einem Schritt derselbe Glycidyläther anfällt, allerdings mit dem Unterschied, daß bei dieser Reaktion die Epoxygruppe am ursprünglichen Platz erhalten bleibt.



Die Epoxygruppe der so gewonnenen Glycidyläther ist nun analog Reaktion I befähigt, mit einer phenolischen Hydroxylgruppe des Diphenols zu reagieren. Es entsteht ein höhermolekulares Diphenol, welches gemäß den Reaktionen I und II bzw. II a mit Epichlorhydrin weiterreagieren kann.

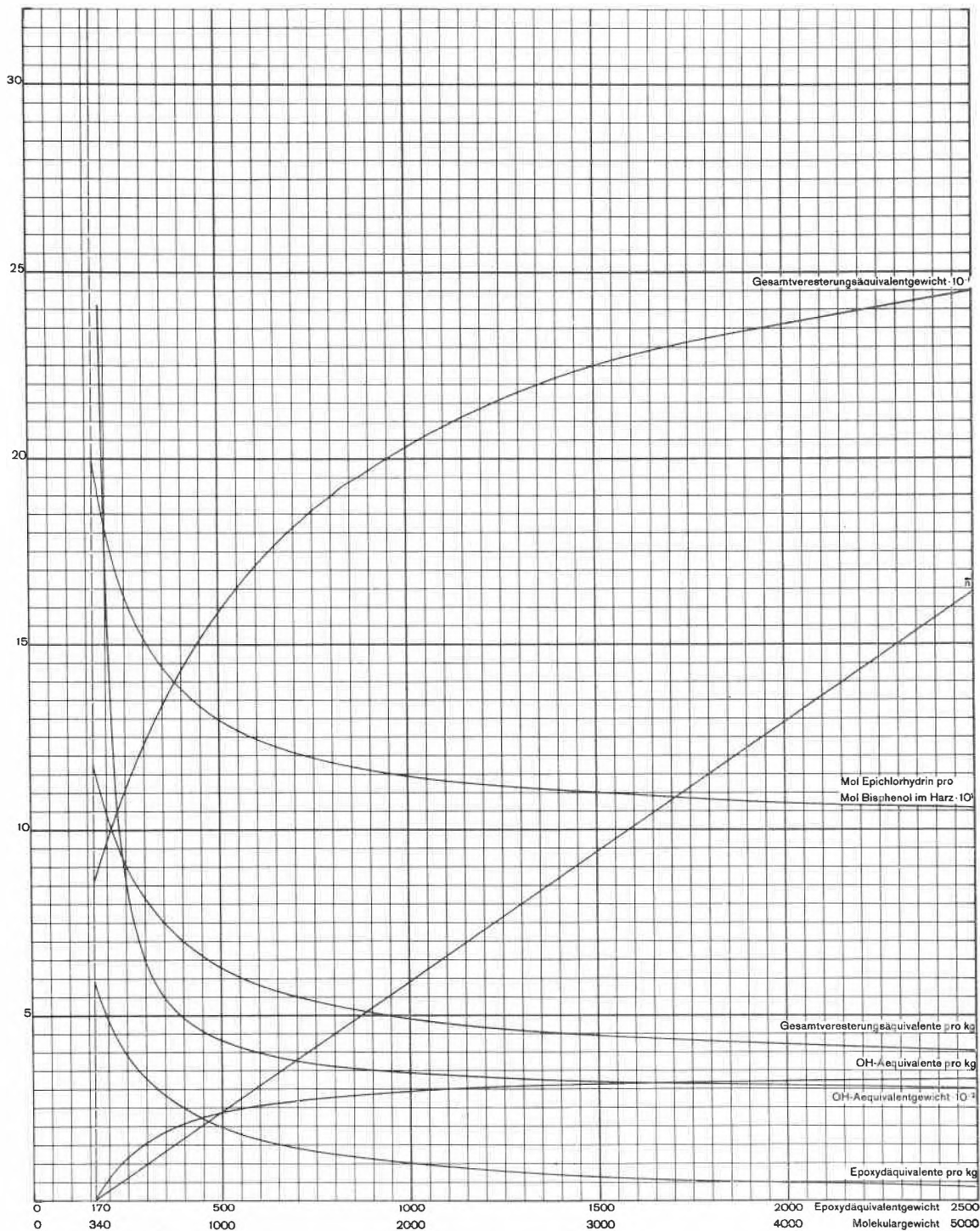
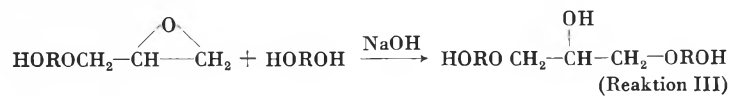
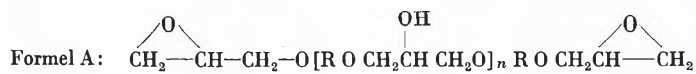
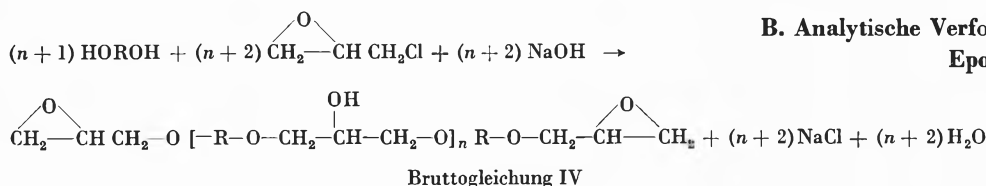


Abb. 1. Beziehungen einiger Kennzahlen der Epoxyharze auf Basis von Bisphenol A

Ist das Molverhältnis der Ausgangsstoffe Epichlorhydrin zu Diphenol größer als 1, so erfolgen die genannten Umsetzungen, bis keine phenolischen Gruppen mehr vorhanden sind. Es muß zwangsläufig ein Produkt der Formel A anfallen. Ist das genannte Molverhältnis kleiner als 1, so entsteht ein Produkt, das nur noch phenolische Hydroxylgruppen aufweist und der Formel B entspricht.



Die Formel A gibt die Konstitution der meisten gebräuchlichen Epoxyharze wieder. Sie stellt einen linearen Polyäther mit endständigen Epoxy- und mittelständigen Hydroxylgruppen dar. Die Länge der Molekülketten und damit der durchschnittliche Wert für  $n$  ist nur vom Molverhältnis Epichlorhydrin zu Diphenol abhängig. Die Zusammenhänge sind am besten aus folgender quantitativer Bruttogleichung ersichtlich:



Um ein Mol eines Harzes mit dem durchschnittlichen Wert  $n$  zu erhalten, müssen somit  $n + 1$  Mol Diphenol mit  $n + 2$  Mol Epichlorhydrin zur Reaktion gelangen.

Unter der Voraussetzung, daß außer den genannten Umsetzungen keine Nebenreaktionen auftreten, lassen sich zwischen einigen für die Praxis wichtigen analytischen Kennziffern einfache Beziehungen ableiten. In Abb. 1 sind derartige Beziehungen für die heute wichtigsten Epoxyharze auf Basis von Bis-(*p*-Oxyphenyl)-2,2-propan, im folgenden einfach Bisphenol genannt, graphisch dargestellt. Es sind dabei auf der Abszisse das Molekular- und das Epoxyäquivalentgewicht, auf der Ordinate das Hydroxyl- und Veresterungsäquivalentgewicht, die Anzahl Epoxy-, Hydroxyl- und Veresterungsäquivalente pro kg Harz (ein Epoxyäquivalent entspricht zwei Veresterungsäquivalenten), der durchschnittliche Wert von  $n$  sowie des Molverhältnisses des im Harz eingebauten Epichlorhydrins und Diphenols berücksichtigt.

Als Nebenreaktionen im obenerwähnten Sinne kommen in erster Linie Umsetzungen der Epoxygruppe, d. h. des Epichlorhydrins und der Glycidyläthergruppe, mit aliphatischen Hydroxylgruppen und mit Wasser in Frage. Hydroxylgruppen treten in der Chlorhydrin-Gruppe (Reaktion I), im Diäther des Glycerins (Reaktion III) und in der durch Hydrolyse der Epoxygruppe entstehenden Glykolgruppe auf. Die unter diesen Gruppen bestehenden Reaktionsmöglichkeiten sind zusam-

men mit allen Folgereaktionen so vielgestaltig, daß auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird. Von Bedeutung ist jedoch eine Beurteilung des Umfangs dieser Nebenreaktionen.

PATAT<sup>2</sup> hat für die Umsetzung von Phenol mit Äthylenoxyd folgendes festgestellt: Solange Phenolationen anwesend sind, reagiert Äthylenoxyd ausschließlich mit Phenol. Erst wenn dieses vollständig verschwunden ist, kommen die entstandenen aliphatischen Hydroxylgruppen zur Reaktion. Auf unser System übertragen: Die Nebenreaktionen sollten vernachlässigt werden können, wenn einerseits dafür gesorgt wird, daß stets genügend Alkali vorhanden ist und wenn andererseits die Reaktion nach vollständiger Umsetzung der Phenolgruppe sofort abgebrochen wird.

Bei der technischen Herstellung der Harze ist letzteres meist nicht der Fall. Außerdem wird die Umsetzung oft im heterogenen System durchgeführt, wobei die Harzphase eine so hohe Viskosität annehmen kann, daß eine genügende Durchmischung mit den hydrophilen Phenolationen nicht immer gewährleistet ist.

## B. Analytische Verfolgung der Herstellung von Epoxyharzen

Für die analytische Verfolgung wird die technische Herstellung eines Harzes ausgewählt, das schon bei den Untersuchungen über den Härtungsmechanismus<sup>3</sup> als Beispiel diente.

Tabelle 1: Umsetzung von 1 Mol Bisphenol mit 1,6 Mol Epichlorhydrin und 1,65 Mol wäßriger NaOH

	A	B	C
Ausbeute in g	301	318	304
Epoxygruppenäquivalentgewicht in g	427	265	412
Veresterungsäquivalentgewicht in g	140	113	144
Molgewicht $\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{berechnet gemäß For-}$	854	530	824
$n \quad \quad \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{mel A aus Epoxygehalt}$	1,81	0,67	1,71

A Experimentell gemessene Werte.

B Berechnet gemäß Bruttogleichung IV.

C Wie B, unter Berücksichtigung des gefundenen Polyglycerins.

1 Mol Bisphenol wird in 1,6 Mol Epichlorhydrin bei etwa 70 °C gelöst und hierauf 1,65 Mol wäßrige Natronlauge innert ½ Std. zunächst langsam und dann schneller zulaufen gelassen. Die Temperatur steigt auf etwa 100 °C und wird nach dem Zusatz der NaOH noch ½ Std. auf dieser Höhe gehalten. Gleich zu Beginn der Umsetzung entsteht ein zweiphasiges System mit einer an Viskosität stets zunehmenden organischen Phase. Nach Ablauf der obengenannten Zeit wird die wäßrige Phase abgelassen, das Harz mit heißem Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorionen mehr feststellbar sind, und getrocknet.

<sup>2</sup> F. PATAT, E. CREMER und O. BOBLETER, Zur Frage der Anionpolymerisation II. Die Addition von Äthylenoxyd an Phenol, *J. Polymer Sci. XII*, Nr. 67, S. 489-96.

<sup>3</sup> Vgl. Mitteilungen I bis IV dieser Reihe.

In Tabelle 1, Kolonne A, sind die bei diesem Ansatz gefundenen Werte für Ausbeute, Epoxygrupperäquivalentgewicht, Veresterungsäquivalentgewicht<sup>4</sup> angegeben. Das Molekulargewicht und der Wert für  $\bar{n}$  werden aus dem Epoxygruppenäquivalentgewicht berechnet unter der Voraussetzung, daß das Harz ausschließlich der Formel A entspricht.

In der Kolonne B sind entsprechende Werte aufgeführt, die unter der Annahme berechnet werden, daß die Umsetzung quantitativ gemäß Bruttogleichung IV verläuft.

Auf Grund der beträchtlichen Unterschiede zwischen A und B scheinen die angenommenen Voraussetzungen nicht voll berechtigt zu sein. Der große Wert für  $\bar{n}$  läßt vermuten, daß das zur Verfügung stehende Epichlorhydrin außer dem vorgesehenen Eintritt gemäß den Reaktionsgleichungen I bis III in das Harzmolekül noch andere Reaktionswege eingeht.

Auf der Suche nach diesen Nebenprodukten wurde folgendes festgestellt: Extrahiert man den Trockenrückstand der bei der Harzherstellung anfallenden wäßrigen Phase mit Butanol, so läßt sich eine Substanz gewinnen, die im wesentlichen aus Polyglycerin mit einem Polymerisationsgrad von etwa 6 besteht.

Die gefundene Menge entspricht einem Umsatz von etwa 0,23 Mol Epichlorhydrin. Für den Aufbau des Harzes stehen somit pro Mol Bisphenol statt der vorgesehenen 1,6 nur 1,37 Mol Epichlorhydrin zur Verfügung.

Berechnet man auf dieser Basis erneut gemäß Bruttogleichung IV die verschiedenen Werte, so erhält man die Ziffern der Kolonne C. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Zahlen ist wesentlich besser und darf in Anbetracht, daß eine technisch durchgeführte Umsetzung vorliegt, zunächst als befriedigend angesehen werden.

Es ist nicht ohne weiteres verständlich, weshalb von den vielen Möglichkeiten für Nebenreaktionen (siehe S. 68) die Bildung des Polyglycerins derart ausgezeichnet sein soll, und es stellt sich die Frage, ob die Entstehung dieses Produktes mit derjenigen des Harzes parallel verläuft.

Tabelle 2: Umsetzung von 0,188 Mol (42,8 g) Bisphenol, 0,3 Mol (27,8 g) Epichlorhydrin, 0,36 Mol wäßriger NaOH 4,9-n bei Siedetemperatur (etwa 100°C)

Reaktionszeit in Minuten	Umgesetztes Epichlorhydrin in Mol, bezogen auf 1 Mol Bisphenol		
	A Gesamtmenge	B in Form von Polyglycerin	Differenz A-B im Harz eingebaut
1	1,49	0,123	1,37
2	1,54	0,212	1,33
3	1,58	0,204	1,38
4	1,59	0,238	1,38
5	1,60	0,258	1,35
10	1,61	0,268	1,34
15	1,61	0,268	1,34

<sup>4</sup> Analysenmethoden siehe <sup>1</sup>.

Zur Abklärung brachte man kleine Ansätze, bestehend aus 0,188 Mol Bisphenol und 0,3 Mol Epichlorhydrin, bei sofortiger Zugabe der gesamten Menge wäßriger NaOH (0,36 Mol, d.h. etwa 20% Überschuß) während verschiedener Zeiten zur Umsetzung.

Um trotz der starken exothermen Reaktion vergleichbare Temperaturverhältnisse garantieren zu können, arbeitete man unter Rückflußkühlung, wobei die Temperatur sich durch den Siedepunkt des azeotropen Gemisches Wasser/Epichlorhydrin automatisch regelt. Als Maß für die umgesetzte Menge Epichlorhydrin (siehe Tabelle 2, Kolonne A) darf man die Menge der entstandenen Chlorionen verwenden. Das gefundene Polyglycerin ist, in die entsprechenden Mengen Epichlorhydrin umgerechnet, in Kolonne B der Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Differenz der Kolonnen A und B, d.h. die vermutlich in das Harzmolekül eingetretene Menge Epichlorhydrin, ist erstaunlicherweise praktisch über alle Reaktionszeiten konstant. Die Entstehung des Harzes vollzieht sich somit in weniger als einer Minute, demgegenüber hinkt die Polyglycerinbildung nach. Die Phenolgruppen sind praktisch vollständig umgesetzt, bevor die ganze Epichlorhydrinmenge aufgebraucht ist. Diese Beobachtung läßt sich auch bei der Umsetzung in wasserfreiem Medium unter Verwendung von festen Alkalien feststellen, wobei ein Teil des Epichlorhydrins in unveränderter Form zurückgewonnen werden kann.

Vorliegender Effekt ist insofern nicht überraschend, als es sich um eine Umsetzung von zwei bifunktionellen Verbindungen handelt, die in nicht äquivalenten Mengen eingesetzt werden. Derartige Reaktionen führen bekanntlich zu Endprodukten mit einer Molverteilung, in der sich die überschüssige Ausgangskomponente in beträchtlichen Mengen unverändert vorfindet. Das hier zur Diskussion stehende Umsetzungsprodukt kann allerdings mit den bisher bekannten Verteilungsfunktionen nicht erfaßt werden.

### C. Ableitung einer Kinetik

Für die Ableitung einer Kinetik auf Grund der Reaktionen I, II und III werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

a) Ausgangsmengen:

Epichlorhydrin in Mol  $e_0$   
Bisphenol in Phenoläquivalenten  $p_0$

b) Variable Konzentrationen:

Epichlorhydrin  $e$   
Phenoläquivalente  $p$   
Glycerinätheräquivalente  $g$   
Glycidylätheräquivalente  $a$

Während bei den bisherigen Betrachtungen alle Angaben auf 1 Mol eingesetztes Bisphenol zurückgeführt wurden, müssen hier aus mathematischen Rücksichten alle Werte auf 1 Mol eingesetztes Epichlorhydrin bezogen werden. – Es gilt somit:

- $e_0 = 1$ .  
 $p_0 =$  Eingesetzte Phenoläquivalente pro Mol eingesetztes Epichlorhydrin.  
 $\frac{2}{p_0} =$  Mol eingesetztes Epichlorhydrin pro Mol eingesetztes Bisphenol.  
 $p_0 < 2$ . Diese Bedingung ist notwendig, um ein Endprodukt mit Epoxygruppen zu erhalten.

Quantitative Messungen ergeben, daß bei Anwesenheit von genügenden Mengen Alkalihydroxyd die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion II wesentlich größer ist als diejenige der Reaktion I. Es sind deshalb einzig die Reaktionen I und III als geschwindigkeitsbestimmend zu berücksichtigen.

$$k_{II} \gg k_I.$$

Die Kinetik reduziert sich damit auf die Kombination von zwei Additionsreaktionen, d. h. auf eine reine Polyadditionsreaktion.

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von der Molekülgröße unabhängig sind, lassen sich folgende Gleichungen aufstellen.

$$1) \quad \frac{de}{dt} = -k_I e \cdot p. \quad (\text{Reaktion I})$$

$$2) \quad \frac{dg}{dt} = k_{III} a \cdot p. \quad (\text{Reaktion III})$$

$$3) \quad \frac{de}{dg} = -\frac{k_{III}}{k_I} \cdot \frac{e}{a} \quad \frac{k_{III}}{k_I} = k.$$

$$4) \quad \frac{dg}{de} = -k \frac{a}{e}.$$

Für diese Differentialgleichung gelten über den ganzen Verlauf folgende Summenbeziehungen:

$$5) \quad e + g + a = e_0 = 1.$$

$$6) \quad p + 2g + a = p_0.$$

Aus 4) und 5) ergibt sich:

$$7) \quad 1 - e - g + \frac{e}{k} \cdot \frac{dg}{de} = 0.$$

Allgemeine Lösung von 7):

$$8) \quad g = 1 + \frac{ke}{1-k} + C e^k.$$

Randbedingungen für Beginn der Reaktion:

$$e = 1, g = 0$$

Daraus ergibt sich

$$C = -\frac{1}{1-k}$$

und somit

$$9) \quad g = 1 + \frac{ke - e^k}{1-k}.$$

Für das Ende der Reaktion, wenn alle Phenolgruppen umgesetzt sind, gilt:

$$10) \quad p = 0.$$

Für diesen Fall ergibt sich unter Berücksichtigung von 5) und 6):

$$11) \quad p_0 = 2 - e + \frac{ke - e^k}{1-k}.$$

Für den Sonderfall  $k_I = k_{III}$ , d. h.  $k = 1$ , läßt sich in analoger Weise folgende Beziehung ableiten:

$$12) \quad p_0 = 2(1 - e) + e \ln e.$$

Aus  $e$  bzw.  $1 - e$  läßt sich das Epoxyäquivalentgewicht  $E$  bzw. das Molekulargewicht  $2E$  berechnen.

$$13) \quad E = \frac{56(1 - e) + 114p_0}{2(1 - e) - p_0}.$$

Die gewonnenen Formeln geben für das eingangs ausführlich behandelte Beispiel (siehe Tabellen 1 und 2), d. h. für das Verhältnis der Ausgangsstoffe Phenoläquivalente zu Epichlorhydrin,  $p_0 = 1,25$ , folgende Resultate: Für  $k = 1$  errechnet sich ein Epoxyäquivalentgewicht von 569, was mit dem gemessenen Wert von 427 schlecht übereinstimmt. Um der letztgenannten Ziffer näherzukommen, variiert man  $k$ . Bei einem Wert von  $k = 0,6$  wird das berechnete Epoxyäquivalentgewicht 439. Die Übereinstimmung darf als befriedigend betrachtet werden.

Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob diese Gesetzmäßigkeit über einen größeren Bereich Gültigkeit besitzt. Zu diesem Zwecke werden in Tabelle 3 Resultate aus der Literatur (praktisch kommt nur Patentliteratur in Frage) sowie eigene Beobachtungen aus Labor- und Betriebsansätzen zusammengestellt.

Die Verfahrensbedingungen sind sehr verschieden, einerseits wird in wasserfreiem und andererseits in wäßrigem Medium bei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet. Die Molverhältnisse variieren von 0,33 bis 1,60.

In den folgenden Kolonnen der Tabelle 3 sind die für  $k = 0,6$  und  $k = 1$  berechneten Mengen nicht umgesetztes Epichlorhydrin angegeben. Weiter folgen die Epoxyäquivalentgewichte, und zwar zunächst der gemessene und dann der nach Formel 13 für  $k = 0,6$  und für  $k = 1$  berechnete Wert. Der Vergleich der drei letzteren ist noch besser aus der graphischen Darstellung Abb. 2 ersichtlich.

Die ausgezogenen Kurven stellen die berechneten Epoxyäquivalentgewichte für  $k = 0,6$  und  $k = 1$  in Abhängigkeit von  $p_0$  dar. Die Kreuze geben die in Tabelle 3 angeführten gemessenen Werte wieder.

Vorhandene Abweichungen können zum Teil auch auf Unterschiede der Reaktionstemperatur zurückgeführt werden. Versuche haben eindeutig erwiesen, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $\frac{k_{III}}{k_I}$  temperaturabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt.

Trotz der bunten Vielgestaltigkeit betreffend Verfahrensbedingungen und der auf Wissenschaftlichkeit wenig Anspruch erhebenden technischen Quellen zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn für  $k$  ein Wert von etwa 0,6 eingesetzt wird.

Es ist beabsichtigt, durch exaktere Versuchsbedingungen die hier festgestellten Zusammenhänge weiter auszubauen.

Tabelle 3: Gemessene und berechnete Epoxyäquivalentgewichte  $E$ , nicht umgesetzte Menge Epichlorhydrin  $e$  bei verschiedenen Molverhältnissen und verschiedenen Herstellungsbedingungen

Herstellungsweise	Molverhältnis der Ausgangsstoffe $p_0$ ( $e_0 = 1$ )	$e$ berechnet		Epoxyäquivalentgewicht $E$ gemessen	berechnet nach Formel 13	
		nach Formel 11 $k = 0,6$	nach Formel 12 $k = 1,0$		$k = 0,6$	$k = 1,0$
Technische Produktion *	0,33	0,701	0,717	200	206	224
Patentbeispiel <sup>1</sup>	0,77	0,392	0,433	249	274	329
Laborversuch *	1,00	0,268	0,318	314	336	419
Patentbeispiel <sup>2</sup>				315		
Patentbeispiel <sup>1</sup>				325		
Patentbeispiel <sup>3</sup>				340		
Siehe Tabelle 1				427		
Laborversuche:	1,25	0,158	0,212	455	439	569
a) mit 10prozentiger NaOH				426		
b) mit 20prozentiger NaOH				426		
c) mit 30prozentiger NaOH				426		
Laborversuch *	1,39	0,109	0,161	56	537	702
Patentbeispiel <sup>2</sup>	1,43	0,098	0,146	591	570	751
Technische Produktion	1,48	0,083	0,129	690	620	824
Patentbeispiel <sup>2</sup>	1,50	0,077	0,122	730	643	856
Patentbeispiel <sup>2</sup>	1,60	0,052	0,090	862	790	1070
Technische Produktion				870		

\* Reaktion in nichtwäßrigem System.

<sup>1</sup> DBP 831 726, Shell, Beispiele 1 und 2.

<sup>2</sup> AP 2 575 558, Shell, Tabelle.

<sup>3</sup> AP 2 582 985, Devoe & Reynolds, Beispiel 2.

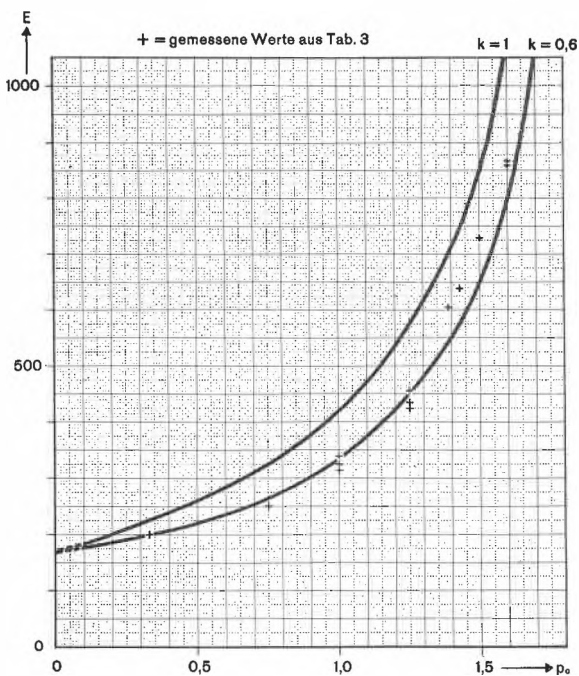


Abb. 2. Epoxyäquivalentgewicht  $E$  in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis  $p_0$

Die gefundene Übereinstimmung bildet für die eingangs aufgestellte Arbeitshypothese, daß die Epoxyharze gemäß Reaktionsfolge I-III entstehen, eine wertvolle Stütze. Sie stellt aber noch keinen sauberen Beweis dar. So kann z. B. die Frage, ob und in welchem Umfange die Reaktion IIa nach SCHOTTEN-BAUMANN in Betracht gezogen werden muß, mit vorliegendem Material nicht eindeutig beantwortet werden.

Eine saubere Abklärung ließe sich unter Zuhilfenahme des Verhaltens der Epoxygruppe, bei der Reaktionsfolge

I-II zu wandern, erzielen. Durch Verwendung eines Epichlorhydrins, das entweder optisch aktiv ist oder ein markiertes endständiges Kohlenatom besitzt, könnte der Standort der Epoxygruppe festgestellt werden. Praktisch entstehen Schwierigkeiten, weil das Epichlorhydrin in Gegenwart von Spuren von Chlorhydrin durch reversible Umsetzungen die Kennzeichnungen verliert.

**Zusammenfassung**

Für die zu Epoxyharzen führende Umsetzung von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen in alkalischem Medium wird eine Reaktionsfolge vorgeschlagen. Experimentelle Untersuchungen ergeben, daß die Harzbildung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C weniger als eine Minute benötigt, wobei das Phenol im Gegensatz zum Epichlorhydrin vollständig umgesetzt ist. Das verbleibende Epichlorhydrin geht in einer langsameren Reaktion in Polyglycerin über. Die vorerst unbefriedigende Epichlorhydrinbilanz ist damit geklärt.

Eine kritische Beurteilung der für die vorgeschlagene Reaktionsfolge in Betracht kommenden einzelnen Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen reine Additionsreaktionen darstellen. Für die sich hieraus ergebende Polyadditionsreaktion wird eine Kinetik abgeleitet, die in Abhängigkeit des Molverhältnisses der eingesetzten Ausgangskomponenten, unter Berücksichtigung des Verhältnisses von zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Verlaufe der Umsetzung vier variable Gruppierungen erfassen läßt, und die für den Zustand des vollständigen Umsatzes der im Unterschuß befindlichen Komponente die Menge der anderen Komponente sowie das durchschnittliche Molekulargewicht des Polyadditionsproduktes wiedergibt.

## Nouvelles résines époxydes ignifuges

### VII. Mitteilung über Chemie der Epoxyharze \*

Par D. PORRET et E. LEUMANN

Laboratoires de recherches de CIBA S. A., Bâle, Département des Matières Plastiques

#### Summary

The use of epoxy resins in the construction trade is constantly increasing. For this purpose it is greatly preferable to use fire-resisting or fire-proof resins. During recent years attempts have been made to produce such resins kinds, through the addition of phosphorus or halogens. Such addition may be made by adding phosphorated or halogenated derivatives which are non-active or contain only one epoxy group per molecule to conventional epoxy derivatives, but then, in general, the mechanical properties of the resins so obtained are less favourable. Interesting fireproof resins can also be made by utilising as hardeners anhydrides of halogenated acids, but here again the properties of the resins so obtained are, not as good as those obtained through the use of conventional hardeners.

We have sought to prepare new halogenated or phosphorated derivatives containing two or more epoxy groups per molecule. The products at which we have arrived can be hardened with acid anhydrides as well as with amines, and lead to incombustible resins. When mixed, in proper proportions, with conventional resins, they confer on the latter fireproof properties. In our new products the halogens and the phosphorus show good stability and the mechanical and electrical properties of the hardened resins are very interesting.

Ces dernières années, l'emploi des résines époxydes a augmenté considérablement. Dans la construction, de même que dans l'industrie électrique, un grand intérêt s'est manifesté pour des résines peu inflammables et peu combustibles. On sait qu'on arrive en général à de tels produits par l'introduction d'halogènes, de phosphore ou d'antimoine. Dans ce qui suit, nous ne nous occuperons que des halogènes et du phosphore et nous laisserons de côté le cas de l'antimoine. Cette introduction peut se faire de trois manières différentes. L'élément retardateur peut se trouver dans le dérivé époxyde, dans le durcisseur ou encore être indépendant de ceux-ci. Lorsque cette introduction se fait par adjonction aux résines conventionnelles de dérivés non actifs qui ne prennent pas part au durcissement, ou ne contenant qu'un groupe époxyde, les propriétés mécaniques ont une tendance à baisser lorsque la proportion du diluant augmente et il est alors difficile d'introduire une quantité suffisante d'halogène ou de phosphore.

Tous les essais concernant l'autoextinction de nos produits ont été faits d'après un procédé de l'Association des Ingénieurs Electriciens Allemands (VDE). On allume une éprouvette de résine mesurant 120 × 15 × 10 mm au moyen d'un brûleur à gaz ayant une flamme déterminée.

\* VI. Mitteilung: H. BATZER und E. NIKLES, *Chimia* 16 (1962).

On éloigne ensuite la flamme. Une résine qui s'éteint en moins de 15 secondes est dite autoextinguible. Il est clair que ce test a une valeur relative et que nos conclusions pourraient être différentes avec d'autres méthodes d'examen. Il nous a cependant permis de faire une étude comparative des différents produits examinés.

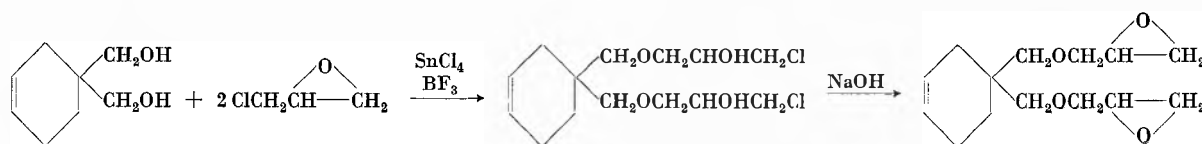
D'après nos recherches et avec les produits examinés, pour qu'une résine s'éteigne d'elle-même, il faut qu'elle contienne au moins environ 13% de chlore ou 11% de brome ou 3% de phosphore. Lorsque la résine contient à la fois un halogène et du phosphore, il semble qu'il y ait une interaction, c'est-à-dire que l'action ignifuge est renforcée. Les mesures sont du reste difficiles et il est souvent impossible d'arriver à des chiffres exacts.

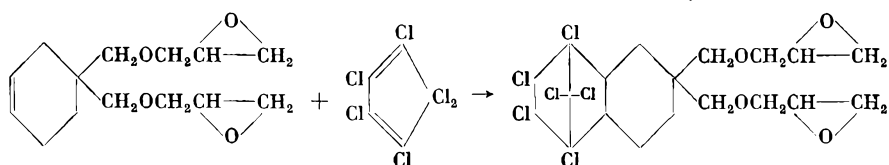
L'objet de nos recherches était donc de préparer des résines offrant une haute résistance à la combustion et présentant cependant des propriétés mécaniques et électriques suffisantes. Nous avons laissé de côté le cas des durcisseurs ignifuges. Comme on le sait, le plus connu d'entre eux est l'anhydride de l'acide hexachloro-endométhylènetétrahydrophthalique ou HET-anhydride. Il conduit à des résines intéressantes, mais qui présentent une certaine instabilité au-dessus de 150°.

Nous avons plutôt cherché à faire la synthèse de nouveaux dérivés halogénés ou phosphorés contenant deux ou plusieurs groupes époxydes par molécule. Les produits auxquels nous sommes arrivés peuvent, en général, être durcis aussi bien à chaud, avec les anhydrides d'acides, qu'à froid, avec les amines et ils conduisent à des résines incombustibles. Mélangés en proportion convenable aux résines conventionnelles, ils confèrent également à celles-ci des propriétés ignifuges. Dans la plupart de ces nouveaux produits, l'halogène et le phosphore sont solidement fixés et les propriétés mécaniques et électriques des résines durcies sont intéressantes.

Nous avons tout d'abord fait une série de produits dérivant de l'hexachlorocyclopentadiène qui est un produit bon marché, très riche en chlore et facilement accessible. Celui-ci était additionné, selon DIELS-ALDER, à une substance non saturée portant plusieurs groupes époxydes.

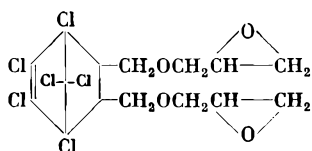
Nous avons, par exemple, préparé les diglycidyléthers du cyclohexène-3-diméthanol-1,1 et du butendiol, et additionné les produits obtenus à l'hexachlorocyclopentadiène. Avec le cyclohexènediméthanol, la préparation est représentée par les équations suivantes:





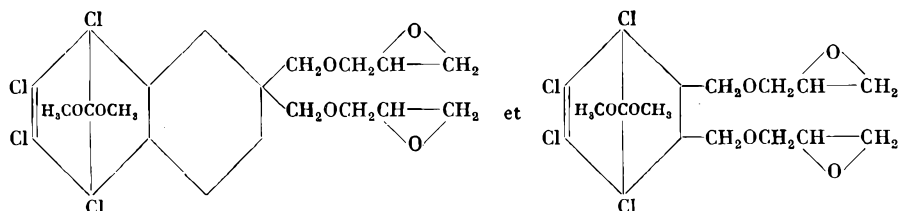
Le produit obtenu est un liquide en général assez foncé et qui contient 3,5 équivalents époxyde par kg et 33,5% de chlore environ. C'est le produit CIBA N° 8828, contenu dans le mélange X 199/2107.

D'une manière analogue, en partant cette fois du butènediol à la place du cyclohexènediméthanol, nous sommes arrivés au produit suivant :



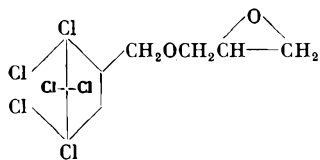
C'est également un liquide assez foncé qui contient 3,8 équivalents époxyde par kg et 40% de chlore environ. C'est le produit N° 8827 de CIBA, contenu dans le mélange X 199/2108.

Nous avons également fait la synthèse de combinaisons analogues dérivant des dialkoxytétrachlorocyclopentadiènes. Avec le diméthoxytétrachlorocyclopentadiène on arrive, par exemple, aux substances suivantes :



Mais ces substances sont moins intéressantes que les précédentes parce qu'elles sont moins riches en chlore.

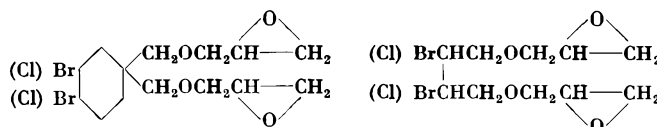
Nous avons aussi préparé un dérivé monoépoxyde avec l'allylglycidyléther et l'hexachlorocyclopentadiène :



Cette combinaison, qui ne contient qu'un groupe époxyde, ne peut naturellement pas donner lieu à la formation de résine et ne peut être utilisée que comme diluant actif ignifuge avec les désavantages que nous avons mentionnés ci-dessus. Entre-temps, il a du reste été breveté par Dow (AP 2 834 790). Dans tous les dérivés de l'hexachlorocyclopentadiène, le chlore a une bonne stabilité, ce qui doit permettre leur emploi dans l'industrie électrique.

Nous avons également préparé des dérivés ignifuges par halogénéation des dérivés non saturés mentionnés

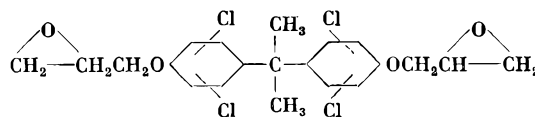
précédemment et qui ont servi à la réaction de DIELS-ALDER avec l'hexachro- ou les tétrachlorocyclopentadiènes et nous sommes arrivés aux produits suivants :



Le dérivé bromé du 3-cyclohexène-1,1-diméthanol est le produit d'essai X 339/2140 de CIBA.

Ces produits ont l'avantage d'être des liquides incolores assez fluides et qui se prêtent assez bien à la protection des surfaces. L'application peut se faire à froid au moyen d'amines. Les usages électriques sont moins indiqués à cause de la faible stabilité des halogènes.

On sait qu'on peut également préparer des résines incombustibles à partir des dérivés halogénés du dioxydiphénylpropane. On trouve, en effet, dans le commerce, les dérivés tétrachlorés et tétrabromés à partir desquels on peut préparer les dérivés diglycidiques dont la formule serait pour le dérivé chloré :



C'est le produit d'essai de CIBA N° 409.

Ces produits sont malheureusement relativement chers et sont solides. Ils ne peuvent, en conséquence, guère être durcis à froid avec les amines. Avec

les anhydrides d'acides ils permettent de préparer des résines incombustibles et ils ont été mis sur le marché, spécialement en Amérique, par CIBA et d'autres maisons.

#### Relation entre la stabilité de l'halogène et les propriétés électriques et la corrosion

La stabilité des halogènes joue un rôle important dans la qualité des résines. Lorsque les halogènes sont facilement saponifiables, ils peuvent avoir une mauvaise influence sur les résines époxydes, quant à la stabilité, la corrosion et surtout les propriétés électriques. Il existe des normes très sévères en Amérique, quant à la teneur en chlore. Avec certains de nos nouveaux produits, le problème se pose cependant d'une manière différente. L'halogène présente une bonne stabilité vis-à-vis des groupes époxydes et des alcalis. Nous avons chauffé nos produits à 180° et mesuré la diminution des groupes époxydes, de même que l'augmentation du chlore saponifiable, c'est-à-dire des halogènehydrides qui se forment par action des acides halogènehydriques sur les groupes époxydes. Nous avons reporté, dans la fig. 1, les varia-

tions de la teneur en groupes époxydes et en halogène saponifiable, en fonction du temps, pour les produits 8827, 8828, X 339/2140 et 409 chauffés à 180°. Une comparaison des différentes courbes est fort instructive. Les premiers trois produits présentent une bonne stabilité.

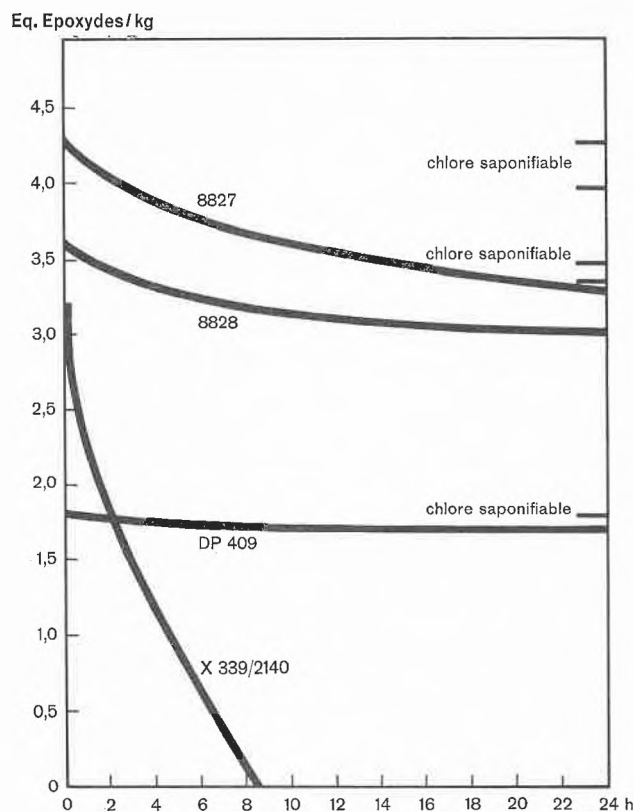


Fig. 1. Stabilité des résines non durcies à la chaleur (24 heures à 180°)

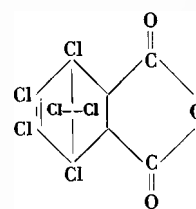
Avec le produit 409 la diminution des groupes époxydes correspond sensiblement à l'augmentation du brome saponifiable. Avec les produits 8827 et 8828, le quart seulement des groupes époxydes disparus a été transformé en chlorhydrine et les trois quarts correspondent à un autodurcissement de la résine, ce qui se remarque du reste par une augmentation de la viscosité. Ce cas est favorable, puisque seul le chlore saponifiable est nuisible. Le produit X 339/2140 est peu stable à 180°, en 9 heures tous les groupes époxydes ont disparu, dont 60% en formant des bromhydrines qui correspondent donc au brome saponifiable.

Les résultats obtenus s'expliquent par la constitution des résines examinées. Dans les produits 409, 8827 et 8828, les atomes d'halogène sont fixés sur des noyaux pauvres en atomes d'hydrogène et ils ne sont pas déshydrohalogénables. On ne peut donc pas avoir d'interréaction avec les acides halogènehydriques et les groupes époxydes. Dans le produit X 339/2140, au contraire, il s'agit d'un dérivé hydroaromatique. Le brome peut facilement

être séparé sous forme d'acide bromhydrique et après 9 heures on a une interréaction totale entre les groupes époxydes encore libres et cet acide.

Malgré cette faible stabilité thermique du brome, le produit X 339/2140 offre d'excellentes perspectives pour la protection des surfaces. Il durcit, en effet, très bien à la température ambiante avec les amines habituellement utilisées, en donnant un enduit peu coloré et totalement incombustible, alors que beaucoup de résines glycidiques ne durcissent complètement que grâce à une élévation de température pendant le durcissement et ne peuvent, en conséquence, être durcies en couches minces qu'avec un apport de chaleur. Il est clair qu'à froid, pour cet usage, la stabilité thermique n'a que peu d'importance.

On sait qu'on peut également préparer des résines qui présentent de bonnes propriétés ignifuges avec le HET-anhydride dont la formule est la suivante :



Cependant, contrairement à ce qu'on pourrait attendre, d'après les considérations ci-dessus, les résines obtenues ne sont pas aussi stables au-dessus de 150° que celles que nous avons décrites précédemment et qui dérivent également de l'hexachlorocyclopentadiène, ce qui se remarque par une séparation d'acide chlorhydrique et par une moins bonne résistance électrique superficielle au-dessus de 150°.

Nous avons effectué un grand nombre d'essais de durcissement avec nos produits chlorés 8827 et 8828, en général mélangés aux résines conventionnelles dérivant du dioxydiphénylpropane. Nos durcissements ont été faits avec de l'anhydride phtalique, en 24 heures à 140°, et les résultats obtenus les plus intéressants se trouvent dans le tableau 1. On voit qu'on arrive à l'autoextinction lorsque le mélange contient environ 13% de chlore. Il est clair que cette valeur représente une limite inférieure et que dans la pratique on doit s'assurer une marge de sécurité. On voit, d'autre part, qu'on peut incorporer jusqu'à 70% de produit 8828 sans que le point Martens ou les propriétés mécaniques ne baissent sensiblement. D'autre part, comme nous l'avons déjà dit, on a une résistance électrique au cheminement remarquable, à haute température.

#### Dérivés phosphorés

Comme nous l'avons dit, on arrive également à des dérivés ignifuges en incorporant du phosphore dans les résines. Lorsqu'on a à la fois du phosphore et des halogènes, on observe une activation réciproque, c'est-à-dire que l'effet ignifuge est augmenté et la proportion des éléments actifs peut alors être diminuée.

Tableau 1

Essai N°	Mélange de résines			Anhydride phtalique g	Point Martens °C	Résistance au choc kg/cm <sup>2</sup>	Résistance à la flexion kg/cm <sup>2</sup>	Teneur en chlore %	Propriétés ignifuges
	Produit 8828 g	Produit 8827 g	Résine F CIBA g						
1	—	—	100	67,3	116	5,4	13,2	—	brûle
2	70	—	30	51,4	108	6,9	11,3	14,7	autoextinguible
3	50	—	50	51	106	7,5	15,1	12,7	autoextinguible
4	50	—	50	58	107	8,6	12,8	10,4	brûle
5	—	50	50	54	92	5,7	16,0	13,5	autoextinguible

Tableau 2

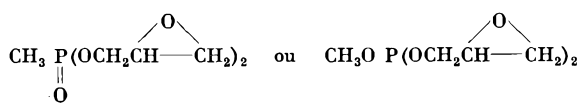
Essai N°	Mélange de résines			Trioxylényl- phosphate g	Triéthylène- tétramine g	Point Martens °C	Résistance au choc kg/cm <sup>2</sup>	Résistance à la flexion kg/cm <sup>2</sup>	Teneur en chlore %	Teneur en phosphore %	Propriétés ignifuges
	Produit 8828 g	Produit 8827 g	Résine F CIBA g								
1	—	—	83	17	12,9	62	15,4	13,7	—	1,17	brûle
2	—	—	60	40	9,2	<20	15,2	6,0	—	2,76	autoextinguible
3	70	—	30	—	12,0	77	13,5	12,0	19,8	—	"
4	16,6	—	66,4	17	10,1	54	17,1	14,2	4,8	1,30	"
5	13,2	—	52,8	34	7,9	24	11,7	3,6	3,8	2,38	"
6	18,3	—	73,2	8,5	11,0	59	9,4	13,7	5,2	0,58	"
7	—	16,6	66,4	17	12,2	63	15,6	13,3	6,1	1,28	"
8	—	8,3	74,7	17	12,6	63	6,5	12,5	3,0	1,14	"
9	—	—	100	—	13,0	88	16,2	11,6	—	—	brûle

L'introduction du phosphore, à côté des halogènes, peut se faire au moyen de substances inactives non époxydées. Les phosphates aromatiques, les tricrésyl- et trioxylénylphosphates, en particulier, se prêtent bien à cet usage parce qu'ils présentent une très grande stabilité chimique et un point d'ébullition très élevé. L'adjonction de dérivés phosphorés permet de durcir nos dérivés de l'hexachlorocyclopentadiène avec les amines, à froid. Sans ces diluants, la réaction est en général trop vive, et on observe une grande élévation de température qui peut donner lieu à des phénomènes de décomposition. Dans le tableau 2 sont reportés les chiffres se rapportant au durcissement avec la triéthylène-tétramine à basse tempé-

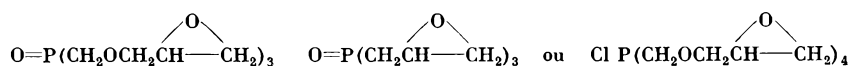
rature. Les essais 1 et 2 montrent qu'on arrive à un produit incombustible avec le phosphore seul, lorsque sa concentration atteint 2,8% environ. L'essai 3 montre qu'on arrive également à un produit ignifuge avec le chlore seul. Les essais suivants montrent comment la concentration des deux éléments peut être abaissée lorsqu'ils agissent simultanément. Les essais 2 et 5 montrent d'autre part que lorsque la teneur en trioxylénylphosphate augmente trop, les propriétés mécaniques et le point Martens baissent considérablement et les résines deviennent inutilisables.

En conséquence plusieurs auteurs ont cherché à préparer des dérivés phosphorés actifs contenant un, ou de préférence, plusieurs groupes époxydes. On a tout d'abord

fait la synthèse d'esters glycidiques des acides phosphoriques et phosphoreux comme :

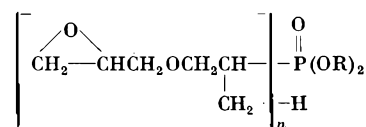


mais ces substances ne sont pas très stables et les résines obtenues ne présentent pas de bonnes propriétés mécaniques et électriques, ni une stabilité suffisante à la chaleur. Plusieurs auteurs ont cherché ces dernières années à préparer des phosphines glycidiques dans lesquelles les groupes glycidiques sont liés au phosphore par un atome de carbone comme :



Ces dérivés présentent une meilleure stabilité et conduisent à des résines ignifuges intéressantes. La synthèse de telles substances est malheureusement relativement compliquée et chère (voir p.ex. KINDLEY, GLEKAS et RITT, *Techn. Papers VI* [1960] 69).

Nous nous occupons aussi actuellement de la synthèse de dérivés phosphorés dans lesquels le phosphore est lié directement aux groupes glycidiques. Nous avons en particulier préparé des substances représentées par la formule générale suivante :



et dans laquelle R représente un groupe alkyle ou aryle et où  $n$  est en général compris entre 1 et 10. L'étude de ces nouveaux produits n'est pas encore terminée, mais ils présentent des perspectives intéressantes.

Ces nouvelles substances qui contiennent 3–13% de phosphore peuvent être durcies avec les anhydrides d'acides et avec les amines, elles conduisent à des résines

incombustibles, exemptes d'halogène. Lorsqu'elles sont durcies, en mélange avec les résines conventionnelles, elles n'en diminuent pas les propriétés mécaniques, contrairement à ce qui se passe avec le tricrésyl- ou le trixy-lénylphosphate. On remarque, comme avec les phosphates, une activation réciproque avec les dérivés halogénés.

## Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien Lacksysteme auf Basis von Epoxyharzen

Von J. J. ZONVELD

Koninklijke/Shell Plastics Laboratorium Delft (Holland)

### Summary

The past five years have shown a gradual advance of solvent-free epoxy resin systems. As is well-known, these systems possess the following advantages:

1. Considerable saving in time and expenses, it being possible to apply the desired layer thickness in one operation.
2. No loss of solvents.
3. Absence of offensive smell, fire risk reduced to a minimum, no danger of explosion.
4. Less deformation during curing of the film: as a result of the curing reaction a shrinkage of only 0.5 to 2% by volume is expectable.

In the beginning difficulties were experienced in formulating systems suitable for actual practice, and the methods of application were not yet sufficiently advanced. At present a wide range of resins, hardeners, diluents and cheaper additives are available, while new methods of application have also been developed.

In this lecture the available components and their influence on the properties of the layers are discussed. In selecting components due allowance should be made for the field and method of application. Hardeners will determine the curing rate and the minimum curing temperature. Diluents are required for obtaining a sufficiently low viscosity; they need not be bonded to the cross-linked macromolecule, but are sometimes physico-chemically bound or chemically built into the molecule as so-called reactive diluents. The proportioning of monofunctional epoxies as reactive diluents is discussed in some detail. Pigmenting, e. g. with leafing pigments or with graded sand and quartz flour is of great importance for special purposes.

The method of application by means of airless spraying at high pressure has lately been developed to such an extent that it can now successfully be used in practice. Details of experience gained in this field are given.

Seit 1957 ist eine Anzahl von Mitteilungen und Veröffentlichungen über dieses Thema erschienen, ohne daß es zu bedeutenden großtechnischen Anwendungen von lösungsmittelfreien Systemen gekommen ist. Sowohl die Schwierigkeiten in der Rezeptur, insbesondere das Erreichen der gewünschten, niedrigen Viskosität als auch die unvollkommenen Auftragsmethoden, die zwar im Labor als ausreichend erschienen, aber draußen in der

Praxis beim Anlegen größerer Flächen sich nicht als 100prozentig verlässlich erwiesen, waren die Ursachen für die relativ langsame Entwicklung.

Die Vorteile der Anwendung lösungsmittelfreier Epoxyharzschichten seien hier noch einmal in derselben Weise zusammengefaßt, wie sie in einem der ersten Vorträge über diese Systeme im Jahre 1957 angeführt wurden<sup>1</sup>. Gegenüber lösungsmittelhaltigen Bindemitteln sind speziell folgende Punkte hervorzuheben:

1. Große Zeit- und Kostenersparnis durch die Möglichkeit, die gewünschte Schichtstärke in einem Auftrag zu erzielen;
2. keine Lösungsmittelverluste;
3. kein unangenehmer Geruch, geringere Feuergefahr, keine Explosionsmöglichkeiten;
4. geringere Formveränderungen bei der Filmhärtung: Man rechnet mit einer Schrumpfung als Folge der Härtungsreaktion von nur 0,5 bis 2 Volumprozenten.

Die Epoxyharze können bekanntlich auf verschiedene Art in Farbfilmen zur Vernetzung gebracht werden. Die typische Art der Durchhärtung der Epoxyharze ist diejenige, bei der während der Filmbildung die Epoxygruppen eine Reaktion mit einem Härter eingehen. In anderen Vernetzungsprozessen bedient man sich gewisser Reaktionspartner, die keine Epoxygruppen enthalten, wie bei der Esterbildung oder bei einer Präkondensation. In diesen Fällen geschieht die Vernetzung im Film über Doppelbindungen oder über OH-Gruppen. Bei der Aminhärtung muß bedacht werden, daß die Mischung von Harz und Härter bei Raumtemperatur nicht stabil ist, weshalb die beiden Komponenten erst kurz vor dem Gebrauch zusammengebracht werden dürfen. Die Reaktionsfreudigkeit ist einer der Faktoren, die für die Verarbeitungszeit (in der englischen Literatur mit *pot-life* bezeichnet) und für die Durchhärtungsgeschwindigkeit

<sup>1</sup> J. J. ZONVELD, FATIPEC-Vortrag, 1957, *Farbe u. Lack* 64 (1958) 125–30.

keit des aufgetragenen Films bestimmend sind<sup>2,3</sup>. Der ideale Fall, daß die beiden Komponenten sowohl ein langes *potlife* als auch bei Zimmertemperatur eine schnelle Härtung aufweisen, ist nicht zu verwirklichen.

Von größtem Interesse sind die Systeme, die bei Zimmertemperatur durchhärten. Über sie soll im folgenden hauptsächlich gesprochen werden. Es gibt nur eine beschränkte Auswahl von Harzen und Härtern, die den Anforderungen an Viskosität und Härtegeschwindigkeit genügen. Zwar ist in der praktischen Anwendung die Durchhärtung in manchen Fällen durch Einbrennen möglich, und sie kann sogar zu einer besonders großen Widerstandsfähigkeit der Beschichtung führen. Der Umfang dieses Anwendungsgebietes ist aber – jedenfalls heute noch – wesentlich kleiner. Einbrennsysteme sind vom Lackfachmann leichter zusammenzustellen, weil er Härter gebrauchen kann, die erst bei höherer Temperatur aktiv sind. Um die zum Auftrag mit der Spritzpistole oder mit der Lackgardine bzw. zum Walzenauftrag notwendige reduzierte Viskosität zu erreichen, kann er die Temperatur seiner Farbe entsprechend erhöhen, ohne Gefahr zu laufen, daß eine Gelierung eintritt.

Eine andere Methode, um Lackfilme lösungsmittelfrei aufzutragen, ist das Wirbelsinterverfahren, das ich hier nicht näher beschreiben, sondern nur nennen möchte, als ein zweites Beispiel, bei dem das Gemisch von Harz und Härter bei Raumtemperatur haltbar ist und erst bei höherer Temperatur in der Lackschicht reagiert.

Die Variablen, die beim Aufbau einer Rezeptur beobachtet werden sollten, betreffen die Rohstoffe und ihre Mischungen, die Auftragsmethoden und die Anforderungen des Endgebrauchs. Auf Grund der großen Anzahl der Variablen können viele Rezepturen ausgearbeitet werden, und die Merkblätter der Rohstoffherstellerfirmen zeigen, daß die Richtrezepturen sehr verschiedenartig sein können. Nähere Einzelheiten über diese Rezepturen anzuführen, würde über den Rahmen dieses Vortrags hinausgehen. Wir wollen deshalb die chemischen und physikalischen Grundregeln beschreiben, welche dann dem Chemiker der Farbenfabriken ermöglichen sollen, die Merkblätter richtig zu interpretieren und ein Endprodukt von spezifisch gewünschter Qualität herzustellen.

In der englischen Fachsprache wird vielfach statt *solventfree coatings* der Ausdruck *high-solids coatings* gebraucht. Der letzte Ausdruck entspricht mehr den Tatsachen, weil von Fabrikanten öfters z. B. 10% Xylol oder andere Lösungsmittel mitverwendet werden, um die richtige Verarbeitungviskosität einzustellen. Der größere Teil dieses Lösungsmittels wird aus einer dicken Lackschicht nicht sofort verdunsten. Die Schicht wird sich wie lösungsmittelfrei verhalten in dem Sinne, daß in den ersten Stufen der Filmbildung keine physikalische Trocknung stattfindet. Da ein kurzes, deutsches Syn-

onym für *high-solids* nicht besteht, werden wir im folgenden Bindemittel mit einem geringen Lösungsmittelanteil ebenfalls als «lösungsmittelfrei» bezeichnen.

#### Epoxyharz-Bindemittel mit niedriger Viskosität

Die gebräuchlichsten und bestbewährten flüssigen Epoxyharztypen haben in unverdünnter Form eine zu hohe Viskosität. Die Verarbeitung der lösungsmittelfreien Systeme erleichtert man durch Zusatz niedrigviskoser, inerte oder reaktiver Verdüner zum Epoxyharz. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die von Shell produzierten, flüssigen Epoxyharzen und von Mischungen mit diesen Harzen. Weiter werden auch die entsprechenden Viskositätswerte angeführt. Zuzufolge des zähflüssigen Charakters des Harzes «Epikote» 834 ist dieses nicht in der Tabelle aufgenommen. Nur in Sonderfällen, wo die Anwendung höherer Temperaturen möglich ist, kann dieses Harz für lösungsmittelfreie Systeme eingesetzt werden. Das Harz «Epikote» 812 ist ein aliphatisches Polyepoxyd im Gegensatz zu den anderen «Epikote»-Harzen, die alle auf Basis von Diphenylolpropan hergestellt werden. Die angegebenen Viskositäten stellen typische Mittelwerte aus dem Spezifikationsbereich dar.

Inerte Verdüner sollen möglichst billig sein, gute Mischbarkeit zeigen, die Reaktivität zwischen Harz und Härter nicht ungünstig beeinflussen und eine geringe Flüchtigkeit besitzen, so daß der Verdüner nicht im Laufe der Jahre wesentlich aus dem gehärteten System verdunstet. Beispiele sind *pine oil*, Furfurylalkohol, Diäthylen- oder Dipropylenglykol und Dinonylphenol. Die Zusatzmengen sind völlig abhängig vom Anwendungszweck der Beschichtung und von den Mischungsverhältnissen. Unter Umständen sind 150 Gewichtsteile des inerten Verdünners auf 100 Teile Epoxyharz zulässig.

Ob ein System ökonomisch akzeptabel ist, hängt weitgehend von der Möglichkeit ab, geeignete Verdüner zu finden. Dies ist jedoch eine reine Sache der Erfahrung. Das Beispiel eines erwarteten und dabei erfolgreichen Systems war das Epoxy/Kohlenteer-Gemisch, worin jedoch der geeignete Kohlenteertyp schwierig zu definieren ist.

Tabelle 1: Viskosität der flüssigen Epoxyharze und ihrer Mischungen bei 25°C

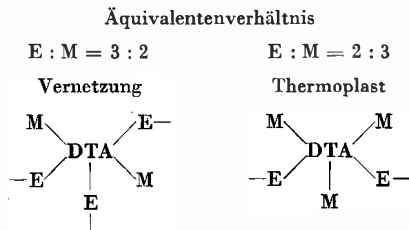
	Gewichtsteile in der Mischung	Poise
«Epikote» 828	–	130
«Epikote» 815	–	9
«Epikote» 812	–	1
«Epikote» 828	90	24
Phenylglycidyläther	10	
«Epikote» 828	90	9
<i>n</i> -Butylglycidyläther	10	
«Epikote» 828	90	35
Vinylcyclohexendiepoxyd	10	
«Epikote» 828	90	10
Xylol	10	

<sup>2</sup> H. ZUMSTEIN, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 60 (1958) 547–52.

<sup>3</sup> O. LISSNER, FATIPEC-Vortrag, 1959, *Farbe u. Lack* 66 (1960) 14–20.

Das Problem ist nun, aus der Vielfalt der chemischen Produkte eine für diesen Zweck brauchbare Flüssigkeit auszuwählen, die zu einem niedrigen Preis ohne Qualitätsschwankungen laufend anfällt.

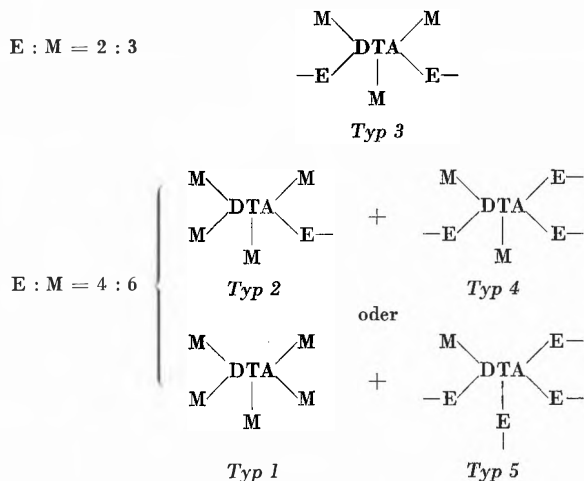
Reaktive Verdüner sind meistens monofunktionell. Wir werden deshalb speziell die Monoepoxyverdünner, wie z.B. Butyl- oder Phenylglycidyläther, betrachten. Sie können nicht in zu großen Mengen beigemischt werden, da die Epoxygruppe eines Monoepoxyds den aktiven Wasserstoff eines Polyamins eliminiert, ohne zur Vernetzung beizutragen.



Figur 1

E = bifunktionelles Epoxyharz und M = Monoepoxyd

Figur 1 zeigt die vereinfachten Strukturformeln mit den Bindungen der Monoepoxydmoleküle M und der bifunktionellen Epoxyde E am Härtermolekül Diäthylentriamin (DTA). Das letztere hat fünf Wasserstoffatome an zwei primären und einer sekundären Aminogruppe, die maximal mit fünf Epoxygruppen reagieren können. Denken wir uns den Fall, daß das bifunktionelle Harz «Epikote» 828 in einem Gemisch mit Phenylglycidyläther in einem Äquivalentverhältnis von 2 zu 3 mit DTA reagiert, und betrachten wir den Endzustand, worin keine Epoxygruppen oder Aminowasserstoffe mehr vorhanden sind. Auf Basis der Epoxyäquivalentgewichte, die 190 bzw. 150 betragen, stimmt dies mit einem Gewichtsverhältnis von 46 zu 54 überein. Wenn nur Moleküle vom Typ 3 geformt werden, wie in Figur 2 gezeigt, würde die Polyaddition zu einem thermoplastischen Makromolekül führen. Es werden jedoch parallel



Figur 2

auch Moleküle der Typen 2 und 4 oder sogar der Typen 1 und 5 gebildet. In der Häufigkeitsverteilung dieser verschiedenen Typen wird Typ 4 wenig und Typ 5 noch weniger vertreten sein, aber es wird jedenfalls neben den linearen Polyadditionsprodukten (aus Typ 3) auch vernetzte Makromoleküle geben. Zufolge ihrer geringen Anzahl werden sie daher wenig zur Bildung der dreidimensionalen Struktur und somit auch wenig zur mechanischen Festigkeit beitragen. In Übereinstimmung mit diesen theoretischen Betrachtungen läßt es sich leicht an durchgehärteten Harzplatten demonstrieren, daß monofunktionelle, reaktive Verdüner nur in geringen Mengen zugesetzt werden können.

### Bei Raumtemperatur wirksame Härter

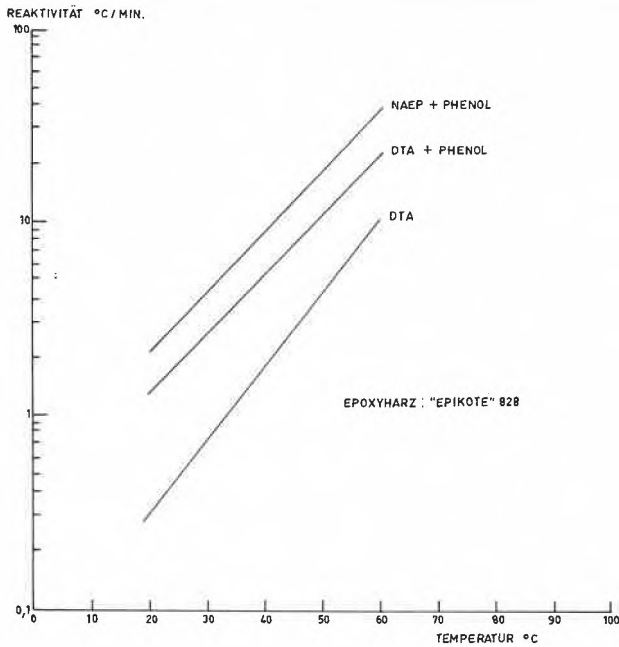
In Tabelle 2 wird eine Auswahl von Härtern angegeben, die zufolge ihrer niedrigen Viskosität in lösungsmittelfreien Systemen angewendet werden können. Festkörper können nur dann gebraucht werden, wenn sie bei Zimmertemperatur in einem inerten Verdüner löslich sind oder in einer eutektischen Mischung mit anderen Festkörpern in eine flüssige Form gebracht werden können. Es ist weiterhin denkbar, einen genügend reaktiven Härter als feines Pulver mit Füllstoffen oder Pigmenten in die Harzkomponente einzubringen und auf diese Art die Härtung auszuführen.

Tabelle 2: Niedrigviskose Härter

Äthylendiamin Diäthylentriamin Triäthylentetramin	} Dieselben auch abgeleitet von Propylen
N-Aminoäthylpiperazin Metaxylendiamin Zykoaliphatische Amine Imidazoline und von Fettsäuren abgeleitete Polyamine Niedrigmolekulare Polyaminoamide Eutektische Mischungen von Anhydriden Lösungen von festen Aminen in Weichmachern oder Verdünnungsmitteln Niedrigviskose Addukte der Amine mit Epoxyden Mischungen dieser Härter miteinander	

Die Reaktivität eines Härters mit einem Epoxyharz kann auf einfacher Weise calorimetrisch bestimmt werden. Dabei wird die bei der Reaktion freiwerdende Wärme gemessen und nach der von EDWARDS<sup>4</sup> in unserem Laboratorium entwickelten Methode interpretiert. Diese Methode liefert praktisch anwendbare Ergebnisse. So kann man z.B. bei der Herstellung von Gießharzformlingen exakte Voraussagen über die auftretenden Temperaturen machen. Figur 3 zeigt einige Kurven, die der Arbeit von EDWARDS entnommen wurden. Die Methode gestattet, in einem Versuch die Reaktivitäten bis zu hohen Temperaturen zu bestimmen. In Tabelle 3 sind die Reaktivitäten bei 25 °C in °C pro Minute ausgedrückt.

<sup>4</sup> G. R. EDWARDS, *British Plastics* 1960 (May) 203-8.



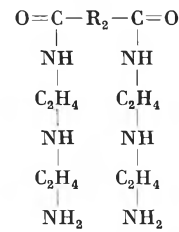
Figur 3. Reaktivitätsverlauf mit verschiedenen Härtern

Die Dosierungen sind entweder die stöchiometrischen oder die von den Härterfabrikanten empfohlenen Mengen. Der Zusatz eines Monoepoxydes, wie Butylglycidyläther, ändert die Reaktivität nicht. Da durch letzteres die Gesamtkonzentration der Epoxygruppen nicht wesentlich beeinflusst wird, ist eine Reaktivitätsänderung auch nicht zu erwarten. Die wohlbekannt beschleunigende Wirkung des Phenols zeigt sich hier klar. Innerhalb der praktisch verwendeten Dosierungen ist die Wirkung proportional dem Zusatz, und zwar beschleunigt 1 Gewichtsteil Phenol pro 100 Teile Harz bei Anwendung von DTA die Reaktion um 0,13°C/min und bei Anwendung von NAEP um 0,17°C/min.

Tabelle 3  
Reaktivität der Polyamine mit «Epikote» 828 bei 25°C

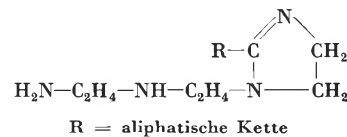
Polyamin	Gewichtsteile per 100 Teile Harz	Reaktivität in °C/min
Diäthylentriamin	10	0,50
Diäthylentriamin + n-Butylglycidyläther	11 } 10 }	0,50
Diäthylentriamin + Phenol	10 } 10 }	
N-Aminoäthylpiperazin	20	1,10
N-Aminoäthylpiperazin + Phenol	20 } 10 }	2,80
Langkettiges, aliphatisches Polyamin	35	
«Versamid» 125	54	0,20
«Versamid» 125	100	1,30
«Synolide» 960	65	0,16
«Genamid» 250	43	0,36
«Genamid» 310	43	0,25

Es hat sich in letzter Zeit erwiesen, daß einige Härter gewisse, bisher noch nicht beschriebene Möglichkeiten in der Anwendung bieten können, worüber im folgenden nähere Details gebracht werden sollen.



Figur 4. Polyaminoamid

In den letzten Jahren haben die Polyamidharze immer mehr an Bedeutung als Härter gewonnen<sup>5</sup>. Sie sind Amide von Polyaminen und dimerisierten Fettsäuren und werden deswegen besser als Polyaminoamide bezeichnet (Figur 4). Bei völliger Entwässerung während der Herstellung können auch Imidazoline entstehen (Figur 5), die eine niedrige Viskosität zeigen. Die drei letzten Härter der Tabelle 3 sind Beispiele von Härtern,



Figur 5. Struktur eines Imidazolins aus Triäthylentetramin

die Imidazoline enthalten. Das «Genamid» 310 ist eine Mischung von «Genamid» 250 (Imidazolin) und «Versamid 140» (Polyaminoamid). Die Polyaminoamide und Imidazoline schwanken stark in der Reaktivität. Der große Bereich der möglichen Mischverhältnisse dieser Härter mit Epoxyharzen ergibt auch die Möglichkeit, die Reaktivität je nach Bedarf einzustellen. Das in der Tabelle 3 gegebene Beispiel des «Versamids» 125 zeigt, daß die Reaktivität des Systems von «Epikote» 828 mit 100 Teilen «Versamid» sechsmal so groß ist als mit 54 Teilen. Diese beiden Härtermengen sind so gewählt, weil die optimale Härtung bei Raumtemperatur mit 100 Teilen, dagegen bei 100°C mit 54 Teilen von «Versamid» 125 erhalten wird. Die 54 Teile entsprechen genau dem stöchiometrischen Gehalt an aktivem Aminwasserstoff.

Epoxyfarben fordern bekanntlich eine bessere Untergrundvorbehandlung als Ölfarben und Alkydfarben. Um z. B. mit Epoxyfarben bei Stahlplatten die besten Resultate zu erzielen, müssen diese völlig frei von Rost und Fett sein. So hat sich in der Praxis herausgestellt, daß amingehärtete Farben auf Basis von «Epikote» 1001, auf gebürsteten Stahl, also auf einen nicht völlig entrosteten Untergrund, aufgetragen, weniger zur Unterrostung neigen, wenn ein Polyaminoamid und nicht Diäthylentriamin als Härter verwendet wird.

<sup>5</sup> W. GÖTZE, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 26 (1960) Heft 8.

Ähnliches gilt auch für lösungsmittelfreie Systeme. So ist es möglich, mit Hilfe von Aminoamiden eine Korrosionsschutzfarbe aufzubauen, mit deren Hilfe man rostigen und sogar nassen Stahl schützen kann. In einem amerikanischen Forschungslabor der Shell-Gruppe hat man gefunden, daß auf Basis von «Epikote» 828 und mit einem Überschuß an «Versamid» 125 mit geeigneten Pigmenten ein pastenartiges Produkt hergestellt werden kann, das sich auf Stahl oder Beton leicht mit einem Spatel auftragen läßt. Man hat die Masse sogar unter Wasser aufgetragen und nach zwei Jahren gute Haftung und keine Unterrostung beobachten können. Das Verhalten während der Durchhärtung mit Aminoamiden ist in diesen Fällen vielleicht auf eine Adsorption und Orientierung der polaren, langkettigen Moleküle in der Grenzschicht Stahl-Epoxyharz zurückzuführen.

#### *Beigemischte Stoffe*

In lösungsmittelfreien Systemen werden neben den Epoxyharzen und Härtern eine große Anzahl von andern Stoffen eingesetzt. Diese Beimischungen werden vom Fabrikanten gewählt, um den gewünschten spezifischen Anwendungen zu entsprechen. Wir sprachen im Abschnitt über Epoxyharze schon von flüssigen Extendern, deren Zweck es ist, die Viskosität herabzusetzen und dabei auch das System zu verbilligen. Aus der großen Vielfalt der Zusatzstoffe wollen wir nun einige wichtige herausgreifen und näher besprechen. Zu diesen gehören Kohlenteer und Bitumen, Flexibilisatoren, Pigmente und Aggregate.

Kohlenteer/Epoxyharz-Kombinationen gelangten zuerst in den Vereinigten Staaten zur Entwicklung. Es wurde dort das «Epikote» 834 benutzt, wobei ziemlich viel Lösungsmittel nötig war, um die gewünschte Streichviskosität zu erreichen. Die Epoxy/Kohlenteer-Systeme, die später in Europa populär geworden sind, waren vielmehr als lösungsmittelfreie Systeme zu betrachten, da der Gebrauch von niedrigviskosen Harzen, wie «Epikote» 828 oder «Epikote» 815, nur wenig Zusatz von Lösungsmitteln forderte. Die auf dem Markt zur Verfügung stehenden Produkte haben sich vorzüglich bewährt, obgleich sich auch gewisse Nachteile zeigten. In einigen Ländern Europas ist die Kohlenteer produzierende Industrie nicht imstande, einen Teer von konstanter Qualität zu liefern. Die Farbenfabriken können deshalb nicht immer eine konstante Spezifikation ihrer Erzeugnisse garantieren. Der zweite Nachteil ist die Eigenfarbe, die in der Praxis durch Pigmentzusatz im besten Fall auf Schmutziggelb oder Rot geändert werden kann.

Da Bitumen in einer weit konstanteren Qualität auf dem Markt ist, erscheinen Kombinationen mit diesem Produkt interessant. Die Mischbarkeit mit Epoxyharzen ist jedoch viel begrenzter, so daß in der Praxis wenige und dann nur geblasene oder sonstwie thermisch behandelte Bitumina in Betracht kommen. Wenn trotzdem begrenzte Mischbarkeit vorliegt, kann mit flüssigen Aromaten öfters ein homogenes System erhalten werden.

Solche Extender des obengenannten Charakters sind in Epoxy/Bitumen-Systemen übrigens immer nötig, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu erzielen.

Wir möchten in allgemeinem Sinne postulieren, daß die lösungsmittelfreien Systeme mit geeigneten Extendern von niedriger Viskosität, wie beschrieben, in der Zukunft gegenüber Epoxy/Kohlenteer- oder Epoxy/Bitumen-Systemen bevorzugt werden sollten. Die bessere Farbe, die niedrigere Viskosität und der dadurch bedingte geringere Lösungsmittelbedarf und zuletzt auch die höhere Konstanz der Extender-Qualität sind die Aspekte, die zugunsten der Extender und gegen Kohlenteer oder Bitumen sprechen.

Bei richtiger Wahl des Extenders sind diese Systeme bezüglich des Verhaltens der Beschichtung (Härte, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit u.a.) und auch des Preises vollkommen den Kohlenteer- oder Bitumensystemen äquivalent.

Um eine höhere Flexibilität der Farbschichten zu erreichen, werden Flexibilisatoren verwendet. So werden z. B. Weichmacher hierfür eingesetzt. Es kann aber auch das Epoxyharz, der Härter oder der Extender die Funktion eines Flexibilisators übernehmen.

So wurde in den Vereinigten Staaten ein neues Epoxyharz, «Epon» 871 genannt, entwickelt, das Epoxyharzsystemen eine größere Flexibilität verleiht. Es besitzt eine Viskosität von ungefähr 5 Poise und ist völlig mischbar mit den gängigen Epoxyharzen. Die Beimischung von 871 zu lösungsmittelfreien Systemen erscheint daher angebracht. Da das Harz erst seit kurzer Zeit als Entwicklungsprodukt in Europa eingeführt worden ist, liegen noch keine näheren Angaben über seine Anwendung in der Praxis vor.

Aus der Gruppe der Härter wären die Polyaminoamide, die Imidazoline und die Thiokole zu nennen, die als Flexibilisatoren in lösungsmittelfreien Systemen fungieren können. Die Polyaminoamide und Imidazoline haben wir bereits im Kapitel «Härter» eingehend besprochen. Wir wollen daher an dieser Stelle die Thiokole näher betrachten.

So ist z. B. Thiokol EM-308, das chemisch den Polyaminoamiden nahesteht, ein Härter und zugleich auch

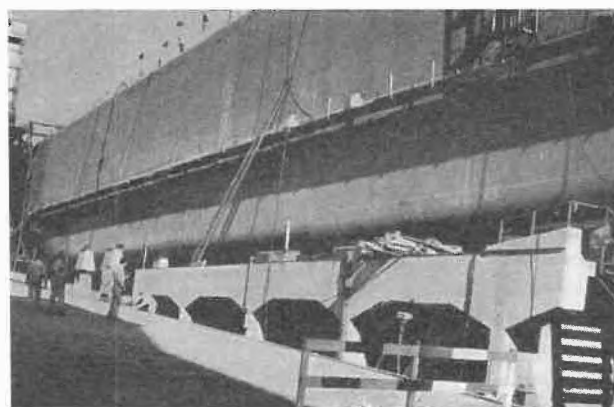


Abb. 1. Vorgrundierte Schiffswand

ein Flexibilisator. Wenn man den Zusatz dieses Produktes auf 100 Teile «Epikote» 828 von 75 auf 125 Gewichtsteile erhöht, fällt die Zugfestigkeit von 430 auf 35 kg/cm<sup>2</sup>, die Bruchdehnung jedoch steigt von 15 auf 85%. Die Thiokole haben eine ausgezeichnete Mischbarkeit. Mit dem niedrigviskosen Thiokol LP-3 kann man je nach Einsatz bis zu 100 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Harz die Flexibilität des Endproduktes in weiten Grenzen variieren. Ein Nachteil der Thiokole ist der Geruch, der jedoch nur während des Mischens und Auftragens unangenehm ist und nach der Durchhärtung völlig verschwindet.

Die Pigmente für lösungsmittelfreie Systeme erfordern keine besondere Aufmerksamkeit, bezüglich ihrer Funktion einen bestimmten Farbton bzw. einen gewünschten Füllungsgrad zu erzielen. Um Schichtdicken von mindestens 200  $\mu$  auch an vertikalen Wänden auftragen zu können, sind bestimmte rheologische Eigenschaften des Systems notwendig. Sie können mit Hilfe von Thixotropierungsmitteln, wie «Bentone» 38 oder «Aerosil», eingestellt werden.

Wenn es sich um dicke Schichten wie Fußbodenbeläge handelt, sind folgende zwei Punkte zu beachten:

1. Einerseits die geeignete Zusammensetzung des Bindemittels, ähnlich wie in Lacksystemen.
2. Andererseits die Füllung mit Pigmenten und grobkörnigen Füllstoffen, wenn ein maximales Volumen an mineralischen Aggregaten erwünscht ist.

Auf diese Weise kann der Anteil an teuren, harzhaltigen Bindemitteln gering gehalten werden, was einen wesentlichen Einfluß auf den Preis des Belages hat.

#### *Vorbehandlung des Untergrundes*

Abgesehen vom System Epoxyharz/«Versamid», das, wie bereits erwähnt, auf nassem Stahl aufgebracht werden kann, sind die für Epoxyharzlacksysteme geltenden Vorschriften der Vorbehandlung streng einzuhalten. Ausgedehnte Versuchsserien ergaben eindeutig, daß die beste Haftung durch vorheriges Strahlen mit Sand, Korund oder mit Stahlschrot erreicht wird. Die Entrostung durch Säurebeizen soll nur dann angewandt werden, wenn vorher angestellte Versuche gezeigt haben, daß die zu verwendende Beizmethode, das Waschen und Neutralisieren bzw. Phosphatieren, sich nicht nachteilig auf das Verhalten der Schutzschicht auswirkt. Eine Schnellprüfung kann durch einfaches Einhängen von kreuzförmig angekratzten Versuchsplatten in destilliertes Wasser bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Etwaige Unterrostungserscheinungen können so innerhalb kurzer Zeit festgestellt werden.

Großversuche im Schiffsbau in Holland ergaben eine ausgezeichnete Haftung, wenn die vorher gestrahlten und mit einer Epoxy/Zinkstaub-Grundierung geschützten Schiffsplatten und Profile mit einer lösungsmittelfreien Farbe versehen waren. Diese Art von Arbeitstechnik, gestrahlte und unmittelbar darauf mit einer Epoxy/



Abb. 2. Tankersektionen, vorgrundiert mit Epoxy/Zinkstaub-Grundierung

Zink-Grundierung gespritzte Platten zu verwenden, gelangt immer mehr in Schiffsneubauten zur Anwendung. Um z. B. die Innenseite eines Tanks mit lösungsmittelfreien Epoxysystemen zu beschichten, werden einfach die vorgrundierten und zum Bau verwendeten Stahloberflächen nach Beendigung der Konstruktion gespritzt, ohne daß irgendwelche Entrostungsarbeiten im Tank erforderlich sind. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen vorgrundierte Oberflächen auf der Werft.



Abb. 3. Auftrag auf eine Schiffswand durch luftloses Spritzen

### Auftragsmethoden

Die klassische Auftragsmethode von Farben mit der Bürste ist bei lösungsmittelfreien Systemen ebenfalls möglich, doch ist das Anlegen von größeren Flächen für die Anstreicher sehr ermüdend. Erst wenn man durch Lösungsmittelzusatz die Streichfähigkeit verbessert, wird das Auftragen mit der Bürste erleichtert. Doch verliert man auf diese Weise die vorteilhaften Eigenschaften von lösungsmittelfreien Systemen.

Das Auftragen mit der Zweikomponentensspritzpistole wäre wohl die ideale Methode, doch gibt es noch immer keinen in der Praxis brauchbaren Apparat. Leider sind diese Geräte nicht genügend weit entwickelt, um auch unter schwierigen Umständen oder mit mäßig geschulten Arbeitskräften damit arbeiten zu können.

Einen großen Fortschritt ergab im letzten Jahr die ausgereifte Konstruktion eines luftlosen Spritzgerätes mit einer Einkomponentensspritzpistole. Das Gerät wird mit einem Druck von z. B. 5 atü, den man einem Kompressor oder direkt aus der Werksleitung entnimmt, betrieben. Jedoch wird dieser Druck auf etwa 120 atü hydraulisch multipliziert, und die Farbe wird mit diesem erhöhten Druck aus der Düse gepreßt. Die Farbe wird beim Austritt fein verteilt, ohne daß die beim normalen Spritzen vorkommenden, großen Luftvolumen

ausgestoßen werden. Zuzufolge der großen Arbeitgeschwindigkeit der luftlosen Spritzpistole – es können in einer Stunde 150 m<sup>2</sup> mit einer Schichtdicke von 200 µ versehen werden – ist das Vorratsgefäß innerhalb von 10 Minuten entleert. So können auch mit diesem Gerät Systeme mit einem *potlife* von nur einer halben Stunde aufgetragen werden. Abb. 3 zeigt das Arbeiten mit dem luftlosen Spritzgerät an einer Schiffswand. Es ist sogar möglich, zwei Spritzpistolen an ein Vorratsgefäß anzuschließen, so daß die Gefahr der Gelierung des vorge-mischten Systems mit kurzem *potlife* äußerst gering ist. Die Ergebnisse an größeren Versuchsflächen auf Tanks und Schiffen haben uns zur Überzeugung gebracht, daß diese Auftragsmethode im heutigen Stadium die ökonomischste ist. Es ist beabsichtigt, in den kommenden Monaten einige Projekte mit Tausenden von Quadratmetern in Schiffstanks in dieser Weise auszuführen.

Obwohl man mit dem luftlosen Spritzgerät einen wesentlichen Fortschritt erzielen konnte, wird jedoch die Zweikomponentenpistole in Zukunft ganz wesentlich die Auftragsmethodik vereinfachen. Erst dann wird es möglich sein, ultraschnelle Härter einzusetzen, mit deren Hilfe man eine weitgehende Durchhärtung schon nach wenigen Stunden erreicht. Die derart beschichteten Flächen können dann innerhalb kurzer Zeit begangen werden.

## Ansprüche an Epoxyharze als Bindemittel für vakuumimprägnierte Hochspannungsisolationen

Von K. BLINNE

Maschinenfabrik Oerlikon/Zürich, Abteilung Materialprüfung

### Summary

By replacing the binders shellac and asphalt by plastics such as epoxy-resins, high-tension insulations for electrical machines could be considerably improved.

The working-technique made such resins necessary which possess a viscosity characteristic allowing them to be used as impregnating material.

Principally the qualitative requests are on the whole reached, but the temperature-range of the application is naturally limited by the properties of the resins. To enlarge this temperature-range to higher temperatures, resins are needed which show, besides the necessary temperature-dependence of the physical properties, also a sufficient ability of resistance against ageing.

### 1. Einleitung

Etwa bis 1950 wurden als Bindemittel für Hochspannungsisolationen fast ausschließlich die thermoplastischen Stoffe Schellack und Asphalt benutzt. Zunächst in Amerika, bald danach aber auch in Europa wurden infolge der ungenügenden thermo-mechanischen Festigkeit der bis dahin angewendeten Isolationssysteme

härthbare, warmfeste Kunststoffe als Bindemittel eingesetzt. Dadurch wollte man die Zuverlässigkeit der Hochspannungsisolationen erhöhen und ihren Temperaturbereich vergrößern. Zu diesem Zweck waren jedoch Kunstharztypen notwendig, die ohne Abspaltung flüchtiger Reaktionsprodukte aushärteten und somit die Herstellung von hohlraumfreien Isolationen ermöglichten. Geeignete Materialien lagen in den ungesättigten Polyesterharzen und in den Epoxyharzen zu diesem Zeitpunkt bereits vor.

Die Eigenschaften dieser beiden Stoffgruppen sind in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden, was zu einer weitgehenden Abgrenzung ihrer Einsatzgebiete führte. Trotzdem werden beide Harztypen, in der Mehrzahl der Fälle zwar in geeignet modifizierter Form, in der Elektroindustrie weiterhin nebeneinander als Bindemittel für Hochspannungsisolationen verwendet.

Im folgenden sollen die auf diesem Anwendungsgebiet an die Harze gestellten Ansprüche diskutiert werden, wie sie sich aus der Art der Verarbeitung und den quali-

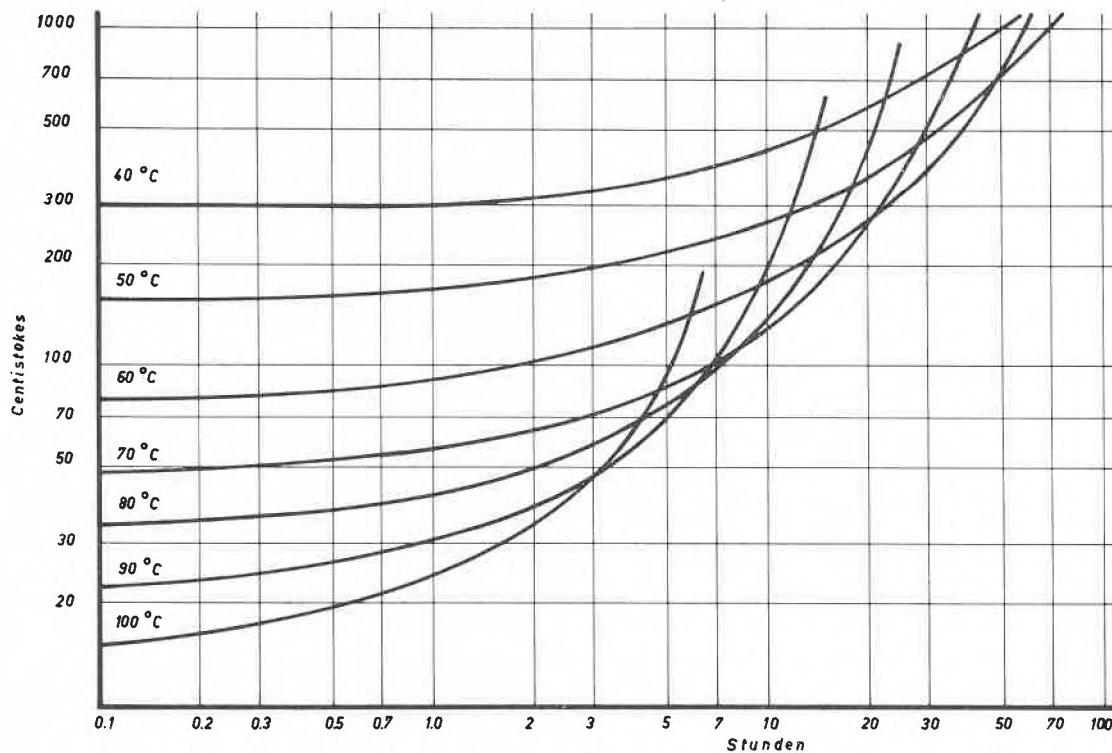


Abb. 1. Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit mit der Temperatur als Parameter für eine zur Vakuumimprägnierung von Isolationen verwendete Harzkombination

tativen Anforderungen an das Endprodukt ergeben. Dabei soll vor allem auf die Epoxyharze eingegangen werden.

## 2. Verarbeitungstechnische Anforderungen

### 2.1 Verarbeitungstechnik

Die Herstellung der Hochspannungsisolationen geschieht in der Art, daß ein vorher aufgebracht Winkel eines glimmerhaltigen, nahezu bindemittelfreien Isolationsmaterials im Vakuum mit dem Epoxyharz imprägniert und anschließend zu einer festen Isolation ausgehärtet wird.

Bei der Festlegung der Arbeitsweise wird angestrebt, den Imprägnierprozeß in ähnlicher Weise wie bei der Verwendung lösungsmittelhaltiger Isolierlacke kontinuierlich auszuführen. Dazu sind jedoch Harze hinreichender Qualität notwendig, die allein durch Ersatz des bei der Imprägnierung entnommenen Anteils durch frisches Harz eine konstante und zur Durchführung des Imprägnierprozesses geeignete Viskosität beibehalten. Das Auffinden derartiger Harzkombinationen ist bisher nicht gelungen und wird durch folgende Umstände erschwert.

1. Der Fortfall des stark verdünnenden Lösungsmittels erfordert, daß das Harz zur Erreichung der für die Imprägnierung notwendigen Viskosität bei erhöhten Temperaturen verarbeitet wird. Bei diesen Temperaturen zeigen die Harze aber einen wesentlich rascheren Viskositätsanstieg als bei Raumtemperatur.

2. Durch das häufig sehr sperrige Imprägniergut besteht ein sehr ungünstiges Verhältnis von benötigter zur aufgenommenen Harzmenge.
3. Der Anfall an sehr unterschiedlichen Imprägniergütern erschwert eine kontinuierliche und gleichmäßige Belastung der Imprägnieranlage.

Die Verarbeitung mußte daher zunächst so gestaltet werden, daß sie den einzelnen Imprägniergütern besser angepaßt werden konnte. Dabei ergaben sich folgende Arbeitsweisen:

1. Die Imprägnierung in der anschließend zur Formgebung oder Pressung benutzten Kokille, in der auch die Aushärtung stattfindet.
2. Die Imprägnierung in gesondert hergestellten Gießwannen, wobei das Imprägniergut anschließend in Preßformen kalibriert und ausgehärtet wird.

Bei beiden Arbeitsweisen fällt, insbesondere bedingt durch die für das Gelingen der Imprägnierung notwendige Überdeckung des Imprägniergutes, ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Imprägnierharzes nach dem Arbeitsgang als Restharz an.

### 2.2 Viskositätsverhalten

Um die Verarbeitung unter diesen Umständen wirtschaftlich zu gestalten, ist es notwendig, die anfallenden Restharzmengen im nächstfolgenden Arbeitsgang zu einem möglichst großen Teile wiederzuverwenden. Zur Bemessung dieses Anteils, aber auch zur geeigneten Auswahl der Imprägnierbedingungen ist die genaue Kenntnis des

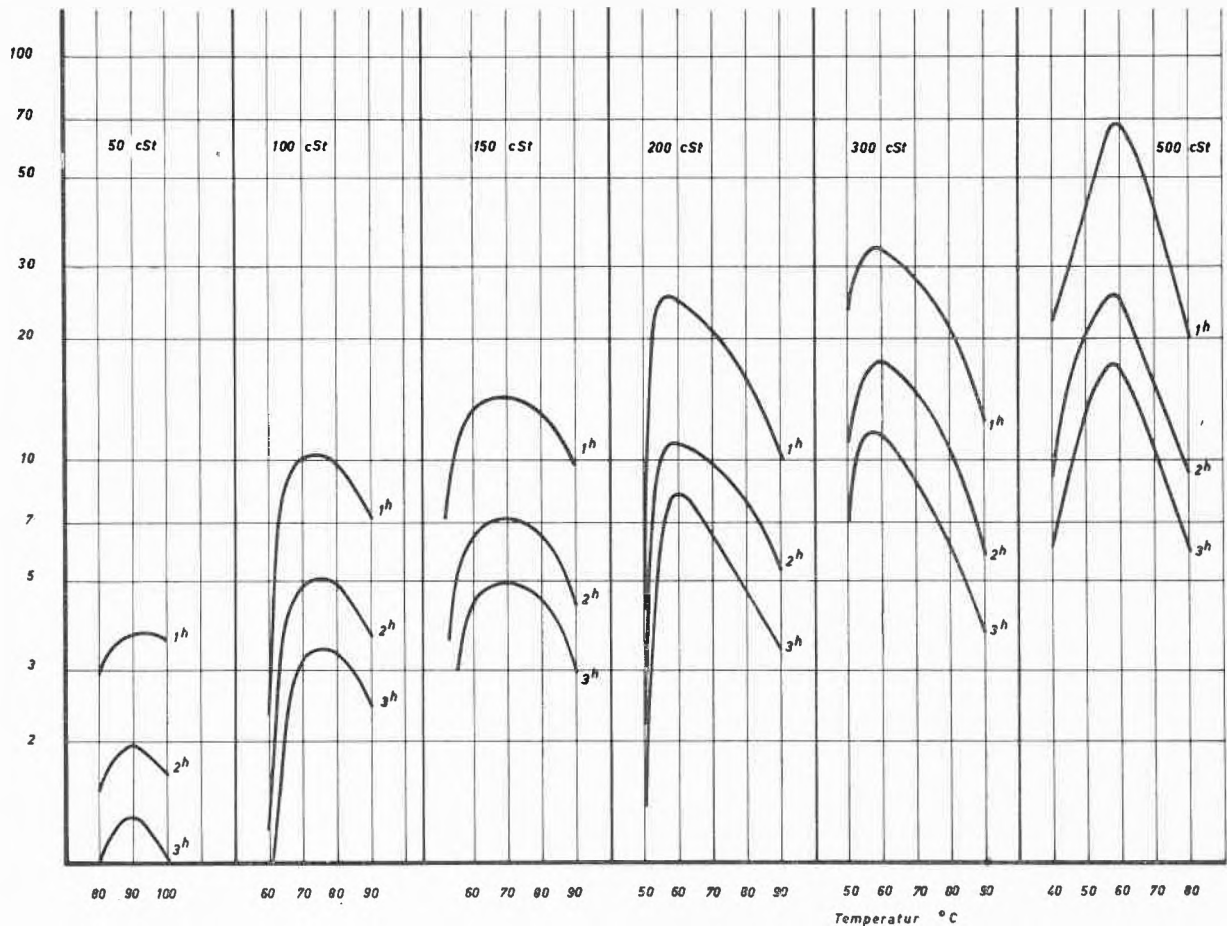


Abb. 2. Abhängigkeit des Grads der Wiederverwendbarkeit des Restharzes von der Imprägniertemperatur mit der Verarbeitungszeit als Parameter für eine Reihe von Anfangsviskositäten. – Ordinatoreinteilung: Die angegebene Zahl zeigt an, daß diese Anzahl von Teilen Restharz mit 1 Teil ungebrauchten Harzes wieder die Imprägnierviskosität ergibt

Viskositätsverhaltens der verwendeten Harzkombinationen unerlässlich.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit mit der Harztemperatur als Parameter für eine in dieser Weise verwendete Harzkombination dargestellt. Die hierin wiedergegebenen Meßergebnisse geben die Möglichkeit, die optimalen Arbeitsbedingungen abzuleiten.

Abb. 2 zeigt eine derartige Auswertung, in der die Abhängigkeit der Wiederverwendbarkeit des Restharzes von der Imprägniertemperatur mit der Verarbeitungszeit als Parameter für eine Reihe von Anfangsviskositäten dargestellt ist. Die Darstellung zeigt,

1. daß sich für jede Anfangsviskosität eine optimale Imprägniertemperatur ergibt,
2. daß der Grad der Wiederverwendbarkeit des Harzes mit der benötigten Verarbeitungszeit, also der Zeit, die das Harz auf Verarbeitungstemperatur gehalten werden muß, sinkt, und
3. daß und in welchem Ausmaß der Grad der Wiederverwendbarkeit von der Höhe der Anfangsviskosität abhängt.

Diese Zusammenhänge machen deutlich, daß für eine Reihe von Parametern des zu imprägnierenden Materials die notwendige Verarbeitungszeit und die Imprägnierviskosität experimentell bestimmt werden müssen. Dies gilt insbesondere für die Art des Isoliermaterials und die Dicke des zu imprägnierenden Wickels. Darüber hinaus muß bei der Konstruktion der Gießwannen und bei der Festsetzung der Überdeckung des Imprägniergutes mit Harz darauf geachtet werden, die Menge des Restharzes gering zu halten.

Das Viskositätsverhalten ist sowohl durch Auswahl der Harz/Härter-Basis als auch durch Art und Bemessung diverser Zusatzstoffe an sich in weiten Grenzen variierbar.

Bei der Auswahl der Harz/Härter-Basis muß jedoch die Mehrzahl der angebotenen Kombinationen wegen des für die vorgesehene Arbeitsweise ungenügenden Viskositätsverhaltens unberücksichtigt bleiben.

Durch Verwendung von Zusatzstoffen kann das Viskositätsverhalten günstig beeinflusst werden. Häufig muß jedoch die zur Aushärtung des Harzes benötigte Temperatur herabgesetzt werden, um die Härtingsbedingungen an die vorhandene Ofenkapazität anzupassen. Dies

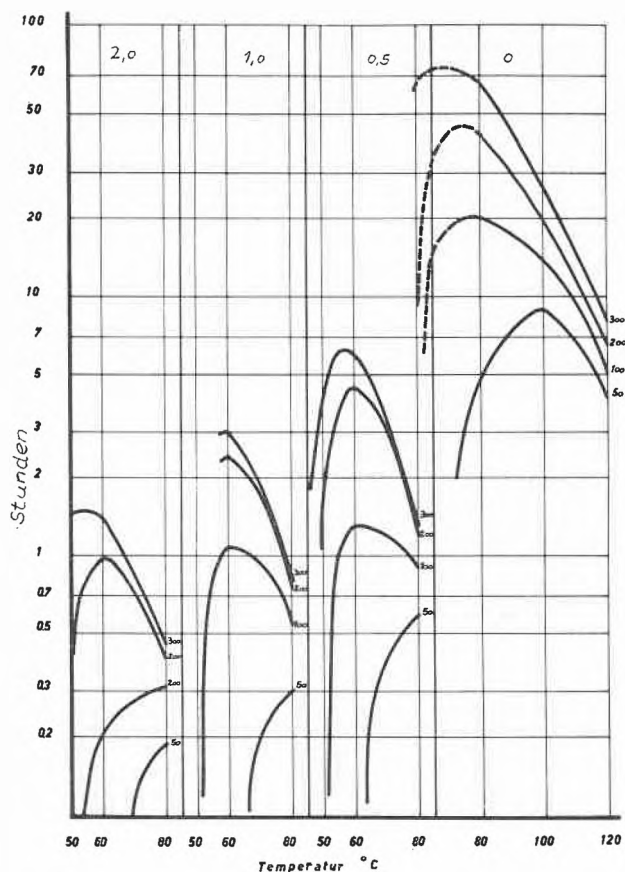


Abb. 3. Aufzeichnung der Zeiten bis zur Erreichung einer bestimmten Harzviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Beschleunigergehalte

ist zwar durch geeignete Dosierung eines Beschleunigers leicht möglich. Welchen Einfluß dies jedoch auf den Grad der Wiederverwendbarkeit angefallenen Restharzes und damit auf die Wirtschaftlichkeit des Imprägnierprozesses hat, geht aus der Abb. 3 hervor.

Versucht man dagegen, das Viskositätsverhalten einer Harzmischung durch Zusatz der bisher verfügbaren reaktiven Verdünnungsmittel zu verbessern, so setzt man dadurch die qualitativen Eigenschaften der Harzkombination herab.

Auf Grund dieser Eigenschaften muß jedoch weitgehend über die Einsatzgebiete der Harze im Bereich elektrischer Hochspannungsisolationen entschieden werden. Die qualitative Verbesserung ist daher als ein wesentliches Ziel der weiteren Entwicklungstätigkeit anzusehen. Die Verwendung von Zusatzstoffen zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens mußte sich daher bisher in relativ engen Grenzen halten.

### 3. Qualitative Anforderungen

Bei der Einführung von Epoxyharzen als Bindemittel für Hochspannungsisolationen ergaben sich neben der gesteigerten Warmfestigkeit eine Reihe weiterer wesentlicher Fortschritte gegenüber den bis dahin vorwiegend

mit den Bindemitteln Schellack und Asphalt hergestellten Isolationen. Diese Fortschritte beruhen insbesondere auf dem guten Haftvermögen, den hohen mechanischen Festigkeiten, der Wasserfestigkeit sowie ganz besonders auf dem guten dielektrischen Verhalten der Epoxyharze. Umfangreiche Untersuchungen und auch die Erfahrung im Betrieb haben inzwischen gezeigt, daß die Epoxyharze den an Bindemittel für Hochspannungsisolationen gestellten Anforderungen in vollem Umfang genügen.

Die Hochspannungsisolationen sind in der Folgezeit über die durch die bloße Veränderung der Bindemittelklasse erhaltenen Eigenschaftsverschiebungen hinaus durch Entwicklung geeigneterer Epoxyharze wesentlich verbessert worden.

Bei der Weiterentwicklung der Isolationen ist das Hauptziel, den Bereich ihrer Anwendbarkeit zu höheren Temperaturen zu verschieben.

Dazu werden Harze benötigt, die eine Verwendung im vorgesehenen Temperaturbereich noch gestatten.

Läßt man das Viskositätsverhalten zunächst unberücksichtigt, so steht eine Reihe von Harzkombinationen und einer hinreichend hohen Warmfestigkeit zur Verfügung.

Neben den Anforderungen an die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften muß jedoch die Widerstandsfähigkeit der Isolation gegen die Alterung im Betrieb beachtet werden. Dies geschieht bisher wegen der in elektrischen Maschinen vorliegenden komplexen Beanspruchungen in einer Reihe von praxisnahen Zeitstandprüfungen<sup>1</sup>. Diese Prüfungen umfassen u. a. sogenannte thermomechanische Beanspruchungen wie die Ausführung von Temperaturzyklen zwischen Raumtemperatur und Beanspruchungstemperatur, sowie thermoelektrische Prüfungen, wie die Anwendung einer über der Beanspruchungstemperatur liegenden Alterungstemperatur bei gleichzeitiger Einwirkung einer Spannung erhöhter Frequenz.

Je weiter die Betriebstemperaturen in elektrischen Maschinen gesteigert werden, um so notwendiger erscheint es, diese Untersuchungen durch die Prüfung der Alterungsbeständigkeit des Bindemittels in Abhängigkeit von der Temperatur zu ergänzen. Für derartige Untersuchungen liegt in der VDE-Vorschrift 0304 bereits eine brauchbare Anleitung vor. Wenn die auf die angegebene Weise ausgeführten Untersuchungen wegen der großen Interpretationsschwierigkeiten auch kaum gestatten, für ein bestimmtes Material eine Grenztemperatur für dauernde Beanspruchung zu beziffern, so erlauben sie doch mit Sicherheit, das Alterungsverhalten verschiedener untersuchter Stoffe abzustufen<sup>2</sup>.

Die Beurteilung der so erhaltenen Ergebnisse kann jedoch nicht erfolgen, ohne daß Beziehungen zu den in der elektrischen Maschine tatsächlich vorliegenden Be-

<sup>1</sup> K. ABEGG, *Bulletin SEV 51* (1960) Nr. 19, S. 1.

<sup>2</sup> P. NOWAK, *Kunststoffe 51* (1961) 480.

anspruchungen hergestellt werden. Es wird deshalb derzeit versucht, eine Zuordnung sowohl der physikalischen Warmfestigkeit als auch des chemischen Alterungsverhaltens der Bindemittel zu den Ergebnissen der praxisnahen Untersuchungen und somit zu der von der C.E.I. definierten Wärmeklasseneinteilung zu schaffen.

Diesbezügliche eigene Untersuchungen sind noch nicht so weit fortgeschritten, daß sie diese Zuordnung gestatten würden. Nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung von Epoxybindemitteln nach der bereits zitierten VDE-Vorschrift 0304 muß jedoch angenommen werden, daß das Alterungsverhalten der bisher verfügbaren Epoxyharze deren Verwendung im Isolationsverband bei einer Dauerbeanspruchungstemperatur oberhalb 140 °C nicht gestattet.

Sollen die Epoxyharze auch bei Isolationen höherer Temperaturbeanspruchung als Bindemittel verwendet werden, erscheint daher die Auffindung von Typen größerer Alterungsbeständigkeit notwendig. Die Weiterentwicklung von Harzen geeigneten Viskositätsverhaltens hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit der physikalischen Eigenschaften wird unabhängig davon immer begrüßt werden, weil dadurch in jedem Falle die Möglichkeit geschaffen würde, die bisher nur begrenzt eingesetzten reaktiven Verdüner in größerem Maße als

bisher zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens zu verwenden.

Die angestrebte Anpassung der Harzeigenschaften an die Betriebsbedingungen der Isolationen betrifft ebenfalls den Einsatz der Epoxyharze für thermisch weniger beanspruchte Isolationen. Hier werden die Epoxyharze besonders dann angewendet, wenn von Isolationen eine hohe Wasserfestigkeit verlangt wird, wie dies bei den Wicklungen von Labormagneten häufig der Fall ist.

Bei der Abkühlung dieser Spulen nach der Härtung treten, bedingt durch die unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten von Leitermaterial und Isolation, Spannungen auf. Diese Spannungen können dadurch vermindert werden, daß der Erweichungspunkt des angewendeten Epoxyharzes herabgesetzt wird, wie dies durch Zusatz geeigneter Flexibilisatoren in unbegrenztem Maße möglich ist. Auch hier ist für die Bezeichnung des Erweichungspunktes eine Zuordnung der Isolationsbeanspruchung zu diesem Harzparameter notwendig. Die zu diesem Zweck derzeit ausgeführten Untersuchungen werden über diese Fragestellung hinaus auch Klarheit darüber bringen, in welchem Maße die zurzeit vieldiskutierten flexiblen Epoxyharze Eingang in die Isolationstechnik finden und welche Eigenschaften sie dazu benötigen.

## Über neue aromatische Epoxyde\*

Von H. HOPFF und R. WANDELER

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Die meisten technischen Epoxyharze enthalten die Epoxydgruppe über Sauerstoff an aromatische Kerne gebunden, wobei das 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-2,2-propan als «Bisphenol A» die wichtigste Rolle als Ausgangskörper spielt. Demgegenüber sind Mono- und Polyepoxyde, bei denen die Epoxydgruppe wie beim Styroloxyd direkt am Aromaten hängt, noch wenig untersucht.

In den letzten Jahren wurde daher eine Reihe neuer aromatischer Epoxyde ausgehend vom Benzol, Naphthalin und höherkondensierten Ringsystemen hergestellt. Darunter sind das 1,4-Diepoxyäthylbenzol, das 1,5-Diepoxyäthyl-naphthalin, das 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenyl, der 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenyläther und das 3,8- und 3,10-Diepoxyäthyl-pyren zu erwähnen. An Triepoxyverbindungen wurde das 1,3,5-Triepoxyäthylbenzol dargestellt (P. JAEGER und H. W. KELLER).

Die Herstellung dieser Polyepoxyde erfolgt am einfachsten durch Umsetzung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Chloracetylchlorid und Reduktion der

gebildeten Chlorketone nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY zum Chlorhydrin, das durch Behandlung mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali in das Epoxyd übergeführt wird.

Die Reduktion der Chlorketone mit Lithiumaluminiumhydrid ist ebenfalls möglich, führt aber zu einer teilweisen Eliminierung des Chlors und verminderter Ausbeute.

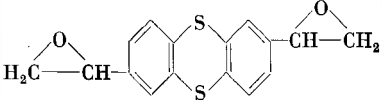
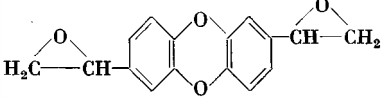
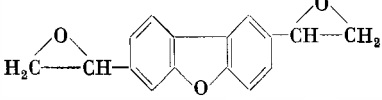
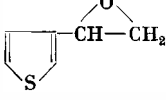
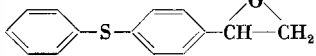
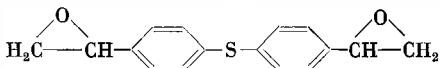
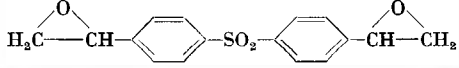
Im Anschluß an diese Arbeiten wurde eine Reihe neuer Epoxyde dargestellt und darunter erstmals solche, die gebundenen Schwefel enthalten: 2-Epoxyäthyl-thiophen; 4-Epoxyäthyl-diphenylsulfid; 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfid; 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfon; 2,6-Diepoxyäthyl-thianthren; 2,6-Diepoxyäthyl-diphenylendioxyd und 3,6-Diepoxyäthyl-dibenzofuran (s. Tab. 1).

Die Reduktion der Chlorhydrine erfolgte nach einheitlichem Verfahren; der ganze Synthesegang wurde anhand der IR-Spektren überprüft: Auftreten und Verschwinden der Carbonylbande und anschließend der Alkoholbanden unter Bildung des Epoxyds.

Beim Erhitzen der Epoxyde auf den Schmelzpunkt tritt unter Umständen eine spontane Polymerisation ein.

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Oktober 1961 am Symposium über Polyadditionsprodukte in Zürich.

Tabelle 1

Formel	Kristallform	Smp./Sdp.
	schwach gelblich, etwas klebrig und schaumig	1
	feine, weiße Plättchen	115 bis 117°
	weiße Plättchen	146,5 bis 148°
	farblose Flüssigkeit	80,5 bis 81,5° bei 11 Torr
	farblose Flüssigkeit	150 bis 151°/0,09 Torr
	feine, weiße Plättchen	73,5 bis 74,5°
	körnige, weiße Kristalle	104 bis 105,5°

Die Diepoxyde des Diphenylendioxyds und des Dibenzofurans schmolzen nicht mehr, wenn die Substanzen von Anfang an in den Schmelzpunktapparat eingeführt wurden, dagegen, wenn sie etwa 5° unterhalb des gemessenen Smp. eingebracht wurden.

Weitere Eigenschaften der Monoepoxyde: 2-Epoxyäthyl-thiophen:  $n_D^{24} = 1,562$   
4-Epoxyäthyl-phenylsulfid:  $n_D^{25} = 1,633$ ; Dichte: 1,203 g/ml bei 25°.

Sauerstoff wirkt dabei katalytisch. Parallel dazu tritt eine teilweise Umlagerung in die isomeren Aldehyde auf. Dies zeigt sich besonders beim Destillieren der beiden Monoepoxyde, wie aus IR-Untersuchungen hervorging.

Besonders reaktionsfähig ist das 4,4'-Diepoxyäthyl-diphenylsulfid, das schon beim Zusammenschmelzen mit

Diaminen in ein hartes Harz übergeht. Auch mit Phthalsäureanhydrid erfolgt eine spontane Reaktion beim Zusammenschmelzen, unter Bildung eines glasklaren Harzes, während Glykole und Glycerin wesentlich langsamer reagieren.

Aus dem 4-Epoxyäthyl-phenylsulfid wurde bei der Behandlung mit 60prozentiger Schwefelsäure das entsprechende Dioxan-Derivat erhalten.

<sup>1</sup> Konnte nicht in einer Form mit scharfem Smp. erhalten werden.

### Chronique Chronik Cronaca

† Dr. Arthur Wilhelm

Am 4. Februar 1962 ist Dr. Dr. h. c. ARTHUR WILHELM, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der CIBA Aktiengesellschaft, in seinem Heim in Bottmingen bei Basel im Alter von 62 Jahren einem Herzschlag erlegen.

Der Verstorbene trat 1923 als junger Nationalökonom in das Farbstoffdepartement der CIBA ein, zu dessen Ausbau und heutiger Bedeutung er als Departementsleiter Entscheidendes beigetragen hat. Frühzeitig wurde er auch, dank seiner außer-

gewöhnlichen Fähigkeiten, mit der Bearbeitung von Fragen beauftragt, die sich aus den nationalen und internationalen Beziehungen der großen Farbstoff-Fabriken untereinander ergaben. Bei Ausbruch des Zweiten Weltkrieges übernahm Dr. WILHELM die Leitung des Chemie-Syndikates, das er rasch zu einem wirkungsvollen Instrument zur Versorgung und Sicherung der bedrohten Existenz der chemischen Industrie ausbaute. Zu dieser Zeit trat er auch in den Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie ein, wo seine Erfahrung und seine außerordentlichen Kenntnisse interna-

tionaler wirtschaftlicher Zusammenhänge ihm sehr bald das Präsidium dieser Organisation eintrugen. Er hat sie bis zu seinem Tode in mustergültiger Weise geleitet und in dieser Funktion der gesamten chemischen Industrie der Schweiz große Dienste geleistet.

Die maßgebliche Leistung des Verstorbenen liegt jedoch auf dem Gebiet der Unternehmungsführung. Als Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der CIBA war er verantwortlich für den sofort nach Kriegsende einsetzenden mutigen Ausbau der Firma, ein Programm, das unter dem Einfluß der Zeit einen gänzlich ungewohnten Umfang annahm. Dabei galt die hauptsächlichste Aufmerksamkeit Dr. WILHELMS dem Ausbau der Forschung. Er war sich bewußt, daß der große Kapital- und Arbeitseinsatz, den der Aufbau der CIBA nach dem Kriege involvierte, nur dann verantwortet werden konnte, wenn der Anschluß des Unternehmens an die neueste Entwicklung der Technik durch eigene intensive Forschung gesichert war.

Neben seiner Haupttätigkeit war Dr. WILHELM noch Mitglied der Basler Handelskammer, des Bankrates und des Bankausschusses der Nationalbank sowie einer Reihe von Verwaltungsräten. Stets lockten ihn auch die großen Aufgaben des Tages. So entsproß seiner Initiative die Basler Stiftung zur Förderung von Entwicklungsländern. Nicht nur die CIBA, der er während nahezu vierzig Jahren angehörte, sondern auch die ganze schweizerische Wirtschaft verliert in Dr. WILHELM eine hervorragende Führergestalt.

† *Dr. Hermann Hauser.* 58jährig starb in Basel Dr. HERMANN HAUSER, Ingenieur-Chemiker und Direktor der CIBA AG, der sich während 34 Jahren als technischer Leiter große Verdienste um den Farbstoffbetrieb erworben hat. Seit 1958 war der Verstorbene auch Verwaltungsrat der Durand-Huguenin AG.

† *Dr. Rudolf Herzog.* In Altdorf starb nach längerer Krankheit im 55. Lebensjahr Dr. RUDOLF HERZOG, Vizedirektor der Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel- und Gummiwerke. Der Verstorbene hat während zweieinhalb Jahrzehnten als Chefchemiker in maßgeblicher Weise an der Entwicklung des Unternehmens mitgewirkt.

† *O. Loewi.* Im Alter von 88 Jahren starb in New York Dr. med. O. LOEWI, der 1936 für seine Entdeckungen über die chemische Weiterleitung von Nervenregungen den Nobelpreis für Medizin erhielt.

*Max-Kunz-Preis für Textilchemie.* Die Generalversammlung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen hat den Max-Kunz-Preis für Textilchemie für das Jahr 1962 an Dr. HUGO WYLER, Assistent am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, in Anerkennung seiner Arbeiten zur Isolierung und Charakterisierung des Farbstoffes aus der roten Rinde verliehen. Der Max-Kunz-Preis wurde 1961 von Kreisen der schweizerischen Textilveredlungsindustrie geschaffen zur Förderung der textilchemischen Grundlagenforschung an den schweizerischen Hochschulen und zu Erinnerung an Konsul D. h. c. MAX KUNZ (1876–1960), den erfolgreichen Forscher auf dem Gebiet der Farbstoffchemie und selbstlosen Helfer der Schweizer im Ausland.

*Otto-Nägeli-Preis.* Der Otto-Nägeli-Preis für hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der medizinischen Grundlagenforschung im Betrage von 100 000 Franken wurde von der Stiftungsversammlung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an Prof. Dr. GIAN TÖNDURY, Direktor des Anatomischen Instituts der Universität Zürich, verliehen in Anerkennung seiner bedeutenden Forschungen, insbesondere auf dem Gebiet der Übertragung von Viruskrankheiten auf die Frucht während der Schwangerschaft.

*Fresenius-Preis.* Der Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker hat beschlossen, für besondere Verdienste um die analytische Chemie einen Fresenius-Preis zu stiften, zur Erinnerung an Prof. Dr. C. REMIGIUS FRESSENIUS, bekannt durch seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der reinen und angewandten Analyse, seine grundlegenden und weitverbreiteten Lehrbücher über qualitative und quantitative Analyse sowie das von ihm begründete Laboratorium und die damit verbundene Ausbildungsstätte. Der Preis besteht aus einer Denkmünze aus Gold und einem Geldpreis von DM 10 000–.

*Universität Bern.* Lektor Dr. KLAUS MEYER, zurzeit Oberassistent-Lektor des Instituts für angewandte Physik, wurde zum außerordentlichen Professor für angewandte Physik und Direktor des Instituts befördert. – Dr. WALTER WINKLER, Abteilungsleiter am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen, wurde zum Privatdozenten ernannt, mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über Reaktorphysik.

*Universität Fribourg.* Dr. ERWIN NICKEL, außerordentlicher Professor für Mineralogie und Petrographie, wurde zum ordentlichen Professor befördert.

*Universität Lausanne.* Prof. Dr. ALFRED FLEISCH tritt altershalber als Ordinarius für Physiologie zurück. Dr. FLEISCH ist Direktor des Schweizerischen Instituts für Hormone und Vitamine.

*Universität Zürich.* Der Zürcher Regierungsrat unterbreitete dem Kantonsrat einen Antrag auf Abänderung der Anstellungs- und Besoldungsverordnung der Universität, um die Schaffung von Assistenzprofessuren zu ermöglichen, wie sie in ähnlicher Weise bereits an der ETH eingeführt wurden. – Dr. VERENA MEYER, zurzeit wissenschaftliche Mitarbeiterin am physikalischen Institut, wurde zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik ernannt.

*Gründung einer Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes.* Am 30. Januar dieses Jahres ist eine Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes mit Sitz in Zürich errichtet worden. Sie hat zum allgemeinen Zweck, den Schutz der ober- und unterirdischen Gewässer in der Schweiz sowie die Grundlagen zu ihrer Sanierung zu fördern. Dieses Ziel soll mit der Unterstützung von Forschungsprojekten und weitern zweckdienlichen Maßnahmen (Nachwuchsförderung, Aufklärung, Publikationen usw.) verfolgt werden. Der Stiftungsrat besteht aus dem Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Prof. Dr. PALLMANN, der das Präsidium innehat, drei Vertretern der schweizerischen Privatwirtschaft, Dr. R. KÄPPELI (CIBA), F. SCHNORF (AIAG) und Th. WALDESBUHL (Nestlé-Alimenta), sowie aus drei Vertretern der fachlich am Gewässerschutz interessierten Wissenschaften, Rechtsanwalt G. BÉGUIN (Genf), Prof. Dr. C. HALLAUER (Universität Bern) und Prof. Dr. O. JAAG (ETH-EAWAG, Zürich). Die Geschäftsstelle der Stiftung befindet sich bei der Kanzlei des Schweizerischen Schulrates (ETH Zürich). In seiner ersten Sitzung hat der Stiftungsrat eine große Zahl von Beitragsgesuchen behandelt und Kredite im Gesamtbetrag von rund 222 000 Franken bewilligt sowie weitere Beträge für Sonderaktionen in Reserve gestellt.

*Ciba AG.* Der Verwaltungsrat der CIBA Aktiengesellschaft hat beschlossen, der Generalversammlung der Aktionäre die Erhöhung des Aktienkapitals von 100 Millionen Franken auf 120 Millionen Franken vorzuschlagen. Zu diesem Zwecke sollen 40 000 neue Namenaktien von 500 Franken nominal zum Preis von 1250 Franken (250 % des Nominalwertes) mit Dividendenberechtigung ab 1. Januar 1962 ausgegeben werden.

<b>Informations Informationen Notizie</b>
---

**Vortrag**

**Basler Chemische Gesellschaft.** 22. März: Professor KENNETH L. RINEHART (University of Illinois, Urbana, USA), On the Chemistry of the Neomycins.

Die 46. Schweizer Mustermesse Basel findet vom 31. März bis 10. April 1962 statt. Es beteiligen sich 27 Fachgruppen mit rund 2300 Ausstellern.

**Kongreß der Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine (CIFATCC).** Dieser Kongreß findet vom 25. bis 27. April 1962 in Noordwijk aan Zee (Holland) statt. Interessenten erhalten Auskunft beim Sekretariat der Nederlandse Vereniging voor Textilchemie, Steensstraat 30, Arnhem (Niederlande).

**Abwasserbiologischer Herbstkurs 1962.** Das Programm des vom 1. bis 5. Oktober 1962 in München unter der Leitung von Professor H. LIEBMANN stattfindenden Abwasserbiologischen Herbstkurses ist erschienen. Das Kursthema lautet: Kläranlagen für kleinere und mittlere Gemeinden ohne und mit gewerblichen Abwässern. Die Kursgebühren betragen einschließlich der Fahrtkosten für eine Exkursion DM 70.-. Anmeldungen sind erbeten bis spätestens zum 25. September 1962 an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Veterinärstraße 13, München. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt.

**50 Jahre Röntgeninterferenzen.** Die Universität München, die Bayerische Akademie der Wissenschaften und die Internationale Union für Kristallographie veranstalten gemeinsam zum 50. Jahrestag der Entdeckung der Röntgeninterferenz eine Gedenktagung, die vom 25. bis 27. Juli 1962 an der Universität München stattfinden wird. Daran schließt sich ein Symposium «Neue Fortschritte zur experimentellen und theoretischen Methodik der Kristallstrukturforschung» vom 27. bis 31. Juli 1962 an. Für nähere Auskunft wende man sich an Prof. Dr. F. BOPP, Institut für Theoretische Physik der Universität, Schellingstraße 4-8, München 13.

**Tagungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker.** 8. bis 11. April 1962: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Kunststoffe und Kautschuk» in Bad Nauheim. – 11. bis 14. April 1962: Tagung der GDCh-Fachgruppen «analytische Chemie» und «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» in Wiesbaden. – 21. bis 25. Mai 1962: VI. FATIPEC-Kongreß (mitveranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente») in Wiesbaden. – 29. bis 30. Mai 1962: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Wasserchemie» in Fulda. – 13. bis 16. Juni 1962: 4. Internationales Gaschromatographisches Symposium (mitveranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie») in Hamburg. – 13. September 1962: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Geschichte der Chemie» in München. – 25. bis 26. Oktober 1962: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» in Frankfurt. Detaillierte Unterlagen für die einzelnen Veranstaltungen können bei der GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 9075, Frankfurt am Main, angefordert werden.

**Die EMPA zieht um.** Die Übersiedlung der EMPA von Zürich nach Dübendorf befindet sich in vollem Gang. Unter den bis anfangs März umgezogenen Abteilungen befinden sich auch die Abteilungen 20: «Metallchemie, allgemeine physikalisch-

chemische Untersuchungen», 24: «Flüssige Treib- und Brennstoffe», und 25: «Straßenbau-, Isolier- und Sprengstoffe».

**Neuerung im Bezug von Auslege- und Patentschriften.** Für den Einzelbezug von Auslege- und Patentschriften hat das Eidgenössische Amt für geistiges Eigentum ab 15. März 1962 folgende Neuerungen getroffen: 1. Abgabe von Gutscheinen. Es werden Hefte mit 10 oder mit 100 Gutscheinen abgegeben. Jeder Gutschein berechtigt zum Bezug einer Patent- oder Auslegeschrift. 2. Festsetzung eines neuen Tarifs. Die Auslege- und Patentschriften werden inskünftig ohne Rücksicht auf ihren Umfang zu festen Preisen abgegeben. Diese betragen im Einzelbezug ohne Gutschein Fr. 1.50 pro Exemplar (Ausland zuzüglich Versandkosten). Heft mit 10 Gutscheinen Fr. 13.- (Schweiz) und Fr. 14.- (Ausland). Heft mit 100 Gutscheinen Fr. 120.- (Schweiz) und Fr. 130.- (Ausland).

**Dokumentation der Radiobiologie.** Der Literaturnachweis der Bibliothek der ETH in Zürich gibt bereits seit einigen Jahren regelmäßig einen Kartendienst über Atomenergie heraus. Die bisher herausgegebenen Karten beziehen sich zum größten Teil auf die Reaktortechnologie sowie auf die physikalischen und industriellen Grenzgebiete. Nunmehr besteht die Möglichkeit, einen zweiten ähnlichen Dienst für die Radiobiologie aufzuziehen, denn die Zahl der hierfür veröffentlichten Publikationen wächst immer schneller an. Der Literaturnachweis der Bibliothek der ETH, Leonhardstraße 33, Zürich, bittet Personen oder Firmen, die den Kartendienst der Radiobiologie zu abonnieren wünschen, sich zu melden, und erteilt auch gerne weitere Auskunft.

**Terasil-Farbstoffe.** Das Farbsortiment zum Färben und Drucken von Polyester-Farbstoffen, welches die CIBA AG, Basel, bisher unter der Bezeichnung Cibacet-Farbstoff in den Handel brachte, wird künftig die Bezeichnung Terasil-Farbstoffe tragen.

**Deutsch-amerikanische Zusammenarbeit.** Die Kali-Chemie AG, Hannover, hat ein Lizenzabkommen mit der amerikanischen Firma Allied Chemical Corporation, New York, für die Herstellung und den Verkauf von Fluorchlorkohlenwasserstoffen abgeschlossen. Das Werk für die Herstellung dieser Erzeugnisse, die von der Allied Chemical Corporation in den USA unter dem Handelsnamen «Genetron» vertrieben werden, wird in Bad Wimpfen am Neckar errichtet. Sie werden als Treibgase für Aerosol-Erzeugnisse eingesetzt sowie als Kältemittel in der Kälteindustrie und zur Herstellung von Urethanschaumstoffen.

**Neues Laboratorium der DuPont in Belgien.** In Mecheln (Belgien) soll in der Nachbarschaft des Farbwerkes der DuPont ein Laboratorium errichtet werden, das neben der Weiterentwicklung der eigenen Erzeugnisse den Abnehmern in Westeuropa helfen soll, ihre Produktionsprobleme zu lösen. Das Werk in Mecheln ist die erste Farbenfabrik der DuPont in Europa.

**Die Eastman Chemical International AG** stellt Interessenten zwei neue Broschüren zur Verfügung: Eine Fabrikationsliste (Bulletin No. PI-104), die wichtige Angaben über die wesentlichsten Produkte der Firma enthält, und die Broschüre No. FI-109 über «Petroleum Wax Modification with Epolene Resins». Sie können angefordert werden bei Eastman International AG, Baarerstraße 115, Zug.

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

**Neue Mitglieder**

Bächler Hans Dr., In den Vogelgärten 8, Allschwil  
 Bischoff Klaus Dr., Buhrain 14, Zürich 11/52  
 Bühler Arthur Dr., Im Lichs 9, Rheinfelden  
 Henzi Rudolf Dr., Hardstraße 161, Basel  
 Hermann Kurt, stud.chem., Anhöhe, Ottikon/Gossau ZH  
 Jacot Simon-Pierre Dr., c/o Ciba, Saint-Fons/Rhône (France)  
 Jöslter Mario Dr., c/o Union Carbide Europa S.A., 40, rue du Rhône, Genève

Lanini Sergio Dr., Hirschgartnerweg 28, Zürich 11  
 Oesterle K.M.Dr., Goldbacherstraße 88, Küsnacht ZH  
 de Picciotto Alexandre Dr., Arosastraße 27, Zürich 8  
 Thürler Hans, lic.chem., Gossetstraße 31, Wabern BE  
 Tremp Erwin, dipl. Chemiker, 16, rue Daubin, Genève

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

**Economie Wirtschaft Economia**

**Schweizerische chemische Industrie**

**Export / Import**

*Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1961, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhrer/Einfuhren zu verzeichnen:*

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1960	Total Jan.-Dez. 1960	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1960	Total Jan.-Dez. 1960
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2634	30537	2771	33008	10830	123328	11007	112832
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	52176	474551	45504	425286	24936	359649	30667	343356
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	38655	395671	37859	354580	5310	59996	5219	49414
Düngemittel .....	31	221	1965	84	2380	1563	36065	2227	35417
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitten, Tinten .....	32	33456	453655	42478	432618	6808	80001	6958	72041
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	7280	61259	5402	53048	2929	34711	2666	26399
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3626	43202	3539	39289	2162	26867	2423	21805
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	491	7457	639	7701	904	11708	769	9311
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36a	365	4050	196	1077	238	2725	215	1807
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37b	17	294	18	145	463	3041	187	2187
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7312	96587	13563	117093	4798	62613	4471	50216
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester und Waren daraus; Kautschuk, Faktismassen und Kautschukwaren .....	39	10579	117509	10693	111126	18944	226537	19451	193267
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div.c	3147	34547	2146	27073	9647	122013	9984	109455
<b>Total</b>		<b>159959</b>	<b>1721284</b>	<b>164892</b>	<b>1604424</b>	<b>89532</b>	<b>1149254</b>	<b>96244</b>	<b>1027507</b>

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Dezember 1961, kumulativ für Januar bis Dezember 1961, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1960	Total Jan.-Dez. 1960	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1960	Total Jan.-Dez. 1960
Maschinen und Apparate .....	210488	2056186	203450	1818760	111416	1251152	87235	901506
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	47519	514862	46932	455166	46754	483488	40520	362901
Optische, medizinische Instrumente und Apparate .....	38032	356281	31184	306454	17561	186206	14828	136437
Diverse Fahrzeuge .....	4416	63072	4874	66515	67574	1013600	37118	789301
Diverse Metalle .....	41263	453812	41212	427238	151317	1743314	136217	1354731
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	25132	260369	17603	213582	29987	320129	22423	238971
Uhren .....	136571	1313126	131661	1259243	3761	40295	3123	29751
Chemische Erzeugnisse .....	159959	1721284	164892	1604424	89532	1149254	96244	1027507
Textilien .....	91982	1028565	89892	995057	96457	1094264	101440	970550
Erzeugnisse übriger Industrien .....	96368	1054579	87958	984307	389398	4362693	370601	3836472
Total	851730	8822136	819658	8130746	1003757	11644395	909749	9648127

#### Marokko

Das Handelsministerium weist erneut darauf hin, daß Einfuhren von Waren aus der Franc-Zone, die außerhalb dieser Zone erzeugt wurden, grundsätzlich verboten sind. In Sonderfällen ist eine Sondergenehmigung möglich, sofern der Importeur nachweist, daß eine Einfuhr im wirtschaftlichen Interesse des Landes liegt. Ferner bedürfen alle anderen von der Regel abweichenden Handelsformen, wie Kompensationsgeschäfte oder Dreiecksgeschäfte, einer ministeriellen Genehmigung.

#### Pakistan

Die in Fenchugany (Ostpakistan) neuerrichtete Düngemittelfabrik hat versuchsweise die Produktion aufgenommen. Sie soll jährlich 117000 Tonnen Harnstoff herstellen. Das Unternehmen arbeitet auf der Basis von Erdgas, das über eine 30 Meilen lange Rohrleitung von den Gasfeldern bei Haripur herangebracht wird.

#### Bolivien

Bolivien hat durch Dekret vom 5. Januar 1962 für Importe über 50 \$ die Konsulatsfakturen wieder eingeführt. Bei Sendungen von 50 bis 1000 \$ sind pro Satz 5 \$ und bei Sendungen über 1000 \$ pro Satz 10 \$ an Gebühren zu entrichten.

#### Ägypten

Am 1. Januar 1962 ist in Ägypten ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Er ist in die Hauptkapitel Rohstoffe, Halbfertigwaren und Industriefertigwaren eingeteilt, die wieder nach *essentials* und *non-essentials* unterteilt sind. Beträchtliche Zollsenkungen erfahren unter anderem Medikamente und Schwefelsäure.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Photometric Titrations.* Von J. B. HEADRIDGE. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Band 4. X+131 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 45 s. – Anwendungen der sogenannten «kolorimetrischen Titration» gehen auf über zwanzig Jahre zurück (siehe z. B. P. URECH, Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums, *Helv Chim. Acta XXII* [1939] 322, 331 und 1023), wobei der Endpunkt der Titration mit dem Auge festgestellt wird. Schon früher (1928) wurden Versuche unternommen, die Endpunktbestimmung durch eine exakte photometrische Messung zu ersetzen. HEADRIDGE hat diese Entwicklung im vorliegenden Buch verfolgt und sich mit dieser neuen Technik, sowohl theoretisch wie praktisch, auseinandergesetzt. Das Buch ist in acht Kapitel eingeteilt. Das erste Kapitel befaßt sich mit theoretischen Fragen, geschichtlicher Entwicklung, Fehlerquellen usw., das zweite mit apparativen Fragen und einigen handelsüblichen Modellen. Kapitel 3 behandelt das Säure-Basen-System, Kapitel 4 das Oxydations-Reduktions-System. Kapitel 6 befaßt sich eingehend mit komplexometrischen Titrationen, während Kapitel 7 Fällungsreaktionen behandelt. In Kapitel 8 werden coulometrische Titrationen, unter Verwendung photoelektrischer Endpunktbestimmung, beschrieben und in Kapitel 8 diverse praktische Anwendungen der photoelektrischen Titration behandelt. – Das Buch dürfte sowohl dem Analytiker im Forschungslaboratorium als auch dem Betriebschemiker wertvolle Hinweise geben bei der Auswahl und Bearbeitung von schnellen und genauen Analysenmethoden. P. Urech

*Les Phytohormones de croissance. Méthodes, Chimie, Biochimie, Physiologie, Applications pratiques.* Von P. E. PILET. 774 pages. Masson & Cie, Paris 1961. Relié 110 NF. – Les travaux fondamentaux de WENT (dès 1928) et de KÖGL (dès 1931) ont conduit à la découverte de la première auxine, hormone de croissance végétale. Depuis cette date le nombre des substances de croissance a considérablement augmenté et les travaux ont été publiés par milliers. Il existe d'excellents ouvrages introduisant à l'étude de ce problème (THIMANN, AUDUS, LEOPOLD, etc.). P. E. PILET, connu pour ses recherches dans ce domaine – le nombre de ses travaux forment un ensemble éminent – publie sur cette importante question un ouvrage général comprenant six parties: une courte introduction historique, une étude des méthodes d'extraction et de dosage, une étude chimique des auxines et des substances de croissance, une étude biochimique et une étude physiologique de 165 pages. Un bref sixième chapitre, traitant des applications pratiques, termine ce gros livre. L'ouvrage est logiquement construit, clairement rédigé et abondamment illustré. L'auteur fait largement usage des graphiques tridimensionnels donnant aisément au lecteur l'impression qu'il comprend le phénomène décrit. Dans ce livre, de type encyclopédique, l'auteur s'est efforcé d'être aussi complet que possible. Il y est parvenu. En maints endroits on aurait désiré un examen critique d'une question et une discussion plus approfondie (p. 328, oxydation de l'acide indole-acétique par l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique; p. 149 et suivantes, définitions et classification, où l'on aurait attendu un exposé plus synthétique). Un ouvrage d'une telle ampleur ne peut être

exempt de coquilles typographiques et de quelques erreurs de formules. On ne peut en tenir rigueur à l'auteur. La bibliographie seule comprend 144 pages. Tous les travaux qu'elle contient ne sont pas cités dans le texte. En partant du texte il est parfois difficile de trouver la référence bibliographique correspondante. Une édition ultérieure corrigera ces imperfections. Pour la première fois le lecteur dispose d'un livre d'ensemble sur cette importante question, rédigé par un biologiste dominant complètement le problème qu'il traite. Il s'agit d'un ouvrage de référence de premier ordre dont le physiologiste ne peut se passer.

W. H. Schopfer

*Progress in Reaction Kinetics*, Vol. I. Von G. PORTER. VIII + 276 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 75 s.-. Die neue Serie, von der nunmehr der erste Band vorliegt, ist der Betrachtung der dynamischen Seite der Chemie gewidmet. Sie beschränkt sich daher nicht auf Reaktionskinetik im engeren Sinn, die als Hilfsmittel zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen heute unentbehrlich ist, sondern sucht darüber hinaus alles zu umfassen, was zum physikalisch-chemischen Verständnis der chemischen Reaktionsabläufe gehört. Dementsprechend soll das ganze Feld der Kinetik erfaßt werden, von den Elementarreaktionen in Gasen bis zu komplexen biochemischen Prozessen. Die einzelnen Kapitel geben Fortschritte auf ausgewählten Einzelgebieten wieder: Reaktionen von Sauerstoffatomen (F. KAUFMAN); Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für Elementarschritte in verzweigten Kettenreaktionen (V. VOEVODSKY und V. KONDRATIEV); Kinetik der Reaktionen von Ionen mit Molekeln (F. LAMPE, J. FRANKLIN und F. FIELD); Reaktionen von Alkylradikalen (J. KERR und A. TROTSMAN-DICKENSON); Effekte der Diffusionsgeschwindigkeiten auf die chemische Kinetik (R. NOYES); Salzeffekte in der Lösungskinetik (C. DAVIES); Schnelle Reaktionen angeregter Molekeln (A. WELLER); Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom in hydroxyfreien Lösungsmitteln (Y. PÖCKER); Physikalisch-chemische Aspekte der Enzymkinetik (L. PELLER und R. ALBERTY). – Angesichts der gebotenen Mannigfaltigkeit wird es kaum einen an der physikalisch-kinetischen Seite unserer Wissenschaft interessierten Chemiker geben, der nicht durch eines oder mehrere Kapitel gefesselt werden wird. Die Herausgeber beabsichtigen, in den ersten Bänden alle wichtigen Zweige der Kinetik nach und nach zu behandeln und zugleich Tabellen von verlässlichen kinetischen Daten zu etablieren. Neuartig und nützlich ist ein Reaktionsindex, der alle im vorliegenden Band behandelten Reaktionen zusammenfaßt.

H. Dahn

*Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 2. Edition. Von G. W. EWING. VIII + 454 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1960. Gebunden 69 s.-. Das in 2. Auflage erschienene Buch leistet einen wichtigen Dienst, indem es einen vollständigen Überblick über die modernen physikalisch-chemischen Analysemethoden bietet. Jedes Verfahren wird theoretisch begründet. Seine praktische Durchführung wird anhand von Apparateskizzen und zahlreichen Literaturbeispielen demonstriert. Da es in der Regel nicht möglich ist, sich allein mit Hilfe dieses Buches in die Praxis der einzelnen Methoden einzuarbeiten, gibt der Autor zahlreiche wertvolle Hinweise auf die Spezialliteratur. Ein Anhang enthält eine Anzahl Vorschriften für Laboratoriumsübungen. Das vor kurzem auch in deutscher Übersetzung erschienene Buch wird sich bestimmt einen großen Leserkreis schaffen.

P. Schindler

*Separation of Heavy Metals*. Von A. K. DE. 308 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 60 s.-. Dem Titel entsprechend könnte dieses Buch eine Lücke schließen, indem eine aktuelle Zusammenfassung der heute zur Verfügung stehenden Trennmethoden tatsächlich fehlt. Was die vorliegende Darstellung aber in Wirklichkeit bietet, ist enttäuschend. Der erste Teil – Trennungen durch Flüssig-flüssig-Extraktion – ist fast wörtlich einer früher erschienenen Monographie (G. H. MORRISON und H. FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1957) entnommen. Auch der zweite Teil – Trennungen mit Ionenaustauschern – bietet wenig Neues. Besonders im einleitenden Abschnitt sind auch hier die benutzten Vorlagen deutlich zu erkennen. Der dritte Teil besteht aus einer etwas konfusen Sammlung der angeblich heute zur Bestimmung der besprochenen Schwermetalle gebräuchlichen Methoden, während der vierte Teil einige in der Reaktorchemie verwendete Trennverfahren beschreibt. – Die Aufmachung des in Polen gedruckten Buches ist dem Inhalt entsprechend. Man fragt sich, wie sich ein angesehener Verlag wie Pergamon Press zu einer solchen Publikation entschließen konnte.

P. Schindler

*Interfacial Phenomena*. Von J. T. DAVIS und E. K. RIDEAL. XIV + 474 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 14.00. – Dies ist das dritte Buch über Grenzflächenerscheinungen, das der Referent innert eines Jahres zu besprechen hat. Erfreulicherweise ergänzt es die beiden früher angezeigten von ADAMSON (s. *Chimia* 15 [1961] 293) und von MOILLIET, COLLJE und BLACK (s. *Chimia* 15 [1961] 542), die untereinander schon recht verschieden sind, aufs beste. – Das erste Kapitel (52 S.) behandelt die Physik der Oberflächen (streng genommen einen Ausschnitt daraus), die Kapitel 2 und 3 (55 und 48 S.) elektrostatische und elektrokinetische Erscheinungen, Kapitel 4 (62 S.) Adsorption an flüssigen Grenzflächen, Kapitel 5 (65 S.) Monofilme, Kapitel 6 (18 S.) Reaktionen in der Oberfläche von Flüssigkeiten, Kapitel 7 (42 S.) Diffusion durch Grenzflächen; das letzte, lange, 8. Kapitel (108 S.) hat den Titel «Disperse Systeme und Adhäsion». Die ersten sechs Kapitel enthalten – originell, anregend und modern dargestellt – Dinge, die zum Teil auch in anderen, einschlägigen Büchern zu finden sind. Etwas Besonderes stellt Kapitel 7 dar; es bringt wichtige Aspekte der Diffusion durch Grenzflächen, eines aktuellen und schwierigen Spezialgebietes, das, soviel der Referent weiß, bis jetzt noch nicht so systematisch behandelt wurde. Kapitel 8 geht auch auf Anwendungen, insbesondere technische Anwendungen spezieller Grenzflächenerscheinungen, ein. – Zusammenfassend kann man das Werk vielleicht am ehesten als Monographie über die physikalische Chemie der Grenzflächenphasen, der zweidimensionalen Erscheinungsformen der Materie, bezeichnen, wobei die Grenzfläche Flüssigkeit/Gas stark im Vordergrund steht. Bei der Darstellung fällt die Direktheit auf; man möchte sagen: Die Autoren haben eine unmittelbare Beziehung zu den Phänomenen und ihrer Vielfalt. Das Erarbeiten des Inhalts des Werkes – man kann es nicht einfach «lesen» – wird erleichtert durch viele graphische Darstellungen und gute schematische Zeichnungen. Weiter enthält das Buch einige schöne Photographien nicht leicht zu photographierender Erscheinungen. Der Leser kann dadurch diese Erscheinungen gewissermaßen mit den Augen der Autoren sehen; allerdings dürften die Bilder nicht unerheblich zum recht hohen Preis des Werkes beitragen.

F. Grun

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Lehrbuch der Kern- und Radiochemie*. Von G. FRIEDLÄNDER und J. W. KENNEDY. VIII + 415 Seiten. Verlag Thieme, München 1962. Gebunden DM 56.-.
- Statistical Mechanics*. Von N. DAVIDSON. X + 540 Seiten. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden £ 5 12s 6d.
- $\alpha$ -Aminoalkylierung*. Darstellung und Eigenschaften der Kondensationsprodukte  $\alpha$ -acidischer Stoffe mit Carbonylverbindungen und Aminen. Von H. HELLMANN und G. OPITZ. XII + 336 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 36.-.
- Lexikon alchemistisch-pharmazeutischer Symbole*. Von W. SCHNEIDER. 140 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 14.-.
- Chemie und Technik der Vitamine*, 2. Band, II. Teil, 3. Lieferung: *Die wasserlöslichen Vitamine*. Von H. VOCEL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLOCH. Seiten 321–480. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Broschiert DM 37.-.
- Kern- und Radiochemie*. Grundlagen, praktische Methoden und technische Anwendung. Von R. LINDNER. XII + 369 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 49.80.
- Chemistry of Organic Fluorine Compounds*. Von M. HUDLICKÝ, 536 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 60s.
- The Electrochemistry of Semiconductors*. Von P. J. HOLMES. Physical Chemistry, a Series of Monographs, Vol. X. XII + 396 Seiten. Academic Press, London/New York 1962. Gebunden 84s.
- Précis de génie chimique*. 2 Bände. Von J. GIVAUDON, P. MASSOT und R. BENSIMON. 1400 Seiten. Verlag Berger-Levrault, Paris 1960. Gebunden 150 NF.
- Experimental Thermochemistry*, Vol. 2. Von H. A. SKINNER. XX + 457 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 107/-.
- Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Von A. STREITWIESER jr. VIII + 489 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 109/-.
- Nuclear Science Series, Radiochemical Techniques*. Nr. 3104: *Rapid Radiochemical Separations*. Von Y. KUSAKA und W. W. MEINKE. 125 Seiten. Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1961. Broschiert \$ 1.25.

## Polyadditionsverbindungen und ihre praktische Anwendung

Die nachfolgenden sechs Arbeiten wurden an dem am 27. und 28. Oktober 1961 vom Schweizerischen Chemiker-Verband in Zürich veranstalteten Symposium vorgetragen. Teil I enthält sechs Aufsätze über Epoxyharze und erschien in Fasc. 3.

### II. Isocyanatderivate und einige andere Polyadditionsverbindungen

#### Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis

Von H. RINKE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

##### Summary

Commercially valuable elastomers can be obtained from diisocyanates and long-chain, non-polar glycols by the O. BAYER polyaddition process using crosslinking reactions. Soft elastomers of this series, in particular, are soluble in polar solvents, e.g. dimethyl formamide. Highly elastic threads can be produced from these solutions by means of the spinning process. Further development of these discoveries resulted in elastomers which are directly produced in polar solvents, and which have an essentially linear structure. In these elastomers the urea bridges linking the soft, long-chain glycol blocks represent the actual crosslinking principle, and this by means of interaction between neighbouring CO- and NH-groups (hydrogen bonds!).

The solutions in dimethyl formamide possess valuable viscosity properties.

The elastic properties are greatly influenced by molecular weights and the build-up system (polyester, polyether) of the «soft blocks» and also by the chemical composition of the crosslinking «hard blocks».

In another development series the elastomeric state is only reached in the forming operation (e.g. during the spinning process).

The elastic properties of these new elastomeric threads are discussed in comparison with those of natural rubber. Measurement of these properties is intricate and led to the development of more delicate measuring methods. Processing techniques for spinning (wet and dry!) call for an adaptation to the great softness of these elastomers.

Innerhalb der letzten dreißig Jahre ist die Entwicklung neuer textiler Fasern außerordentlich schnell und fortschrittlich gewesen. In erster Linie kam es aber darauf an, den von der Natur gegebenen Vorbildern – Wolle und Baumwolle – Ähnliches und wenn möglich Besseres entgegenzusetzen. Das etwas abseits liegende Gebiet der hochelastischen Gummifasern, ohne die man sich die gesamte Textilverwendung nicht vorstellen kann, blieb aber bis in die letzten Jahre ausschließlich dem Kautschuk vorbehalten.

Inzwischen ist dieses von vielen Seiten mit sehr großer Energie betriebene Spezialgebiet der Fasertechnik so interessant geworden, daß es sich lohnt, den jetzt erreichten wissenschaftlichen und technischen Stand – so weit er in dem Rahmen eines Vortrages darstellbar ist – zu betrachten.

Lassen Sie mich zuerst zum besseren Verständnis noch kurz etwas über den hochelastischen Zustand sagen. Die wichtigste Charakteristik des sogenannten gummiartigen Zustandes ist die Fähigkeit dieser Festkörper, große Deformationen erleiden zu können und nach Aufhören der auf sie wirkenden Spannung wieder in die ursprüngliche Form zurückzukehren. Diese elastischen Deformationen können etwa 1000 mal so groß sein, wie wir sie von den harten Festkörpern her kennen. Trotzdem zu diesen Formveränderungen nur relativ kleine Kräfte notwendig sind – weshalb diese Körper im allgemeinen weich sein müssen –, finden wir unter den im Verlauf der Darlegungen zu diskutierenden hochelastischen Substanzen

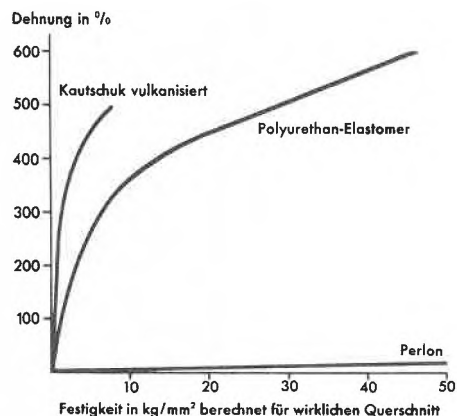


Abb. 1

solche mit sehr hohen Festigkeiten, die mit denen der vollsynthetischen Fasern direkt vergleichbar sind.

Am besten läßt sich dieses elastische Verhalten dem Vergleich von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen verschiedener Fasermaterialien entnehmen (Abb. 1).

Unter Bedingungen, bei denen das Hooksche Gesetz z. B. bei Perlon volle Geltung hat – das ist etwa bis 1% Dehnung – läßt sich der vulkanisierte Kautschuk reversibel etwa 500 mal stärker ausdehnen.

Für dieses bemerkenswerte Verhalten wurden in den dreißiger Jahren von KUHN und MEYER<sup>1</sup> zwei wesentliche Voraussetzungen als grundlegend erkannt:

Die innere Beweglichkeit langer Molekülketten muß ungehindert sein, um – ähnlich wie im Zustand einer Lösung – die Entstehung völlig ungeordneter, verknäuelter Formen zuzulassen. Und weiterhin muß zwischen diesen Makromolekülknäueln ein System von Fixpunkten bestehen, so daß ein großes, gleichmäßiges, dreidimensionales Maschenwerk entstehen kann.

Eine Zugspannung, die auf dieses Maschenwerk einwirkt, hemmt die Tendenz der Makromolekülknäuel zu willkürlicher Anordnung, da hierdurch die Ketten mehr oder weniger entknäueln und dabei orientiert werden, während die Vernetzungsfixpunkte ein plastisches Weiterfließen verhindern.

Nach Aufhören der Zugspannung verursacht dann die thermische Bewegung der Kettensegmente die Rückkehr in den früheren ungeordneten Zustand. An dem Bild mit den an gewissen Punkten verbundenen Spiralfedern läßt sich das Gemeinte deutlich machen (Abb. 2).

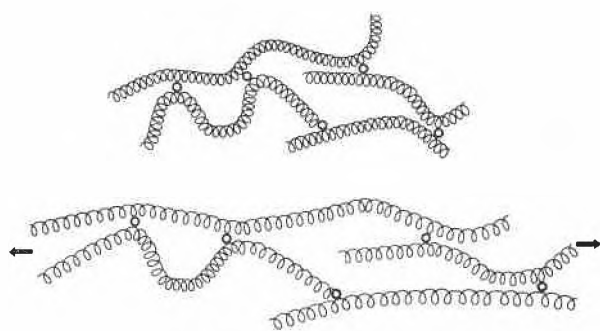


Abb. 2

Im Kautschuk sind diese Fixpunkte die durch die Vulkanisation eingebrachten Schwefelbrücken, die die Makromolekülketten miteinander verbinden.

Diesen Vorstellungen über den Aufbau hochelastischer Stoffe entsprachen bereits auch Polyurethane, die 1941 im WHL des Werkes Leverkusen im Rahmen der Arbeiten über das von O. BAYER aufgefundene Polyadditionsverfahren<sup>2</sup> synthetisiert wurden. Grundprinzip dieses Verfahren ist die Tatsache, daß bifunktionelle Verbindungen, die jeweils zwei endständige reaktions-

<sup>1</sup> W. KUHN, *Koll.-Z.* 68 (1934) 2 und 76 (1936) 258.  
K. H. MEYER, G. V. SUSICH und F. VALKÖ, *Koll.-Z.* 59 (1932) 208.  
<sup>2</sup> O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 (1948) 257.

fähige Wasserstoffatome tragen, z. B. Dialkohole oder Diamine, mit Diisocyanaten – unter Urethan- bzw. Harnstoffbildung – hochmolekulare, praktisch lineare Substanzen liefern (Abb. 3).

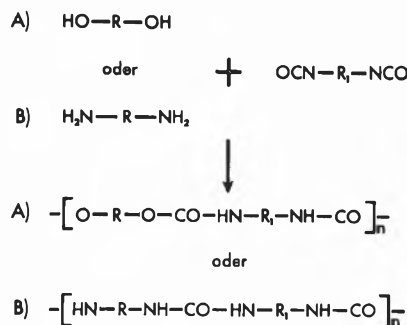


Abb. 3

Die damals von uns benutzten Ausgangsmaterialien für die Elastomeren waren verzweigte Polyester mit Hydroxyl-Endgruppen aus vorwiegend Adipinsäure und 1,4-Butandiol mit einem kleineren Anteil eines trifunktionellen Alkohols, dem Trimethylolpropan, die mit Hexandiisocyanat in den hochmolekularen Zustand übergeführt wurden, wobei das gleiche Diisocyanat kettenverlängernde und an der noch freien Hydroxylgruppe des eingebauten Trialkohols kettenvernetzende Funktion ausübt (Abb. 4).

Obwohl Polyester infolge ihrer hohen Kettenbeweglichkeit im allgemeinen für Elastomere gut geeignet sind, zeigte es sich aber sehr bald, daß die Vernetzung über Fixpunkte, die innerhalb der beweglichen Polyesterkette eingebaut sind, zu Elastomeren mit geringer Struktur- oder Einreißfestigkeit führt.

Wesentlich günstigere elastische Verhältnisse wurden dagegen angetroffen, als wenig zur Kristallisation neigende, lineare Polyester jeweils nur an den Enden der langen Ketten vernetzt wurden. Das hierbei entstehende

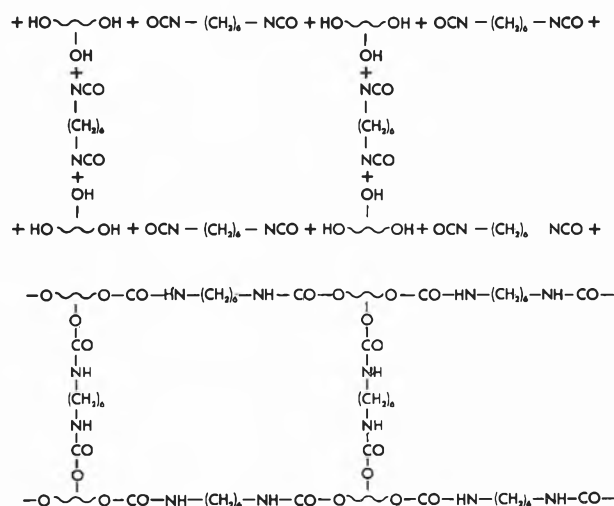


Abb. 4

weitmaschige und statistisch regelmäßige Netzwerk entspricht den anfangs erwähnten Forderungen der Kautschuktheoretiker insofern auch besser, als jetzt die hochbeweglichen Makromolekülketten – wir wollen sie «weiche Blöcke» nennen – ungestört bleiben und über nicht zu dicht beieinander liegende Fixpunkte verbunden sind.

Um Elastomere nach diesem Prinzip aufzubauen, erweist es sich als am günstigsten, in einer ersten Stufe den «weichen Block» durch Addition von 2 Mol Polyester mit etwa 3 Mol Diisocyanat herzustellen, wobei Makrodiisocyanate entstehen (Abb. 5). Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn man von Polyestern mit Mol.-Gewichten um 2000 ausgeht, um damit Makrodiisocyanate mit Mol.-Gewichten zwischen 4000 und 5000 herzustellen. Die Bildung der Elastomeren aus diesen Makrodiisocyanaten kann auf verschiedene Weise erfolgen.

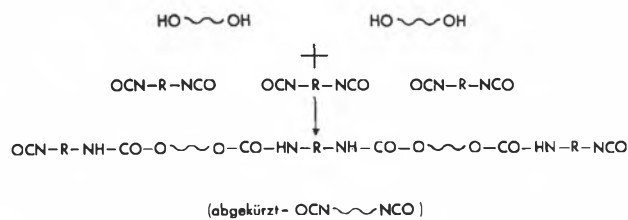


Abb. 5

Durch Zugabe von geeigneten Diaminen – im Unterschub – entstehen aus dem Makrodiisocyanat zunächst praktisch lineare Polyharnstoffe (Abb. 6).

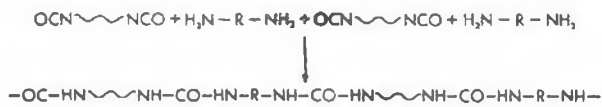


Abb. 6

Das noch unverbraucht gebliebene Makrodiisocyanat ruft nun eine Vernetzung hervor, indem es sich an die vorher gebildeten Harnstoffbindungen – die sich ebenfalls reaktiv gegenüber Isocyanatgruppen verhalten – addiert, wobei *Biuret*-Bindungen entstehen (Abb. 7).

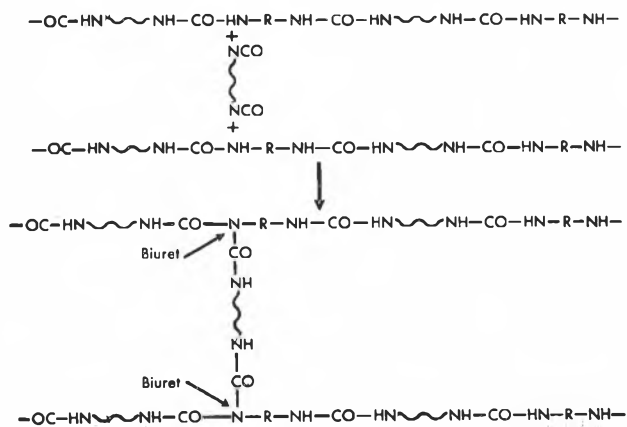


Abb. 7

Da das *kettenaufbauende* Makro-Diisocyanat das gleiche ist wie das die Ketten *vernetzende*, besitzt das entstehende Netzwerk nahezu gleichmäßige Maschenweite. Tatsächlich weisen diese Elastomeren die höchsten Festigkeiten und den geringsten Abrieb auf, die bisher an kautschukelastischen Materialien gemessen worden sind.

Elastomere mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man ein Makrodiisocyanat statt mit Diaminen mit Wasser umsetzt (Abb. 8).

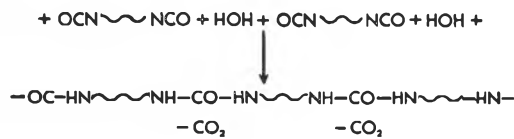


Abb. 8

Unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht ebenfalls zuerst ein linearer Polyharnstoff, an dem mit noch unverbrauchtem Makrodiisocyanat die gleiche Vernetzungsreaktion über Biuretbindungen erfolgen kann, wie sie in dem vorherigen Beispiel geschildert wurde.

Bei einer dritten Darstellungsmöglichkeit für Elastomere wird ein Makrodiisocyanat mit kurzkettigen Di-alkoholen, z.B. Butandiol, zu hochmolekularem Polyurethan umgesetzt. Dabei soll die Glykolmenge ebenfalls geringer sein, als zur völligen Isocyanatabsättigung erforderlich ist.

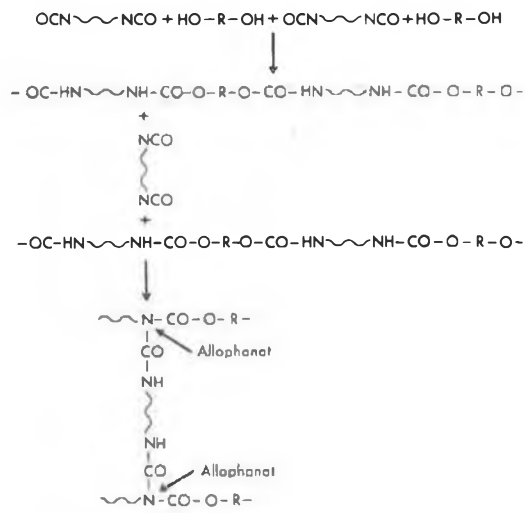


Abb. 9

Das noch unverbraucht gebliebene Makrodiisocyanat greift nun ein und vernetzt die benachbarten Polyurethanketten über Wasserstoffatome der Urethanbindungen, wobei *Allophanat*-Bindungen entstehen. Von den drei geschilderten Möglichkeiten verläuft diese Elastomerreaktion am langsamsten und läßt sich technisch am besten steuern (Vulkollan).

Durch Kombination dieser drei Verfahren, die zu Elastomeren führen können, ergeben sich weitere Mög-

lichkeiten. Berücksichtigt man außerdem noch die Variationen, die sich aus der Verwendung verschiedener Hydroxylgruppen-haltiger Polymerer (statt Polyester z. B. Polyäther oder Polythioäther) und verschiedener Diisocyanate (Abb. 10) ergeben, so erkennt man, auf welcher breiter Basis diese Elastomerarbeiten durchführbar sind und wie das Eigenschaftsbild durch geschickte Kombination in die den Verwendungszwecken am besten angepaßte Richtung verschoben werden kann.

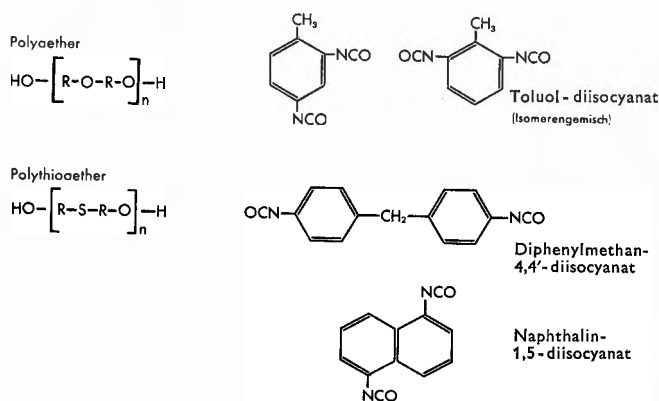


Abb. 10

Allen drei geschilderten Reaktionswegen ist gemeinsam, daß sie aus zwei Reaktionsstufen bestehen, wodurch sich gewisse Verarbeitungsverfahren von selbst ergeben. Der kettenverlängernden ersten Stufe, wobei die Masse in gewünschte Formen gegeben werden kann, folgt die kettenvernetzende Stufe durch längeres Erhitzen dieser Formkörper. Für die Herstellung von Fasern lassen sich diese Reaktionsfolgen deshalb nicht ohne weiteres verwenden, weil sie – insbesondere im Falle der Glykolverlängerung – langsam verlaufen.

Von BRENSCHEDE<sup>3</sup> wurde erstmalig beobachtet, daß sich Polyurethan-Elastomere trotz ihrer Netzstruktur in bestimmten Lösungsmitteln wie Dimethylformamid auflösen lassen. Diese Elastomeren dürfen allerdings nicht zu hart sein, mit anderen Worten: Der Grad der Vernetzung soll ein gewisses Maß nicht überschreiten. Durch Einspritzen einer solchen Elastomerlösung in ein Fällungsmittel, z. B. Wasser, wurden Fäden erhalten, deren elastische Eigenschaften mit denen der ursprünglichen Elastomeren in etwa übereinstimmen. Diese Verfahrensweise hat sich allerdings nicht einführen können, da ihre Reproduzierbarkeit zu manchen Fehlergebnissen führt. Immerhin waren die hier schon gemachten Erkenntnisse wegweisend für den Gedanken, den Aufbau von hochpolymeren Elastomeren in geeigneten Lösungsmitteln anzugehen.

Dabei wurde – insbesondere von Du Pont-Chemikern – die interessante Beobachtung gemacht, daß man zu hochelastischen Produkten gelangen kann, wenn man die vorhin schon erwähnten Makrodiisocyanate in hoch-

polaren Lösungsmitteln, zu denen Dimethylformamid gehört, nur mit so viel einer bifunktionellen – mit Isocyanaten reaktionsfähigen – Substanz umsetzt, wie dem vorhandenen Isocyanatgehalt<sup>4</sup> entspricht.

Dadurch kann im Prinzip nur eine lineare Kettenverlängerung eintreten, da für die vorhin geschilderten Vernetzungsreaktionen keine Isocyanatgruppen mehr zu Verfügung stehen.

Da bei dieser Reaktion die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Verlängerung eines Makro-Diisocyanates in einem polaren Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder wenig darüber liegenden Temperaturen erfolgt, muß diese die Verlängerung bewirkende Komponente zwei substituierbare Wasserstoffatome tragen, die sehr aktiv sind. Diese Forderung nach hoher Reaktionsfähigkeit wird in besonderem Maße von Diaminen erfüllt, die wir nun als *Verlängerer* bezeichnen wollen (Abb. 11).

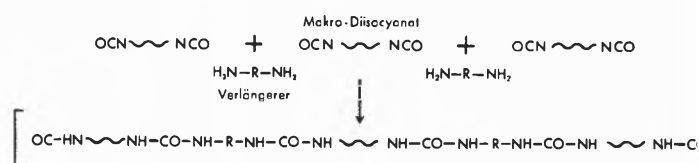


Abb. 11

Bei dieser Polyadditionsreaktion bilden sich sehr lange Polymerketten, in denen Harnstoffgruppen die Bindeglieder darstellen. Wahrscheinlich sind es gerade diese Gruppen, die für die Bildung von Elastomeren von wesentlicher Bedeutung sind; denn trotz des einfachen Formelschemas – das nur zu linearen Polymerketten führen sollte – muß man aber nach den bisherigen Erfahrungen in der Isocyanatchemie immer mit Nebenreaktionen rechnen, insbesondere wenn Harnstoffgruppen am Kettenaufbau beteiligt sind. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Analog den Erfahrungen bei den Vulkollanen sind auch bei diesen Elastomeren Hydroxy-Polyester oder -Polyäther mit Mol.-Gewichten um 2000 am günstigsten für die Darstellung der Makrodiisocyanate. Werden kürzere Polyester oder Polyäther eingesetzt – z. B. mit Mol.-Gewichten um 1000 –, so kann über eine einfache Vorverlängerung mit einem geeigneten Diisocyanat das günstigere Mol.-Gewicht von 2000 erreicht werden, mit dem dann erst die Bildung des Makro-diisocyanates erfolgt. Für diese Vorverlängerung eignet sich das Toluol-diisocyanat, das als Isomerengemisch wahrscheinlich eine nicht unerwünschte Störung durch Herabsetzung des Schmelzpunktes innerhalb der weichen Blöcke bewirkt und damit zu Verbesserungen der elastischen Eigenschaften beitragen kann.

Zur Darstellung des Makrodiisocyanats aus solchen Bishydroxyverbindungen kann im Prinzip eine Reihe von bekannten, insbesondere aromatischen Diisocyanaten herangezogen werden. Besonders hat sich aber das

<sup>3</sup> DBP 888 766 (1951), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: W. BRENSCHEDE.

<sup>4</sup> Amer. Pat. 2 929 804 (1955), Du Pont, Erfinder: N. STEUBER.

Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat als gut brauchbar erwiesen und wird auch in den meisten der jetzt schon bekanntgewordenen Elastomertypen, die sich für die Herstellung von Fäden eignen, angetroffen (Abb. 12).

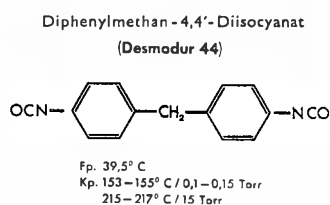


Abb. 12

Durch Einwirkung von 2 Mol Diphenyl-methan-diisocyanat auf 1 Mol entwässerten Polyester oder Polyäther bei Temperaturen um 80 bis 100°C entsteht das Makrodiisocyanat. Reaktionsdauer und Aktivität des Polyesters oder Polyäthers spielen dabei eine besondere Rolle, da die in dieser Darstellungsstufe bestehende Tendenz zur Bildung von Verzweigungen, z. B. über Allophanatbindungen, nicht außer acht gelassen werden darf und für das Ergebnis der nachfolgenden Verlängerungsreaktion von Bedeutung ist.

Um nun den hochpolymeren Endzustand zu erreichen, wird das Makrodiisocyanat in wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und die nach Bestimmung des Isocyanatgehaltes berechnete Menge eines Verlängerers zugesetzt. Wie schon erwähnt, sind für diese Reaktion Diamine, insbesondere der aliphatischen Reihe, z. B. Äthylendiamin, aber auch Hydrazin geeignet.

Da Isocyanate sehr schnell mit Aminen reagieren, verlangt diese Polyaddition besondere Vorkehrungen, insbesondere eine sehr gute und schnell erfolgende Durchmischung der beiden Komponenten. Am besten eignen sich dafür kontinuierlich arbeitende Systeme, wobei genau dosierte Mengen der Reaktionsteilnehmer bei Raumtemperatur aufeinander einwirken und die sich bildenden Hochpolymeren sofort aus der Reaktionszone entfernt werden. Die dabei erhaltenen Lösungen, die eine erhebliche Viskosität besitzen können, hinterlassen nach Entfernung des Lösungsmittels *sofort* den hochelastischen Stoff.

Man kann z. B. eine solche Lösung durch Düsen in ein Wasserbad einspinnen. Durch Entzug des Lösungsmittels entsteht – durch Koagulation – der Faden, der anschließend direkt auf Spulen aufgewickelt werden kann. Ein solcher Faden hat im nassen Zustand schon beachtliche elastische Eigenschaften, die nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels und nach Trocknung noch günstiger in Erscheinung treten.

Selbstverständlich läßt sich dieser Lösungsmittelentzug auch in dem sogenannten Trockenspinprozess realisieren, wenn man die Elastomerlösung durch eine Mehrlochdüse preßt und die austretenden Fadenstrahlen in einem senkrecht stehenden, beheizten Rohr austrock-

net. Im Gegensatz zum Naßspinnprozess läßt diese Spinnmethode wesentlich höhere Spinnengeschwindigkeiten zu.

Allerdings stellt die Herstellung und Handhabung dieser sehr weichen und hochelastischen Fäden viele neue verfahrenstechnische Probleme, die mit den bisher bekannten Spinnern nur schwer zu erfüllen sind.

Die außerordentlich hohe Klebwirkung der Fäden untereinander, die ja auch vom Kautschuk her bekannt ist, wird am besten durch einen Talkumaufrag beseitigt. Erleichternd für den Spinnprozess wirken Füllmittel, wie Titandioxyd, von denen 3 bis 6% der Hochpolymerlösung vor dem Spinnen einverleibt werden können.

Die im Trockenspinprozess erhaltenen Fäden haben einen ähnlich hantelförmigen Querschnitt, wie man ihn auch von anderen nach der gleichen Methode gesponnenen Fäden, z. B. aus Polyacrylnitril, her kennt (Abb. 13).

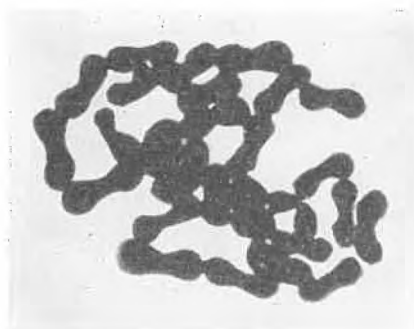


Abb. 13

Die nach einem der eben besprochenen Spinnverfahren aus Elastomerlösungen erhältlichen Fäden haben bemerkenswerte physikalische Eigenschaften, wobei insbesondere die Reißfestigkeit und die zur Ausstreckung notwendigen Spannkraften auffallen, die das Doppelte der von vulkanisiertem Kautschuk her bekannten Werte erreichen können (Abb. 14).

Diese Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften läßt die Frage berechtigt erscheinen, in welcher Weise man sich das Entstehen dieser auffälligen elastischen Eigenschaften vorzustellen hat, zumal die Her-

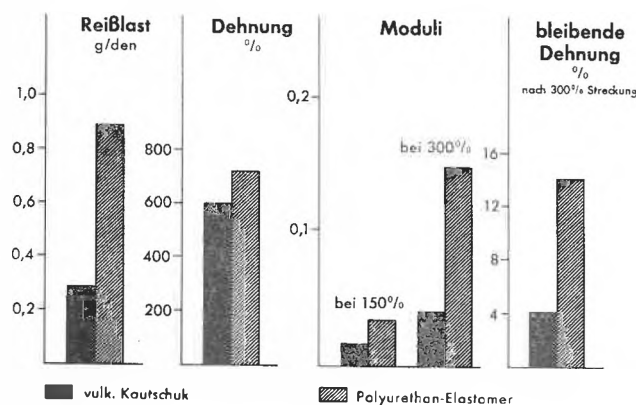


Abb. 14

stellung des Polymeren in einem Lösungsmittel und die Verformung daraus, Vernetzungsvorgänge in nennenswertem Umfange, etwa wie sie anfangs bei der Vulkollanbildung erörtert wurden, nicht zulassen.

Erinnern wir uns nun noch einmal des Formelschemas – nach dem diese Elastomerenart hauptsächlich aufgebaut sein muß – dann sind es die über Harnstoffbindungen verknüpften «weichen Blöcke» der Polyester oder Polyäther. In analoger Weise, wie die bekannten und ausgezeichneten Eigenschaften, z. B. der Polyamidfasern, in erster Linie auf die Wirkung von starken Nebenvalenz- oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CO- und NH-Gruppen benachbarter und durch Kaltstreckung hochorientierter Molekülketten zurückzuführen ist (Abb. 15), dürfte in den regelmäßig längs der Polymerenketten wiederkehrenden Harnstoffgruppen eben-

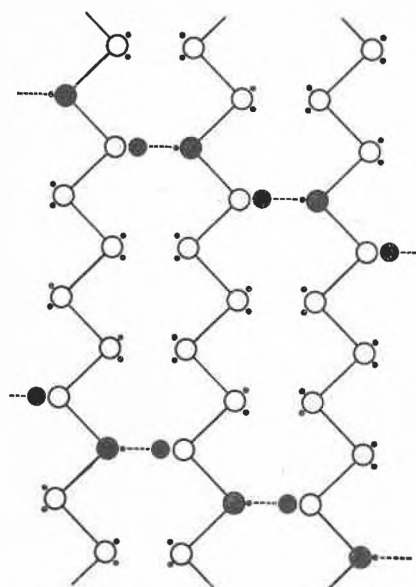


Abb. 15

falls der Ort für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu suchen sein. An die Stelle der *chemischen* Vernetzungen in den üblichen Elastomeren treten hier – zumindest teilweise – kristalline Molekülsegmente – man kann sie auch «harte Blöcke» nennen – deren starke Nebenvalenzkräfte sozusagen *physikalische* Vernetzungsstellen darstellen. Daher ist es auch möglich, diese Makropolymeren in hochpolaren Lösungsmitteln, die selbst starke Wasserstoffbindungen auszubilden vermögen, aufzulösen.

Die Wirkung dieser «harten Blöcke» erscheint auch bei der Betrachtung der Wärmefestigkeit dieser Elastomere von Bedeutung. Da mindestens 75% der Gesamtfadenmasse aus den schon bei 20 bis 50°C schmelzenden «weichen Blöcken» bestehen, sollten die «harten Blöcke» schon recht hohe Schmelzpunkte aufweisen, wenn sie den Elastomeren eine in der Praxis ausreichende Temperaturbeständigkeit – von 170 bis 200°C – verleihen sollen.

Dies läßt sich leicht zeigen, wenn man die Schmelzpunkte einiger Bis-Phenylharnstoffe vergleicht, die sozusagen die aus den Polymerenketten herausgelösten Harnstoffbrücken darstellen und die Schmelzpunkte um 250° besitzen (Abb. 16).

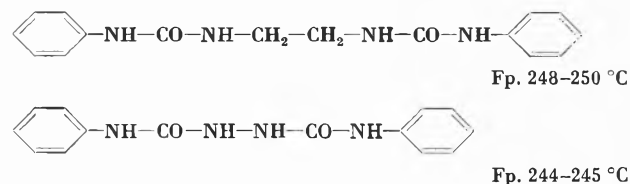


Abb. 16

Durch röntgenographische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß insbesondere solche Elastomere, bei denen Polyäther die «weichen Blöcke» bilden und die im ungedehnten Zustand praktisch keine Kristallisation zeigen, beim Ausstrecken orientiert werden, wobei sich mit streng monochromatischen Röntgenstrahlen eine pseudokristalline<sup>5</sup> Struktur nachweisen läßt (Abb. 17).

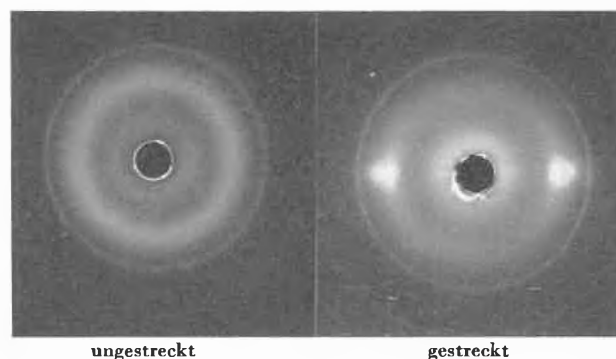


Abb. 17

In diesen pseudokristallinen Gebieten sind die Harnstoffhaltigen Kettenstücke parallelisiert und besitzen lateral, d. h. etwa senkrecht zu den Molekülketten, einen Zusammenhalt, der von ähnlicher Größenordnung sein dürfte wie im Fall vollkommen ausgebildeter Kristallgitter.

Trotz dieser einleuchtenden Erklärung für die Grundlage des elastischen Verhaltens dieser Polymeren muß man es aber – im Hinblick auf die sehr hohe Aktivität der Isocyanatgruppen – als wahrscheinlich annehmen, daß Lösungen, aus denen Elastomerefasern mit besonders wertvollen Elastizitätseigenschaften erhalten werden können, neben der mehr linearen Aufeinanderfolge der «weichen und harten Blöcke», bis zu einem gewissen Grade auch schon ein Netzwerk besitzen, das indessen nicht so stark in Erscheinung treten darf, um den Lösungscharakter im Sinne einer Gelbildung zu verändern, wodurch ein glatter Spinnvorgang erschwert oder sogar unmöglich gemacht würde.

<sup>5</sup> Privatmitteilung von H. G. KILIAN, Institut für Polymere der Universität Marburg an der Lahn.

Am einfachsten läßt sich dieser Zustand erkennen, wenn man Viskositäts-Konzentrations-Kurven verschiedener Polymerer mit ähnlichem Aufbau betrachtet (Abb. 18).

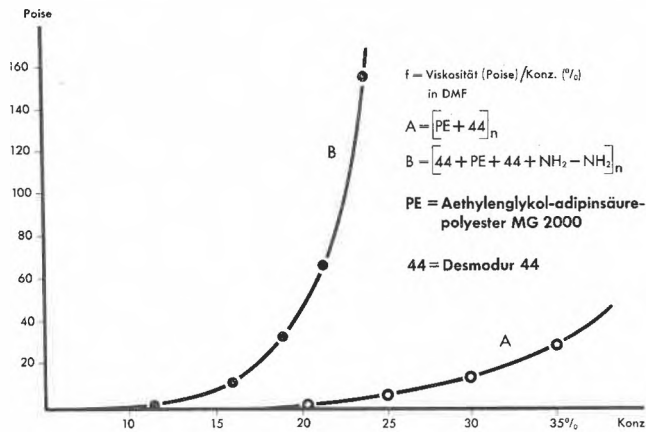


Abb. 18

Polymeres A ist ein unter sehr milden Bedingungen hergestelltes Polyurethan aus je einem Molekül Polyester und Diphenyl-methan-diisocyanat. Bei dem Polymeren B wurde ein Makrodiisocyanat aus den gleichen Substanzen mit Hydrazin in der eben besprochenen Weise in Dimethyl-formamid verlängert. Es ist sehr auffällig, daß die Viskosität von B mit steigender Konzentration sehr viel schneller anwächst, als es bei dem Polyurethan A der Fall ist. Dieser rheologische Unterschied dürfte auf gegenseitige Verfilzungen der Molekülknäuel zurückzuführen sein, die in der eben wahrscheinlich gemachten Vernetzung ihre Ursache haben.

Noch deutlicher treten diese Unterschiede in Erscheinung, wenn man das Viskositätsverhalten verdünnter Lösungen dieser Polymeren in Hexamethylphosphoramid betrachtet, wobei diese Lösungen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt waren.

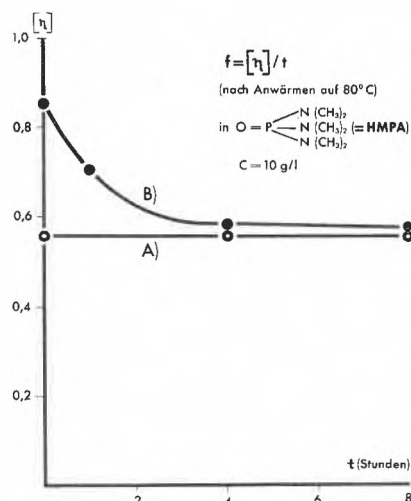


Abb. 19

Beide Polymeren A und B zeigen in 1prozentigen Lösungen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, sehr ähnliches Viskositätsverhalten, da sich die innere Viskosität auch nach längerem Stehen nicht ändert.

Wie wir feststellen konnten, ändern sich diese Verhältnisse aber sehr deutlich, wenn diese Lösungen einige Stunden auf Temperaturen von 80 bis 100°C gehalten werden. Die innere Viskosität von A ändert sich dabei nicht oder nur sehr wenig, während die des Elastomeren B erheblich abnimmt, um nach etwa 4 Stunden einen konstanten Endwert zu erreichen (Abb. 19).

Dieses Verhalten erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß die die Hauptketten aufbauenden Urethanbindungen des praktisch linearen Polymeren durch das Lösungsmittel – wie im Falle A – nicht angegriffen werden, dagegen im Elastomer B thermisch labile Bindungen (das könnten z.B. allophanatartige Vernetzungsbrücken sein!) durch die Einwirkung des Lösungsmittels geöffnet werden. Bei Verwendung anderer Verlängerer als Hydrazin für den Aufbau des Elastomeren – z. B. mit Äthylendiamin – scheinen sich auch noch thermostabilere Vernetzungsbrücken zu bilden, die in Hexamethylphosphoramid erst bei höheren Temperaturen und in längeren Zeiten gespalten werden (Abb. 20).

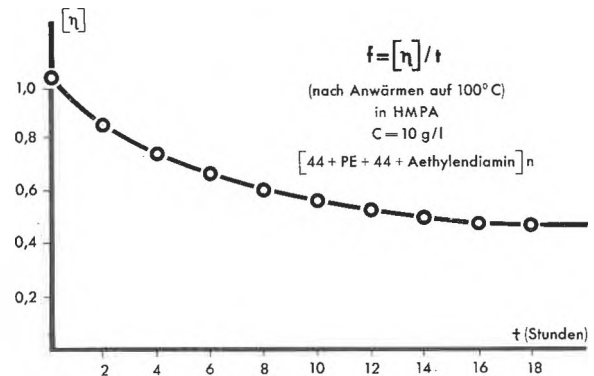


Abb. 20

Für die Erzielung optimaler Elastizitätseigenschaften dürften diese schon im Lösungszustand entstandenen Vernetzungsbrücken von besonderem Wert sein. Darüber hinaus lassen sich die elastischen Eigenschaften aber noch günstiger gestalten, wenn neben den Makrodiisocyanaten auch noch niedermolekulare Diisocyanate – wie z. B. Diphenylmethan-diisocyanat – in kleineren Mengen bei der Bildung des Elastomeren mit Diaminen zugegen sind, wobei sich zusätzliche, hochschmelzende Polyharnstoffsegmente in die Makroketten einbauen.

Es ist aber auch denkbar, daß mit bestimmten polyfunktionellen Verbindungen, die zusätzlich und erst im fertigen Faden wirksam werden, noch eine weitere Verbesserung der elastischen Eigenschaften hervorgerufen wird.

Die von der DuPont in den Handel gebrachte Elastomermaser «Lycra» dürfte nach dem geschilderten System, d.h. in einem polaren Lösungsmittel, aus Polybutylenäther mit endständigen Hydroxylgruppen, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und einem Diamin (wahrscheinlich Hydrazin)<sup>6</sup> aufgebaut sein. Über einige Eigenschaften dieses Fasertyps werde ich Ihnen nachher noch kurz berichten.

Ein anderer Weg für die Herstellung einer elastomeren Faser wird von der United States Rubber Corp. beschrieben. Dabei werden Makrodiisocyanate unter Formgebung, d.h. im Spinnvorgang, mit Diaminen<sup>7</sup> gehärtet. Wahrscheinlich bedient man sich aus patentrechtlichen Gründen für den Aufbau der Makrodiisocyanate der Polyester und benutzt dafür Mischpolyester aus Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol mit Adipinsäure, die weniger zur Kristallisation neigen und deren hervorragende Eignung beim Aufbau der Vulkollane schon seit langem bekannt ist. Auf ein Mol dieser Polyester, deren günstigste Mol.-Gewichte ähnlich wie bei den Polyäthern um 2000 liegen, läßt man zwei Moleküle Diphenylmethandiisocyanat bei Temperaturen um 100° einwirken und erhält dabei das bei Raumtemperatur zähflüssige Makrodiisocyanat. Dieses wird durch enge Düsenlöcher in wäßrige Diaminbäder gedrückt, wobei sich – infolge der großen Intensität, mit der Isocyanate und Amine miteinander zu reagieren vermögen – sofort auf der Oberfläche des Makrodiisocyanatfadens eine relativ feste Haut bildet, die es gestattet, den Faden schon nach kurzer Einwirkungsdauer auf Spulen aufzuwickeln. Diese Haut besteht aus hochpolymerem Harnstoff, wobei aber die unvermittelte Einwirkung der Diamine aus dem Fällbad erhebliche Vernetzungsreaktionen zwischen den entstandenen Harnstoffbindungen verursachen kann. Um das Innere der frisch gesponnenen Fäden, deren relativ feste Polyharnstoffhaut das weitere Eindringen von Diaminen erschwert, ebenfalls auszuhärten, läßt man auf die auf Spulen aufgewickelten Fäden längere Zeit warmes Wasser einwirken, wodurch erreicht wird, daß der noch nicht in Reaktion getretene Makrodiisocyanatanteil über die anfangs bei den Vulkollanen geschilderte Wasservernetzung – unter Abgabe von CO<sub>2</sub> – ebenfalls in Polyharnstoffe übergeführt wird.

Die elastischen Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Fäden lassen sich noch weiter steigern, wenn Makrodiisocyanate für diesen «chemischen» Spinnprozeß verwendet werden, die längere Zeit unter absolutem Wasserausschluß auf Temperaturen um 90 bis 100 °C erhitzt<sup>8</sup> wurden. Da durch Titration in solchen

Makrodiisocyanaten eine geringere Anzahl von Isocyanatgruppen gefunden wird, als auf Grund der anfänglich eingesetzten Isocyanat- und Hydroxylmengen erwartet werden kann, ist anzunehmen, daß diese Isocyanatgruppen bei Nebenreaktionen, die leicht zur Verzweigung oder sogar zur Vernetzung führen, verbraucht werden. Tatsächlich wird durch diese Modifikation des Makrodiisocyanates der Gesamtvernetzungszustand der durch Einspinnen in Diamin erhaltenen Fäden erheblich erhöht, was sich insbesondere auf die Rückstellkräfte, durch die eine gedehnte Faser wieder in den Anfangszustand gebracht wird, recht günstig auswirkt. Eine weitere Erhöhung des Gesamtvernetzungszustandes dieser Elastomerefäden kann auch durch Aushärtung mit polyfunktionellen Aminen z.B. Diäthylentriamin erreicht werden, wobei aber der Anteil dieser Polyamine im Härtingsbad nicht zu groß sein darf, da sonst die Ausdehnung und die Flexibilität der Fäden herabgesetzt werden. Die nach diesem Prinzip von der U.S. Rubber auf den Markt gebrachte Faser trägt den Namen «Vyrene».

Bei dem dritten Typ einer elastomeren Faser, die jetzt auch schon unter dem Namen «I-Faser» auf dem Markt angetroffen werden kann, wird der eigentliche Vernetzungsvorgang, der zum Elastomerefaden führt, unabhängig von der Herstellung der faserbildenden Grundsubstanz durch eine *Vulkanisation* ausgeführt.

Diese Grundsubstanz stellt ein Polyurethan dar, das durch Polyaddition von Polybutylenäthern – mit dem durchschnittlichen Mol.-Gewicht von 1000 – und einem Dialkohol, der in einer Seitenkette eine vulkanisationsfähige Doppelbindung trägt, mit Toluoldiisocyanat<sup>9</sup> erhalten wird.

Als Dialkohole, die vulkanisationsfähige Doppelbindungen besitzen, werden die beiden nachstehenden angegeben (Abb. 21).

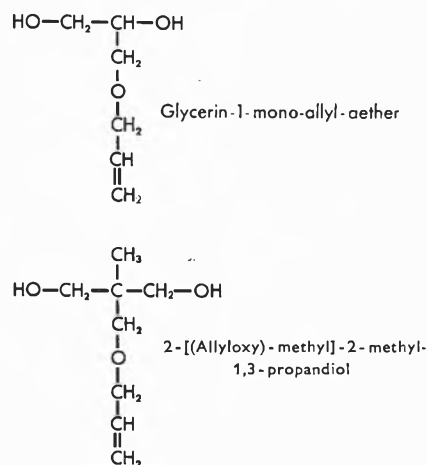


Abb. 21

<sup>6</sup> Amer. Pat. 2957852 (1955), DuPont, Erfinder: P.E. FRANKENBURG und A.H. FRAZER.

<sup>7</sup> Franz. Pat. 1185093 (1957) U.S. Rubber; Erfinder: R.C. KOHRN, D.G. SLOVIN und F.L. BLIVEN. Von E. WINDEMUTH, Farbenfabriken Bayer, wurden schon 1949 (DBP 826641) hochelastische Fäden durch Einspinnen von Polyester-Makrodiisocyanaten in wasserhaltige Piperazinbäder – unter der katalytischen Wirkung von tertiären Aminen – erhalten.

<sup>8</sup> Belg. Pat. 587060 (1960), U.S. Rubber, Erfinder: V.S. Urs.

<sup>9</sup> DAS 1109363 (1956), DuPont, Erfinder: D.B. PATTISON. Siehe auch DBP 863403 (1944), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: E. MÜLLER, O. BAYER und H.F. PIEPENBRINK.

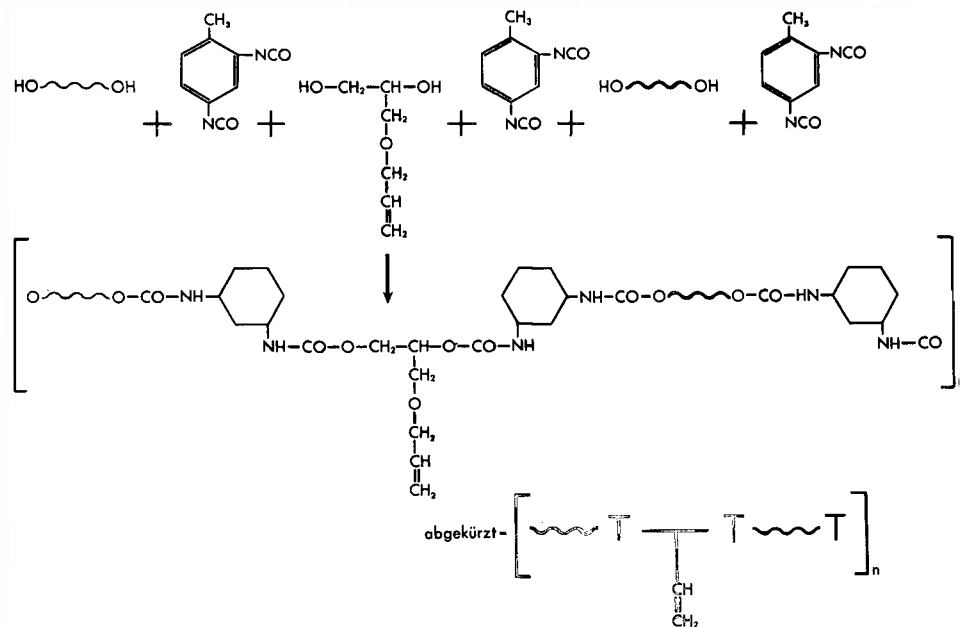


Abb. 22

Die anscheinend optimalen elastischen Eigenschaften im Endprodukt werden offenbar dann angetroffen, wenn 2 Mol des Polybutylenäthers und 1 Mol des Dialkohols mit vulkanisierbarer Doppelbindung mit genau 3 Mol Toluylendiisocyanat bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C polyaddiert werden (Abb. 22). Selbst geringe Isocyanatüberschüsse sind unerwünscht, weil durch die dann zu erwartenden Nebenreaktionen leicht Gelierung des Polyurethans eintreten kann. Das auf diesem Wege entstehende, weitgehend linear gebaute Polyurethan ist ein plasto-elastisches Material, das unter der Bezeichnung «Adipren» von der Du Pont in den Handel gebracht wird. Es erscheint von wesentlicher Bedeutung, daß dieses Zwischenprodukt mit den in der Kautschukindustrie üblichen Mitteln verarbeitet werden kann. Dazu werden dem Polyurethan auf einem Gummilwalzwerk Schwefel, Beschleuniger und die üblichen Füllmittel, wie Ruß, Talkum usw., einverleibt und diese Mischung dann in Knetwerken mit einem relativ leicht flüchtigen Lösungsmittel plastifiziert, so daß die entstehende zähflüssige Masse anschließend mit Extrudern durch Düsenlöcher gepreßt werden kann.

Die so erhaltenen Fäden werden dann zur Vulkanisation längere Zeit auf 120 bis 140°C erhitzt.

Aus der vorhin angegebenen Rezeptur für den Aufbau des Polyurethans läßt sich errechnen, daß sich in je einem Kettenstück vom durchschnittlichen Mol.-Gewicht 2700 eine Doppelbindung befinden muß, die der Vernetzung über Schwefelbrücken zugänglich ist. Durch größere Anteile des Dialkohols mit seitenständigen Doppelbindungen läßt sich die Anzahl der Vernetzungsstellen natürlich erhöhen, jedoch werden dadurch im allgemeinen härtere und weniger elastische Produkte erhalten.

Die nach diesem Vulkanisationsprozeß erhaltenen Fäden haben elastische Eigenschaften, die denen des Kautschuks recht nahe kommen, wobei insbesondere der fast doppelt so hohe Modul hervorzuheben ist. Es ist denkbar, daß die chemisch erzeugten Vernetzungsbindungen dafür in erster Linie verantwortlich sind.

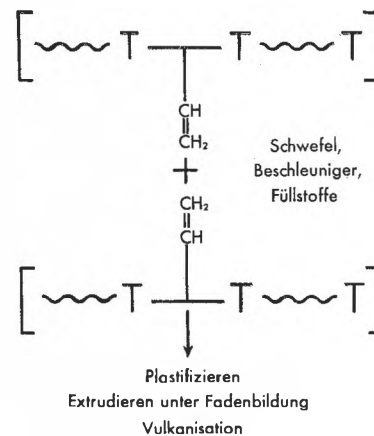


Abb. 23

Selbstverständlich lassen die eben beschriebenen Verfahren, bei denen die für eine Fadenherstellung geeigneten Elastomeren in Lösungsmitteln schon vorgebildet sind, oder die Fäden im Verlaufe mehrstufiger Verfahrenstechniken erst entstehen, die Frage berechtigt erscheinen, ob es nicht weitere Möglichkeiten gibt, bei denen z.B. durch eine Verformung über einen thermoplastischen Zustand sofort, oder auch nach kurzer thermischer Behandlung, elastische Fäden entstehen.

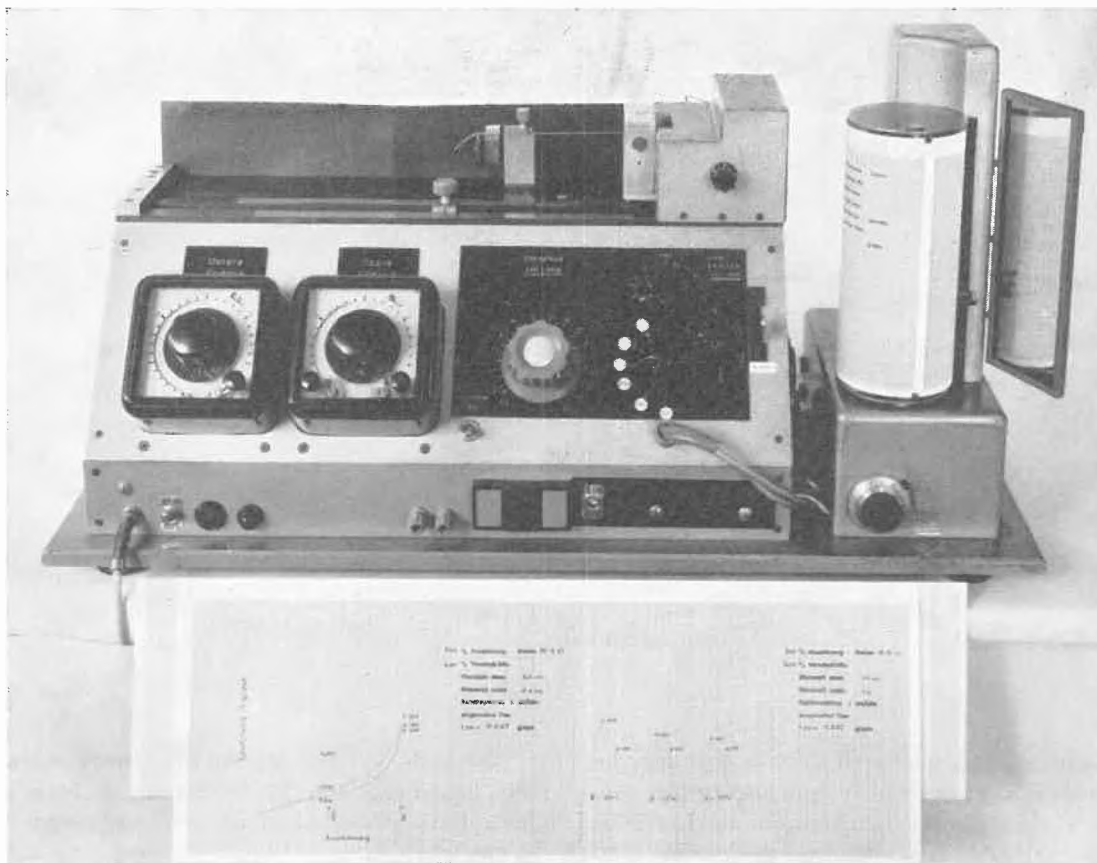


Abb. 24

Dem Gedanken einer rein thermoplastischen Verformung eines Elastomeren entspricht eine Entwicklung der Goodrich Comp., die zu praktisch unvernetzten, linearen Polyurethanen führt, wenn man Polyester, z. B. Polybutylenglykol-adipat, deren Mol.-Gewichte um 1000 liegen sollen, gemeinsam mit einer bestimmten Menge Butandiol mit der äquimolaren Menge Diphenylmethandiisocyanat umsetzt<sup>10</sup>. Es ist bemerkenswert, daß dieses Glykolverlängerte Polyurethan, das in verschiedenen Lösungsmitteln gut löslich ist und unter dem Namen «Estane VC»<sup>11</sup> (*virtually crosslinked*) im Handel ist, ohne weitere Vernetzung hochelastische Eigenschaften hat.

In den physikalischen und elastischen Eigenschaften ist dieses Polyurethan den vorher erwähnten Typen schon recht naheliegend, nachteilig wird aber der infolge der Thermoplastizität deutlich niedrigere Schmelzbereich der Endprodukte sein.

Zu erwähnen ist noch, daß von der Mobay ein lagerfähiges, thermoplastisch zu Fäden verformbares, elastomeres Polyurethan aus Polyester und Glykolen unter

dem Namen «Texin»<sup>12</sup> angeboten wird, bei dem ein geringer Überschuß von Diisocyanat in einer der Formgebung nachgeschalteten Erhitzungsperiode zu einer für das elastische Verhalten noch günstigeren Wirkung führt (Tabelle 1).

Tabelle 1

		«Estane» (Goodrich)	«Texin» (nachvernetzt) (Mobay)
Reißfestigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	410	455–565
Dehnung	%	540	550–650
Modul bei 300 %	kg/cm <sup>2</sup>	87	125–140
Härte (Shore A.)		88	80
Spezifisches Gewicht		1,2	1,25

Die Entwicklung, Produktion und auch die Anwendung dieser hochelastischen Fasern setzen eine subtile Prüftechnik voraus, da eine ganze Reihe von Eigenschaften in ihrem richtigen Zusammenspiel für den höchsten Gebrauchswert aufeinander eingestellt werden sollten. Da geringfügige Verbesserungen gewisser Eigenschaften häufig recht erhebliche und negativ zu bewertende Veränderungen anderer hervorrufen, ist die gewissenhafte Erfassung der einzelnen, den elastischen Zustand beeinflussenden Komponenten von großer Be-

<sup>10</sup> DAS 1106959 (1958), B.F.GOODRICH. Siehe auch DBP 831772 (1949), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: E.MÜLLER, H.F.PIEPENBRINK, F.SCHMIDT und E.WEINBRENNER.

<sup>11</sup> C.S.SCHOLLENBERGER, H.SCOTT und G.R.MOORE, *Rubber World*, Januar 1958, S. 549.

<sup>12</sup> *Modern Plastics*, März 1961, S. 88.

deutung. Neben der üblichen Erfassung der textilen Eigenschaften – wie Fadenfeinheit, Reißfestigkeit beim Bruch oder Bestimmung der Dehnung – ist die Ermittlung der Dehnfähigkeit und der dazu notwendigen Spannkraft sowie das Verhalten der Fasern nach gänzlicher oder teilweiser Aufhebung der die Ausdehnung bewirkenden Kräfte, insbesondere unter Berücksichtigung der Zeiträume, in denen elastische Vorgänge ablaufen, für eine zuverlässige Beurteilung unerlässlich.

Zur schnellen und wenig zeitraubenden Erfassung elastischer Eigenschaften von Fäden in den Werkstätten der Farbenfabriken Bayer<sup>13</sup> ein Gerät gebaut worden (Abb. 24), das gestattet, automatisch Fadenspannungswerte in Abhängigkeit von der Dehnung, der Dehnungsgeschwindigkeit bei Be- und Entlastung sowie in Abhängigkeit von dazwischen geschalteten Standzeiten zu messen und diese Messungen beliebig zu wiederholen. Die durch eine Schreibvorrichtung registrierten Vorgänge werden sofort in Gramm/denier dargestellt, da durch ein elektrisches Schaltsystem die jeweils verschiedenen Fadendurchmesser kompensiert werden. Gleichzeitig erfaßt das Gerät den als bleibende Dehnung zu bezeichnenden Anteil der Gesamtdéhnung, der nach vollständiger Entlastung der Faser noch bestehen bleibt und sich erst nach mehr oder weniger langen Zeiträumen verkleinert oder auch fast ganz verschwinden kann.

Mit dieser Apparatur wurde z. B. die amerikanische «Lycra»-Faser verschieden stark gedehnt und sofort wieder entlastet und die dazu benötigten Spannungen in Diagrammen aufgezeichnet (Abb. 25).

Nach dem ersten Belastungs- und Entlastungszyklus wurde der Vorgang wiederholt und dabei jedesmal festgestellt, daß sich die Belastungskurve des ersten Zyklus nicht wiederholt, sondern wesentlich tiefer verläuft und sich dann bei wiederholten Belastungen nur noch wenig ändert. Wahrscheinlich wird die durch den Spinnprozeß

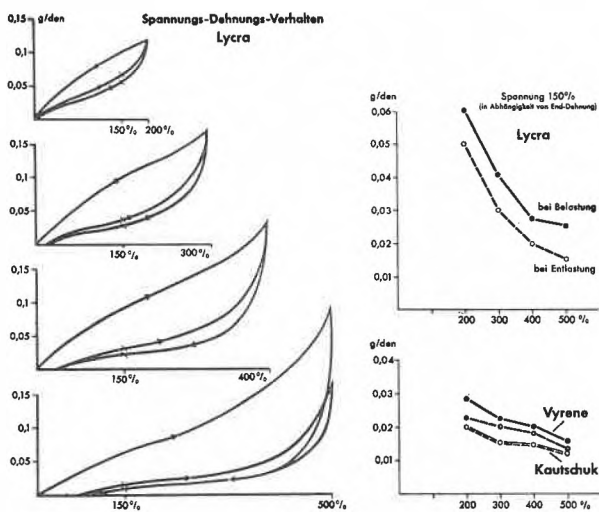


Abb. 25

<sup>13</sup> Das Gerät wurde von Ing. R. JUFFA, Farbenfabriken Bayer, konstruiert.

erzeugte Struktur des Systems durch das erstmalige Ausstrecken gewissermaßen zu einer Neuordnung formiert, wodurch die zur erneuten Ausstreckung notwendige Spannung verringert wird.

Entnimmt man z. B. den für die verschieden starken Ausdehnungen erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Kurven die Spannungswerte, die jeweils zur Ausdehnung auf 150% benötigt werden, und stellt diese in Abhängigkeit von der Gesamtausdehnung dar, so erhält man Diagramme, die für die verschiedenen Elastomersysteme sehr charakteristische Unterschiede besitzen. Im Vergleich zum Kautschuk, der zwar wesentlich niedrigere 150%-Moduli aufweist (die sich aber in Abhängigkeit von steigendem Ausdehnungsgrad nur langsam verringern), zeigt «Lycra» ein anderes Verhalten. «Vyrene» ähnelt bei dieser Prüfung dem Kautschuk stärker.

Mit einem ähnlich konstruierten Apparat konnten weitere Erkenntnisse gesammelt werden, die gleichzeitig auch die elastischen Unterschiede verschiedener Fasertypen erkennen lassen (Abb. 26).

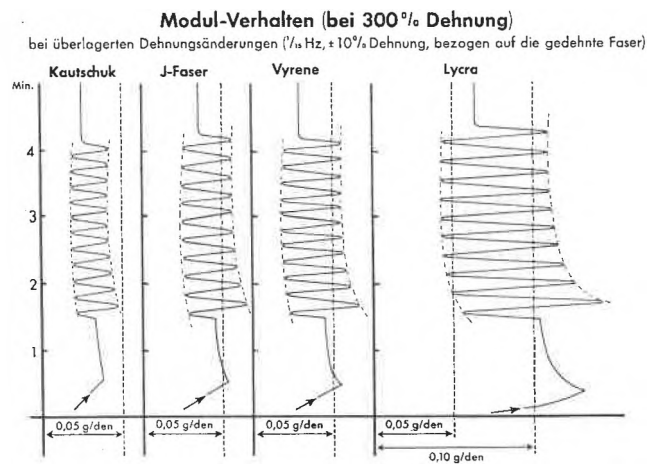


Abb. 26

In den Diagrammen wurden Kautschuk-, «I-Faser», «Vyrene»- und «Lycra»-Fäden mit einer Dehnungsgeschwindigkeit von 400%/min auf 300% ausgedehnt und anschließend eine weitere Ausdehnung-Entdehnung um ±10% der ausgedreckten Länge mit der Frequenz 1/15 Hz überlagert. Hierbei zeigen «I-Faser» und «Vyrene» ein ähnliches Verhalten wie der Kautschuk, während der «Lycra»-Faden mit seinem wesentlich höheren Modul stärkeren Änderungen unterliegt; wahrscheinlich hängen diese Unterschiede mit dem jeweiligen Vernetzungsgrad des Fadens zusammen.

Weitere interessante Einblicke in das elastische System gewähren auch Bestimmungen der Moduli in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 27). Hierbei erweisen sich Fäden, deren «weiche Blöcke» aus Polyäthern gebildet werden – wie bei der «Lycra» – im allgemeinen als günstiger, da sich die Moduli – z. B. bei Ausdehnung auf 100% – nur unwesentlich bei verschiedenen Temperaturen ändern, während diese elastischen Eigenschaften

bei polyesterhaltigen Fäden des «Vyrene»-Typs bei niedrigen Beanspruchungen stärker einfrieren.

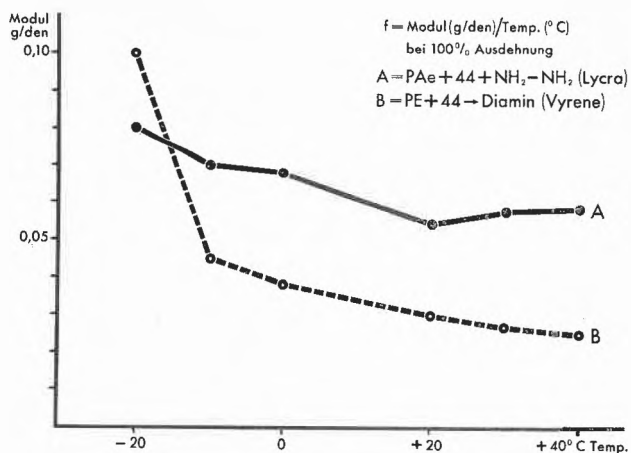


Abb. 27

Wir benutzten zur Bestimmung dieser Moduli ein im Handel erhältliches elektronisches Meßsystem<sup>14</sup> (Abb. 28), dessen Meßkopf (M) sowie die an einer Zahnstange befestigte Fadenklemme (K) in einem isolierten Gehäuse mit temperierter Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Der eingespannte Elastomorfaden wurde auf 100% ausgedehnt und die sich unter der Temperatureinwirkung einstellende Fadenspannung ermittelt (Abb. 29). Beläßt man den Faden nun unter dieser Dehnung eine gewisse Zeit, z. B. eine Minute, so kann man eine Abnahme der Fadenspannung feststellen, deren Ausmaß in Abhängigkeit von der Temperatur ebenfalls eine charakteristische Größe darstellt. Bei der Polyesterhaltigen «Vyrene» ist dieser Spannungsabfall etwa 2 bis 3 mal

<sup>14</sup> Tensotron 60 der Firma K. Honigmann, Wuppertal.

größer als bei der zum Vergleich herangezogenen «Lycra», was ebenfalls mit der stärkeren Einfrierneigung des für die «Vyrene» benutzten Polyestertyps zusammenhängen dürfte.

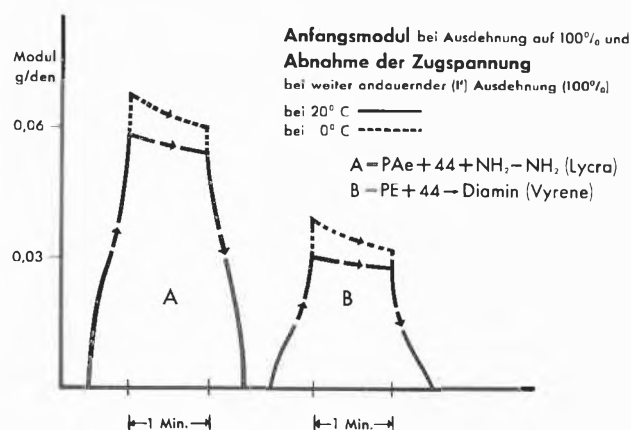


Abb. 29

Auch das Verhalten des Elastomorfadens nach länger dauernden Belastungen ist charakteristisch, da die «chemisch» gesponnene «Vyrene»-Faser schneller und in wesentlich höherem Ausmaß in die Nähe ihrer ursprünglichen Länge zurückkehrt, als es bei der «Lycra» der Fall ist. Dieses Verhalten könnte – in Analogie zu vorher schon genannten Untersuchungsergebnissen – ebenfalls mit einer stärkeren Vernetzung der «Vyrene» zusammenhängen.

Ich glaube, daß diese Gegenüberstellung verschiedener Meßtechniken schon erkennen läßt, in welchem hohem Ausmaß eine ausgedehnte Prüftechnik an der Entwicklung dieser Elastomorfäden beteiligt sein muß, um dem Chemiker im Laboratorium genügend konkrete Hinweise für seine weiteren Entscheidungen zu vermitteln.

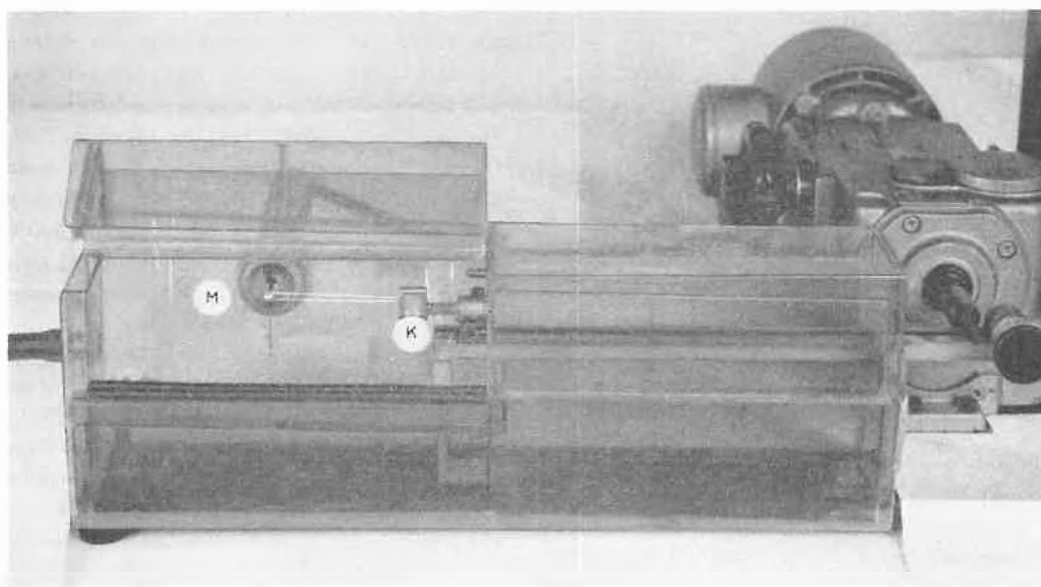


Abb. 28

Lassen Sie mich zum Schluß noch etwas über die Eigenschaften der besprochenen Fasertypen berichten. Es ist verständlich, daß bei den verschiedenen hochelastischen Fäden etwas voneinander abweichende Eigenschaftsbilder in Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien und von dem Vernetzungsprinzip entstehen werden. Die Reißfestigkeitswerte der Polyäther- und Polyester-Fäden liegen im Durchschnitt zwischen 0,5 bis 0,8 g/den (d. h. 600 bis 900 kg/cm<sup>2</sup> beim Bruch; Kautschukfäden etwa 300 kg/cm<sup>2</sup>), bei Dehnungen zwischen 600 bis 700%. Zur Ausdehnung erfordern diese Fäden zwei- bis vierfach höhere Kräfte als bei Kautschuk, was den Vorteil hat, daß schon relativ dünne Fäden die Spannkraft aufweisen, die erst bei deutlich dickeren Kautschukfäden – bei gleicher Dehnung – gefunden werden. Das elastische Erholungsvermögen ist im allgemeinen gut, ist aber bei Kautschukfäden immer noch etwas besser. In der Widerstandsfähigkeit gegen hydrolytische Agenzien, z. B. bei zu intensiv durchgeführten Waschprozessen, bestehen merkbare Unterschiede zwischen den einzelnen Fasertypen, da polyesterhaltige Elastomere diesem Angriff weniger gut widerstehen.

Die Veränderung, die die synthetischen Elastomere im Sonnenlicht erleiden können, sind in erster Linie auf die Empfindlichkeit der Methylengruppe im Diphenylmethan-diisocyanat zurückzuführen, was sich in stärkerer Verfärbung und in zum Teil erheblicher Festigkeitsabnahme zu erkennen geben kann. Durch Verwendung von geeigneten Lichtschutzmitteln, die schon den Spinnlösungen zugegeben werden, lassen sich aber die zerstörenden Ultraviolettanteile des Lichtes im Bereich zwischen 3500 und 4000 Å derart absorbieren, daß die Lichtbeständigkeit erheblich ansteigt. Bei Alterungsversuchen, besonders im Sauerstoffalterungstest, erweisen sich alle Polyurethan-Elastomere als erstaunlich widerstandsfähig.

Zu diesen teilweise recht erfreulich erscheinenden Eigenschaften der neuen Polyurethanfasern gesellen sich noch eine Reihe von Vorteilen, die von Produzenten wie

auch Verbrauchern als sehr angenehm empfunden werden. Das betrifft insbesondere die Fadenfeinheit, die mit Hilfe der neuen Spinnmethoden sehr weit herabgesetzt werden konnte in Titergebieten, die mit der bisherigen Technologie der Kautschukfadenherstellung nicht zugänglich waren und auch für Gummifäden, im Hinblick auf deren niedrige Moduli, nur wenig Bedeutung gehabt haben würden. Da diese Fäden, die in ihrem äußeren Erscheinungsbild den bekannten vollsynthetischen Fasern schon recht nahe sind, sich durch viele Farbstoffe leicht anfärben lassen, besteht die Möglichkeit, sie gemeinsam mit den anderen Faseranteilen des fertigen Gewebes in einem Prozeß zu färben. Dadurch entfällt auch das unangenehme «Hervorlugen» beim Ausdehnen von gefärbten Geweben oder Gewirken z. B. Badeanzügen, die in ihrem Inneren ungefärbte Gummifäden enthalten. Die Anfärbbarkeit sowie auch die sehr gute Abriebfestigkeit und die Beständigkeit gegenüber Schweiß und kosmetischen Ölen der Polyurethanfäden erlauben ferner, diese Fäden – im Gegensatz zu Kautschuk – in nicht umsponnenem Zustand in Geweben direkt zu verarbeiten.

Dem Verarbeiter für Textilfasern ist mit den neuartigen elastischen Fäden ein Material in die Hand gegeben worden, das für ihn und die bisher geübte Verarbeitungstechnik noch Neuland darstellt. Man wird aus diesen Materialien nicht nur elastische und neuartige modische Artikel herstellen können, sondern es erscheint auch möglich, daß durch Mischen der konventionellen Textilfasern mit diesen elastischen Fasern Effekte zu erzielen sind, durch die insbesondere die Knitterfestigkeit oder die Elastizität von Geweben verbessert werden.

Diese Polyurethanfäden tragen noch unausgeschöpfte Möglichkeiten zur Entwicklung ganz neuer Gewebestile in sich, wenn man seitens der Verarbeiter die Vorteile dieser synthetischen hochelastischen Fäden zu nutzen versteht. Infolge der sehr großen Variationsbreite in den Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozessen lassen sich in Zukunft noch interessante Weiterentwicklungen erwarten.

## Verwendung von Isocyanaten und ihren Additionsprodukten

Von FRITZ SCHMIDT

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

### Summary

Isocyanates are used in dyestuffs and as an ingredient of textile auxiliaries. On hides and skins, hexamethylene diisocyanate ensures excellent white tannage. The addition products of diisocyanates and bivalent alcohols are interesting thermoplastic materials which are used as fibres, films, and injection-moulded articles. Linear high-molecular polyurethanes serve the production of high-quality adhesives.

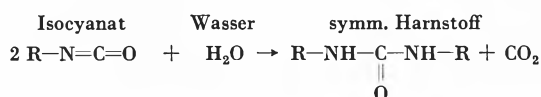
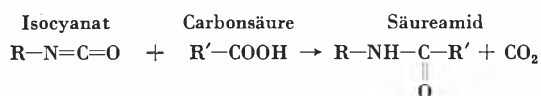
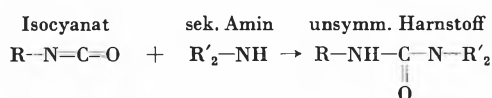
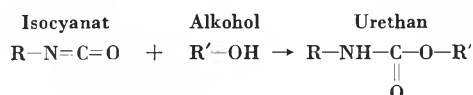
Polyisocyanates have gained considerable importance in the rubber field where they are used to promote adhesion to fabrics to be proofed as well as in rubber-to-metal bonding and to achieve other difficult bonds.

Crosslinked polyurethanes are obtained from di- or polyisocyanates in combination with linear or branched polyhydroxyl compounds. This ensures coating compositions of very high performance which can be adjusted to the particular application; the compositions are suitable for interior and exterior

finishes, as well as for stoving, electrical insulating and rubber finishes.

The most important and still increasing outlet for the polyaddition products of the isocyanates with polyhydroxyl-esters, -ethers and -thioethers are elastomers of flexible to rigid formulation and flexible or rigid foams for many applications, e.g. machinery components, household appliances, upholstery, etc.

Monoisocyanate wurden schon im Jahre 1848 von WURTZ entdeckt<sup>1</sup>. Folgende grundlegende, sehr leicht verlaufende Reaktionen der Isocyanatgruppe wurden ebenfalls bereits von WURTZ beschrieben:



Die durch die Zwillingsdoppelbindung bedingte, an sich schon große Reaktionsfähigkeit der NCO-Gruppe kann vor allem durch folgende Katalysatoren noch zusätzlich bedeutend erhöht werden<sup>2</sup>:

1. Metallverbindungen, wie z. B. Eisen-acetylacetonat oder organische Zinn-Verbindungen.
2. Alkalisches reagierende Substanzen, wie z. B. Soda oder Natriumalkoholat.
3. Tertiäre Aminbasen oder Phosphine.

Dagegen wirken saure Substanzen reaktionsverzögernd.

Während dem jungen Chemiestudenten bis vor etwa zwanzig Jahren ein Isocyanat höchstens einmal während des organischen Praktikums beim sogenannten Hofmannschen Abbau der Säureamide begegnete, sind die Isocyanate dem Chemiker inzwischen wohlvertraute Substanzen geworden. Sie sind aus vielen Gebieten der Chemie nicht mehr wegzudenken und haben eine große technische Bedeutung erlangt.

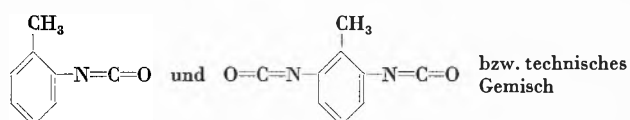
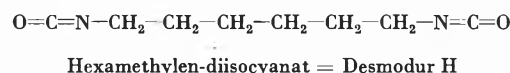
Ausgangspunkt für die Entwicklung einer ausgesprochenen «Isocyanat-Chemie» waren die Überlegungen und Versuche, die ab 1937 von OTTO BAYER<sup>3</sup> und seinen

<sup>1</sup> A. WURTZ, *C. R. Acad. Sci.* 27 (1848) 242 und *Liebigs Ann. Chem.* 71 (1849) 328.

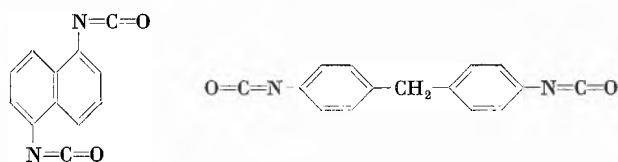
<sup>2</sup> S. PETERSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562 (1949) 205.

<sup>3</sup> Vgl. das Übersichtsreferat von O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 (1947) 257.

Mitarbeitern in Leverkusen zunächst mit dem Ziel an gestellt wurden, durch Polyaddition von Polyaminen oder Polyalkoholen an Polyisocyanate zu hochmolekularen Produkten zu gelangen. Zu diesem Zweck waren große Versuchsreihen zur Darstellung und Untersuchung der Brauchbarkeit Hunderte von Isocyanaten erforderlich, aus denen mit der Zeit die folgenden wichtigsten Vertreter hervorgingen; sie wurden unter der Sammelbezeichnung «Desmodur»<sup>®</sup> inzwischen allgemein bekannt.

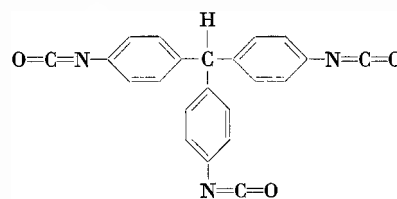


Toluylen-diisocyanat = Desmodur T

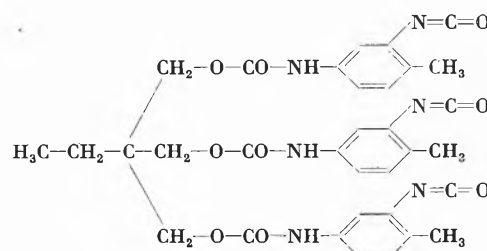


Naphthylen-diisocyanat = Desmodur 15

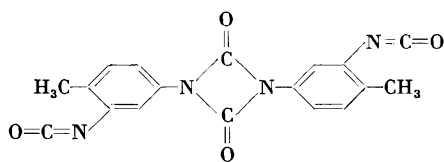
Diphenylmethan-diisocyanat = Desmodur 44



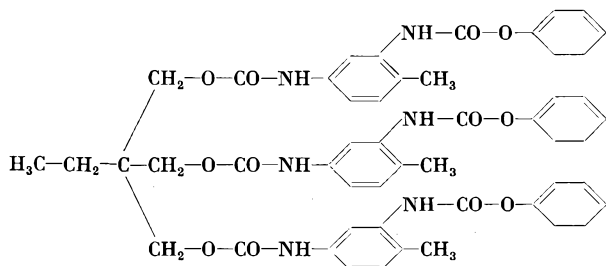
Triphenylmethan-triisocyanat = Desmodur R



Addukt aus Trimethylolpropan und Toluylen-diisocyanat = Desmodur L



Dimerisiertes Toluylen-2,4-diisocyanat = Desmodur TT

Desmodur AP-stabil  
(verkapptes Isocyanat oder Isocyanat-Abspalter)

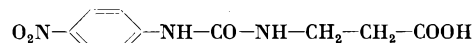
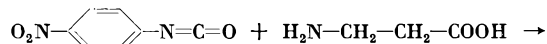
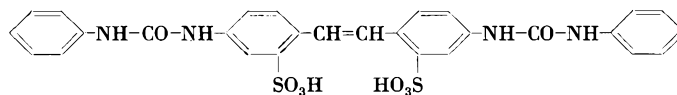
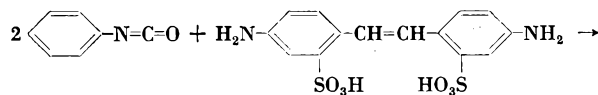
Neuerdings sind noch hinzugekommen Desmodur N, ein aliphatisches, wie Desmodur H lichtechtes Triisocyanat mit sehr niedrigem Dampfdruck, und das praktisch nicht vergilbende Desmodur RF sowie als weiterer Isocyanatabspalter Desmodur CT-stabil.

Die technische Herstellung all dieser Isocyanate geschieht heute in kontinuierlichen Verfahren durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden Aminbasen<sup>4</sup>.

Im Laufe der Jahre stellte sich nun heraus, daß die Isocyanate nicht nur für die Herstellung von Kunststoffen, sondern auch für zahlreiche andere Gebiete wertvolle Ausgangskomponenten darstellen, deren Schilderung ich vorwegnehmen möchte, um dann ihr Hauptanwendungsgebiet, das der Elastomeren und Schaumstoffe, eingehender zu behandeln.

Das schon lange als Reagenz verwendete *Phenylisocyanat* dient, an Diaminostilbendisulfosäure addiert, zur Herstellung optischer Aufheller für Papier<sup>5</sup>.

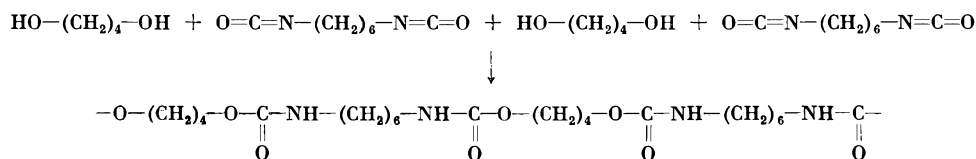
Die Einwirkung von 4'-Nitrophenylisocyanat auf  $\beta$ -Alanin führt zu einem Harnstoffderivat, dessen Natriumsalz eine Zeitlang als Süßstoff mit der 350fachen Süßkraft des Rohrzuckers interessant schien<sup>6</sup>.



*Stearylisocyanat*<sup>3</sup> findet auf Grund seines langen Kohlenwasserstoffrestes im Gemisch mit bestimmten Wachsen als Hydrophobiermittel für Textilien Verwendung, wobei es offenbar nicht zu einer Reaktion mit den OH-Gruppen der Cellulose kommt, sondern nur eine Einlagerung von Distearylharnstoff stattfindet, welcher aus Wasser und Stearylisocyanat in der Cellulosemicelle entsteht.

Mit Diisocyanaten lassen sich Eiweißmaterialien, wie z. B. Gelatine oder Casein, vernetzen, d. h. härten. So gerbt *Hexamethyldiisocyanat*<sup>3</sup> in kurzer Zeit auch tierische Häute in hervorragender Weise in neutralem Milieu zu rein weißem Leder von der Art des Sämischleders. Der Gerbprozeß beruht vermutlich auf der Einlagerung von höhermolekularen, füllenden Harnstoffen in die Blöße und auf einer Vernetzung über die Aminogruppen des Kollagens. Leider hat diese vorzügliche Art der Gerbung aus Preisgründen und wegen der auf Grund der Reizwirkung des Isocyanates auf die menschlichen Schleimhäute erforderlichen Vorsichtsmaßregeln bislang keine größere Anwendung gefunden.

Die Umsetzung von Hexamethyldiisocyanat mit 1,4-Butandiol, die zu einem linearen thermoplastischen Polyurethan führt, war der Ausgangspunkt aller Isocyanatarbeiten in Leverkusen mit dem Ziel, spinnbare, den CAROTHERSSchen Superpolyamiden mindestens gleichwertige Synthefasern zu schaffen.



<sup>4</sup> W. SIEFKEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562 (1949) 75.

<sup>5</sup> S. PETERSEN, *Angew. Chem.* 61 (1949) 17.

<sup>6</sup> S. PETERSEN und E. MÜLLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 81 (1948) 31.

Tatsächlich unterscheidet sich dieses Polyurethan von Nylon und Perlon vorteilhaft durch seine geringe Auf-

nahme von Wasser, das bei den Polyamiden als Weichmacher wirkt. Es wird daher gern für hochwertige Borsten verwandt, die bei Gegenwart von Wasser ihre Härte fast unverändert beibehalten. Auch für Folien, Textilfasern (Perlon U<sup>®</sup>) und hochwertige technische Spritzgußartikel (Durethan U<sup>®</sup>) wird es eingesetzt.

Eine erhebliche Bedeutung haben die Polyisocyanate in der Kautschukindustrie erlangt, wo sie vornehmlich für folgende drei Gebiete wichtig sind:

1. Das «Gummifreudigmachen» von Geweben, Reifencord usw., d. h. Errichtung einer «chemischen Brücke» zwischen Gummi und Faser.
2. Die Gummi-Metall-Bindung.
3. Kaltvulkanisierende Kautschukmischungen für Klebzwecke.

Die besten Ergebnisse werden hier mit Triisocyanaten, nämlich dem meist violett gefärbten Triphenylmethan-triisocyanat (Desmodur R) und dem praktisch farblosen Desmodur RF, erzielt, doch werden in letzter Zeit auch Diisocyanate, wie z. B. Diphenylmethandiisocyanat, allerdings mit wechselndem Erfolg, eingesetzt. Der Mechanismus der Reaktion zwischen Kautschuk und Isocyanat ist noch wenig geklärt. Man nimmt an, daß der in mastiziertem Kautschuk immer vorhandene geringe Sauerstoffgehalt in Form von Hydroxylgruppen zur Reaktion kommt und daß andererseits, z. B. bei der Gummi-Metall-Bindung, die immer vorhandene dünne Metalloxyhydrathaut mit den Isocyanatgruppen eine echte chemische Bindung eingeht. Andernfalls ist es kaum erklärlich, daß bei der Zerreißprüfung einer solchen Klebung im allgemeinen eher ein Materialbruch im Gummi als eine Lösung an der Klebefuge auftritt.

Diese Erfolge, die zuerst auf dem Gebiet der bis dahin schwierigen Buna-Haftung erzielt wurden, regten natürlich auch Versuche an, die Isocyanate ganz allgemein auf ihre Eignung als Klebstoffe durchzuprüfen<sup>7</sup>. Inzwischen haben sie sich auch auf diesem Gebiet, besonders in Form der «Zweikomponenten-Kleber» sehr gut eingeführt. Die Anwendung erfolgt im allgemeinen so, daß die Lösung von Kautschuk natürlicher oder synthetischer Herkunft in einem wasser- und alkoholfreien Lösungsmittel (Gummilösung) vor dem Gebrauch mit einer bestimmten Menge Isocyanat vermischt und dann aufgetragen wird. Das Isocyanat vernetzt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels den Kautschukfilm und verleiht ihm neben einer hohen Elastizität auch eine hohe Wärmestandfestigkeit bei erhöhter Haftung.

Durch vorsichtige Umsetzung von Diisocyanaten mit linearen, am Ende Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern in molarem Verhältnis erhält man höhermolekulare, lineare, feste Polyester-Polyurethane («Desmocol»<sup>®</sup>). Ihre farblosen Lösungen in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Estern oder Ketonen, lassen sich wie

Kautschuklösungen für das Kleben mit «momentaner Haftung» verwenden. Die Verbindungen erweichen in der Wärme und sind infolgedessen als Heißsiegelklebstoffe brauchbar. Durch Zusatz von Isocyanaten zur Klebstofflösung erreicht man wiederum eine Verbesserung der Festigkeit. Die Ausarbeitung derartiger, schon bei Zimmertemperatur «vulkanisierender» Kleber mit momentaner Haftung und hoher Wärmestandfestigkeit erlaubte erstmals die Fließbandproduktion von Schuhen ohne die bis dahin übliche Verwendung von «Nagel und Faden».

Für bestimmte Zwecke, wie z. B. den Flockdruck, werden auch einfache Polyester oder Polyäther in Kombination mit Polyisocyanaten als Kleber angewendet.

Wie schon erwähnt, stellte sich bei den Arbeiten zur Herstellung von Polyurethanen auf der Basis von Diisocyanaten und Glykolen sehr bald heraus, daß die Endprodukte infolge des hohen Isocyanatanteiles in vielen Fällen zu teuer kamen. Man beseitigte dieses Hemmnis durch eine «Streckung» der Hydroxylkomponente, indem man an Stelle eines einfachen Glykols mit niedrigem Molekulargewicht nunmehr je nach Verwendungszweck lineare bzw. auch mehr oder weniger verzweigte höhermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyester, später auch entsprechende Polyäther verwendet. Während sich z. B. für die Umsetzung von 90 g Butandiol (1 Mol) 174 g Toluylendiisocyanat (1 Mol) errechnen, sinkt die erforderliche Isocyanatmenge bei Ersatz des einfachen Glykols durch einen leicht und preiswert herzustellenden Polyester auf Basis von Adipinsäure oder Phthalsäure und Diol oder Triol vom Molekulargewicht 1800 theoretisch auf  $\frac{1}{20}$ , d. h. etwa 9 g.

Allerdings stellte sich bei diesen Versuchen zunächst heraus, daß man auf diese billige Weise zwar nicht mehr die oben geschilderten wertvollen Thermoplaste erhielt, dafür aber einen Weg zur Herstellung von hochwertigen, sogenannten Zweikomponentenlacken gefunden hatte. Im weiteren Verlauf baute sich dann auf dieser Entwicklung die Produktion von Elastomeren und Schaumstoffen auf Polyurethanbasis auf.

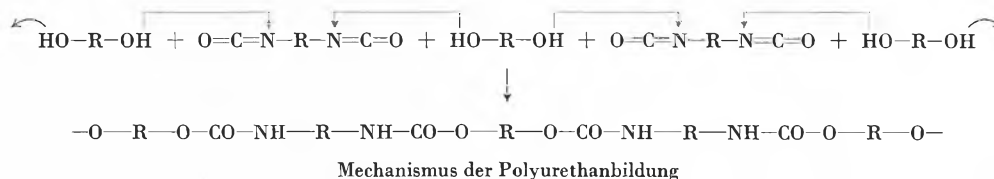
Es ist verständlich, daß sich durch Veresterung der verschiedensten Polycarbonsäuren mit den zahlreichen großtechnisch zur Verfügung stehenden Polyolen eine fast unbegrenzte Zahl von Hydroxylpolyestertypen darstellen läßt. Aus den langwierigen Untersuchungen haben sich schließlich eine Gruppe von brauchbaren linearen und verzweigten Polyestern herausgeschält, zu denen in neuerer Zeit auch noch eine Reihe von linearen und verzweigten Polyäthern auf der Basis von Äthylenoxyd und vornehmlich Propylenoxyd gekommen sind, die von den Bearbeitern in den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, den Sammelnamen «Desmophen»<sup>®</sup> erhielten.

Auf dem Lackgebiet kommen vornehmlich *verzweigte* Polyester zur Anwendung, die mit Desmodur L aushärten. Desmodur L ist infolge seines im Vergleich zu anderen Isocyanaten extrem niedrigen Dampfdruckes

<sup>7</sup> Siehe hierzu A. HÖCHTLEN, *Kunststoffe* 40 (1950) 221 und ebenda 42 (1952) 303.

hier besonders geeignet, da es bei der Anwendung keine Belästigung (Schleimhautreizung) hervorruft. Ähnlich wie Desmodur L verhält sich auch das neuentwickelte Desmodur N, das im Gegensatz zu Desmodur L im Licht nicht vergilbende Lackfilme liefert. Durch Variation des

ren zu entwickeln, um den Gebrauch teurer Preßwerkzeuge zu vermeiden. Diesen Versuchen war aus verschiedenen Gründen kein besonderer Erfolg beschieden. Jedoch gelang es 1940 nach vielen Versuchen unter Anwendung des Isocyanat-Polyadditions-Verfahrens



Verzweigungsgrades der Polyester und der angewandten Isocyanatmenge lassen sich auf diese Weise Lacküberzüge der verschiedensten Härte, Elastizität und Abriebfestigkeit für Innen- und Außenanstriche sowie dehnbare Gummilacke, Lederlacke, Einbrenn- und Elektroisolerlacke (Drahtlacke) erzeugen. Für die letzteren wurden Desmodur AP- und CT-stabil entwickelt, die erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Phenol bzw. Kresol ihren Isocyanatcharakter offenbaren und mit dem gleichzeitig anwesenden Desmophen reagieren. Dieser Kunstgriff ist notwendig, um die Haltbarkeit der Lackansätze über lange Zeiträume zu gewährleisten. Im allgemeinen erfolgt die Anwendung der «Reaktionslacke» in einem organischen Lösungsmittel, doch ist es vor kurzem auch gelungen, für bestimmte Zwecke auf die Verwendung von Lösungsmitteln überhaupt zu verzichten, womit sich neue interessante Einsatzgebiete eröffnen.

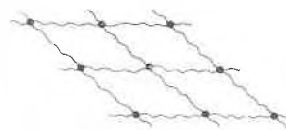
Für die *Beschichtung von Geweben* aus Natur- und Chemiefasern haben sich mit Isocyanat modifizierte Polyester bewährt, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten und vor ihrer Anwendung mit Polyisocyanaten (Desmodur L) vermischt werden. Nach dem Auftrag auf das Gewebe findet durch Erhitzen auf etwa 100°C dann Vernetzung statt. Derartige Beschichtungen erweisen sich gegenüber anderen Kunststoffbeschichtungen durch ihre ausgezeichnete Haft- und Abriebfestigkeit, Kälte- und Wärmebeständigkeit und Resistenz gegen Öl bzw. Lösungsmittel überlegen.

Die Kombination eines Polyesters mit einem Polyisocyanat in PVC-Streichmassen für die Beschichtung von synthetischen Fasern z. B. auf Polyamid- oder Polyesterbasis bewirkt eine erhebliche Verbesserung der sonst meist ungenügenden Haftung der PVC-Schichten auf den Kunstfasern. Die Trennfestigkeit, die ohne diesen «Haftvermittler» nur 0,4 bis 0,5 kp/cm Reißbreite beträgt, steigt durch die Verwendung der genannten Kombination im Grundstrich auf den 3- bis 10fachen Wert.

Natürlich wurde schon in den «Frühzeiten» der Isocyanatchemie versucht, hochvernetzte Kunststoffe bzw. Formteile auf Polyurethanbasis nach dem Gießverfahren

auf verzweigte aliphatische Polyester harte Schaumstoffe und auch *elastische Massen* herzustellen, die aber wegen ihrer sehr geringen Kerbzähigkeit kein Interesse fanden. 1943 stellte man dann bei der Dynamit AG in Troisdorf fest, daß durch Addition von Diisocyanaten an ganz schwach vernetzbare, weitgehend lineare Polyester *Elastomere* entstehen, deren Kerbzähigkeit jedoch ebenfalls noch recht mäßig war. Unter der Bezeichnung «I-Gummi» kam ein Produkt in Erprobung, dessen Polyesterkomponente aus Adipinsäure, Glykol und sehr geringen Mengen Glycerin aufgebaut war.

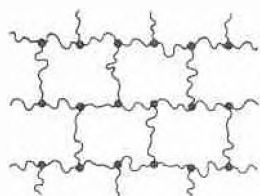
Man ging dann im folgenden von der Vorstellung aus<sup>8</sup>, daß bei Makromolekülen hohe Elastizität und hohe mechanische Beanspruchbarkeit nur dann gegeben sind, wenn – wie bei einer Spiralfederematratze – alle Federelemente gleich stark und regelmäßig angeordnet sind. Demnach würde das ideale gedehnte Kautschukmolekül die folgende Struktur haben:



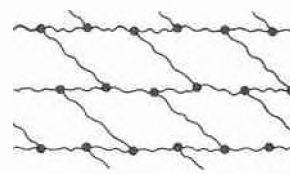
«Ideales Kautschuk-Molekül» gedehnt

Um nun diesem Idealmolekül möglichst nahe zu kommen, muß man von langen, an den Enden noch Hydroxylgruppen tragenden, rein linearen Polyesterketten ausgehen, mit deren Hilfe sowohl eine Kettenverlängerung als auch eine Verknüpfung der Ketten untereinander möglich ist. Außerdem müssen an den Knotenpunkten starre und raumfüllende Moleküle gewissermaßen als Abstandhalter eingebaut werden. Beim Anlegen einer Zugspannung verteilt sich diese dann *gleichmäßig* über das Gesamtmolekül – im Gegensatz zu dem *statistisch* vernetzten Kautschukvulkanisat oder dem «I-Gummi» – so daß auf diese Weise maximale mechanische Eigenschaften erzielt werden.

<sup>8</sup> O. BAYER und E. MÜLLER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 934.



Polyurethan-Elastomer ungedehnt



Polyurethan-Elastomer gedehnt

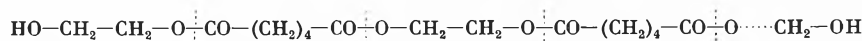
Die unter Verwendung von linearen Polyestern (aus Adipinsäure und Glykol) durch Umsetzung mit Naphthylen-1,5-diisocyanat erhaltenen kautschukelastischen Massen weisen hinsichtlich Kerbzähigkeit, Abrieb und Elastizität die besten Werte auf.

Diese neuartigen Elastomeren mit einem echten Vulkanisationseffekt haben sich mittlerweile unter dem Namen «Vulkollan»<sup>®</sup> bestens eingeführt. Die Spitzenprodukte übertreffen beste Naturkautschukvulkanisate in der Kerbzähigkeit bei etwa gleicher Elastizität und Shore-Härte. Sie besitzen eine ausgezeichnete Quell-

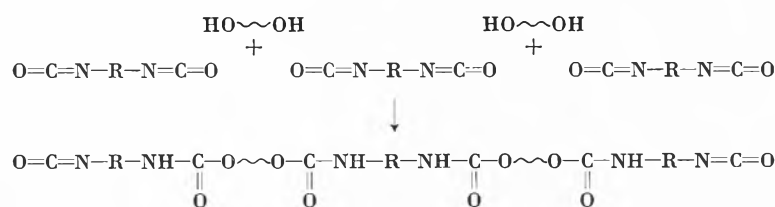
beständigkeit gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln und, was vor allem bemerkenswert ist, der Abrieb beträgt im günstigsten Falle nur  $\frac{1}{10}$  von Naturkautschuk.

Welche chemischen Vorgänge spielen sich nun bei der Vulkollan-Herstellung ab?

Zunächst entsteht aus dem endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Adipinsäureglykopolyester und dem im Überschuß vorhandenen Diisocyanat ein verlängerter Diisocyanatpolyester.



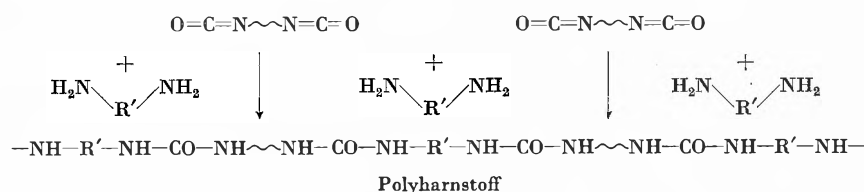
Adipinsäureglykopolyester (Mol.-Gew. 2000 bis 3000)



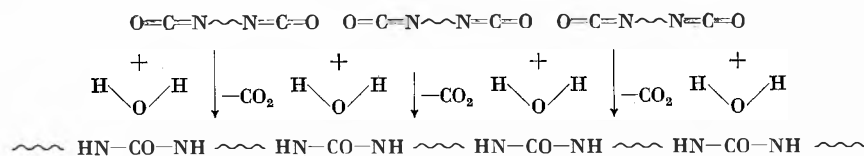
Diisocyanatpolyester



Dieses «verlängerte Diisocyanat» läßt sich im wesentlichen auf drei verschiedenen Wegen in ein vernetztes Makromolekül überführen:

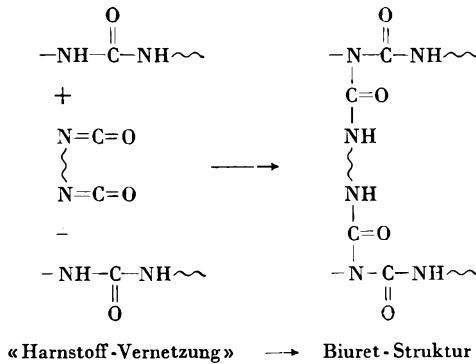


Polyharnstoff

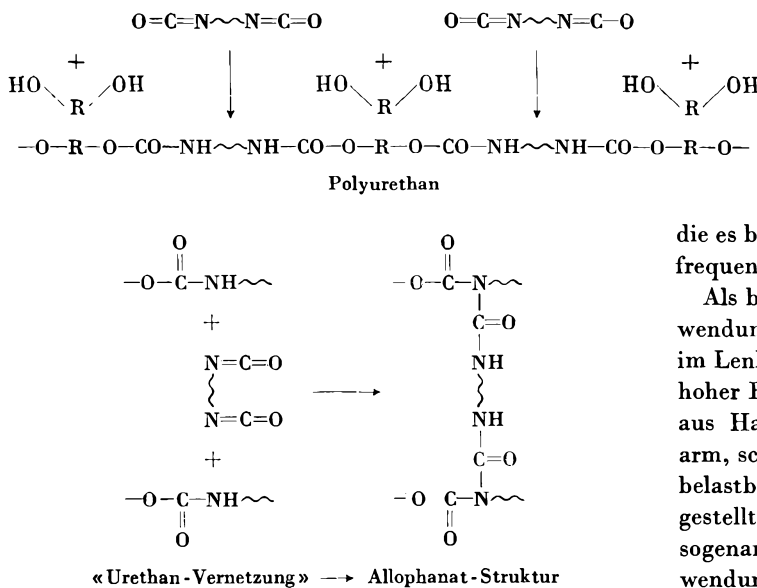


Polyharnstoff

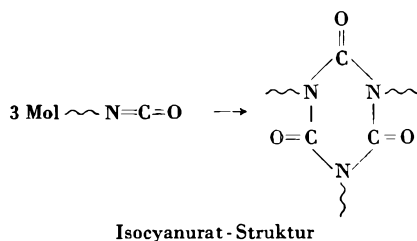
1. Durch Zugabe von aromatischen Diaminen oder Wasser entsteht daraus ein linearer *Polyharnstoff*, der sich an den Harnstoffgruppen mit unverbrauchtem «verlängertem Diisocyanat» unter *Biuretbildung* umsetzt, wodurch ein Netzwerk mit ungefähr gleichbleibender Maschenweite gebildet wird.



2. Unter Mitverwendung von Glykolen entstehen aus dem «verlängerten Diisocyanat» *Polyurethane*, die unter *Allophanatbildung* mit nicht umgesetztem Diisocyanatpolyester unter Vernetzung reagieren.



3. Mit Hilfe tertiärer Amine gelingt es schließlich, Isocyanatgruppen zu trimerisieren, wobei unter *Isocyanuratbildung* ebenfalls eine sehr starke Vernetzung zustande kommt.



Daneben gibt es noch zahllose Varianten, die aber nicht zu Produkten mit Spitzenwerten führen.

Eine wichtige Neuentwicklung stellt das sogenannte Hart-Vulkollan dar, das durch Reaktion eines linearen Polyesters mit einem großen Überschuß von Diisocyanat und nachfolgende Umsetzung dieses überschüssigen Diisocyanats mit einem Glykol entsteht. Man erhält so ein elastisches, vernetztes Polyesterpolyurethan, das noch zusätzlich echte Polyurethanbrückensegmente sozusagen als chemisch arteigenen Füllstoff enthält und in seiner Härte an andere harte Kunststoffe, wie z. B. Niederdruck-Polyäthylen, bei immer noch vorhandener hoher Elastizität heranreicht.

In ähnlicher Weise lassen sich Polyurethanelastomere statt auf der Basis von Polyestern auch aus Polyäthern oder Polythioäthern herstellen, die hydrolytischen Einflüssen besser widerstehen und deren Temperatureinsatzbereich bei allerdings geringeren mechanischen Werten weiter gespannt ist.

Drei Eigenschaften im wesentlichen sind es, die dem Vulkollan ein breites Anwendungsgebiet gesichert haben: Einmal besitzt es von allen bekannten Werkstoffen den höchsten *Verschleißwiderstand* oder, anders formuliert, den geringsten *Abrieb*. Zum anderen füllt das Vulkollan hinsichtlich seiner *Härte* die große Lücke zwischen den gummielastischen Stoffen und den ausgesprochen harten Thermoplasten, wie z. B. den Polyamiden. Aber im Gegensatz zu vielen thermoplastischen Kunststoffen wird es mit zunehmender Temperatur nicht weicher. Schließlich besitzt Vulkollan eine recht hohe *Dämpfung*, eine Eigenschaft,

die es besonders geeignet macht für die Absorption hochfrequenter Schwingungen.

Als besondere Einsatzgebiete sind zu nennen die Verwendung für Lager in der Automobilindustrie, speziell im Lenksystem, die Herstellung elastischer Kupplungen hoher Belastbarkeit sowie die Fertigung von Vollrädern aus Hartvulkollan. Derartige Räder laufen geräuscharm, schonen den Untergrund und sind dreimal stärker belastbar als Vollgummiräder. Ein besonders weich eingestelltes Polyurethanelastomeres findet in Form der sogenannten «Weichwalzenmasse» ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Druckwalzen im Druckereibedarf. Gegenüber Gummiwalzen besitzen diese Walzenmassen den Vorteil einer höheren Verschleißfestigkeit, glatterer Oberflächen sowie besserer Reinigungsmöglichkeit mit organischen Lösungsmitteln. In neuester Zeit werden Versuche zur Herstellung von Festtreibstoffraketen angestellt, bei denen der Antrieb aus einer brennbaren Mischung von etwa 80 Teilen Ammonperchlorat oder anderen festen Oxydationsmitteln und 20 Teilen Polyurethan als Bindemittel und gleichzeitig brennbarer Substanz erfolgt.

Eine wichtige Eigenschaft bei der Herstellung von Artikeln aus Polyurethanelastomeren ist die Gießfähigkeit der Ausgangsmischung, die es erlaubt, komplizier-

teste und größte Formteile herzustellen, was nach den üblichen Verfahren der Gummitchnik nicht immer möglich ist. Trotzdem bestand von seiten der Praxis auch der Wunsch nach einem anderen Verarbeitungsverfahren für elastische Polyurethane, das sich mehr an die konventionelle Kautschukverarbeitung anlehnt. Es wurden daher lagerfähige, noch plastische Addukte aus Polyester und einem Unterschub an Diisocyanat, berechnet auf die reaktiven Gruppen des Polyesters, hergestellt. In diese kann auf der Walze dimeres Toluylendiisocyanat eingemischt werden. Nach entsprechender Formgebung, z. B. durch Extrusion eines Schlauches, wird in einem Heizkessel mit trockener Heißluft unter Druck bzw. durch Ausheizen in einer Presse «vulkanisiert», wobei die Urethdiongruppen in zwei reaktionsfähige Isocyanatgruppen aufspalten und so eine Endvernetzung bewirken.

Eine weitere Möglichkeit der «Vulkanisation» von linearen, lagerfähigen, walzbaren Polyester- bzw. Polyäther-Polyurethanmassen besteht in der Vernetzung durch Peroxyde, die jedoch im allgemeinen schlecht zu steuern ist und sich statistisch entlang der ganzen Makromolekülkette vollzieht. Verwendet man aber bestimmte Isocyanate wie z. B. das Diphenylmethandiisocyanat zum Aufbau der Grundkette, dann findet die über Radikale verlaufende Vernetzung bevorzugt an der Methylengruppe des Diphenylmethanabschnittes statt, wodurch eine gleichmäßigere elastische Verknüpfung erreicht wird.

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Polyurethanelastomere führte zu Produkten, die keinerlei Zusätze mehr bedürfen und als Granulat nach den bekannten Methoden der Verarbeitung plastischer Massen z. B. unter der Presse oder in Spritzgußmaschinen zu harten, dabei aber zäh-elastischen Artikeln verformt werden können.

Wie schon eingangs erwähnt, reagieren zwei Isocyanatgruppen mit einem Molekül Wasser unter Bildung eines Harnstoffderivates, wobei ein Mol Kohlendioxyd frei wird. Von dieser nun schon seit der Entdeckung der Isocyanate im Jahre 1848 her bekannten Reaktion wird seit etwa zehn Jahren in großem Umfang zur Herstellung von Schaumstoffen auf Polyurethanbasis Gebrauch gemacht. Dabei benutzt man das sich entwickelnde Kohlendioxyd als Treibmittel, um das bei der gleichzeitig ablaufenden Vernetzungsreaktion zwischen Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen entstandene Maschenwerk aus Polyurethan- bzw. Polyharnstoffketten zu einem Schaumgebilde aufzutreiben. Schaumstoffe auf dieser Basis sind seit langem unter dem Namen «Moltopren»<sup>®</sup> und anderen Bezeichnungen im Handel.

Die derzeitige Produktionskapazität in der Welt für die Ausgangsmaterialien dieser Schaumstoffe, d. h. Isocyanate + hydroxylgruppenhaltige Polyester und neuerdings auch Polyäther dürfte etwa 10 000 bis 15 000 moto betragen. Die hiermit erzeugten Schäume nehmen bei

einem mittleren Raumgewicht von 25 kg/m<sup>3</sup> ein Volumen von 600 000 m<sup>3</sup> ein. Das entspricht einem Würfel von etwa 85 m Kantenlänge oder, um einen anderen Vergleich zu geben, einem 400 m hohen Hochhaus, das 60 m lang und 25 m breit ist.

Die Ausarbeitung dieses modernsten Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung weich-flexibler, halbharter und harter Schaumstoffe im großtechnischen Maßstab erfolgte in langjährigen Arbeiten der Anwendungstechnischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer und neuerdings auch bei anderen Firmen. Hinzugekommen sind in den letzten Jahren Verfahren, die auch ein nahezu verlustfreies Schäumen an Baustellen, Schiffswerften, Fahrzeugfabriken, bei der Kühlschrankherstellung oder bei der Rohr- und Behälterisolierung gestatten.

Die kontinuierliche Herstellung von Schaumstoffblockware erfolgt heute auf Maschinen, bei denen auf der Basis des Verdüsungsprinzips drei Komponenten – Isocyanat, Polyhydroxyverbindung, Aktivatorgemisch – unter hohem Druck in eine Mischkammer eingedüst und dort mittels eines schnell laufenden Rührers vermischt werden<sup>9</sup>.

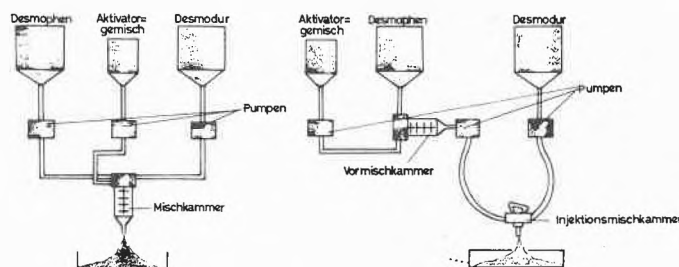


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Verdüsungssysteme zur kontinuierlichen (links) und intermittierenden (rechts) Schaumstoffherstellung

Für eine intermittierende Fertigung sind diese Maschinen nicht geeignet, da wegen des relativ großen Mischkammervolumens zu große Verluste beim häufigen Anhalten und Wiederanfahen der Apparatur auftreten.

Diesen Nachteil weisen die intermittierend dosierenden und daher weitgehend verlustfrei arbeitenden Maschinen nicht auf. Hier wird nach dem Zweikomponentensystem zunächst das Polyester- (oder Polyäther-) Aktivatorgemisch in einer «Vormischkammer» gemischt und dann mit dem Isocyanat (als Zweitkomponente) in eine Kleinstinjektionskammer von 0,5 bis 1,0 cm<sup>3</sup> Inhalt eingespritzt und somit das reaktionsfähige Gemisch hergestellt. Die Mischeinrichtung, d. h. die Kleinstinjektionskammer, ist in einer Handdüse untergebracht, die mit bis zu 30 m langen Druckschläuchen an das Förderaggregat angeschlossen ist. Die ganze Apparatur läßt sich fahrbar installieren und gestattet somit eine Direktverschäumung am in Frage stehenden Objekt, wobei durch die lange Schlauchleitung zusätzlich ein großer Aktionsradius am Verschäumungsort selbst gegeben ist.

<sup>9</sup> F. BROCHHAGEN, *Kunststoffe* 51 (1961) 246.

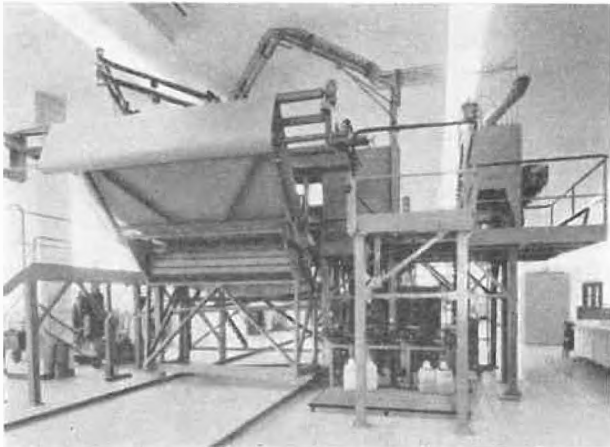


Abb. 2. Vorderansicht der Verdüsungsmaschine UBT 65 zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumstoffblockware

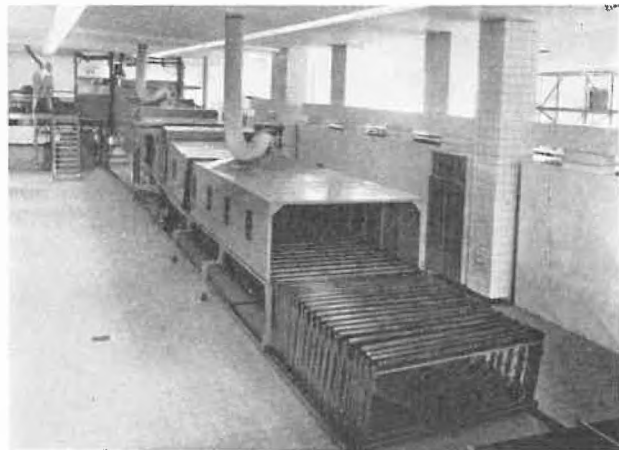


Abb. 3. Rückansicht der Verdüsungsmaschine UBT 65

Durch die Vielzahl der heute zur Verfügung stehenden Desmodur- und Desmophen-Typen lassen sich die Elastizität und Härte der Schäume weitgehend variieren. Bei den sogenannten Weichschäumen, die fast ausschließlich offene Zellen besitzen, besteht hinsichtlich der Elastizität und Stauchhärte ein wesentlicher Unterschied zwischen Schäumen auf Polyäther- und Polyesterbasis. Während die Elastizität des Polyätherschaumes höher ist als die des Estermaterials – womit gleichzeitig eine geringere Dämmung verbunden ist – liegt die Stauchhärte niedriger, d. h. die Weichheit ist höher und die Tragfähigkeit geringer.

Weichschäume werden heutzutage auf vielen Gebieten eingesetzt. An erster Stelle ist hier zu nennen die Verwendung auf dem Polstersektor, dann folgen Matratzen, speziell solche auf Polyätherbasis, und Haushaltartikel, wie Schwämme, Badematten, Teppichunterlagen, der Einsatz auf dem Verpackungssektor und dergleichen mehr. In der Automobilindustrie finden formgeschäumte Polster, Armstützen und gepolsterte Sicherheitsarmaturenbretter aus Weichschaum Verwendung.

Beim Hartschaum wäre noch hervorzuheben, daß man durch Anwendung spezieller Treibmittel mit besonders niedriger Wärmeleitfähigkeit einen günstigen Isolationseffekt erzielt, der es z. B. bei der Kühlschrankschäumung gestattet, die Dicke der Isolierschicht zu senken und damit zusätzlich Kühlraum zu gewinnen. Neben dem Einsatz als Isoliermaterial kommt dem Hartschaum neuerdings steigende Bedeutung als Konstruktionselement zu. So stellt man heute hochbeanspruchbare Leichtbau-Verbundkonstruktionen her, die nach Art der Sandwich-Bauweise aus Deckschichten aus Metall oder Kunststoff und einem Kern aus zelligem Material be-

stehen. In einer vorgefabrizierten Hohlkonstruktion (Rahmen und beidseitige Deckschicht) läßt sich der Schaumstoff auf ein Raumgewicht von etwa  $100 \text{ kg/m}^3$  verdichten, wodurch ein statisch hochwertiges Bauelement geschaffen wird, das für Fassaden, Zwischenwände, selbsttragende Dachplatten oder Türen Verwendung findet.

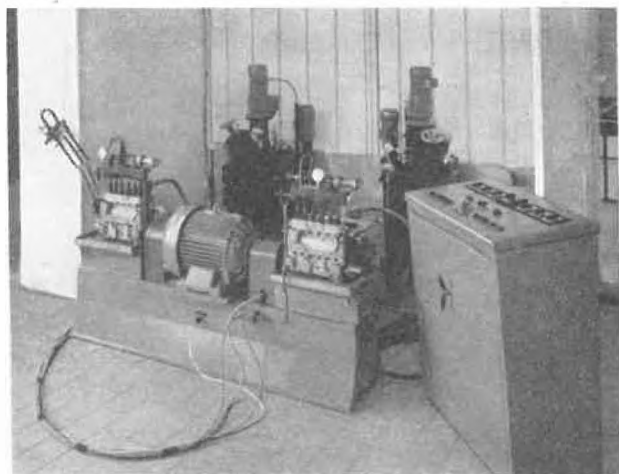


Abb. 4. Intermittierend arbeitende Verdüsungsmaschine H 100 K

Es ist verständlich, daß so interessante und vielseitig einsetzbare Substanzen, wie es die Polyisocyanate und ihre Polyadditionsprodukte sind, bald in Wissenschaft und Technik weltweites Interesse fanden. Heute wird in vielen Ländern über die Isocyanat-Polyaddition gearbeitet, und zahlreiche Produktionsstätten für Isocyanate, Polyester und Polyäther bzw. Polyurethane aller Art sind entstanden.

# Über die Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen

Von K. J. RAUTERKUS\* und W. KERN  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

## Summary

Technical poly-ethyleneglycols of low molecular weight contain the oligomeres from ethyleneglycol to pentaethyleneglycol. All these compounds of low molecular weight show the same rate of reaction when reacted with phenylisocyanate in the presence of triethylamine as catalyst. However, in the non-catalysed reaction with *p*-nitrophenylisocyanate small differences were encountered.

Cyclourethanes were synthesised and showed to be present in poly-etherurethanes by means of thin-layer chromatography (according to E. STAHL<sup>6</sup>).

The results are discussed regarding the calculation of the molecular-weight distribution of poly-etherurethanes.

## I. Einleitung

Seit etwa zwanzig Jahren werden nach dem von O. BAYER in die Polymerenchemie eingeführten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren<sup>1</sup> zahlreiche Kunststoffe mit umfangreichen Anwendungsmöglichkeiten hergestellt. Die Variationsfähigkeit dieses Verfahrens erlaubt es, durch sorgfältige Wahl der Ausgangskomponenten und durch geeignete Versuchsführung die Eigenschaften des Polymeren dem anwendungstechnischen Zweck weitgehend anzupassen. Makromolekulare Produkte auf Polyurethanbasis<sup>2</sup> haben daher wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften, u. a. als Lackrohstoffe, Schaumstoffe und Elastomere, in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen.

Der Verfahrensweg, nach dem diese Produkte gewonnen werden, ist bei der Herstellung der sogenannten Vorpolymeren (englisch: *prepolymers*) im wesentlichen derselbe. Man setzt einen niedermolekularen Diolpolyester oder Diolpolyäther vom Molekulargewicht 200 bis 2000 gewöhnlich in Gegenwart eines Katalysators mit einem überschüssigen Diisocyanat um. Dabei erhält man ein lineares Diisocyanatpolyester- bzw. -polyätherurethan, das anschließend mit weiteren reaktionsfähigen Verbindungen umgesetzt wird. Während die Herstellung der Voraddukte eine chemisch übersichtliche Reaktion ist, sind die Folgereaktionen gewöhnlich heterogen und einer genauen Untersuchung nur schwer zugänglich.

Die Herstellung der Voraddukte ist eine einfache Stufenreaktion. Es ist daher möglich, die Molekulargewichtsverteilung der Voraddukte zu berechnen, wenn die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangskomponenten, d. h. des Polyesters oder Polyäthers, bekannt ist. Für den einfachen Fall eines Polyäthylenglykols mit einer Poisson-Verteilung wurde von L. C. CASE<sup>3</sup> die Molekulargewichtsverteilung des Polyätherurethans, das man bei der Umsetzung dieses Polyätherdiols mit einem Diisocyanat zu erwarten hat, berechnet. Dabei mußte ähnlich wie bei der von FLORY<sup>4</sup> und SCHULZ<sup>5</sup> berechneten Molekulargewichtsverteilung für Polykondensationsprodukte die Voraussetzung gemacht werden, daß die Reaktivität der Endgruppen vom Molekulargewicht unabhängig ist und die Bildung von zyklischen Verbindungen nur eine unwesentliche Rolle spielt. Da beide Forderungen im Bereich niedriger Molekulargewichte nicht unbedingt erfüllt sein müssen, andererseits aber für die technische Polyurethanherstellung gerade niedermolekulare Polyester und Polyäther von Bedeutung sind, haben wir einige Modellreaktionen durchgeführt, um die Gültigkeit der Flory-Schulz-Bedingungen im Oligomerenbereich nachzuprüfen. Obwohl Polyäthylenglykole als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Polyätherurethanen keineswegs die große Bedeutung besitzen wie etwa Polypropylenglykole, haben wir uns dennoch zunächst mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt, da die Anfangsglieder dieser polymerhomologen Reihe in hoher Reinheit synthetisiert werden können und deshalb am ehesten eindeutige Ergebnisse erwartet werden konnten.

## II. Nachweis niedermolekularer Oligoäthylenglykole in technischen Produkten

Es war zu erwarten, daß niedermolekulare Polyäthylenglykole, wie sie zur Herstellung von Polyätherurethanen eingesetzt werden, alle Glieder der polymerhomologen Reihe vom Äthylenglykol an aufwärts enthalten. Um diese Vermutung zu bestätigen, haben wir mehrere technische Polyäthylenglykole vom Molekulargewicht 200, 300 und 400\* analytisch untersucht. Dabei

\* Jetzige Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst.

<sup>1</sup> O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 A (1947) 257, 62 (1950) 57.

<sup>2</sup> B. A. DOMBROW, *Polyurethanes*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1957.

\* Wir danken den Chemischen Werken Hüls AG für die Überlassung der Diole 200, 300 und 400.

<sup>3</sup> L. C. CASE, *J. Polymer Sci.* 37 (1959) 147.

<sup>4</sup> P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 1877.

<sup>5</sup> G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. A* 182 (1938) 127.

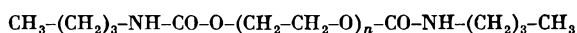
Abb. 1. Dünnschichtchromatogramme von Di-*n*-butylurethan-Derivaten der Diole 200 (a), 300 (b) und 400 (c) neben den molekular einheitlichen Vergleichssubstanzen. Auf dem Startpunkt wurden von allen Substanzen je 100  $\gamma$  aufgetragen

Di-*n*-butylurethan-Derivate von:

- Punkt 1 Äthylenglykol  
 „ 2 Diäthylenglykol  
 „ 3 Triäthylenglykol  
 „ 4 Tetraäthylenglykol  
 „ 5 Pentaäthylenglykol  
 „ 6 Hexaäthylenglykol  
 „ 7 Diol 200 (a), 300 (b) bzw. 400 (c)  
 Elutionsmittel: 25 Teile Benzol, 10 Teile Cyclohexanon,  
 5 Teile Essigester  
 Entwickelt nach der Chlormethode<sup>9</sup>

hat sich die Dünnschichtchromatographie<sup>6, 7, 8</sup> als Analysenmethode ausgezeichnet bewährt.

Die endständigen Hydroxylgruppen der Polyäthylenglykole wurden zunächst phosgeniert und die Chlorkohlensäureester mit *n*-Butylamin in die entsprechenden Diurethane übergeführt. Diese Derivate wurden chromatographisch untersucht. Die reinen Di-*n*-butylurethane des Äthylenglykols bis zum Hexaäthylenglykol



( $n = 1-6$ ) wurden nach derselben Methode aus den reinen Oligoäthylenglykolen synthetisiert und als Vergleichssubstanzen mit aufgetragen. Abb. 1 a, b und c zeigen die Dünnschichtchromatogramme der in Diurethan-Derivate übergeführten Diole 200, 300 und 400 neben den Vergleichssubstanzen.

In allen drei Produkten sind sämtliche Oligoäthylenglykole vom Äthylenglykol bis zum Pentaäthylenglykol vorhanden. Aus der Intensität der Flecken kann man erkennen\*, daß mit wachsendem Molekulargewicht der Polyäther der Anteil der ersten Glieder der polymerhomologen Reihe abnimmt.

### III. Die Reaktivität endständiger Hydroxylgruppen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Da erwartet werden konnte, daß innerhalb der polymerhomologen Reihe der Oligoäthylenglykole die Reaktivität der endständigen Hydroxylgruppen bei den ersten Gliedern dieser Reihe noch nicht übereinstimmt, haben wir vergleichende kinetische Untersuchungen durchgeführt, um einen eventuellen Einfluß der Kettenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Gleiche molare Mengen der Oligoäthylenglykole wurden in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator mit Phenylisocyanat in Dioxan umgesetzt und der Umsatz

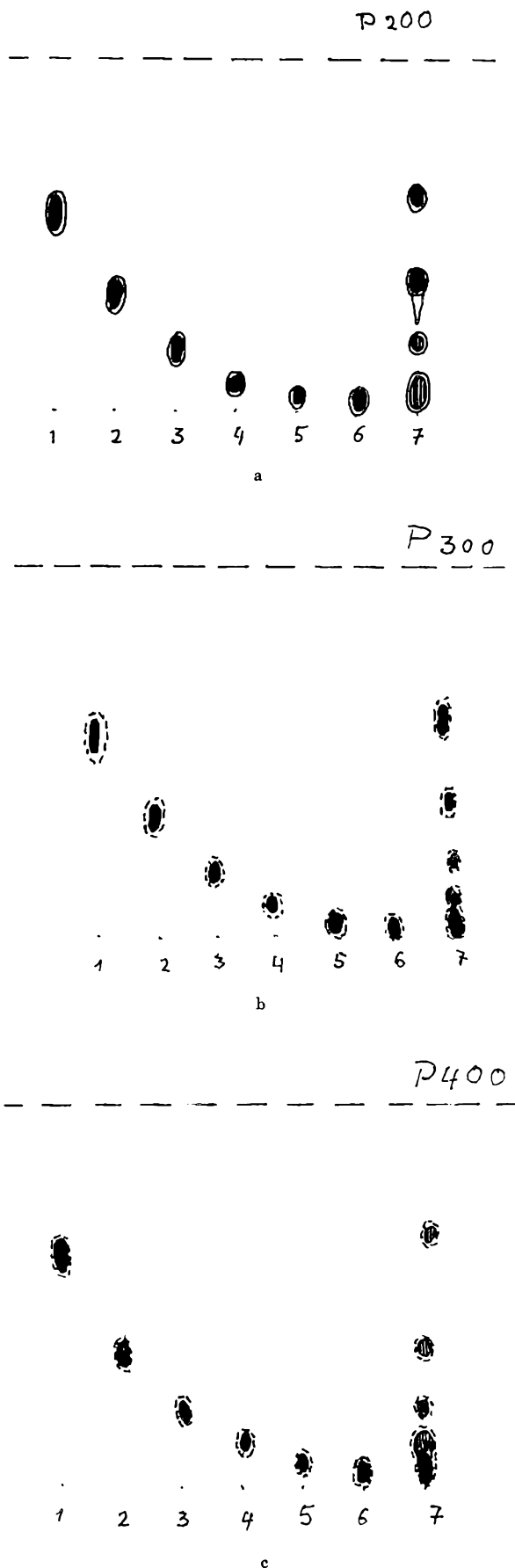
\* Im Original noch besser zu erkennen.

<sup>6</sup> E. STAHL, *Pharmazie* 11 (1956) 633; *Chemiker-Ztg.* 82 (1958) 323; *Arch. Pharm.* 292/64 (1959) 411.

<sup>7</sup> Dissertation E. KUNTZ, Mainz 1960.

<sup>8</sup> Dissertation W. WEBER, Mainz 1961.

<sup>9</sup> H. ZAHN und H. WOLF, *Melliand Textilber.* 32 (1951) 317; H. N. RYDON und P. W. G. SMITH, *Nature* 169 (1952) 922.



der Isocyanatgruppen analytisch nach einem Verfahren von SPIELBERGER<sup>10</sup> bestimmt. Neben den Oligoäthylenglykolen  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ) wurden auch die Oligomethyldiole  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  ( $m = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10$ ) untersucht<sup>11</sup>.

Die Reinheit der einzelnen Diole, die teilweise synthetisiert werden mußten – Tetra- und Hexaäthylenglykol nach dem Duplikationsverfahren<sup>12</sup> – wurden vor der Umsetzung mit Phenylisocyanat sorgfältig gereinigt und nach verschiedenen Methoden auf ihre Reinheit geprüft. Analytische Untersuchungen mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie (siehe Abb. 1), Gaschromatographie, Zonenschmelzverfahren und Endgruppenbe-

Tabelle 1: Hydroxylgruppengehalt\* der Oligoäthylenglykole  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$

n	M	Kp. °C/mm Hg	Hydroxylgruppengehalt in % ber.	Hydroxylgruppengehalt in % gef. <sup>a</sup>
1	62,07	67–68 / $1 \cdot 10^{-1}$	54,80	54,55 ± 0,3
2	106,1	99–100 / $1 \cdot 10^{-1}$	32,05	32,08 ± 0,08
3	150,2	122–123 / $1 \cdot 10^{-1}$	22,65	22,71 ± 0,1
4	194,2	126–127 / $1 \cdot 10^{-2}$	17,51	17,69 ± 0,1
6	282,3	175–176 / $4 \cdot 10^{-3}$	12,04	12,05 ± 0,03

\* Mittelwerte aus 4 bis 5 Messungen.

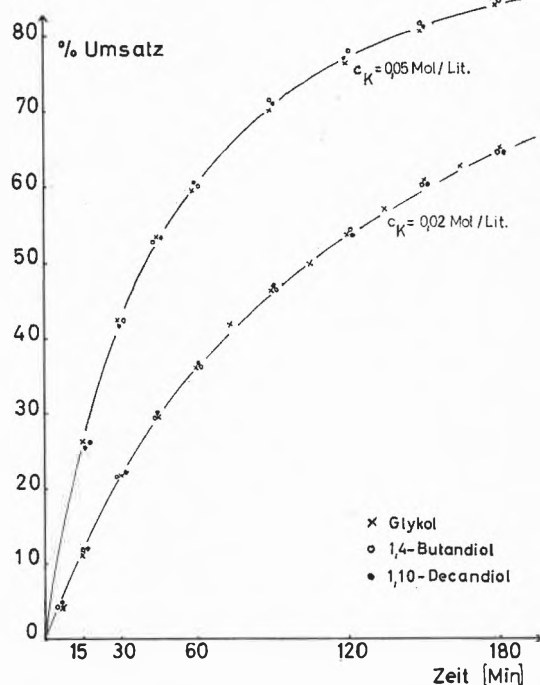


Abb. 2. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Oligomethyldiolen  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

\* Bestimmt durch Acetylierung<sup>13</sup>.

<sup>10</sup> Zitiert bei W. SIEFGEN, *Liebigs Ann. Chem.* 502 (1949) 75.

<sup>11</sup> Dissertation H. G. SCHIMMEL, Mainz 1961.

<sup>12</sup> H. HIBBERT und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1905.

<sup>13</sup> J. S. FRITZ und C. H. SCHENK, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1808.

stimmungen (siehe Tabelle 1) führten zu dem Ergebnis, daß alle Substanzen im Bereich dieser Reinheitskriterien als rein anzusprechen waren.

Alle Oligoäthylenglykole und Oligomethyldiole wurden unter denselben Bedingungen mit Phenylisocyanat umgesetzt. Überraschend wurde gefunden, daß alle Verbindungen praktisch dieselbe Zeit-Umsatz-Kurve zeigen, die in Abb. 2 für einige Oligomethyldiole dargestellt ist.

In Abb. 3 ist nach einer bei Polykondensationsreaktionen gebräuchlichen Methode<sup>14, 15</sup> für die Reaktion des Äthylenglykols mit Phenylisocyanat der Quotient  $1/1-p$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. Zwischen beiden Variablen besteht folgende Beziehung:

$$1/1-p = C_0 k_{II} t + 1. \quad (1)$$

$p$  ist definiert als der Bruchteil aller funktionellen Gruppen, der zur Zeit  $t$  reagiert hat.  $C_0$  ist die Ausgangskonzentration der Isocyanat- bzw. Hydroxylgruppen,  $k_{II}$  die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.

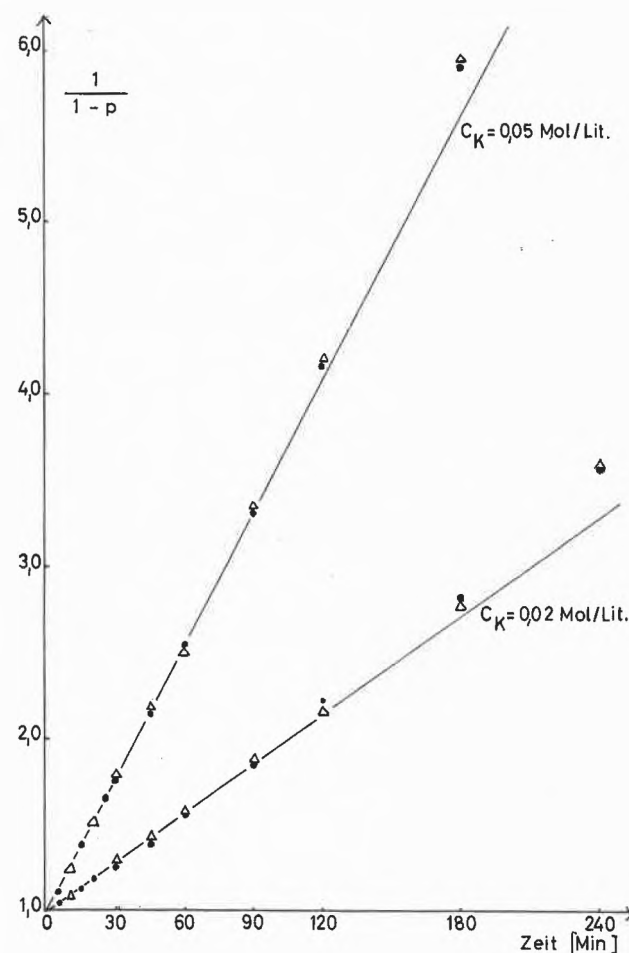


Abb. 3. Reaktion von Äthylenglykol (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator, aufgetragen nach der zweiten Reaktionsordnung (Gl. 1)

<sup>14</sup> L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951, S. 258 ff.

<sup>15</sup> P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, S. 79 ff.

Die Meßpunkte liegen bis zu Umsätzen von etwa 60 bis 80% auf einer Geraden, weichen bei höheren Umsätzen aber etwas davon ab. Der Anfangsverlauf der Reaktion läßt sich also formal durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschreiben, was mit Beobachtungen von BAKER<sup>16</sup> übereinstimmt. Aus dem Anstieg der Geraden kann man nach Gl. (1) die Geschwindigkeitskonstante  $k_{II}$  berechnen. Da alle Diole unter denselben Bedingungen untersucht wurden, können die so erhaltenen Werte als ein Maß für die Reaktivität der einzelnen Diole dienen. Tabelle 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Oligoäthylenglykole und Oligomethylen-diole.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von Oligoäthylenglykolen  $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$  und Oligomethylen glykolen  $HO-(CH_2)_m-OH$  (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C bei zwei verschiedenen Konzentrationen von Triäthylamin als Katalysator

Konzentration des Katalysators [Mol/l]	$10 k_{II}$ [Mol <sup>-1</sup> · l · min <sup>-1</sup> ]									
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 6					
0,02	0,48	0,50	0,49	0,48	0,50					
0,05	1,29	-	1,30	-	1,30					
	<i>m</i> = 2	<i>m</i> = 3	<i>m</i> = 4	<i>m</i> = 5	<i>m</i> = 6	<i>m</i> = 9	<i>m</i> = 10			
0,02	0,48	0,45	0,48	0,50	0,48	0,48	0,48			
0,05	1,29	-	1,27	-	-	-	1,25			

Ein Vergleich der in Tabelle 2 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß praktisch kein Unterschied in der Reaktivität der einzelnen Diole besteht; d. h. die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen ist unter den angegebenen Bedingungen unabhängig von der Kettenlänge. Offensichtlich spielt auch der lineare Rest, mit dem die beiden Hydroxylgruppen verbunden sind, keine wesentliche Rolle, da sowohl die Diole

mit einem Oligooxyäthylenrest als auch die mit einem Oligomethylenrest praktisch dieselbe Geschwindigkeitskonstante zeigen.

Wir haben unter denselben Bedingungen auch 1,2-Propandiol untersucht. In Abb. 4 sind die Zeit-Umsatz-Kurven dieser Reaktion bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und im Vergleich dazu die entsprechenden Umsatzkurven des Äthylenglykols angegeben.

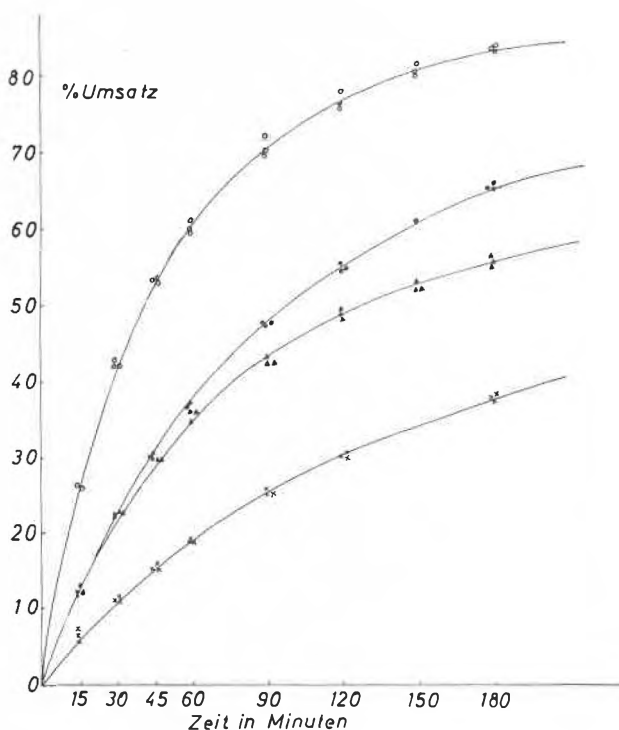


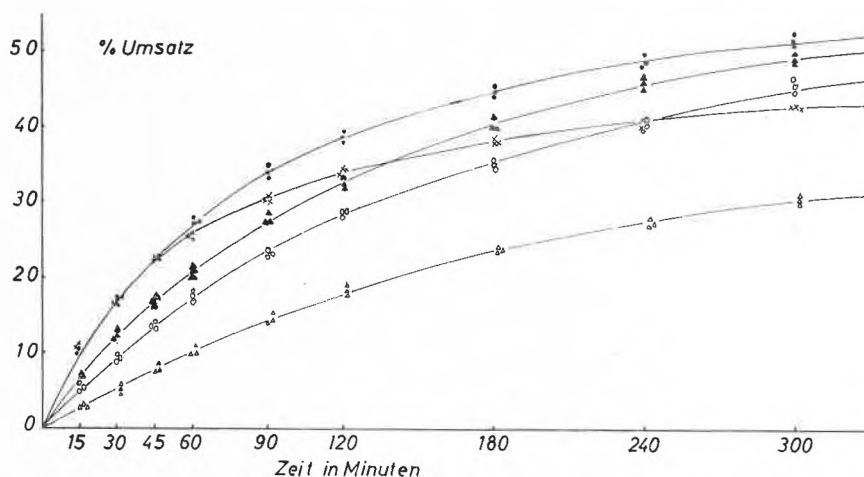
Abb. 4. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Äthylenglykol und von 1,2-Propylenglykol mit Phenylisocyanat bei 25°C in Dioxan bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

- Äthylenglykol mit 0,05 Mol/l Triäthylamin
- " " " 0,02 Mol/l " "
- ▲ 1,2-Propandiol " " 0,05 Mol/l " "
- × 1,2 " " 0,02 Mol/l " "

<sup>16</sup> J. W. BAKER und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1947, 713, 1949, 9.

Abb. 5. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Oligoäthylenglykolen  $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$  (0,1 Mol/l) mit *p*-Nitrophenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C

- △ Äthylenglykol *n* = 1
- × Diäthylenglykol *n* = 2
- Triäthylenglykol *n* = 3
- Tetraäthylenglykol *n* = 4
- ▲ Hexaäthylenglykol *n* = 6



Zwischen diesen beiden Diolen ist ein deutlicher Unterschied bemerkbar. Trägt man die Meßwerte entsprechend Gl. (1) und Abb. 3 auf, so erhält man beim 1,2-Propandiol nur bis zu Umsätzen von etwa 20% eine Gerade. Die Kinetik wird wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins zweier verschieden reaktiver Hydroxylgruppen komplizierter, so daß sich die Gesamtreaktion nicht mehr durch eine Reaktion ganzzahliger Ordnung darstellen läßt. Die Abnahme der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist auf die im Vergleich zu primären Hydroxylgruppen geringere Reaktivität der sekundären Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Während bei der durch Triäthylamin katalysierten Reaktion innerhalb der homologen bzw. polymerhomologen Reihe der Diole kein größerer Unterschied in der Reaktionsfähigkeit festgestellt werden konnte, wurde bei vergleichenden kinetischen Untersuchungen mit *p*-Nitrophenylisocyanat in Abwesenheit von Katalysatoren, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, die Beobachtung gemacht, daß geringe Unterschiede, die außerhalb der Fehlergrenze der Versuchsmethodik liegen, zwischen den einzelnen Diolen bestehen. Abb. 5 zeigt die mit Oligoäthylenglykolen erzielten Zeit-Umsatz-Kurven.

Innerhalb der polymerhomologen Reihe zeigen alle Oligoäthylenglykole eine andere Reaktionsgeschwindigkeit, ein Gang ist aber nicht festzustellen. Eine eindeutige Interpretation dieser Ergebnisse ist erst möglich, wenn weiteres Versuchsmaterial zur Verfügung steht. Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung und Mitwirken des Lösungsmittels beim Reaktionsmechanismus<sup>17</sup> dürften jedoch die wesentlichen Gründe für das unterschiedliche Verhalten sein.

#### IV. Zyklisierungsreaktionen bei der Herstellung von Polyätherurethanen

Bei der Herstellung von Voraddukten auf Polyätherurethanbasis ist die Frage nach der Bildung von Cyclourethanen insofern von Interesse, als diese Verbindungen mangels reaktiver Endgruppen für die nachfolgende Kettenverlängerung, die bei der Weiterverarbeitung der Voraddukte unter Umständen eine Rolle spielt, verloren sind; d.h. zyklische Produkte sind schon aus diesem Grunde unerwünscht. Daß bei technischen Verfahren, z. B. bei der Herstellung des Perlon U® aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Cyclourethane gebildet werden, wurde von O. BAYER<sup>1</sup> und kürzlich auch von H. ZAHN und M. DOMINIK<sup>18</sup> nachgewiesen. Diese Produkte werden ebenfalls gebildet<sup>19</sup>, wenn man lineare Diol-oligo-urethane auf Temperaturen über 150°C erhitzt. Zum Nachweis von Cyclourethanen in Polyäther-

urethan-Voraddukten war zunächst die Synthese dieser Verbindungen erforderlich.

##### 1. Synthese zyklischer Oligoätherurethane

Für die Synthese von Cyclourethanen kommen im wesentlichen zwei Methoden in Frage. Man kann entweder von Diolen und Diisocyanaten oder von Diaminen und Bischlorkohlensäureestern ausgehen. Beide Methoden haben sich zur Synthese von Cyclodiurethanen als brauchbar erwiesen, wenn man unter Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips arbeitet. Wir konnten jedoch schon früher<sup>20, 21</sup> zeigen, daß die Ausbeuten an Cyclodiurethanen bei dem zuletzt genannten Verfahren sehr viel besser sind und konnten nachweisen, daß dies hauptsächlich auf den großen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. So erhielten wir bei der Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips Ausbeuten an Cyclodiurethanen von maximal 5%, während bei der Synthese mit Diaminen und Bischlorkohlensäureestern Ausbeuten von über 50% erzielt werden. Inzwischen<sup>8</sup> ist es aber gelungen, durch Anwendung von sehr wirksamen Katalysatoren die Ausbeuten beim Diol-Diisocyanat-Verfahren zu verbessern. Das Cyclodiurethan aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexamethylendiisocyanat konnte in Gegenwart von Di-*n*-butylzinn-dilaurat mit einer Ausbeute von 25% erhalten werden. Da die Ergebnisse beim Diamin-Bischlorkohlensäure-esterverfahren im allgemeinen aber noch besser sind, haben wir alle Cycloätherurethane nach dieser Methode synthetisiert.

Bei der Auswahl der Diamine haben wir uns zunächst auf 1,6-Hexamethyldiamin, *p*-Phenylendiamin und 2,4-Toluylendiamin beschränkt. Polyester- und Polyätherurethane auf Basis dieser Komponenten spielen technisch eine bedeutende Rolle.

Die genannten Diamine wurden im Molverhältnis 2:1 mit den Bischlorkohlensäureestern der Oligoäthylenglykole  $\text{Cl-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CO-Cl}$  ( $n = 1-6$ ) im verdünnten System umgesetzt. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Dioxan verwendet. Die beiden Komponenten (0,1 bzw. 0,05 Mol) wurden in je 500 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel gelöst und gleichzeitig innerhalb von etwa 9 Stunden unter gutem Rühren zu 500 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel zutropft. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden lineare Polyurethane und überschüssiges Diamin bzw. die entsprechenden Hydrochloride mit Hilfe von Ionenaustauschern und anschließender Sublimation oder Umkristallisation abgetrennt. Chromatographisch reine Cyclourethane erhält man nur durch Sublimation. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung nach RAST und Dünnschichtchromatographie. Die Infrarot-

<sup>17</sup> S. EPHRAIM, A. E. WOODWARD und R. B. MESROBIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1326.

<sup>18</sup> H. ZAHN und M. DOMINIK, *Chem. Ber.* 94 (1961) 125.

<sup>19</sup> W. KERN, E. KUNTZ, K. J. RAUTERKUS und E. RIPPER, Publikation in Vorbereitung.

<sup>20</sup> W. KERN, K. J. RAUTERKUS und W. WEBER, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 98.

<sup>21</sup> Diplomarbeit W. Weber, Mainz 1960.

spektren der Cyclourethane<sup>21</sup> unterscheiden sich deutlich von denen linearer Oligo- und Polyurethane<sup>22</sup>.

Im Zusammenhang mit der Frage, ob bei der Herstellung von Polyätherurethanen unter technischen Bedingungen Cyclodiurethane gebildet werden können, ist es

interessant, wie sich die Ausbeute der Cyclodiurethane mit steigendem Molekulargewicht der Oligoäthylenglykolkomponente ändert. Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen die Ausbeuten an Cyclodiurethanen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad  $n$  des Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureesters bzw. der Anzahl  $z$  der Ringatome.

<sup>22</sup> W. KERN und K. J. RAUTERKUS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

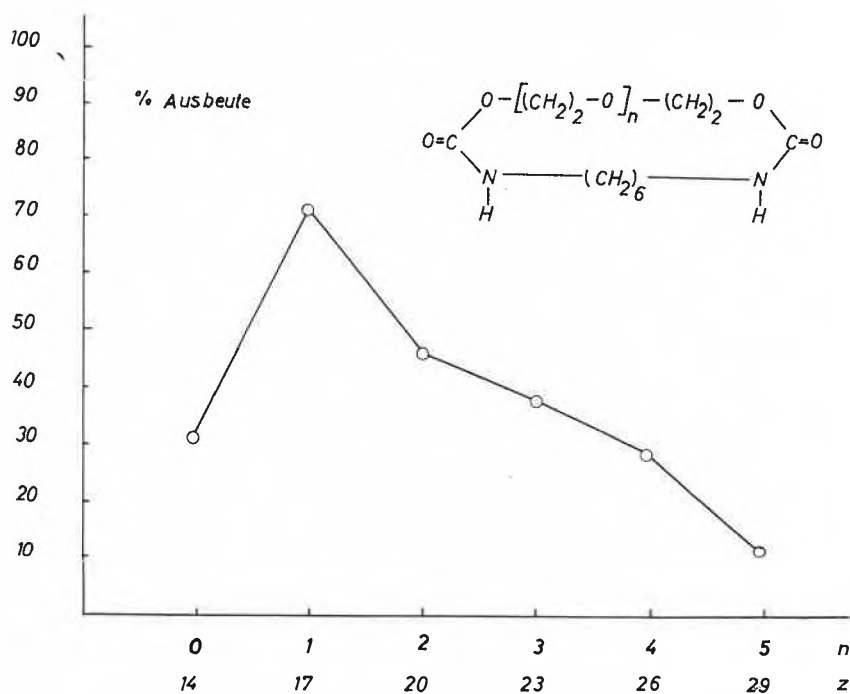


Abb. 6. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von Hexamethylen-diamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

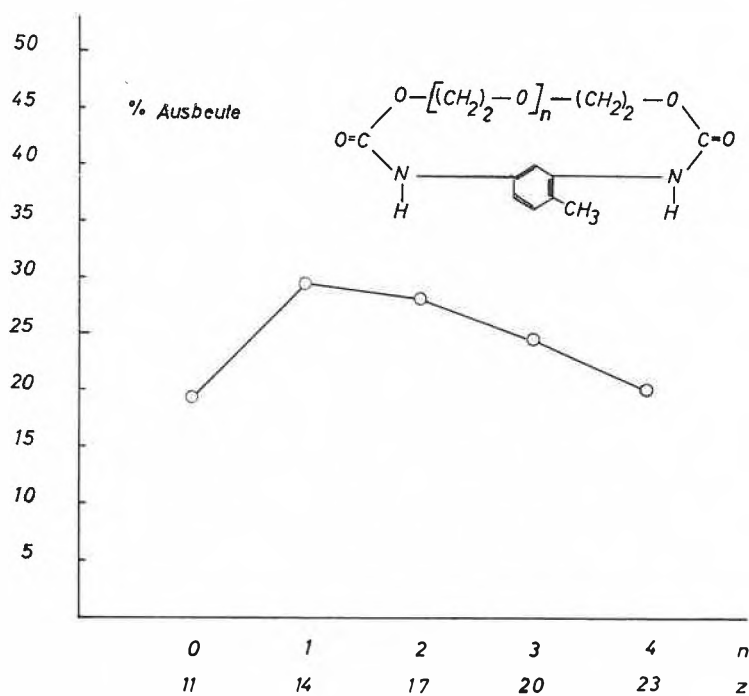


Abb. 7. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von 2,4-Toluyldiamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

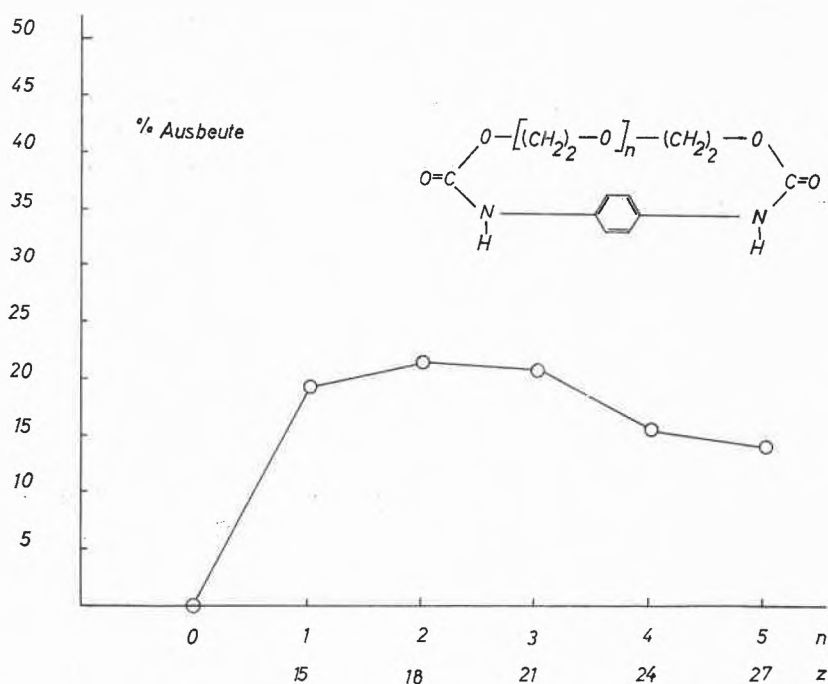


Abb. 8. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von *p*-Phenyldiamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

Die Ausbeute durchläuft bei Anwendung von Hexamethyldiamin (Abb. 6) beim Diglykolbischlorkohlensäureester ( $n=2$ ) bzw. bei einer Ringgliederzahl  $z=17$  ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Das Ausbeutemaximum bei einer in diesem Bereich liegenden Ringgliederzahl stimmt überein mit Beobachtungen von L. RUZICKA<sup>23</sup> und K. ZIEGLER und Mitarbeitern<sup>24-26</sup> bei der Zyklisierung von Dicarbonsäuren bzw. Dinitrilen zu Cycloketonen, obwohl bemerkenswert ist, daß in unserem Fall die Ringe nicht aus einer, sondern aus zwei Komponenten geschlossen werden. Bei Anwendung von *p*-Phenyldiamin wurde mit Äthylenglykolbischlorkohlensäureester kein Ringurethan erhalten. Mit Hilfe von Stuart-Kalotten läßt sich zeigen, daß die Bildung eines solchen Ringes auch nicht erwartet werden kann.

## 2. Nachweis von Cyclodiurethanen in Polyätherurethanen

Hexamethyldiisocyanat bzw. 2,4-Toluylendiisocyanat wurden mit Diol 400\* in äquivalenten Mengen (je 0,06 Mol) 2,5 Std. bei 120 °C in 50 cm<sup>3</sup> Dioxan umgesetzt, dann mit einem kleinen Überschuß (2 bis 3%) des Diols versetzt und weitere 30 Minuten erhitzt. In dem nach Abdestillieren des Dioxans zurückbleibenden Produkt konnten auch mit der empfindlichen Methode der Dünnschichtchromatographie, die es erlaubt, 0,05 bis 0,1 γ eines

\* Technisches Produkt der Chemischen Werke Hüls AG.

<sup>23</sup> L. RUZICKA, *Chem. & Ind.* 54 (1935) 2.

<sup>24</sup> K. ZIEGLER und R. AURNHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 513 (1934) 47.

<sup>25</sup> K. ZIEGLER und W. HECHELHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 528 (1937) 114.

<sup>26</sup> Zusammenfassende Darstellung: K. ZIEGLER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Band 4/2 (1955) S. 729 ff.

Cyclodiurethans noch deutlich nachzuweisen, keine ringförmigen Verbindungen festgestellt werden. Da auf dem Startpunkt der Chromatogramme mindestens 200 γ aufgetragen wurden, kann man den Schluß ziehen, daß die einzelnen Cyclodiurethane auf jeden Fall nicht in Mengen

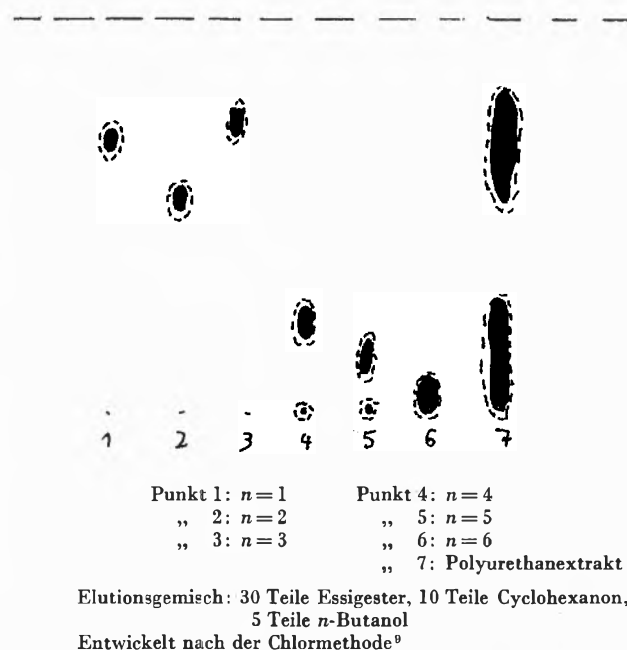
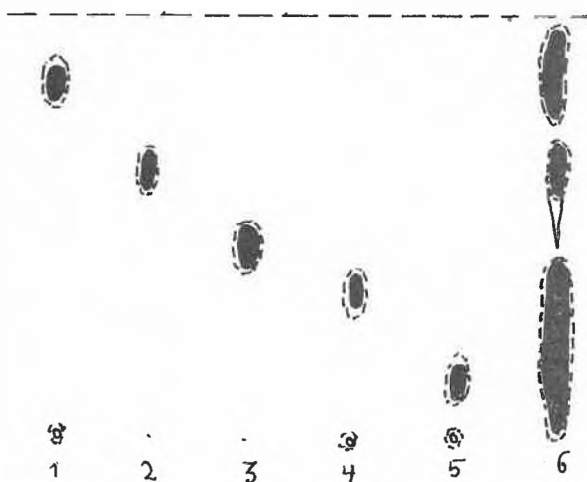


Abb. 9. Dünnschichtchromatogramm von Cyclodiurethanen (je 100 γ) der Zusammensetzung  $\text{CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n$  und des entsprechenden Polyurethanextraktes (200 γ)\*

\* Nähere Angaben im Text.

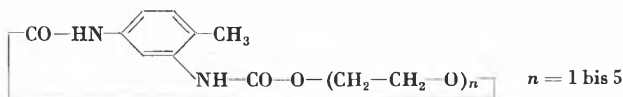
über 0,05% vorhanden sein können; d. h. aber, daß die Gesamtmenge an zyklischen Urethanen bei der Herstellung von Polyurethanvoraddukten, besonders dann, wenn in der eingesetzten Polyätherkomponente die Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe nur noch in geringer Konzentration vorhanden sind, sehr wahrscheinlich 1 bis 2% nicht wesentlich übersteigt.

Um doch noch die Frage zu beantworten, ob sich überhaupt Cyclourethane unter diesen Bedingungen gebildet haben, wurde das Reaktionsprodukt mit 500 ml Wasser extrahiert und die wäßrige Lösung nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Hauptmenge eingeeengt. Der Rückstand wurde zusammen mit Vergleichssubstanzen dünn-schichtchromatographisch untersucht. Wie die Abbildungen 9 und 10 zeigen, ist durch die extraktive Anreicherung der qualitative Nachweis der Cyclodiurethane gelungen. Weitere Versuche zur Auffindung eines noch besseren Elutionsgemisches werden durchgeführt.



Numerierung Punkt 1-5 und Elutionsgemisch wie bei Abb. 9.  
Punkt 6: Polyurethanextrakt

Abb. 10. Dünnschichtchromatogramm von Cyclodiurethanen  
(je 100  $\gamma$ ) der Zusammensetzung



und des entsprechenden Polyurethanextraktes (200  $\gamma$ )\*

### V. Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß in technischen Polyäthylenglykolen von niedrigem Molekulargewicht alle Glieder der polymerhomologen Reihe vom Äthylenglykol bis zum Pentaäthylenglykol vorhanden sind. Alle diese

niedermolekularen Verbindungen zeigen bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, bei der nichtkatalysierten Reaktion mit *p*-Nitrophenylisocyanat unter sonst gleichen Bedingungen jedoch geringe Unterschiede.

Bei der Umsetzung niedermolekularer Polyäthylenglykole mit aliphatischen und mit aromatischen Diisocyanaten können sich Cyclodiurethane bilden. Die Gesamtmenge dürfte aber 1 bis 2% nicht wesentlich überschreiten.

Aus diesen Ergebnissen darf man im Hinblick auf eine Berechnung der Molekulargewichtsverteilung von Polyätherurethanen den Schluß ziehen, daß die Voraussetzung der Gültigkeit des Prinzips der gleichen Reaktivität der Endgruppen unter bestimmten Bedingungen auch im Oligomerenbereich gegeben ist und daß die Bildung von Cycloätherurethanen vernachlässigbar klein ist. Man kann daher erwarten, daß die tatsächliche Verteilungskurve von Voraddukten auf Polyäthylenglykolurethanbasis, die experimentell nicht einfach zu bestimmen ist, nur unwesentlich – wenn überhaupt – von der berechneten Verteilung abweichen dürfte. Diese Aussage gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Reaktion in homogener Phase, und zwar nur im Sinne einer Urethanbildung ohne weitere Folge- und Nebenreaktionen abläuft. Außerdem muß die Umsetzung mit einem Diisocyanat erfolgen, dessen funktionelle Gruppen ebenfalls keinen Unterschied in ihrer Reaktivität zeigen, was bei aliphatischen Diisocyanaten mit langer Methylenkette, z. B. dem 1,6-Hexamethyldiisocyanat, und bei einigen aromatischen Diisocyanaten, z. B. dem *p,p'*-Diphenylmethandiisocyanat, nicht aber beim 2,4-Toluylendiisocyanat, zutreffen dürfte. In einer kürzlich erschienenen Publikation von L. C. CASE<sup>27</sup> wird zu der letzten Frage Stellung genommen.

Bei der Anwendung niedermolekularer Polypropylen-glykole für die Herstellung von Polyätherurethanen muß bei der Berechnung von Molekulargewichtsverteilungen die verschiedene Reaktivität von primären und sekundären Hydroxylgruppen in Rechnung gesetzt werden. In diesem Falle ist eine andere Verteilungskurve zu erwarten als bei Polyäthylenglykolen mit gleichem mittleren Polymerisationsgrad.

Den Herren Diplomchemikern Dr. E. KUNTZ, H. G. SCHIMMEL und W. WEBER, deren Mitwirken an dieser Arbeit aus den Zitaten hervorgeht, danken wir für ihre unermüdete Mitarbeit, Herrn Dr. HEITZ für interessante Diskussionen.

Der eine von uns (K. J. R.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für ein Stipendium und die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Den Chemischen Werken Hüls AG und den Farbenfabriken Bayer AG möchten wir für die Überlassung wertvoller Chemikalien herzlich danken.

\* Nähere Angaben im Text.

<sup>27</sup> L. C. CASE, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 347.

# Synthesis of Linear IV<sup>th</sup> Group Organometallic Polymers by Polyaddition\*

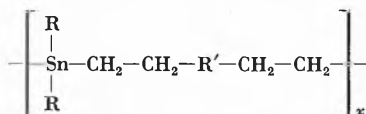
By J. G. NOLTES and G. J. M. VAN DER KERK

Institute for Organic Chemistry T. N. O., Utrecht (Holland)

## Zusammenfassung

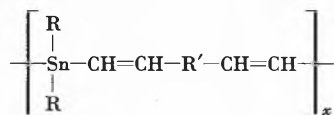
1955 entdeckten VAN DER KERK, LUIJTEN und NOLTES die hohe Reaktionsfähigkeit der organischen Zinnmonohydride und fanden, daß sie sich sehr leicht an ungesättigte Kohlenstoffbindungen anlagern. Diese Reaktion verläuft glatt und ohne Katalysator beim Erhitzen der beiden Komponenten auf mäßige Temperaturen. Die Ausbeuten sind in der Regel sehr gut. Es wird gezeigt, was für ungesättigte Verbindungen als Reaktionspartner in Frage kommen. Der Verlauf der Reaktionen bei der Verwendung eines asymmetrisch substituierten Olefins wird kurz behandelt, und die Vorteile dieser nicht katalysierten Reaktion werden erläutert.

Die Reaktion von Dialkyl- oder Diaryl-Zinnhydriden mit verschiedenen diolefinischen Verbindungen ergeben zahlreiche Vertreter neuer linearer Heteropolymeren der allgemeinen Formel



R' ist ein aliphatisches oder aromatisches Diradikal und kann auch eine kompliziertere Struktur haben.

Bei Verwendung von Diacetylenverbindungen als Reaktionspartner entstehen Polymere der Formel



Die Reaktion, nach der diese Polymeren entstehen, ist ein Beispiel einer reinen Polyaddition oder – nach der neuen angelsächsischen Nomenklatur – einer Wasserstoffübertragungs-Polymerisation. Die große Ähnlichkeit dieser Reaktion mit der Bildung von Polyurethanen aus Diolen und Diisocyanaten ist auffallend.

Reaktionsbedingungen, Nebenreaktionen und Synthese der Ausgangsstoffe werden im Detail behandelt.

Der Verlauf der Reaktion kann durch Infrarotabsorptionsmessungen bei 1820 bis 1825 cm<sup>-1</sup> (5,48 μ) verfolgt werden, da die Sn–H-Bindung in diesem Bereich eine charakteristische Streckschwingung zeigt.

Die erhaltenen Endprodukte können je nach der Art von R und R' und dem Polymerisationsgrad hoch viskose Öle, kautschukähnliche Stoffe oder spröde Festkörper sein. Einzelheiten über Molekulargewicht, Schmelzpunkt, Löslichkeit und besonders über die thermischen Eigenschaften dieser Polymere werden angegeben und diskutiert.

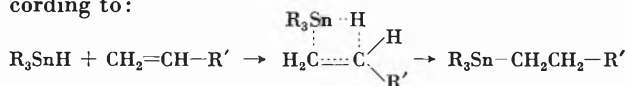
For a little more than two years already, work is going on in the Institute for Organic Chemistry T. N. O. (the dutch organization for applied scientific research) on the synthesis of linear polymers having a carbon-carbon backbone, regularly interrupted by IV<sup>th</sup> main group

\* Paper presented at the «Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung», Zürich, Oktober 1961 and read by G. M. VAN DER WANT.

metal atoms. Part of this work is a direct and logical consequence of an earlier discovery. In 1955 VAN DER KERK, LUIJTEN and NOLTES<sup>1-4</sup> at our institute started studying the chemistry of the organotin hydrides. They found these hydrides to be very reactive compounds in a general sense. One of their most interesting and most versatile reaction possibilities in particular, is the addition of an organotin hydride to an unsaturated carbon-carbon bond.

Before discussing the application of this reaction principle to the synthesis of polymers, I would like to deal briefly with its low-molecular aspects. This, at the same time, will lead to a better appreciation of the scope of the reaction.

The general reaction of an organotin monohydride with a monosubstituted olefinic reactant proceeds according to:



We have studied this reaction extensively, varying the nature of either R or R' or of both of them.

It appeared that, using triphenyltin hydride, the reaction proceeds very smoothly upon heating the two reactants at a moderate temperature viz. at about 70 to 100°C. Usually a few hours of heating is required, but also shorter reaction times have been observed. In general, yields are high, viz. 75% to almost quantitative. Trialkyltin hydrides react much slower: only if the olefinic bond is activated sufficiently by the substituent R' (e.g. when R' represents an aryl group) a reasonably reaction rate is observed.

As to the structure of the addition products, experimental results show that the organotin group is always added in the terminal position. All evidence points to an ionic mechanism. Predominantly steric factors, however, determine the course of the reaction. Polar effects only influence the rate of the reaction.

A very important feature of the addition reaction is its proceeding in the absence of any catalyst. This is contrary to the situation with similar reactions of carbon or silicon hydrides<sup>5</sup>. There, peroxides, UV-light or very high tem-

<sup>1</sup> G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN and J. G. NOLTES, *Chem. & Ind.* 1956, 352.

<sup>2</sup> G. J. M. VAN DER KERK, J. G. NOLTES and J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 356.

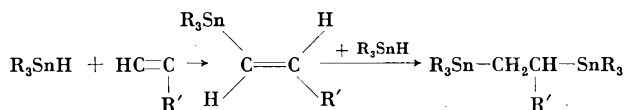
<sup>3</sup> G. J. M. VAN DER KERK and J. G. NOLTES, *ibid.* 9 (1959) 106.

<sup>4</sup> J. G. NOLTES and G. J. M. VAN DER KERK, *Functionally Substituted Organotin Compounds*, T. R. I., Greenford 1958.

<sup>5</sup> H. GILMAN and J. EISCH, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 763. R. FUCHS and H. GILMAN, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1009.

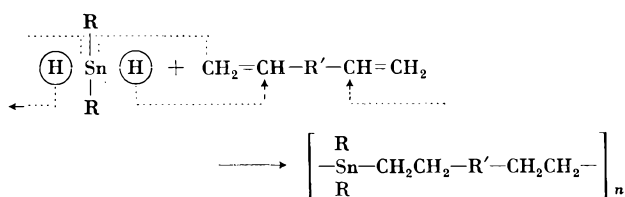
peratures have to be applied, circumstances which also strongly bring about the homopolymerization of the olefine. Thus, in the present case, i. e. when using organotin hydrides, the danger of homopolymerization is almost negligible and can even be eliminated completely by using an inhibitor like hydroquinone. This is clearly of importance for the realization of the reaction on a polymeric level.

Similar addition reactions have been realized using acetylenic derivatives as the unsaturated partner.



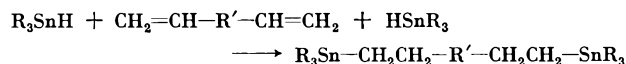
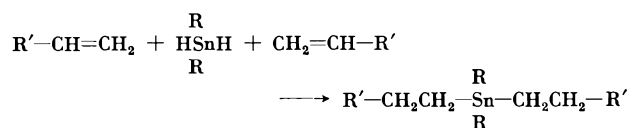
However, the reactivity of organotin hydrides towards a triple bond is much higher than towards a double bond: mostly, these reactions proceed exothermally. Consequently, when applying one mole of a monohydride per mole of a one-triple-bond-containing compound only the olefinic addition product is being formed. Similarly, when applying two moles of a monohydride, two separate reaction steps can be distinguished clearly, the second one requiring more severe reaction conditions. The second organotin group enters, as to be expected, in the  $\omega$ -position with respect to the first.

Considering the foregoing explanations, the possibility of using the present type of reaction for the synthesis of polymers is evident. Upon reaction of an organotin dihydride with a di-olefine, preferably with both the double bonds in a terminal position, linear polymers are being formed under incorporation of the tin atoms in the main chain<sup>6</sup>.



Taking into account the chemical stability of the tin-carbon bond<sup>7</sup>, products of this type constitute an interesting novel group of polymers.

Optimal conditions for polymer formation have been determined for each combination of R and R', by studying both the model reactions, viz. between dihydride and monoolefine and between monohydride and diolefine.



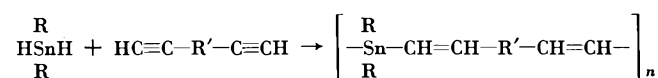
It proved necessary:

- to perform the reaction under cover of nitrogen, in order to eliminate oxidative degradation of the organotin hydride;
- to apply a solvent in the first step of the reaction in order to warrant its smooth course, in particular, to eliminate the occurrence of a disproportionation reaction of the dihydride which would lead to mono- and trifunctional hydrides. Ultimately, after evaporation of the solvent, the reaction mass has to be heated *in vacuo*.

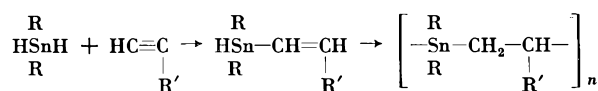
The progress of the reaction can be determined very easily by I. R. absorption measurements. The disappearance of the very characteristic absorption peak in the 1800–1840  $\text{cm}^{-1}$  region ( $5.5 \mu$ )<sup>8</sup>, originating from a stretching vibration of the Sn-H bond, together, of course, with the disappearance of vinyl absorption bands, is the most clear-cut indication that the reaction has gone to completion.

Starting from acetylenic compounds as the unsaturated reaction partner, and making use of the earlier mentioned marked difference in reactivity of the organotin hydride toward double or triple bonds, two principally different routes can be followed for polymer formation<sup>9</sup>:

a) Reaction of a diyne compound, having both the triple bonds in a terminal position, with an organotin dihydride in a 1:1 ratio under very mild conditions. In this case the reaction ends after conversion of the triple bonds into double bonds.



b) Reaction of a monoacetylenic compound again in an exactly 1:1 ratio with an organotin dihydride. Here *two* reaction steps can be distinguished, viz. addition of the dihydride to the triple bond under formation of an olefinic organotin monohydride, the monomer for the second step, and, subsequently, at higher temperature, homoaddition of this monomer.



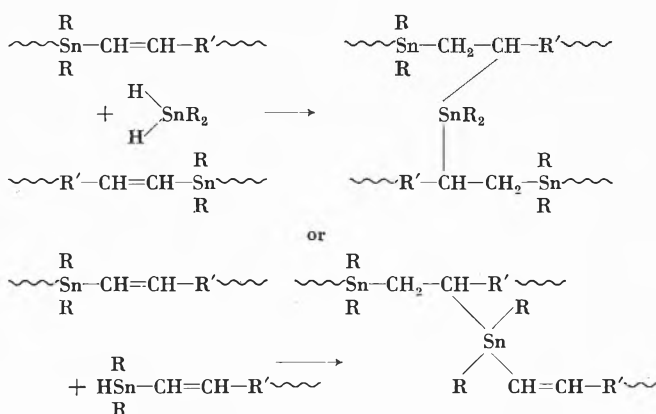
Of course, in the first case some danger of crosslinking or branching exists, if, by some reason or other, the two reaction stages overlap.

<sup>6</sup> J. G. NOLTES and G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 623. See also: N. A. ADROVA *et al.*, *Vysokomol. Soed.* 3 (1961) 1041. H. NIEBERGALL, *Ger. Pat.* 1,086,896 and 1,087,810, *Chem. Abstr.* 55 (1961) 15998 g, 16016 g.

<sup>7</sup> See e.g.: J. G. A. LUIJTEN and G. J. M. VAN DER KERK, *Organotin Chemistry*, T. R. I., Greenford 1955.

<sup>8</sup> D. R. LIDE, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 1605. R. MATHIS-NOËL *et al.*, *C. R. Acad. Sci.* 243 (1956) 215. See also: M. C. HENRY and J. G. NOLTES, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 555.

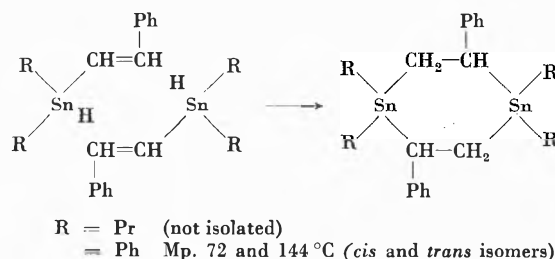
<sup>9</sup> J. G. NOLTES and G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, in press.



In the second case just mentioned, a side reaction manifests itself, viz. formation of cyclic oligomers.

This is a not uncommon feature in polymer-forming reactions, and, therefore, receives more and more attention nowadays. Two molecules of the 1:1 addition-intermediate might form a six-membered cyclic dimer with the two tin atoms in 1,4-position. This course was observed upon reaction of e.g. diphenyltin dihydride with phenylacetylene<sup>9</sup>. As appears from an absorption peak at 988 cm<sup>-1</sup> originating from the C-H bonding vibration of *trans*-disubstituted ethylene groups, the intermediate

has the *trans* structure, its formation presumably being promoted by steric factors. The *trans* structure, in its turn, favours the formation of the distannacyclohexane system.



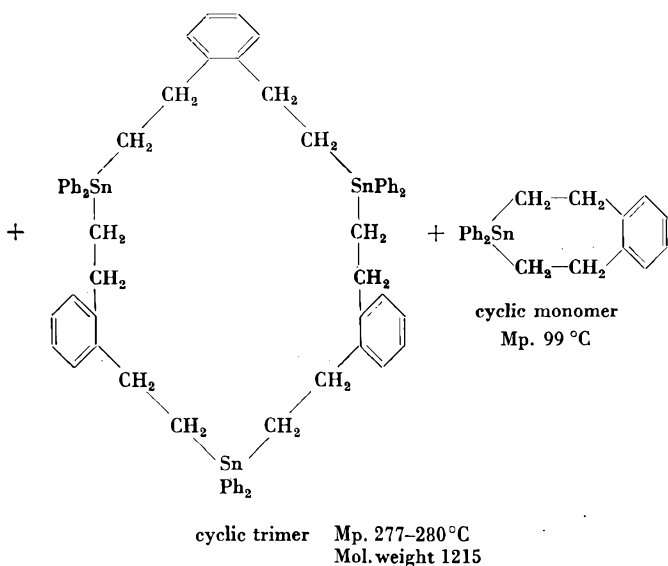
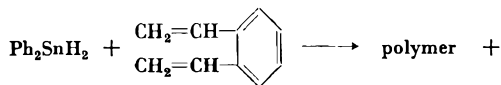
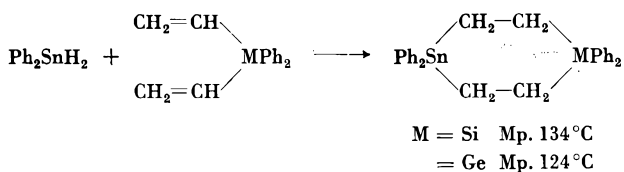
Ring formation has not only been observed in this case. Reaction of an organotin dihydride with dienic or diyne compounds having the two unsaturated groups in a sterically favourable position also leads, partly or mainly, to cyclic compounds rather than to linear polymers only. This occurs when using divinylorganometallic derivatives<sup>10</sup> or upon reaction with *o*-divinylbenzene<sup>11</sup>. The reaction of the last mentioned compound even lead to the cyclic trimer.

<sup>10</sup> M. C. HENRY and J. G. NOLTES *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 561.

<sup>11</sup> J. G. NOLTES, unpublished results.

Table 1: Reactions of organotin dihydrides and dienic compounds

R HSnH R R =	Dienic compound	Initial product	Appearance of polymer	Soluble in	Polymer-melt temperatures °C	$\bar{M}_w$
Pr		only 1:1 adduct				
Ph	<i>id.</i>	<i>id.</i>				
Pr	(CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>2</sub> -) <sub>2</sub>	polymer	tough			
Ph		<i>id.</i>	very tough			
Ph		<i>id.</i>	hard, brittle			
Ph	(CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	<i>id.</i>	viscous oil			
Ph		<i>id.</i>	soft			
Pr	CH <sub>2</sub> =CH--CH=CH <sub>2</sub>	<i>id.</i>	soft, tacky viscous flow			
Ph	<i>id.</i>	<i>id.</i>	glasslike	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	110,000
Bu		<i>id.</i>	very viscous			
Ph	CH <sub>2</sub> =CH--CH=CH <sub>2</sub>	<i>id.</i>	glasslike	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; CHCl <sub>3</sub>	90	19,000



The basic reaction underlying the polymer-forming interactions just discussed, is an example of a true poly-addition reaction. Modern anglosaxon nomenclature here

prefers the term hydrogen transfer polymerization. The close resemblance to the formation of polyurethane from diols and diisocyanates is evident. In our case an active hydrogen atom bound to tin reacts with a carbon-carbon double or triple bond; in the other process an active hydrogen of a hydroxyl group reacts with a carbon-nitrogen double bond of an isocyanate.

A survey of the various combinations of reaction partners investigated and the results obtained is given in table 1 to 4. It is indicated, whether polymer formation has been observed or mainly formation of oligomers. Details about the polymers are given as well; viz. appearance, solubility, softening point, and average molecular weight determined according to the Archibald method<sup>12</sup>.

In general polymer-melt temperatures are quite low. This is not surprising after all: interchain forces will be rather weak, because of lack of hydrogen-bonding. Moreover, the relatively large metal atoms and their sometimes bulky substituents (e. g. phenyl groups) will hamper both Van der Waals interaction between the chains and crystallization.

As to the formation of obviously crosslinked material, as has been observed in a few cases when using dienic compounds, one has to keep in mind that terminal Sn-H groups might undergo a reductive coupling reaction with chain Sn-R groups under the reaction conditions during the last stage of polymer formation. This would give rise to Sn-Sn branchings. Also exchange reactions of the Sn-H group might occur, leading in a secondary reaction to branchings or crosslinks.

<sup>12</sup> W. J. ARCHIBALD, *J. Physic. Chem.* 51 (1947) 1204.

Table 2: Polymers from reactions of organotin dihydrides and organometallic dienic compounds

$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{---Sn---CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\ \text{R} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{---M---} \\ \text{Ph} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]_x$	Appearance of polymer	Polymer-melt temperatures °C	Soluble in	$\bar{M}_w$	
R =	M =				
Pr	Sn	tough $\xrightarrow{130^\circ}$ rubbery	slightly crosslinked		
Bu	Sn	hard, slightly tough $\sim 200$	<i>id.</i>		
Pr	Ge	tough $\xrightarrow{100^\circ}$ rubbery	240	$\text{C}_6\text{H}_6$	
Pr	Pb	tough $\xrightarrow{90^\circ}$ rubbery		slightly crosslinked	
Pr; Ph (1:1)*	Ge	hard $\xrightarrow{120^\circ}$ rubbery	250	$\text{C}_6\text{H}_6$	
Pr; Ph (1:1)*	Sn	hard $\xrightarrow{90^\circ}$ rubbery	130	<i>id.</i>	
Ph	Ge	hard and brittle	110	$\text{C}_6\text{H}_6$ ; $\text{CHCl}_3$	27,000
Ph	Sn	<i>id.</i>	100	<i>id.</i>	48,000
Ph	Pb	<i>id.</i>	70	<i>id.</i>	14,000

\* An equimolecular mixture of  $\text{Pr}_2\text{SnH}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{SnH}_2$  was used.

Table 3: Polymers from reactions of organotin dihydrides with phenylacetylene

$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{R} \quad \text{Ph} \end{array} \right]_x$	Initial product	Appearance of polymer	Soluble in	Polymer-melt temperatures °C	$\bar{M}_w$
R =					
Pr	pol. + cycl. dimer	very viscous oil	benzene		3400
Bu	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>		
Ph	<i>id.</i>	hard, brittle	<i>id.</i>	80	

Table 4: Polymers from reactions of organotin dihydrides with diynic compounds


$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}- \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_x$	Initial product	Appearance of polymer	Soluble in	$\bar{M}_w$
R =      R' =				
Me $-(\text{CH}_2)_2-$	pol. + cycl. monomer	soft, slightly rubbery	slightly crosslinked	
Et <i>id.</i>	<i>id.</i>	rubberlike	<i>id.</i>	
Pr <i>id.</i>	<i>id.</i>	soft, slightly elastic, showing some flow		50,000
Bu <i>id.</i>	<i>id.</i>	soft, slightly viscous		50,000
Ph <i>id.</i>	<i>id.</i>	rubberlike, slowly but completely resilient		75,000
Bu $-(\text{CH}_2)_5-$	pol.	very viscous oil	$\text{C}_6\text{H}_6$ ; $\text{CHCl}_3$	45,000
Ph <i>id.</i>	<i>id.</i>	soft, showing some flow	<i>id.</i>	100,000
Ph 	<i>id.</i>	solid $\xrightarrow{160^\circ}$ rubbery	$\text{C}_6\text{H}_6$	65,000

Table 5: Thermogravimetric analysis of some IVth Group metal polymers

Rate of heating: 2.5°C per minute

For explanation of symbols see text

Polymer	$T_5\%$ °C	$T_{50\%}$ °C	$RW_\infty$ %	% of inorganic elements
$\left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ -\text{SnCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{Ph} \end{array} \right]_x$	300	385	28	29.3
$\left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ -\text{SnCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ge}(\text{Ph})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{Ph} \end{array} \right]_x$	325	460	30	27.1
$\left[ \begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ -\text{SnCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}- \\   \\ \text{Ph} \end{array} \right]_x$	280	355	27	33.6

The more interesting representatives, e.g. the polymer from diphenyltin dihydride and hexadiyne-1,5 (table 4), will be investigated further, in particular as to their mechanical properties.

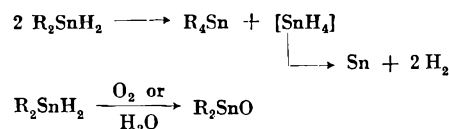
An interesting feature of new polymers, receiving much attention nowadays, is their thermal behaviour. This holds particularly for mixed inorganic-organic polymers. A few of the samples obtained in these investigations, therefore, have been subjected to a thermogravimetric analysis. In such an experiment a sample is heated in a Chevenard thermobalance under nitrogen at a heating rate of 2.5°C per min. Usually, temperatures are indicated, at which 5 and 50% weight-loss respectively have occurred ( $T_5\%$  and  $T_{50\%}$ ). Also a comparison of the asymptotic value of the residual weight ( $RW_\infty$ ) and the percentage of "inorganic" elements of the original polymer is of interest, because it indicates, whether nearly complete degradation to the inorganic elements has occurred. These data are given in table 5.

A few remarks have to be made about the synthesis of the organotin dihydrides. The dihydrides can best be prepared from the corresponding organotin dihalides, which are easily accessible, by reduction with lithium-aluminium hydride in ether<sup>13</sup>. Recently, also the pre-

<sup>13</sup> A. E. FINHOLT *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2692.

paration by means of dialkylaluminium hydrides at temperatures below 0° has been recommended<sup>14</sup>.

The aliphatic dihydrides can be purified easily by distillation; diphenyltin dihydride is a somewhat more labile compound, but, if not too impure, can be distilled also. The dihydrides have to be stored under nitrogen in the dark at low temperature. Disproportionation, followed by degradation, is the main cause for deterioration.



In addition, the hydrides are very liable to oxidation and hydrolysis.

#### Acknowledgment

This work has been sponsored by the Materials Laboratory, Wright Air Development Center of the A. R. D. C., U. S. Air Force, through its European Office (Contract AF 61/052-218). The basic investigations on organotin chemistry were carried out as part of the extra-mural research of the International Tin Research Council, London.

<sup>14</sup> W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.* 73 (1961) 542. Brevet Franç. 1,246,364 (1961 to Kali Chemie).

## On Polyalkylidenes

By A. G. NASINI and L. TROSSARELLI

Istituto Chimico dell'Università, Torino (Italia)

### Riassunto

Vengono riportati gli studi attualmente in corso presso l'Istituto Chimico dell'Università di Torino sulla decomposizione dei diazoalcani per produrre i polialchilideni, polimeri caratterizzati da una sequenza di atomi di carbonio terziario nella catena macromolecolare. Tale reazione di polimerizzazione può venire catalizzata da acidi di Lewis, oppure da metalli pesanti o da loro sali.

L'azione dei metalli, prima di queste ricerche, era limitata essenzialmente al rame: gli studi eseguiti particolarmente in questo campo presso l'Istituto Chimico dell'Università di Torino, hanno portato ad una serie di esperienze circa l'azione dei metalli puri sulla reazione catalitica di preparazione di poliidrocarburi a partire dai diazoalcani. L'oro, in particolare, ha fornito, nel caso del diazoetano, un polimero (il polietilidene) altamente cristallino oltre a quello atattico, e così pure si sono ottenuti polimeri cristallini dal diazopropano e dal diazobutano.

Questi studi permettono di proporre, sulla base dei fatti sperimentali, uno schema per la reazione di formazione di polimeri dalla decomposizione dei diazoidrocarburi catalizzata da metalli e per l'azione stereoregolatrice di una superficie metallica.

The interest in studying the formation of the polyalkylidene chain is related to the fact that polymers are obtained the backbone of which is a sequence of

tertiary carbon atoms,  $(-CHR-)_n$ , without the presence of any intermediate  $-CH_2-$  groups, as in the case of the polymers of the vinyl or vinylidene types.

Although not directly on the subject of this Conference on polyaddition reactions, the pathway of formation of polyalkylidenes from diazoalkanes, following our mechanism of intermediate carbenes ( $:CHR$ ), seems not to be a reaction of the vinyl type polymerization, because there is no splitting of the double bond to create the polymer molecule, it is certainly not of the polycondensation type, but is rather related to the polyaddition type. This may be considered as the reason why the paper is presented at this Symposium on polyaddition products.

It would be very interesting, if possible, to get the polyalkylidene chain, of polyethylidene for instance, from a vinyl type polymerization starting from but-2-ene. Until the present time this has not been done, and it would be a very elegant reaction. It is easy to have the reverse reaction, namely to start from the two pieces of but-2-ene (the  $:CHCH_3$  carbene) and to join them together to get a dimerization, leading to but-2-ene. This reaction is quite easy, as shown by our experi-

ments. It is also easy to go from the dimerization to the polymerization of the  $:CHCH_3$  carbene.

Although it is difficult to open an internal double bond, recent successful experiments with compounds having an internal double bond, such as maleic anhydride<sup>1</sup> and maleinimide,<sup>2</sup> show that the polymerization is, nevertheless, possible. Another remarkable experiment is the stereospecific copolymerization of ethylene with *cis*-but-2-ene to form stereoregular crystalline copolymers.<sup>3</sup> The *cis*-but-2-ene-ethylene copolymer shows that the opening of the internal double bond of *cis*-but-2-ene is possible, at least, when alternating with ethylene.

We will not discuss in detail all the possible mechanisms involved in opening an internal double bond, but we want to stress that the possibility of doing this, using proper energetic and steric conditions does exist.

Until the present, the easiest way to get polyalkylidenes has been to prepare them by catalytical decomposition of diazoalkanes. It is known that diazoalkanes, in the presence of boron compounds such as boron trifluoride, boron alkyls and the esters of boric acid,<sup>4</sup> or of some copper derivatives such as copper stearate,<sup>5</sup> decompose and form polyalkylidenes. Boron compounds are very active catalysts in giving polymethylene from diazomethane but their catalytic activity towards polyalkylidene formation decreases with higher diazoalkanes such as diazoethane, diazopropane, and so on.<sup>6</sup> On the other hand, copper derivatives are much more efficient catalysts in giving polymers from the decomposition products of the higher diazoalkanes than from diazomethane.<sup>6, 7</sup>

Some years ago, being interested in the properties of polymers having side chains, we began to prepare them by catalytical decomposition of diazoalkanes, meanwhile looking for an efficient catalyst. It was thought that  $AuCl_3$ , being a Lewis acid as well as boron trifluoride, and being the salt of a heavy metal belonging to the same subgroup as copper in the periodic system,

might be a suitable catalyst for obtaining polyalkylidenes from the decomposition of diazoalkanes.

Our first experiments<sup>8</sup> confirmed this hypothesis:  $AuCl_3$ , in the presence of an ethereal solution of diazomethane, was reduced immediately to a red gold colloid and polymethylene occluding colloidal gold was obtained in nearly quantitative yield. The most interesting result arose from the  $AuCl_3$  catalyzed decomposition of diazoethane, diazopropane and diazobutane. The behaviour of these diazoalkanes was, generally speaking, similar to the one of diazomethane:  $AuCl_3$  was reduced to colloidal gold, but the reaction was not as fast as in the case of diazomethane, polyalkylidenes were formed but the yields were lower than with diazomethane (about 35% of polyethylidene from diazoethane and about 10% of polypropylidene and polybutylidene from diazopropane and diazobutane respectively). The particular point of interest was that, in addition to the amorphous polymers soluble in cold solvents, highly crystalline polyalkylidenes, insoluble in cold solvents, were obtained. The yield of crystalline polyalkylidenes obtained in such a way was about 5% for crystalline polyethylidene and about 2% for crystalline polypropylidene and polybutylidene respectively.<sup>8, 9</sup>

A thorough investigation of the reaction of polyalkylidene formation from the  $AuCl_3$  catalyzed decomposition of diazoalkanes led to the conclusion that the catalyst was not the gold salt itself, but the colloidal gold formed from the reduction of  $AuCl_3$ . The arguments which support this conclusion are:

- (1) Polymethylene occluding colloidal gold (the polymer acts as a protective agent of the colloid) decomposes a fresh solution of diazomethane: polymethylene is formed in nearly quantitative yields, and the rate of the reaction does not appreciably differ from that observed if the experiment is performed using the corresponding amounts of  $AuCl_3$  and diazomethane.<sup>10</sup> The same results occur when crystalline polyethylidene, polypropylidene or polybutylidene occluding colloidal gold are put in contact with a fresh solution of the corresponding diazoalkane.<sup>8, 9, 10</sup>
- (2) Gold hydrosols, prepared according to TURKEVICH<sup>11</sup> by reducing  $HAuCl_4$  in aqueous solution with sodium citrate, decompose diazomethane, and diazoethane as well.<sup>12</sup> If the reaction is carried out on a holder for electron microscopy, one observes that after a few minutes the gold particles are surrounded with a layer of polymer which becomes thicker if the diazoalkanes are allowed to react for a long time.

<sup>1</sup> *Chem. & Eng. News*, 1961 (Sept. 11) 52.

<sup>2</sup> P.O. TAWNAY, R.H. SNYDER, R.P. CONGER, K.A. LEIBBRAND, C.H. STITELER and R. WILLIAMS, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 15.

<sup>3</sup> G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI and A. ZAMBELLI, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3343.

<sup>4</sup> H. MEERWEIN, *Angew. Chem.* 60 (1948) 78; A. YA. YAKUBOVICH and V.A. GINSBURG, *Doklady Akad. Nauk USSR* 73 (1950) 957; G.D. BUCKLEY and N.H. RAY, *J. Chem. Soc.* 1952, 3701; S.W. KANTOR and R.C. OSTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 931; J. FELTZIN, A.J. RESTAINO and R.B. MESROBIAN, *ibid.* 77 (1955) 206; V.V. KORSHAK and V.A. SERCEYEV, *Doklady Akad. Nauk USSR* 115 (1957) 308; C.E.H. BAWN, A. LEDWITH and P. MATTHIES, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 93.

<sup>5</sup> G.D. BUCKLEY, L.H. CROSS and N.H. RAY, *J. Chem. Soc.* 1950, 2714; C.E.H. BAWN and T.B. RHODES, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 934; J. FELTZIN, A.J. RESTAINO and R.B. MESROBIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 206; C.E.H. BAWN, A. LEDWITH and J. WHITTLESTON, *IUPAC-Symposium über Makromoleküle 1959 in Wiesbaden*, Short Communications, paper IIIA15.

<sup>6</sup> J. FELTZIN, A.J. RESTAINO and R.B. MESROBIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 206.

<sup>7</sup> G.D. BUCKLEY, L.H. CROSS and N.H. RAY, *J. Chem. Soc.* 1950, 2714.

<sup>8</sup> G. SAINI and A.G. NASINI, *Atti Acc. Sci. Torino, Classe Sci. fis. mat. nat.* 90 (1955-56) 586.

<sup>9</sup> A.G. NASINI, L. TROSSARELLI and G. SAINI, *Makromol. Chem.* 44-46 (1961) 550.

<sup>10</sup> G. SAINI, E. CAMPI and S. PARODI, *Gazz. chim. ital.* 87 (1957) 342.

<sup>11</sup> J. TURKEVICH, P.C. STEVENSON and J. HILLIER, *Disc. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.

<sup>12</sup> G. SAINI, G. OSTACOLI and S. PARODI, *Chim. e Ind.* 40 (1958) 467.

- (3) If an ethereal solution of diazomethane is put in contact with a gold film prepared by evaporating gold metal under high vacuum, the diazoalkane decomposes and polymethylene is formed in nearly quantitative yield. The same result occurs with diazoethane, and both amorphous and crystalline polyethylidene are formed.<sup>9, 12, 13</sup>

In addition to gold, other evaporated metal films have been found to be suitable catalysts for polyalkylidene formation from the decomposition products of diazoalkanes. Some metals, however, are only active in decomposing the diazoalkanes, without any polymer formation.<sup>12, 13</sup> Among the metals catalytically active in giving polyethylidene from the decomposition of diazoethane in ethereal solution, copper is to be prominently mentioned. This metal gives practically quantitative yields of the polymer. Among those metals which decompose diazoethane in ethereal solution without polymer formation, we would mention silver.

An investigation on the action of metallic surfaces upon polymer formation from the decomposition products of diazoethane showed that the metals which do not catalyze any polymer formation, although diazoethane is decomposed in a relatively short time, are the transition metals belonging to the second long period of the periodic system and those immediately following them, such as silver. No correlation however can be found between electronic and geometric factors of the metals and their polymer forming capacity. Among those metals which catalyze polymer formation from the decomposition products of diazoethane, only gold is endowed with a stereoregulating activity and gives rise to crystalline polyalkylidenes.

The gas chromatographic analyses of the products formed in addition to polyethylidene and nitrogen in the metal catalyzed decomposition of diazoethane in ethereal solution showed that they are chiefly ethylene, *cis*-but-2-ene and *trans*-but-2-ene, and that the relative amounts of these light hydrocarbons depend upon the capacity of the metal surface to give polymer.<sup>14</sup> The light hydrocarbons evolved during the decomposition of an ethereal solution of diazoethane catalyzed by metals, such as copper and gold, which are active towards polymer formation, are essentially a mixture of

nearly equal parts of *trans*-but-2-ene and *cis*-but-2-ene. These arise, of course, from coupling of two ethylidene fragments. When the decomposition of diazoethane in ethereal solution occurs without polymer formation, ethylene represents the main fraction of the light hydrocarbon formed. This is the result of the isomerization of the ethylidene fragment arising from diazoethane.

The crystallinity in polyalkylidenes is, of course, to be attributed to a regular steric arrangement of the side alkyl groups bound to every one of the tertiary carbon atoms which constitute the backbone of the polymer chain. The crystal structure of the polyalkylidenes we prepared is still under investigation. It is rendered difficult by the fact that, up to the present time, it has not been possible to obtain completely oriented fibres of the polymers, probably because of their low molecular weights. The results so far obtained from the study of the electron diffraction spectra of polyethylidene seem to be in agreement with the model of a syndiotactic chain fully extended in the plane.<sup>9</sup>

The infrared spectra of both amorphous and crystalline polyalkylidenes prepared by the metal catalyzed decomposition of diazoalkanes show absorption bands due to the presence of unsaturated groups of the vinyl type in the polymer chain.<sup>9</sup> It is worthy of note that the relative intensity of these absorption bands depends upon the metal used as a catalyst. In this case too, no correlation seems to exist with the metal properties.

On the basis of the main experimental evidence reported here some working hypotheses can be drawn about the path of the reaction leading to polyalkylidene formation from the metal catalyzed decomposition of diazoalkanes. It is reasonable to assume that the first step of the reaction may be the decomposition of the diazoalkane molecules reaching the active sites of the metal surface with subsequent formation of active carbenes, which can be held on the metal surface. These active carbenes then can isomerize, dimerize and polymerize, depending upon the metal surface used as a catalyst. A mechanism of polymerization involving a two-sites attachment on the metal surface during the growth of the polyalkylidene chain might explain the formation of stereoregular polyalkylidenes, when metals having the proper geometric and electronic factors are used as catalysts. The results of our investigations suggest that the limits are very critical, as shown by the fact that, up to the present time, gold only has been found to possess a stereoregulating catalytic activity in the course of the growth of the polyalkylidene chain.

<sup>13</sup> L. TROSSARELLI, E. CAMPI and A. G. NASINI, *IUPAC-Symposium über Makromoleküle 1959 in Wiesbaden*, Short Communications, paper III A 16.

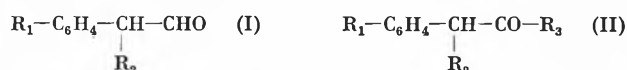
<sup>14</sup> A. G. NASINI, G. SAINI, L. TROSSARELLI and E. CAMPI, *J. Polymer Sci.* 48 (1960) 435.

## Katalysatoren für vernetzte Polyester\*

Von H. HOPFF und E. K. KLEINER

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen  
Technischen Hochschule in Zürich

Phenylacetaldehyd und Benzylketone sowie deren am Benzolkern substituierte und am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom monosubstituierte Abkömmlinge der Formel I und II stellen wirksame Katalysatoren



für die Copolymerisation ungesättigter Polyester mit Vinylmonomeren dar. Allen katalytisch wirksamen Aldehyden und Ketonen ist eine enolisierbare Carbonylgruppe und eine Phenylgruppe am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom gemeinsam.

Der große Nachteil der Verwendung von Peroxyd-katalysatoren zur Härtung von Polyester-Monomerlösungen besteht darin, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht genügend kontrolliert werden kann, da beim Polymerisationsprozeß nach dem Erreichen einer kritischen Temperatur die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit auch die Temperatur lawinenartig ansteigt. Solche Rapidpolymerisationen haben zur Folge, daß Polymerisate mit schlechten mechanischen Eigenschaften entstehen, weil durch Spannungs-, Riß- und Blasenbildung die Festigkeitswerte herabgesetzt werden. Werden hingegen Aldehyde und Ketone der Formel I

und II, wie z. B. Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd, Diphenylacetaldehyd, *p*-Methylphenylacetaldehyd, Desoxybenzoin, Phenylaceton und Diphenylaceton, als Polymerisationskatalysatoren verwendet, verläuft die Polymerisation sehr gleichmäßig, wie die folgende Abbildung zeigt.

In der nachfolgenden Tabelle sind Gelierzeiten, Spitzentemperaturen und die mechanischen Eigenschaften eines handelsüblichen Polyester-Styrolpolymerisats gegeben, wie sie mit Phenylacetaldehyd einerseits und Benzoylperoxyd andererseits erhalten werden. Durch die Verwendung von Phenylacetaldehyd wird ein weniger sprödes Polymerisat erhalten, wie dies an der erhöhten Schlagbiegefestigkeit und dem größeren Durchbiegewinkel ersichtlich ist.

Polymerisation einer Polyester-Styrollösung Vestopal A

Katalysator	2% Phenylacetaldehyd	2% Benzoylperoxyd
Polymerisationstemperatur	80°	80°
Harzansatz	20 g	20 g
Reagenzglasdurchmesser	20 mm	20 mm
Gelierzeit	6 Min.	6 Min.
Spitzentemperatur	87°	87°
Nachhärtung bei 80°	12 Std.	12 Std.

### Mechanische Eigenschaften

(Dynstatprüfung an Prüfkörpern von 15 × 10 × 3 mm)

Schlagbiegefestigkeit		
a) bezogen auf den Querschnitt	11,2 cm kg/cm <sup>2</sup>	8,5 cm kg/cm <sup>2</sup>
b) bezogen auf das 6fache		
Widerstandsmoment	37,3 cm kg/cm <sup>3</sup>	28,3 cm kg/cm <sup>3</sup>
Biegefestigkeit	1630 kg/cm <sup>2</sup>	1750 kg/cm <sup>2</sup>
Durchbiegewinkel	21,8°	18,2°

Die Aldehyd- und Ketonkatalysatoren können in Kombination mit Peroxyden eingesetzt werden, wobei die katalytische Wirkung der Peroxyde bzw. der Aldehyde und Ketone sehr stark erhöht wird, so daß mit solchen Kombinationen extrem kurze Gelier- und Härtungszeiten erhalten werden. Wie bei Peroxyden kann die polymerisationsanregende Wirkung der Aldehyd- und Ketonkatalysatoren durch Amine, wie z. B. *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, erhöht und durch bekannte Stabilisatoren, wie Chinon und Hydrochinon, verzögert werden.

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 28. Oktober 1961 am «Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung» in Zürich.

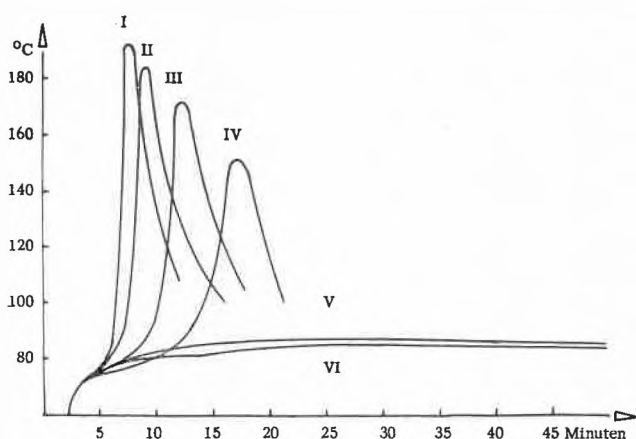


Abb. 1. Reaktionskurven von Vestopal A

Badtemperatur: 80°  
Harzansatz: 20 g  
Reagenzglasdurchmesser: 20 mm

I:	Benzoylperoxyd	2	Gew. %
II:	"	1	"
III:	"	0,5	"
IV:	"	0,25	"
V:	Phenylacetaldehyd	2	"
VI:	"	0,25	"

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen<sup>1</sup>

Der wasserlösliche Farbstoff 2-Carboxy-2'-hydroxy-3'-nitro-5,5'-disulfophenyl-meso-phenyl-formazan (abgekürzt: FOH<sub>3</sub>) bildet mit Schwermetallionen intensiv farbige Chelate von der Zusammensetzung MeFO oder MeFOH. Da den Reaktionen analytische Bedeutung zukommt, war eine genauere Untersuchung von Kinetik und Mechanismus wünschenswert<sup>2</sup>. Die Bestimmung von Stabilitäts- und Geschwindigkeitskonstanten schien uns auch im Hinblick auf eine Abklärung der Mechanismen der Metallionen-katalysierten Autoxydation des Farbstoffs<sup>3</sup> interessant.

Die Bildung von MeFOH erfolgt unter Abspaltung der beiden H<sup>+</sup> der Carboxylgruppe (pK<sub>1</sub>=3,5) und der Phenolgruppe (pK<sub>2</sub>=5,4). Bei Chelaten vom Typ MeFO,

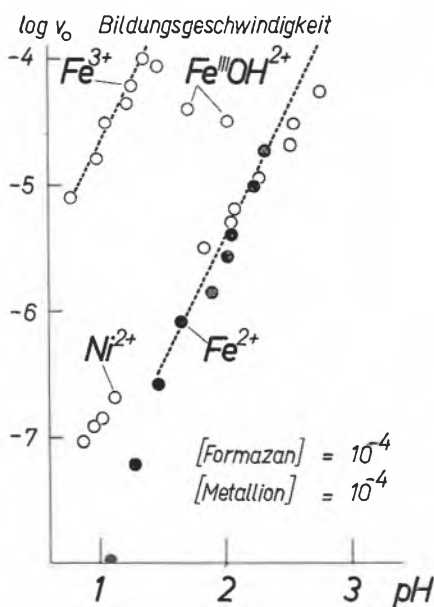


Abb. 1. Die zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit bestimmten Reaktionslösungen wurden durch Zusammengeben von Stammlösungen an Farbstoff (10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> M) und analysereinen Präparaten von Eisenalaun, Mohrschem Salz bzw. NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-3</sup> M) erhalten und der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von HClO<sub>4</sub> mittels pH-Meter direkt eingestellt. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde alsdann durch spektrophotometrische Verfolgung der Absorptionsbande des freien Farbstoffs bei 4600 Å ermittelt. Die aufgetragenen Werte beziehen sich auf die Anfangskonzentrationen 10<sup>-4</sup>. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 25 ± 2°.

die mit Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> schon in stark saurer Lösung gebildet werden, ist außerdem noch die Iminogruppe der Formazankette dissoziiert (pK<sub>3</sub> = 14,6). Die thermodynamische Stabilität des Zn-Chelats bestimmten wir übereinstimmend mit Hilfe spektrophotometrischer und potentiometrischer Methoden zu log K = 13,6. Die Konstanten K (für MeFO) bzw. K<sub>H</sub> (für MeFOH) der übrigen Chelate können vorerst nur schätzungsweise angegeben werden: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>: log K > 28; Fe<sup>3+</sup>: log K ≅ 25; Fe<sup>2+</sup>: log K<sub>H</sub> ≅ 10; Pb<sup>2+</sup>: log K<sub>H</sub> ≅ 8; Cd<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>: log K<sub>H</sub> < 2.

Die großen Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstanten lassen vermuten, daß der Ligand, um ein Maximum an π-Delokalisierungsenergie zu gewährleisten, im Komplex eine tetragonale planare Anordnung der Ligandatome erzwingt. Bei den p-Metallen wie Be und Mg liegt eine tetraedrische Konfiguration von geringerer Stabilität vor.

Die Einstellung der Komplexbildungsgleichgewichte erfolgt in neutraler Lösung so rasch, daß sie mit klassischen Methoden nicht verfolgt werden kann. Aber die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> konnten wir in saurer Lösung spektrophotometrisch messen. Aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 1) ergibt sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für Fe<sup>3+</sup> und Fe<sup>2+</sup> die bimolekulare Reaktion (3) bzw. (4) (Abb. 2). Bei der Reaktion mit

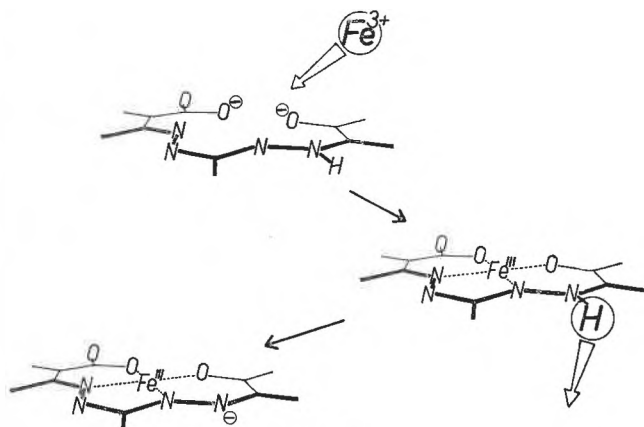


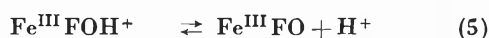
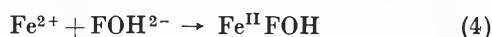
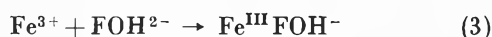
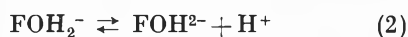
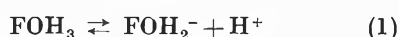
Abb. 2

Fe<sup>3+</sup> beobachtet man über pH 1,3 wieder ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit, das auf die Bildung der Partikel FeOH<sup>2+</sup> zurückzuführen ist (Abb. 1). Den Reaktionen sind die Dissoziationsgleichgewichte (1) und (2)

<sup>1</sup> Nach einem Kurzvortrag, gehalten am Symposium der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft über Koordinationsverbindungen, Bern, 17. Februar 1962.

<sup>2</sup> Für die freundliche Anregung hierfür danken wir Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, Farbeninstitut, Basel.

<sup>3</sup> S. FALLAB und H. ERLNMEYER, Reaktivität von Koordinationsverbindungen II. Über das Verhalten eines Zn<sup>2+</sup>-Komplexes gegenüber Sauerstoff, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1152.



vorgelagert, die sich praktisch momentan einstellen. In der dritten Reaktionsstufe erfolgt, wiederum praktisch momentan, die Dissoziation des dritten  $\text{H}^+$  aus der Imino-Gruppe (5) (Abb. 2). Die Nickelreaktion läßt keinen einheitlichen Mechanismus erkennen (Abb. 1). (6) und (7) bestimmen die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit.



Im Dissoziationsvorgang, den wir mit Hilfe der Metall-austauschreaktion (8) verfolgten, verhalten sich die drei Chelate stark verschieden. Die Geschwindigkeit der Dissoziation von  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FOH}$  ist  $\text{pH}$ -unabhängig (9),

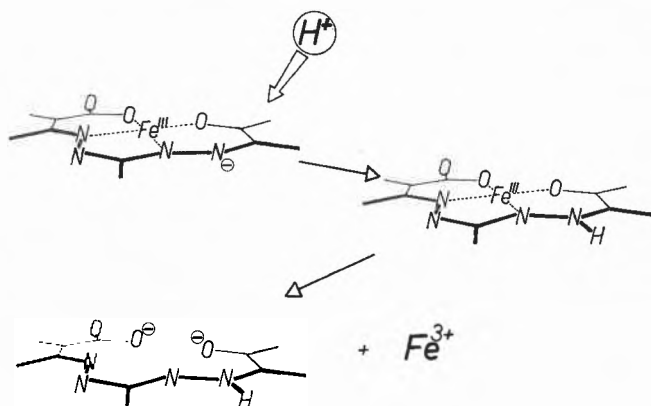
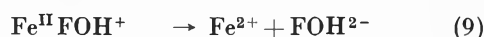
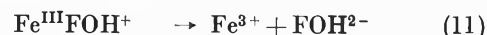
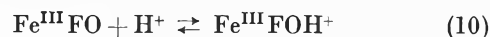


Abb. 3

währenddem der Zerfall von  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{FO}$   $\text{H}^+$ -katalysiert ist (10, 11) (Abb. 3). Die Dissoziation von  $\text{NiFO}$  ist so langsam, daß selbst nach Tagen kein meßbarer Austausch nach (8) zu beobachten ist.



Die bei  $25^\circ$  ermittelten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  betragen für  $\text{Fe}^{3+}$ :  $3 \cdot 10^8$ , für  $\text{Ni}^{2+}$ :  $2 \cdot 10^5$  und für  $\text{Fe}^{2+}$ :  $2 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ l} \text{ sec}^{-1}$ . Auffallenderweise verläuft die  $\text{Ni}^{2+}$ -Reaktion ungefähr gleich rasch wie die  $\text{Fe}^{2+}$ -Reaktion<sup>4</sup>. Die beiden Reaktionen erweisen sich dagegen in den aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien stark verschieden.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ : 22000, 18000, 12000  $\text{cal Mol}^{-1}$ .

Auf Grund der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit, wobei als Frequenzfaktor  $10^9$  angenommen wird<sup>5</sup>, schätzten wir die Aktivierungsentropien (bei  $25^\circ$ ) für  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  zu +70, +40 und +20  $\text{cal Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ .

Die hohen positiven  $\Delta S^\ddagger$ -Werte besagen, daß die Reaktion rascher ist, als nach der einfachen Kollisionstheorie zu erwarten wäre. Wenn  $\Delta S^\ddagger$  in erster Näherung als Gewinn bzw. als Verlust an Translationsentropie der Hydratwassermoleküle gedeutet wird<sup>6</sup>, so muß man annehmen, daß bei der Bildung eines aktivierten Übergangskomplexes bereits fast die ganze Hydrathülle des Metallions abgeschält wird.

<sup>4</sup> An zahlreichen Beispielen ist beobachtet worden, daß Komplexbildungsreaktionen mit  $\text{Ni}^{2+}$ , verglichen mit den Reaktionen der  $2^+$ -wertigen Kationen der anderen 3d-Metalle, sehr langsam verlaufen. Siehe z.B. I.SCHILLER, K.BERNAUER und S.FALLAB, *Experientia* 17 (1961) 440.

<sup>5</sup> A.A.FROST und R.G.PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, New York 1953, S. 92, geben für eine Reaktion  $A + \text{BCD}$  unter Bildung eines nichtlinearen aktivierten Komplexes den Wert  $Z = 10^8 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  an.

<sup>6</sup> J.LEWIS und R.G.WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, New York 1960, S. 100.

K. TREFZER und S. FALLAB  
Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

## Zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in porösen Schichten<sup>1</sup>\*

Die Eigenschaften von festen porösen Phasen spielen in vielen Forschungs- und Anwendungsgebieten des Chemikers eine große Rolle. In der Elektrochemie sind es Ionenaustauscher-, Kunststoff- und Deckschichtmembrane, die bei Trennmethode oder als Indikatorelektroden eingesetzt werden. Eine große Bedeutung besitzen die Transportvorgänge in physiologischen Mem-

\* Eingegangen am 12. März 1962.

<sup>1</sup> Es handelt sich um eine Abschlußarbeit des physikochemischen Praktikums. Weitere Anwendungen dieser hier entwickelten Methodik werden folgen: Bestimmung von Monomeren in Polystyrol, Untersuchung von gefärbten Fasern und Pulverschichten. Eine Arbeit über die Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit von Metallen erscheint demnächst an anderer Stelle. Über ein anderes Diffusionsexperiment an porösen Schichten siehe auch F.HÜGLI und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 478.

bransystemen für die Medizin. Poröse Systeme stellen Pulver- und Filtrierpapierschichten dar, wie sie in den chromatographischen Methoden eingesetzt werden.

Mit verschiedenen Parametern versucht man die Eigenschaft der Porosität in solchen Systemen zu charakterisieren. Es interessieren vor allem das Verhältnis von Porenvolumen zu Totalvolumen oder die mittleren Größen von Porenradius und Porenlänge. Eine weitere Eigenschaft besteht in den Wechselwirkungen an den Porenoberflächen mit den Gas- oder gelösten Flüssigkeitsmolekeln. Zur Ermittlung solcher Eigenschaften werden häufig Diffusionsexperimente herbeigezogen. So liefert die Diffusion von Gasteilchen durch poröse Membrane die charakteristische Größe der Permeabilität<sup>2</sup>. Experimentelle Schwierigkeiten besonderer Art bietet die Ermittlung von Eigenschaften poröser Systeme in Flüssigkeiten. Die Diffusionsvorgänge verlaufen bedeutend langsamer als bei Gasen, so daß vor allem sehr empfindliche Konzentrationsdetektoren eingesetzt werden müssen. An dünnen Porenschichten werden die Diffusionsprozesse von gelösten Molekeln oder Ionen verfolgt, indem auf beiden Seiten der Porenschicht eine Flüssigkeitsphase verschiedener Konzentration angebracht und die Konzentrationsänderungen in den Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen werden<sup>2</sup>. Die Empfindlichkeit der Methode ist vor allem festgelegt durch die Größe der Flüssigkeitsphasen.

In dieser Arbeit wird über ein Experiment berichtet, das neben dem großen Vorteil einer kleinsten Flüssigkeitsmenge über eine sehr empfindliche Detektormethode, nämlich die Polarographie, verfügt.

Die Diffusionsprozesse können damit in geeigneten Lösungsmittelsystemen auf einfache Art nach dem Prinzip der nichtstationären Methodik bearbeitet werden.

#### Die Untersuchungsmethode<sup>3</sup>

In Abb. 1 sind die wichtigsten Einzelheiten der Meßzelle dargestellt. Anstelle der Quecksilberelektrode in der gewöhnlichen Polarographie wird die auf den innern Durchmesser angeschliffene Kapillare eingesetzt.

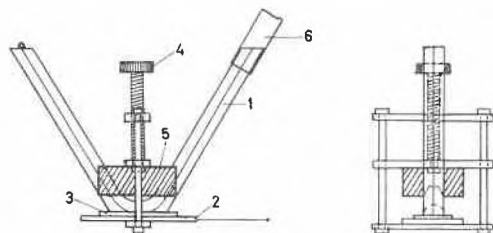


Abb. 1. Meßzelle. Oberflächenpolarographie. Versuchsanordnung:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 1. Kapillare        | 4. Quetschhahn                         |
| 2. Pt-Blech (Anode) | 5. Korkstück oder Holzstück            |
| 3. Filterpapier     | 6. Schlauch zum Hg-Reservoir (Kathode) |

<sup>2</sup> W. JOST, Diffusion, *Fortschritte der physikalischen Chemie*, Steinkopff, 1957.

<sup>3</sup> A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI, *Chimia* 15 (1961) 461.

Als Trägerphase für den Elektrolyten dient das zu untersuchende poröse Schichtstück von etwa 2 cm<sup>2</sup> Oberfläche. Auf dieses werden die Lösung von Grundelektrolyt und Depolarisator bis zur Porenfüllung gebracht (etwa 0,05 bis 0,1 cm<sup>3</sup>). Die angeschliffene Kapillare wird mit geringem Druck auf das Schichtstück angepreßt, so daß eine Berührung des fließenden Quecksilberfadens mit dem isolierenden Schichtmaterial stattfinden kann. Als unpolarisierbare Elektrode wird ein Platinblech oder ein Silberblech eingesetzt, das eine Deckschicht aus AgCl besitzt. Der Widerstand einer solchen Zelle darf einige 100 Ohm nicht übersteigen. Bei geringem Quecksilberfluß in der aufgesetzten Kapillare erhalten wir die gleichen Stromspannungscharakteristiken wie an der stationären Quecksilberelektrode<sup>4</sup>. Das Strommaximum ist direkt proportional der Depolarisatorkonzentration bei konstantem Spannungsvorschub. Wie die Experimente zeigen, ist diese Beziehung an unserer einfachen Apparatur auf einige Prozente genau erfüllt. Die Ungleichheit der porösen Schichtproben sowie die Aufsetztechnik beeinflussen die Meßgenauigkeit. Durch Umströmen der Elektrode mit gereinigtem Stickstoff wird der störende Einfluß des Sauerstoffes bei den Elektrodenreaktionen unterdrückt. Der Ankonzentrierungseffekt durch Verdampfung von Lösungsmittel kann durch Einbau der Meßzelle in ein Gefäß mit gesättigter Lösungsmittelatmosphäre unterdrückt werden. Auf die besonderen Effekte der Elektrokapillarität sowie der Herabsetzung der Überspannung an solchen Schichten kann hier noch nicht eingegangen werden.

#### Die Diffusionsmessungen

Am Beispiel von Papierchromatographieschichten soll das Diffusionsexperiment beschrieben werden. Auf die unpolarisierbare Elektrode wird ein quadratisches Papierstück von etwa 2 cm<sup>2</sup> Oberfläche gebracht und mit 0,1 cm<sup>3</sup> Grundelektrolytlösung, in diesem Falle 1-m KCl-Lösung, getränkt. Die Kapillare wird aufgesetzt und eine Reststromkurve aufgenommen. Anschließend wird allseitig vom Rande her die Depolarisatorlösung (1-m KCl, 10<sup>-3</sup>-m an Jodessigsäure und Saccharin) auf das Filterpapierstück gegeben und die Zeitmessung gestartet. Wie die folgende Abbildung schematisch zeigt, findet der freie Diffusionsprozeß der Depolarisatoren vom äußern Durchmesser der angeschliffenen Kapillare (einigermaßen kreisrund) bis ins Zentrum der berührenden Quecksilberphase statt.

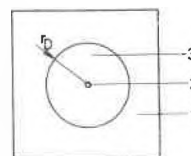


Abb. 2. Diffusionsschema

1. Filterpapier, 2. angeschliffene Kapillare, 3. Diffusionsfläche

<sup>4</sup> J. E. B. RANDES, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327. A. SEVČIK, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 13 (1948) 349.

Der Konzentrationsausgleich in der dazu senkrechten Richtung erfolgt bei unseren Experimenten genügend rasch und braucht bei der mathematischen Auswertung der Experimente nicht berücksichtigt zu werden. Sobald die Diffusionszone an den Quecksilberfaden gelangt, treten in den polarographischen Stromspannungskurven die charakteristischen Maxima auf. Mit einer Reihe solcher Polarogramme kann die Zeitabhängigkeit der Konzentrationszunahme im Kapillarzentrüm leicht und exakt bestimmt werden. Die bei genügend schnellem Spannungsvorschub – wir benützten ein Polarecord E261 R der Firma Metrohm AG, Herisau – verbrauchte Depolarisatormenge kann vernachlässigt werden.

Bei solchen Relativmessungen mit mehreren Depolarisatoren an ein und demselben Schichtstück unter gleichbleibendem Aufsetzdruck der Kapillare fallen die obenerwähnten Fehlerquellen dahin. Es ist natürlich darauf zu achten, daß die Halbwellenpotentiale genügend weit auseinanderliegen und keine Überlagerungen in der Stromspannungskurve auftreten.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die Ergebnisse mit den beiden Depolarisatoren Jodessigsäure und Saccharin wiedergegeben.

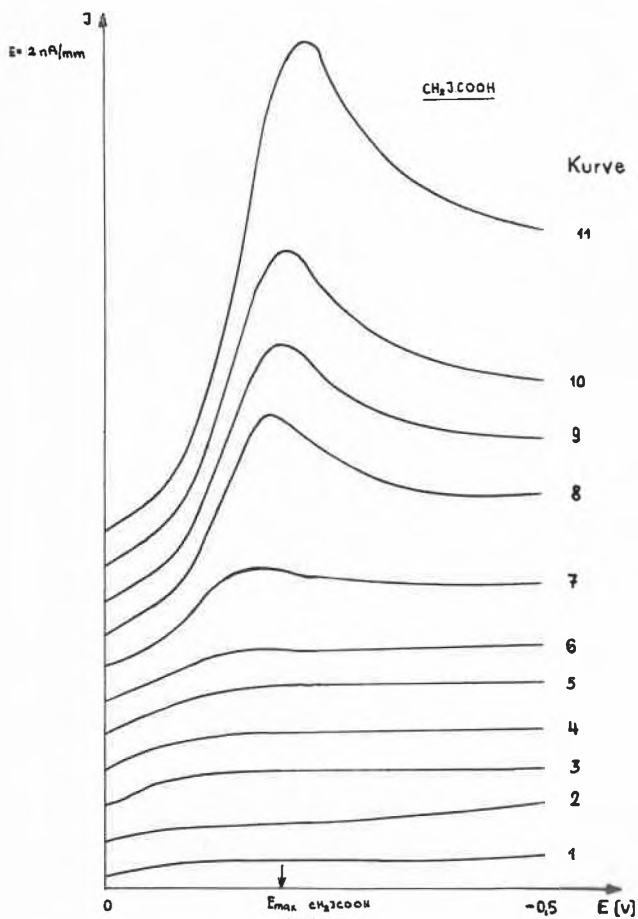


Abb. 3. Polarogramme Jodessigsäure

Kurve	1 nach 0 Minuten	Kurve	7 nach 38 Minuten
"	2 " 5 "	"	8 " 45 "
"	3 " 12 "	"	9 " 50 "
"	4 " 17 "	"	10 " 55 "
"	5 " 24 "	"	11 " 75 "
"	6 " 30 "		

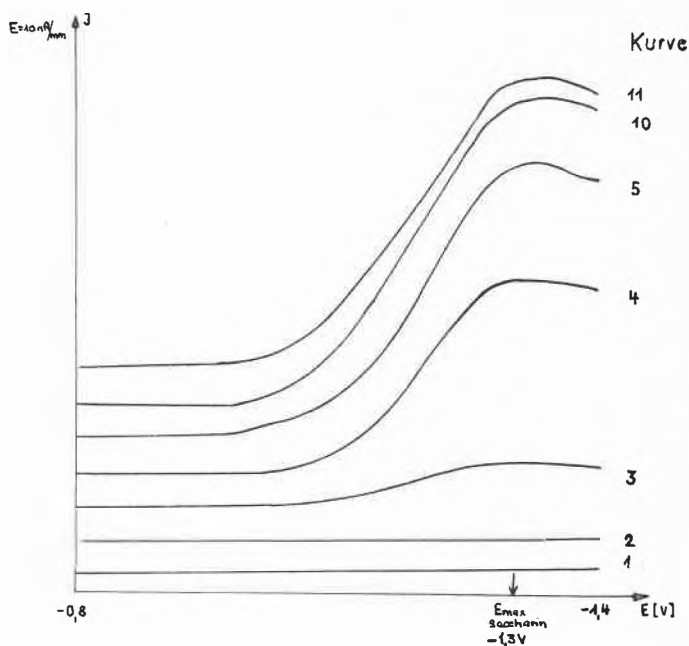


Abb. 4. Polarogramme Saccharin

Kurve	1 nach 0 Minuten
"	2 " 5 "
"	3 " 12 "
"	4 " 17 "
"	5 " 24 "
"	10 " 55 "
"	11 " 75 "

Abb. 5 gibt die  $I_{max}$ -Zeitkurven wieder.

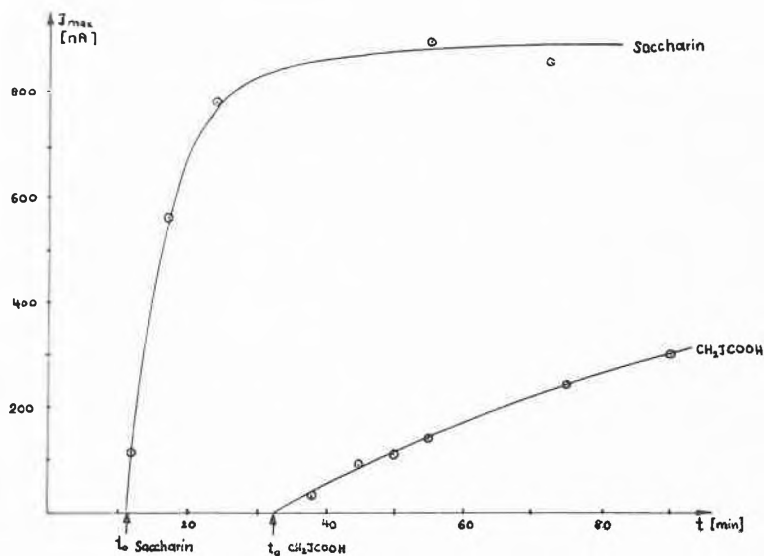


Abb. 5. Maximumstrom von Jodessigsäure und Saccharin in Funktion der Diffusionszeit

Die mathematische Behandlung dieses Diffusionsproblems ist bekannt<sup>5</sup>. Eine einfache Auswertungsmethode für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus der mittleren Verschiebung eines diffundierenden Teilchens durch Extrapolation auf die Konzentration 0 (Abb. 5). Es ergibt sich ein  $D_{\text{Sacharin}} : D_{\text{Jodessigsäure}}$  von 2,7 : 1 unter den bei unserem Experiment herrschenden Bedingungen. Wie die ersten

Experimente an organischen Depolarisatoren zeigen, stimmen die erhaltenen Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten ziemlich gut mit denjenigen aus andern Experimenten überein.

Die Firma Metrohm AG, Herisau, stellte ein Polarecord E261R für diese sonst mit einfachsten Mitteln auszuführende Arbeit zur Verfügung, wofür wir danken. Dem Schweizerischen Nationalfonds dankt der Letztgenannte.

B. SCHÄR, U. HENCARTNER, A. GRUBENMANN  
und F. HÜGLI

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

<sup>5</sup> W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, New York 1952. J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford 1956. H. S. CARLSON und J. C. JAEGER, *Conduction of Heat*, Oxford 1959.

### Chronique Chronik Cronaca

*Universität Basel.* Dr. HUBERT BLOCH hat sich für Mikrobiologie und Immunitätsforschung habilitiert (Wiederhabilitation). – An Dr. ROLF WAGNER wurde die *venia docendi* für Experimentalphysik erteilt.

*Universität Freiburg.* Der Freiburger Große Rat bewilligte einen Kredit für ein Automationszentrum mit einer elektronischen Großrechenmaschine an der Universität Freiburg. Die Anlage wird auch der schweizerischen Industrie und Verwaltung zur Lösung umfangreicher Probleme aller Art zur Verfügung stehen. – Durch einen Regierungsratsbeschluß wurden anfangs dieses Jahres anstelle des einen chemischen Instituts die drei folgenden Institute geschaffen: Institut de chimie inorganique et analytique (Leitung: Professor L. CHARDONNENS); Institut de chimie organique (Leitung: Professor E. GIOVANNINI); Institut de chimie physique (Leitung: Professor O. KLEMENT).

*Universität Lausanne.* Der Waadtländer Staatsrat hat beschlossen, den Physikunterricht an der Polytechnischen Schule der Universität Lausanne in zwei Teile zu gliedern: Einer der

so entstandenen Lehrstühle wird dem bisherigen Dozenten, Professor ROBERT MERCIER, anvertraut, während der zweite dem zum außerordentlichen Professor ernannten Dr. JEAN-PIERRE BOREL übertragen wird.

*Universität Zürich.* Dr. ERNST SCHUMACHER hat sich an der veterinärmedizinischen Fakultät für das Gebiet der Pharmakologie und Toxikologie der Haustiere habilitiert.

*Europäisches Forschungszentrum für Radiobiologie.* In Zürich beschlossen an einer Arbeitstagung europäische Wissenschaftler von 12 Nationen, ein europäisches Forschungszentrum auf dem Gebiete der Radiobiologie und verwandten Arbeitsgebieten zu schaffen. Die vom Schweizerischen Nationalfonds eingeladenen Wissenschaftler wählten aus ihrer Mitte ein Planungskomitee, das sich zusammensetzt aus den Professoren BONET-MAURY, Frankreich, LANGENDORFF, Deutschland, MAISIN, Belgien, MAYNEORD, England, NIELSEN, Dänemark, ZIEDESSES DES PLANTES, Holland, und den Schweizern Frau Professor FRITZNIGGLI, Professor MINDER, Professor SCHINZ und PD Dr. WIDERÖE.

### Informations Informationen Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 26. April: Prof. Dr. H. C. BROWN (Purdue University, Lafayette, Indiana), Hydroperoxidation. 10. Mai: Professor W. DAUBEN (University of California, Berkeley), Photochemical Transformations of Dienes and Related Compounds.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 4. Mai: Professor W. DAUBEN (University of California, Berkeley), Photochemical Transformations of Dienes and Related Compounds. 17.15 Uhr im Theodor-Kocher-Institut.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 9. Mai: Professor W. DAUBEN (University of California, Berkeley), Some Recent Developments in the Chemistry of Cyclic Systems.

*Photographisches Kolloquium ETH.* 3. Mai: Dr. P. M. CASSIERS (Gevaert Photo-Producten, Mortsel-Antwerpen), Bericht über die Londoner Tagung über Dokumentenvervielfältigung vom Dezember 1961.

*Société Chimique de Genève.* 2. mai: Professor W. DAUBEN (University of California, Berkeley), Photochemical Transformations of Dienes and Related Compounds. – 11 mai: Séance de communications, par des membres de l'Université de Genève et de l'industrie privée genevoise. Titres encore inconnus.

2. *Welt-Chemiefaserkongreß*. Die internationale Chemiefaser-Vereinigung veranstaltet diesen Kongreß vom 1. bis 4. Mai 1962 in London. Das Kongreßthema lautet: Die Chemiefasern in der modernen Welt. Es werden vor allem Fragen der Anwendung und Veredlung von Textilien behandelt, wobei wirtschaftliche Gesichtspunkte besonders beachtet werden. Näheres ist zu erfahren durch Second World Congress of Man-Made Fibres, Sceptre House, 169 Regent Street, London W. 1.

*Getreidechemiker-Tagung*. Die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. veranstaltet vom 15. bis 17. Mai 1962 in Detmold (Deutschland) eine Tagung, die 19 Vorträge aus den Gebieten Ernährungswissenschaft und Getreidechemie, Bäckereiprobleme, Analytik umfaßt. Interessenten erhalten nähere Auskunft bei der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V., Am Schützenberg 9, (493) Detmold, (Deutschland).

*Deutsche Bunsengesellschaft*. Das Hauptthema der 61. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft, die vom 31. Mai bis 3. Juni 1962 in Münster/Westfalen stattfindet, lautet: Reaktionen von Gasen mit festen Stoffen. Näheres ist zu erfahren durch Dr. F. OSTERLOH, Varrentrappstraße 40-42, Frankfurt am Main.

*Nobelpreisträgertagung in Lindau*. Auf der 12. Nobelpreisträgertagung in Lindau vom 25. bis 29. Juni 1962 treffen sich in diesem Jahr zum 4. Mal die Physiker. Als Themen wurden von Sir EDWARD APPLETON (Edinburgh) die Ionosphäre, von MAX BORN (Bad Pyrmont) Goethes Farbenlehre gewählt. Sir JOHN COCKCROFT (Didcot, England) wird über den gegenwärtigen Stand der Nutzung der Kernenergie berichten, WERNER HEISENBERG (München) über die Fortschritte in der einheitlichen Feldtheorie der Elementarteilchen. Auch R. MÖSSBAUER hofft, aus Pasadena (Kalifornien) kommen zu können. Weitere Auskunft erteilt der Ständige Arbeitsausschuß für die Tagungen der Nobelpreisträger in Lindau, Lindau (Bodensee), Postfach 11.

*Internationale Konferenz über Dynamik verdünnter Gase*. Diese Konferenz findet vom 26. bis 29. Juni 1962 im Gebäude der UNESCO in Paris statt. Interessenten wenden sich an Professor P. GERMAIN, Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris 5<sup>e</sup>.

*15<sup>es</sup> Journées Internationales d'Etude des Eaux*. Dieser Kongreß wird vom 4. bis 7. Juni 1962 in Liège (Belgien) durchgeführt und hat zum Thema: Les problèmes d'eau et de corrosion dans le bâtiment. Nähere Auskunft und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich durch Journées CEBEDEAU 1962, 2, rue A. Stévar, Liège, Belgien.

*Chromatographische Methoden der Fettforschung*. Ein Fortbildungskurs zu diesem Thema wird vom 17. bis 29. September 1962 in Mailand vom Institut für Pharmakologie und Therapie der Universität und der Italienischen Gesellschaft zum Studium von Ölen und Fetten veranstaltet. Alle modernen Arbeitsmethoden sollen behandelt werden. Auskunft erteilt das Istituto Farmacologico dell'Università (Professor R. PAOLETTI), Via Andrea del Sarto 21, Milano.

*Internationales Symposium über Molekularstrukturen und Spektroskopie*. Vom 10. bis 15. September 1962 findet in Tokio ein vom Science Council of Japan organisiertes Symposium über molekulare Strukturen und Spektroskopie statt. Teilnahmeberechtigt sind alle Wissenschaftler, die sich für dieses Gebiet interessieren. Das detaillierte Programm und Anmeldeformulare sind bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schaulplatzgasse 11, Bern, erhältlich.

*Symposium über Hydrometallurgie*. Das American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers wird im Februar 1963 in Dallas (Texas) ein internationales Symposium über die Verfahren der Hydrometallurgie abhalten. Es sind

Vorträge geplant zu den Themen: Betriebsverfahren, Hydrometallurgie in der Kernenergie, physikalische Operationen, Metallreduktionsprozesse, Reinigung und Extraktion, Wirtschaftlichkeit. Vortragsanmeldungen sind an Professor JAN LEJA, Department of Mining and Metallurgy, University of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada) zu richten. Nähere Auskünfte über den Kongreß selbst erhält man durch Society of Mining Engineers of AIME, 345 East 47 Street, New York 17, N. Y.

*Das Europäische Symposium «Reinigung von Kokereigas»*, das in Saarbrücken ursprünglich für den 22. und 23. März dieses Jahres vorgesehen war, wird erst im März 1963 stattfinden. Der endgültige Zeitpunkt wird später mitgeteilt. Das Sekretariat dieses Symposiums befindet sich bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach 7746.

*Schweizerische Atom-Bibliographie*. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie hat es übernommen, in Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Landesbibliothek der ETH regelmäßig eine schweizerische Atom-Bibliographie herauszugeben. Das Ziel ist vor allem, die rasche gegenseitige Orientierung der schweizerischen Wissenschaftler, woran in unserem Lande auf dem Gebiet der Atomenergie gearbeitet wird. Für den allgemeinen Schrifttumnachweis betreffend Kernphysik, Reaktortechnologie und Radiobiologie bestehen dagegen die Kartendienste der ETH und des CIEN, welche auch die ausländischen Arbeiten umfassen. Die erste Ausgabe dieser Schweizerischen Atom-Bibliographie liegt vor und kann bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schaulplatzgasse 11, Bern, bezogen werden. Sie umfaßt die den genannten Bibliotheken bis Mitte Februar zugekommenen im Jahre 1961 veröffentlichten Arbeiten von in der Schweiz tätigen Forschern. Diese neue Atom-Bibliographie wird künftig vierteljährlich als Beilage zum Bulletin der Vereinigung erscheinen.

*World Library and Information Service for Zinc and Lead*. Die Zinc Development Association und die Lead Development Association, London, haben mit Unterstützung des American Zinc Institute, der Lead Industries Association und der AZI/LIA Expanded Research Program in New York, einen Literaturnachweis für Zink und Blei aufgezogen. Monatlich wird ein Bulletin mit Zusammenfassungen von Arbeiten über diese Gebiete herausgegeben. Rund 300 Zeitschriften werden dadurch erfaßt. Interessenten erhalten nähere Auskunft durch ZDA/LDA Joint Library, 34 Berkeley Square, London W. 1.

*International Chemical Development*. Diese halbmonatlich erscheinende Zeitschrift für Weltmarktforschung chemischer Produkte ist anfangs dieses Jahres von der Noyes Development Corporation an die Calkin & Bayley Division of Foster D. Snell, Inc., übergegangen. Das Abonnement kostet jährlich \$ 18.00 und kann bestellt werden bei Calkin & Bayley Division, Foster D. Snell, Inc., 29 West 15th Street, New York 11, N. Y.

*Neue Broschüre und Auswahllisten über Aktivkohle-Pulver*. Die Atlas Chemical Industries, Inc., Wilmington (Delaware) hat eine zwölfseitige Broschüre mit Auswahllisten über die Draco-Aktivkohle-Pulver zur Entfernung unerwünschter Farben, Gerüche, Geschmack und anderer Verunreinigungen, durch ein nichtchemisches Absorptionsverfahren herausgegeben. Eine Beschreibung der Herstellung, Verpackung, Versendung und Lagerung des Draco-Aktivkohle-Pulvers ist gleichfalls darin enthalten. Exemplare der Auswahllisten können bezogen werden bei Walter Moesch & Company, Drusbergstraße 135, Zürich 7/53.

*Eine Broschüre über einen neuen LKB-Thermostat für tiefe Temperaturen* wird von der LKB Instruments, Inc., 4840 Rugby Avenue, Washington (D. C.), auf Anfrage an Interessenten kostenlos abgegeben (Bulletin 11514).

Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi

### 277. Diskussionstag des SVMT: Vakuum-Metallurgie

Vom Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) wurde zusammen mit der Schweizerischen Gesellschaft für Vakuum-Physik und -Technik (SVG) am 2. März 1962 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ein Diskussionstag zum Thema Vakuum-Metallurgie veranstaltet. Referenten aus dem In- und Ausland berichteten in einer Reihe interessanter Vorträge über aktuelle theoretische und praktische Probleme der Vakuumbehandlung metallischer Werkstoffe, insbesondere im geschmolzenen Zustand.

Dr. rer. nat. IRMTRAUT PFEIFFER (Vakuumschmelze AG, Hanau am Main), *Thermodynamische Gleichgewichte zwischen Metallschmelze und Gasphase im Vakuum*

Das Lösungsverhalten von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Metallschmelzen ist von technischem Interesse, da ein Gehalt an diesen Elementen die Werkstoffeigenschaften der festen Metalle bzw. den Erstarrungsverlauf der Schmelze beeinflusst.

In einem aus dem Grundmetall Me und dem Element X (X = O, N, H) bestehenden Zweikomponentensystem sind im Kontakt mit einer  $X_2$ -Atmosphäre in Abhängigkeit vom Partialdruck  $p_x$  die Verbindungen  $Me_aX_b$  (Metalloxyde, -nitride, -hydride) oder metallische Phasen mit gelöstem X beständig. Ein Gleichgewicht zwischen  $Me_aX_b$  und Metallphase ist bei gegebener Temperatur nach der Phasenregel nur bei einem bestimmten Partialdruck  ${}_z p_x$  möglich (Zersetzungsdruk), der sich aus der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G_0$  der Bildungsreaktion



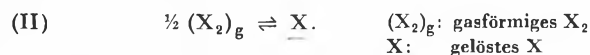
nach

$$(1) \quad {}_z p_x = \exp [\Delta G_0/RT]$$

berechnet. Dabei werden die Aktivitäten von Me und  $Me_aX_b$  näherungsweise gleich 1 gesetzt und als Bezugszustand der Druck von 1 Atm gewählt.

Bei Partialdrücken  $p_x > {}_z p_x$  entsteht  $Me_aX_b$  bis zur Erschöpfung der Metallphase, während bei  $p_x < {}_z p_x$  etwa vorhandenes  $Me_aX_b$  unter Umkehrung von (I) zerfällt.

Die Metallphase löst X in atomarer Form unter Einstellung des Gleichgewichts



Daher besteht zwischen der Gleichgewichtskonzentration von X und dem Partialdruck  $p_x$  unter Annahme konstanter Aktivitätskoeffizienten die Beziehung

$$(2) \quad \underline{[X]} = k \sqrt{p_x} \quad \begin{array}{l} \underline{[X]}: \text{ Konzentration von X } \\ \text{ in der Metallphase} \\ \text{für } p_x \leq {}_z p_x \quad k: \text{ Proportionalitäts-} \\ \text{ konstante} \end{array}$$

bzw.

$$(3) \quad \underline{[X]} = \underline{[X]}_{\max} \sqrt{p_x} / \sqrt{{}_z p_x} \\ \text{für } p_x \leq {}_z p_x.$$

$\underline{[X]}_{\max}$  bezeichnet den Sättigungswert von  $\underline{[X]}$  bei einer gegebenen Temperatur:

$$(4) \quad \underline{[X]}_{\max} = k \sqrt{{}_z p_x}.$$

Aus (3) folgt, daß der Versuch einer Verringerung des Gehalts einer Metallschmelze an gelöstem O, N, H durch Druckvermin-

derung (Vakuumentgasung) thermodynamisch nur dann sinnvoll ist, wenn der Partialdruck des betreffenden Gases unter den Zersetzungsdruk des Oxyds, Nitrids bzw. Hydrids gesenkt wird. Während bei vielen gängigen Metallen (z. B. den Eisenmetallen) der Hydrid- und auch Nitridzersetzungsdruk dicht über dem Schmelzpunkt des Metalls mit vakuumtechnischen Mitteln gut unterschritten werden kann, ist der viel niedrigere Oxydzersetzungsdruk nicht erreichbar.

Legierungszusätze zur Metallphase können den Aktivitätskoeffizienten des gelösten X und damit dessen Löslichkeit beeinflussen. So wird die Stickstofflöslichkeit in Fe bei 1600° durch V, Cr und Mn erhöht und durch Si und C erniedrigt. In vielen Fällen bildet ein Legierungsbestandteil ein Oxyd (Nitrid, Hydrid), das bei der gegebenen Konzentration des Legierungsbestandteils in der Metallphase einen niedrigeren Zersetzungsdruk aufweist als die analoge Verbindung des Grundmetalls. Dadurch wird die Sättigungskonzentration von X gegenüber dem reinen Grundmetall erniedrigt und beträgt

$$(5) \quad \underline{[X]}_{\max \text{ leg}} = \frac{\underline{[X]}_{\max \text{ rein}} \sqrt{{}_z p_{\text{leg}}}}{\sqrt{{}_z p_{\text{rein}}} a_{\text{leg}}} \\ \text{für } \sqrt{{}_z p_{\text{rein}}} > \sqrt{{}_z p_{\text{leg}}} / a_{\text{leg}}.$$

mit  $\underline{[X]}_{\max \text{ rein}}$ : Sättigungskonzentration von X im reinen Grundmetall.

$\underline{[X]}_{\max \text{ leg}}$ : Sättigungskonzentration von X in der Legierung.

$a_{\text{leg}}$ : Aktivität des Legierungsbestandteils.

${}_z p_{\text{rein}}$ : Zersetzungsdruk der X-Verbindung des reinen Grundmetalls.

${}_z p_{\text{leg}}$ : Zersetzungsdruk der X-Verbindung des Legierungsbestandteils (MeX) bei  $a_{\text{leg}} = 1$ .

Die Aktivität der X-Verbindung des Legierungsbestandteils wurde gleich 1 gesetzt.

Praktische Bedeutung hat vor allem die Herabsetzung der Sauerstoffsättigungskonzentration durch Zusatz von Desoxydationsmitteln. Ein Zusatz von 2% Al senkt den maximalen O-Gehalt in Fe bei 1600° von  $2,3 \cdot 10^{-1}$  % gew. (entspricht  $p_{O_2} \approx 4,5 \cdot 10^{-6}$  Torr) für reines Eisen auf  $2,4 \cdot 10^{-5}$  % gew. (entspricht  $p_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-14}$  Torr).

Kohlenstoff als Desoxydationsmittel liefert CO als Oxydationsprodukt. Das Gleichgewicht



kann durch Evakuieren (Vermindern des CO-Partialdrucks  $p_{CO}$ ) wirksam im Sinne einer Senkung der Sauerstoffkonzentration verschoben werden:

$$(7) \quad \underline{[O]} = \frac{p_{CO}}{\underline{[C]} \cdot K}.$$

$\underline{[O]}$ : Sauerstoffkonzentration in der Schmelze,

$\underline{[C]}$ : Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze,

$K = \text{const.}$

Dr. chem. TH. KRAUS (Balzers AG, Balzers/Liechtenstein), *Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer flüssigen Phase und einer hochverdünnnten Gasphase unter besonderer Berücksichtigung der Entgasung von Metallschmelzen im Vakuum*

Die Entgasung einer Schmelze ist eine Folge von Transportvorgängen:

1. Transport des gelösten Gases in der Schmelze.
2. Sein Übertritt aus der Schmelze in die Atmosphäre.
3. Transport des freien Gases in der Atmosphäre.

Jedem Schritt kann ein Transportkoeffizient zugeordnet werden, definiert durch

$$dN/dt = kF\Delta c.$$

$\Delta c$  ist der Konzentrationssprung an einer transporthemmenden Barriere vom Querschnitt  $F$  (Diffusionsschicht, Phasengrenze, Drossel im Gasstrom) und  $dN/dt$  die pro Zeiteinheit durch diese Schranke hindurchtretende Menge des transportierten Stoffes (Fluß).

Für die Abschätzung der Entgasungsgeschwindigkeit sind die Koeffizienten des Transports in der flüssigen Phase von besonderem Interesse, da dieser häufig die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmt. Der Transport durch Diffusion tritt in der Schmelze im Gegensatz zu festen Phasen hinter dem Transport durch Konvektion zurück. Ursache für konvektive Bewegungen sind Dichtegradienten, die hauptsächlich durch Temperaturgefälle und damit durch die Wärmeabstrahlung in den Randzonen der Schmelze hervorgerufen werden. Der Stoffaustausch mit der Gasphase erfolgt in einem Strom parallel zur Phasengrenze, wobei Reibung an Oberflächenfilmen die Strömungsgeschwindigkeit herabsetzen kann.

Unter allen Transportmechanismen im Inneren der Schmelze besitzt die Blasenbildung den höchsten Transportkoeffizienten, sofern (etwa durch turbulentes Strömen) für genügende Nachlieferung von Blasenkeimen gesorgt wird. Wachstumsfähige Blasenkeime sind aber selbst beim Druck Null im Gasraum nur oberhalb eines gewissen Mindestpartialdrucks des gelösten Gases existenzfähig, da der Druck im Blaseninneren stets um den Kapillardruck und den hydrostatischen Druck der Schmelze höher ist als der Druck der Gasphase. Bei Kenntnis der Oberflächenspannung der Schmelze läßt sich der minimale Partialdruck des gelösten Gases berechnen, bei dem thermodynamisch noch ein Wachsen von Blasenkeimen und somit die Entgasung durch Blasenbildung möglich ist.

Mit Hilfe von Modellversuchen am System  $\text{CO}_2$  - Wasser wurden Transportvorgänge in flüssigen Phasen qualitativ veranschaulicht.

PD Dr. W. SIEGFRIED (Battelle Memorial Institute, Genf),  
*Kurzer Überblick über die Verfahrenstechnik der Schmelzentgasung*

In technologischer Hinsicht ist zwischen dem Niederschmelzen von Metallen im Vakuum und der Vakuumbehandlung unter Normaldruck erschmolzener Metalle zu unterscheiden.

Das Niederschmelzen im Vakuum erfolgt, sofern die nötigen Temperaturen mit evakuierbaren Muffel- oder Tiegelöfen konventioneller Bauart nicht erreicht werden können, in erster Linie in Vakuum-Induktions- und Vakuum-Lichtbogenöfen. Moderne Induktionsöfen werden in Tiegelbauweise ausgeführt und arbeiten mit Mittelfrequenzstrom bis 10000 Hz. Das Wechselfeld der Primärwicklung induziert im Schmelzgut Wirbelströme, die die für den Schmelzvorgang erforderliche Wärme erzeugen. - Beim Vakuum-Lichtbogenverfahren wird das zu erschmelzende Metall in Form von Rundblöcken oder Stäben als selbstverzehrende Elektrode geschaltet, eine wassergekühlte Kupferkokille dient als Gegenelektrode. Da der Ofen keine keramische Auskleidung enthält (der Bogen brennt zwischen der Abschmelzelektrode und einem Pool aus geschmolzenem Metall in der Kokille), ist die Gefahr einer Verunreinigung der Schmelze geringer als bei anderen Verfahren.

Infolge seiner Kostspieligkeit und des vergleichsweise geringen Durchsatzes kommt das Vakuumschmelzen wohl nur für Sonderzwecke (seltene Metalle, Edelmetalle) in Frage. Massenmetalle werden zweckmäßigerweise in vorgeschmolzenem Zustand während des normalen Gießprozesses vakuumbehandelt. Zur Vakuumentgasung unlegierter Stähle sind folgende Methoden gebräuchlich:

1. *Pfannenentgasung* Die Gießpfanne mit der Schmelze wird in einen evakuierten Rezipienten gebracht, elektromagnetisches Rühren (NF-Drehfeld) beschleunigt den Gasaustausch.

2. *Vakuumbaß*: Beim Vergießen in eine evakuierete Kokille (bis < 1 Torr) zerspritzt der Gießstrahl, wodurch die Oberfläche vergrößert und u. a. auch die Schlackenausscheidung gefördert wird.

3. *Saugheilverfahren*: Der Inhalt der Pfanne wird mehrmals in ein heberartiges Vakuumgefäß gesaugt (Rührwirkung, Oberflächenvergrößerung).

4. *Inertgasinjektion*: Einblasen von Inertgas in das Steigrohr des Saughebers nach Verfahren 3) bewirkt tropfenförmige Zerteilung der Schmelze. Die kontinuierliche *Umlaufentgasung* stellt eine Weiterentwicklung dieser Methode dar.

Dr. K. BROTZMANN und Dr.-Ing. H. KNÜPPEL (Dortmunder Hüttenunion AG, Dortmund), *Problemstellung und Ergebnisse der Vakuumbehandlung von unlegierten Stählen*

Im Großversuch wurden die Werkstoffeigenschaften vakuumentgaster Massenstähle mit unbehandelten Proben verglichen. Die Vakuumbehandlung verminderte den Gehalt an H, N und (über das CO-Gleichgewicht) O. Am leichtesten ließ sich Wasserstoff entfernen, welcher beim Guß unentgaster Proben die «Flockenbildung» (Risse, Blasen) verursacht. Die Ultraschallprüfung zeigte in Guß- und Walzprodukten aus Vakuumstahl deutlich weniger Lunker als in unentgasten Vergleichsmustern.

Auf Grund der Verringerung der Sauerstoffkonzentration auf ein Viertel bis die Hälfte (je nach dem Kohlenstoffgehalt) ist das Korn des Vakuumstahls etwas gröber und demnach die Einhärtetiefe größer. Bemerkenswerterweise wird die Kerbschlagzähigkeit dadurch nicht herabgesetzt. Da besonders die größeren oxydischen Einschlüsse abgebaut werden, verbessert sich die spanabhebende Bearbeitbarkeit, für welche die Standzeit von Drehmeißeln als Maßgröße gewählt wurde. Der Gehalt an Fremdelementen (C, Mn, Si usw.) streut im Vakuumstahl innerhalb eines viel engeren Bereichs als in unbehandelten Stählen, da die Möglichkeit besteht, durch Einschleusen von Zusätzen in die Vakuumkammer die Zusammensetzung der Schmelze auch nach dem Abstich noch zu korrigieren.

Prof. Dr.-Ing. K. BUNGARDT (Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld) und dipl. Ing. H. VOLLMER (Balzers), *Über den Einfluß der Erschmelzung unter vermindertem Druck auf einige Eigenschaften von Stählen*

Das Vakuum-Umschmelzen verschieden legierter Stähle im Induktions- und Lichtbogenofen ergab eine Verringerung des H-, O- und N-Gehaltes, wobei die Sauerstoff- und vor allem Stickstoffentgasung im Lichtbogenofen etwas weniger vollständig verlief als im Induktionsofen. Der sulfidische Reinheitsgrad blieb im Rahmen der Meißelgenauigkeit unverändert, trotzdem man bei den tiefen Arbeitsdrücken (um  $10^{-3}$  Torr) eine gewisse Flüchtigkeit des S und anderer Elemente (P, Cu) erwarten sollte.

Die beobachteten Qualitätsverbesserungen richteten sich nach der Güte des eingesetzten Materials; je hochwertiger das unbehandelte Produkt, desto weniger eindeutig der erzielte Effekt. Im allgemeinen wurden die Warmzähigkeitseigenschaften günstig beeinflusst, dagegen trat keine wesentliche Verbesserung der Standfestigkeit gegen Langzeitbeanspruchung bei erhöhter Temperatur auf. Vakuumstähle scheinen in manchen Fällen verbesserte Schweißbarkeit zu besitzen.

Dr. B. TONGARINOFF (Société générale métallurgique de Hoboken, Belgique), *Quelques cas d'application du vide dans la métallurgie des métaux non ferreux*

Der Referent gab eine kurze Übersicht über die technischen Erfordernisse bei der Metallurgie im Vakuum (Pumpen, Öfen, Reaktionsführung usw.) und erläuterte praktische Anwendungsbeispiele bei den Metallen Zn, Cu, Cd, Ta, Nb, Ge, Si, U.

Dr. phil. F. ROHNER (Forschungsinstitut der AIAG, Neuhausen am Rhein), *Praktische Möglichkeiten der Vakuumentgasung von Aluminium*

Mehr als 80 % der in Aluminiumschmelzen gelösten Gase bestehen aus Wasserstoff, welcher während des «Abstehens» des flüssigen Metalls, eines 6- bis 10stündigen Umschmelzens im Anschluß an die elektrolytische Gewinnung, zum großen Teil entweicht. Man legt auf eine möglichst vollständige Entfernung Wert, da wegen des beträchtlichen Unterschiedes der Sättigungskonzentrationen im flüssigen und festen Metall (am Schmelzpunkt:  $0,45 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$  bzw.  $0,05 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$ ) beim Erstarren überschüssiger Wasserstoff entweicht, was zu Rissen und Blasen im Gußstück führt. Zwar ist eine Tendenz zur Bildung übersättigter fester Lösungen vorhanden, doch muß bei Gehalten über  $0,4 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$  mit spontaner Entgasung gerechnet werden.

Im Versuchsmaßstab wurde eine Entgasung durch Umschmelzen in einer Vakuumapparatur vorgenommen, die jedoch keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Gießprodukte ergab. Der potentielle Vorteil der Vakuumentgasung gegenüber dem Absteheprozeß besteht in dem geringeren Zeitaufwand, doch kann die Abstezeit auch durch eine  $\text{N}_2\text{-Cl}_2$ - oder  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ -Behandlung der Schmelze verkürzt werden. Infolge des durch Zwischengitterdiffusion bedingten hohen Werts des Diffusionskoeffizienten des H im festen Aluminium ( $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  am Schmelzpunkt,  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$   $100^\circ$  unter dem Schmelzpunkt) erscheint eine Vakuumentgasung auch im festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunkts innerhalb tragbarer Zeiten durchführbar. Versuche mit 20-mm-Blech ergaben jedoch ebenfalls keine wesentliche Änderung der mechanischen Kenngrößen.

Dr. sc. techn. O. H. C. MESSNER (Zürich), *Vakuum als Ofenatmosphäre für die thermische Behandlung*

Die thermische Behandlung von Metallen im festen Zustand wirkt auf das Gefüge (z. B. Rekristallisation, Beseitigung von Spannungen) oder die Oberfläche (z. B. Entzundern). Soweit derartige Prozesse in inerter Atmosphäre durchgeführt werden müssen, kann Vakuum anstelle von Schutzgas Verwendung finden. Dabei sind allerdings wegen des Fehlens der Wärmeübertragung durch Konvektion längere Aufheiz- und Kühlzeiten erforderlich. Leichtflüchtige Oberflächenüberzüge (Fettfilme) verdampfen, Oxyde mit hohem Zersetzungsdruck zerfallen nach



Zum Vakuumglühen eignen sich bis etwa  $700^\circ$  konventionelle Vakuumöfen, bei höheren Temperaturen werden beispielsweise Wolframstrahlungsöfen gebraucht. Metalle mit Getterwirkung gegenüber N und O werden im Hochvakuum geblüht.

Dr. chem. TH. KRAUS (Balzers AG, Balzers/Liechtenstein), *Bestimmung des O-, H- und N-Gehaltes von Metallen durch Entgasung im Vakuum*

Es wurde eine Apparatur zur Schnellbestimmung von H, N und O in Stahl nach dem Heißextraktionsprinzip beschrieben.

Die Analysenprobe wird mit C-reichem Eisen im Vakuum verschmolzen, die freigesetzten Gase H, N und CO (nach  $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ ) werden abgesaugt und auf H (Wärmeleitung),  $\text{CO}$  (Ultraschallabsorption) und N (als Differenz zur Gesamtmenge) analysiert. Die Apparatur arbeitet automatisch und liefert das Resultat über einen Schreiber innerhalb von 2 Minuten. Störungen durch  $\text{SiO}$ -Bildung und grobkörnige Einschlüsse treten offenbar nicht auf. Nach beendeter Analyse wird durch die Testbestimmung eines bekannten Gasgemisches auf Gettereffekte geprüft.

E. Schmidt

## Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

Das Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC), dem die Vereinigungen Deutschlands, Österreichs, Belgiens, Großbritanniens, Dänemarks, Finnlands, Frankreichs, Italiens, der Niederlande, Norwegens, Schwedens und der Schweiz angehören, tagte auf der Ebene der Geschäftsführer am 1. und 2. März in München. Es handelte sich dabei um eine Fortsetzung der regelmäßigen Kontakte, die bereits seit vielen Jahren unter den Fachorganisationen der chemischen Industrie gepflegt werden. Zur Behandlung kamen Fragen der europäischen Integration, der Zusammenarbeit der chemischen Industrie im Rahmen der OECD, allgemeine Fragen des Dumping, die Beziehungen zu den Arbeitgeberorganisationen der chemischen Industrie sowie eine Reihe weiterer Spezialfragen. Dank der allseitigen Bereitschaft zur Zusammenarbeit, die das CEFIC seit jeher gekennzeichnet hat, nahmen die Verhandlungen einen erfreulichen Verlauf.

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 17. Februar 1962 in Bern

### I. Geschäftlicher Teil

Das vollständige Protokoll des geschäftlichen Teiles kommt in einem Supplementum zu *Helvetica Chimica Acta* zum Ausdruck.

Zum Präsidenten der Gesellschaft für die neue am 1. April beginnende Amtsdauer wurde Prof. Dr. E. GIOVANNINI, Fribourg, gewählt. Vizepräsident wird Prof. Dr. C. GROB, Basel.

Preise wurden dieses Jahr nicht erteilt.

### II. Wissenschaftlicher Teil

#### Symposium über Koordinationsverbindungen

##### A. Hauptvorträge

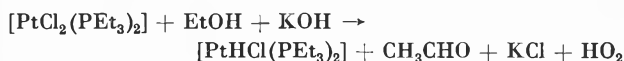
J. CHATT (I.C.I., The Frythe, Welwyn, England), *Hydrido Complexes of Transition Metals*

Ten years ago molecular hydrides had been prepared from all the chemical elements except the inert gases and the transition metals. The position then was summarised by WIBERG.<sup>1</sup> Apart from the alloy type hydrides and a few indefinite substances transition metal hydrides were virtually unknown. The only molecular hydrides were the complex carbonyl hydrides, of which the best known,  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  and  $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$ , are unstable volatile liquids decomposing at  $-20^\circ\text{C}$  with evolution of hydrogen. These two complex hydrides are acidic. Even now stoichiometric molecular binary hydrides of the transition metals are unknown, but it has been realised that the bond between a transition metal and hydrogen may be stabilised by the attachment to the metal of ligands of high ligand field strength. The most effective ligands are cyclopentadienyl anion, carbon monoxide, tertiary organic phosphines and, to a lesser extent, tertiary organic arsines. This has led to the discovery of a great number of hydrido complexes of varying stabilities and sensitivities to air and moisture.<sup>2</sup> Some of these, especially those stabilised by tertiary phosphines, or tertiary phosphines together with one molecule of carbon monoxide are sufficiently stable to withstand indefinite exposure to air and even solution in aqueous media. The existence of these stable hydrido complexes has afforded an opportunity to study the properties of hydrogen as a ligand in transition metal complexes, and this lecture is concerned mainly with the properties of the hydrogen in complexes stabilised by tertiary phosphines.

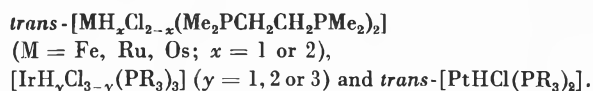
<sup>1</sup> E. WIBERG, *Angew. Chem.* 65 (1953) 16.

<sup>2</sup> J. CHATT und B. L. SHAW, *Proceedings of the XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, 1959, Butterworths London 1961, p. 149; M. L. H. GREEN, *Angew. Chem.* 72 (1960) 719

The complexes are obtained by the reduction of the corresponding halo complexes with reducing agents such as lithium aluminium hydride in tetrahydrofuran, alcoholic potash, and aqueous hydrazine. Even hydrogen gas has been used.



A few typical compounds are:



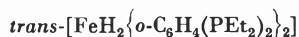
The hydrogen in these compounds is not acidic and it appears to take the place of an anionic ligand. Thus, all of the complexes, and their isomerism, can be accounted for, on the assumption of normal valencies and normal co-ordination numbers of the metals, the hydrogen having a valency of  $-1$ . The X-ray structure of *trans*-[PtHBr(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] has been determined.<sup>3</sup> It shows a planar arrangement of the three heavy ligand atoms at the corners of a slightly distorted square, and it is reasonable to assume that the hydrogen atom lies towards the fourth corner. The distances between the platinum atom and its heavy ligand atoms are slightly abnormal. The platinum-to-bromine distance is 0.13 Å longer than the sum of the covalent radii. This may be explained by supposing the platinum-to-bromine bond to be more ionic than in normal platinum bromide complexes. Thus, although the hydrogen takes the place of a normal anionic ligand its properties in the complex and its interactions with the other ligands are unusual and interesting. These are summarised as follows.

#### Nuclear Magnetic Resonance Spectrum

The hydrogen atom attached to the transition metal always exhibits a large chemical shift in the nuclear magnetic resonance spectrum. The lowest shift to have been observed in tertiary phosphine complexes is 13.1 p.p.m. (water standard) in *trans*-[PtH(CN)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], and the largest is 39.1 p.p.m. in [FeHCl{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. In general the shifts are of the order of 20–30 p.p.m., very much greater than the  $\pm 7$  p.p.m. normally observed in organic compounds. The resonance due to the hydridic hydrogen is also split by coupling to the phosphorus nuclei of spin  $\frac{1}{2}$ , and in the case of platinum complexes also by coupling to the nucleus of platinum 195, of spin  $\frac{1}{2}$  and  $\frac{1}{3}$  abundance.

#### Infrared Spectrum

In the infrared spectrum the hydridic hydrogen can usually be detected by a sharp absorption band due to the metal-hydrogen stretching mode of vibration. This occurs over a wide range of frequencies from 1726 cm<sup>-1</sup> in



to 2242 cm<sup>-1</sup> in *trans*-[PtH(NO<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

#### Dipole Moments

The dipole moments of the hydrido complexes appear to indicate that the hydrogen atom is positively charged. After making allowances for the distortion of the molecules owing to the small size of the hydrogen ligand it appears that the metal-to-hydrogen bond moment is of the order of 1–2 Debye Units with the hydrogen positive. This is not compatible with the anionic character of the hydrogen atom, but may be explained by supposing that the hydride ion repels the bonding electrons in the metal-to-ligand bond of the ligand in *trans* position to the hydrogen atom. Thus, rather than having hydrogen positive it is the *trans*-ligand atom which has become more negative,

<sup>3</sup> P. G. OWSTON, J. M. PARTRIDGE and J. M. ROWE, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 246.

owing to the presence of the hydrogen. If the *trans*-ligand is an anion it becomes still more anionic, in agreement with the longer Pt–Br bond found in the platinum bromo complex discussed above.

#### Ligand Field Strength

The hydrogen atom has a high ligand field strength, so high that it is difficult to find compounds where the ligand field strength can be measured. The rather weak ultra-violet bands due to the *d-d* transitions are often so high in frequency as to be hidden by the strong charge transfer bands. Nevertheless, the ligand field strength of the hydride ion is probably very similar to that of cyanide ion, and is rather greater than that of the methyl group in methyl complexes corresponding exactly to the hydrido complexes.<sup>4</sup>

#### Trans effect of the Hydride Ligand

The ionic character of an anionic ligand in the *trans* position to hydrogen is immediately evident from the rate of reactions which involve the displacement of that ligand. These are extremely fast; thus pyridine replaces the chloride ion from *trans*-[PtHCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a million times faster than it does from *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>5</sup>

#### Sensitivity of Hydride Ligand to its Environment in the Complex

The hydrogen atom is influenced by the other ligands in the complex. In a series of platinum compounds, *trans*-[PtHX(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] the platinum-hydrogen stretching frequency ( $\nu_{\text{Pt-H}}$ ) decreases with increasing *trans* effect of the group X, varying from 2242 cm<sup>-1</sup>, where X = NO<sub>3</sub> to 2041 cm<sup>-1</sup> where X = CN (solvent hexane) and falling throughout the series Cl, Br, I in that order. In a corresponding series of ruthenium complexes, *trans*-[RuHX(Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], a similar influence of the atom X is observed, but in this case the frequency rises slightly throughout the sequences X = Cl < Br < I. The fact that the halogens produce a different effect on the *trans*-hydrogen atom according to whether they occur in the platinum or ruthenium complexes suggests that there are at least two mechanisms for the transmission of this effect. Their relative importance must be different in the two series of complexes, and it is suggested that the more readily polarisable *d*<sup>8</sup> platinum ion transmits a stronger mesomeric effect than the *d*<sup>6</sup> ruthenium ion. Thus, in platinum complexes, the iodine atom exerts its greater lowering of  $\nu_{\text{Pt-H}}$  by virtue of its ability to withdraw electrons mesomerically into its *d*-orbitals more strongly than does chlorine. In the ruthenium complexes where mesomeric withdrawal is not so easy, the effect of the halogens is largely inductive and the more electronegative chloride ion exerts the greater electron-withdrawing effect in the  $\sigma$ -bond.

#### Sensitivity of Hydride Ligand to Solvent Effects

In solvents, it is found that the metal-halogen stretching frequency depends on the nature of the solvent in which the complex is dissolved. Of common solvents, the lowest frequencies are observed in hexane and the highest in chloroform. Those hydrogen atoms which have a chlorine in the *trans*-position to themselves show a large shift (30–40 cm<sup>-1</sup>) in passing from the hexane to the chloroform solution, whereas those having a phosphine molecule in *trans*-position to the hydrogen show only a small shift (0–7 cm<sup>-1</sup>).<sup>6</sup> This might be explained by supposing that the chloride ion in *trans*-position to the hydrogen ligand is solvated more strongly by the more polar solvents, especially chloroform, because of the negative charge of the chloride ion. This would increase its ionic character so attracting electrons from the metal and shifting  $\nu_{\text{M-H}}$  (M = metal) to higher fre-

<sup>4</sup> J. CHATT and R. G. HAYTER, *J. Chem. Soc.* 1961, 772.

<sup>5</sup> F. BASOLO, J. CHATT, H. B. GRAY, R. G. PEARSON and B. L. SHAW *J. Chem. Soc.* 1961, 2207.

<sup>6</sup> D. M. ADAMS, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 431.

quencies. Solvation of the tertiary phosphine ligand is hindered by the organic groups, but if it could occur its effect on  $\nu_{M-H}$  would be exactly reversed because the phosphorus atom is positively charged. Solvation would render it less positive and so release the electrons towards the metal atom.

These physical measurements all indicate that the hydrogen atom, although it must have a very simple structure, behaves as a rather unusual anionic ligand. Hydrido complexes of transition metals also differ from the normal covalent binary hydrides in the way in which their stabilities depend upon the atomic number of the metal. It is usual for the stabilities of analogous hydrides to fall on ascending a group in the Periodic Table; thus  $CH_4 > SiH_4 > GeH_4 > SnH_4 > PbH_4$ . In hydrido complexes of transition metals the stabilities rise, sometimes very markedly, in passing from the lighter to the heavier elements. This suggests that the factor responsible for the stability of the hydrides is the energy difference between the  $d$ -levels of the transition metals. This would explain the necessity for ligands of high ligand field strength; also the greater stability of the hydrido complexes of the heavier metals, where the splitting is much greater than in exactly analogous compounds of the lighter elements. Thus, ligand field stabilisation energy is the vital factor in the stabilisation of transition metal hydrido complexes, and this can operate in two ways. It will prevent the ionic dissociation of the hydrido complex to give a free hydride ion which is very sensitive to moisture and oxidation, and it will prevent electron promotion from the non-bonding  $d$ -orbitals into the antibonding orbitals, which would assist homolytic dissociation.

The hydrido complexes show a number of unusual features which still await explanation. We would like to know how the hydrogen atom labilises the *trans*-ligand? Does it labilise the *trans*-ligand only, or are *cis*-ligands effected as well? To what does the hydrogen owe its high ligand field strength? What exactly causes the very large chemical shifts in the nuclear magnetic resonance spectrum? When we know the answers to these we may know much more about the catalytic reactions of hydrogen involving transition metals and their ions.

This summary of a lecture delivered before the Swiss Chemical Society in Berne (February 1962) is part of a lecture entitled «Hydrido and Related Organo Complexes of the Transition Metals» which was delivered as a Tilden Lecture of the Chemical Society (1962) and will appear in full in the Proceedings of the Chemical Society.

E. BAYER (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), *In der Natur vorkommende Metallkomplexe* (wird später *in extenso* in der *Chimia* publiziert).

#### B. Kurzvorträge

A. LUDI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Struktur und Lichtabsorption des Hydroxids, der Halogenide und Hydroxidhalogenide des Kobalts* (eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*; vgl. auch W. FEITKNECHT und A. LUDI, *Chimia* 15 [1961] 533).

W. NOWACKI, H. BÜRKI und ST. LOCCHI (Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern), *Die Kristallstruktur der  $\beta$ -Form des Zinkhydroxid-(2,4)-Dinitrophenolates* (vgl. die Vorläufige Mitteilung in *Chimia* 15 [1961] 561-4).

H. CH. MEZ und J. D. DUNITZ (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Über die Struktur des Nickelkomplexes des 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutadiens* (ein ausführlicher Artikel wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

R. GUT (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Über die Stabilität von Alkoholatokomplexen*

In absolut methylalkoholischer Lösung wurden HAC,  $B(OCH_3)_3$ ,  $Nb(OCH_3)_5$  und  $Ta(OCH_3)_5$  mit Lithiummethylat titriert. Die Titrationsverläufe wurden mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode verfolgt. Die Metallalkoholate lagern je ein  $OCH_3^-$  an unter Bildung der Komplexe  $B(OCH_3)_4^-$ ,  $Nb(OCH_3)_6^-$  und  $Ta(OCH_3)_6^-$ . Die Bildungskonstanten

$$K = \frac{[M(OCH_3)_{v+1}^-]}{[M(OCH_3)_v][OCH_3^-]}$$

dieser Komplexe betragen

$$\begin{aligned} \log K_{B(OCH_3)_4^-} &= 5,87 \\ \log K_{Nb(OCH_3)_6^-} &= 5,39 \\ \log K_{Ta(OCH_3)_6^-} &= 6,65 \\ \text{Methanol } \mu &= 1 \quad [N(CH_3)_4Cl] \quad 20,0^\circ \end{aligned}$$

Die Basizitätskonstante der Essigsäure beträgt

$$\log K_{HAc} = 8,31$$

Der Einfluß kleinster Wassermengen auf solche Titrationsverläufe wurde diskutiert. Der Wassergehalt muß unter  $10^{-4}$  Mol pro Liter liegen, und die Lösungen sowie die Wasserstoffelektrode dürfen während der Zubereitung und der Titration nie mit Luft oder Feuchtigkeit in Berührung kommen. *Autoreferat*

M. RANDIN und G. BRUNISHOLZ (Laboratoire de chimie minérale et analytique, Université Lausanne), *Procédé pour détermination des constantes d'échange relatives par analyse frontale sur échangeurs d'ions* (kein Referat eingegangen).

K. TREFZER und S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel), *Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 131 veröffentlicht).

W. LUDWIG (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Donator-Akzeptor-Eigenschaften von Nickel-Chelatkomplexen*

Nickelkomplexe von N-substituierten Salicylaldehyden zeigen in relativ inerten Lösungsmitteln häufig eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Assoziation, die in engem Zusammenhang mit ihrem anomalen Lösungsparamagnetismus steht. Für das in toluolischer Lösung besonders stark assoziierende Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldehyd) konnte aus Aufnahmen von Absorptionskurven bei verschiedenen Temperaturen und aus Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol auf ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer dimeren und einer monomeren Form geschlossen werden. Eine weitergehende Assoziation über das Dimere hinaus tritt offenbar nicht oder nur erheblich erschwert ein. Es scheint, daß die Assoziatbildung auf Grund einer Ni-Ni-Wechselwirkung zustande kommt, so daß eine ähnliche Anordnung wie im Kristallverband der  $\alpha$ -Modifikation des Ni-Bis-(N-methylsalicylaldehyds) erreicht wird. Der entsprechende N-methylsubstituierte Komplex ist bei vergleichbaren Konzentrationen sehr viel weniger stark assoziiert, verhält sich aber, nach der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskurven im Sichtbaren beurteilt, ganz ähnlich. Die Absorptionskurven des N-cyclohexylsubstituierten Komplexes unterscheiden sich nur bei höheren Temperaturen wesentlich von denjenigen der beiden anderen Komplexe, so daß eine Verschiedenheit der Monomeren anzunehmen ist.

Die Lage des Assoziationsgleichgewichts scheint, wo nicht sterische Einflüsse vorherrschen, von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften des Komplexzentrums abzuhängen, so daß abnehmende Elektronendichte in der Umgebung des Nickelatoms eine Assoziation begünstigt. Ein Vergleich der Gleichgewichts-

lage beim N-phenylsubstituierten Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln deutet daraufhin, daß Akzeptoreigenschaften der Lösungsmittelteilchen Ursache des Solvatationseffektes sind. Toluol, Nitrobenzol, Chloroform stabilisieren hier zunehmend das Monomere und verringern dadurch den Lösungsparamagnetismus.

Starke intermolekulare Wechselwirkungen äußern sich auch im Verhalten des kristallisierten Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldehyds), das beim Erwärmen eine sehr starke Gitterdilataion mit einer gleichzeitig auftretenden deutlichen Extinktionszunahme zeigt.

Autoreferat

D. JANJIC und P. CHALENDON (Laboratoire de chimie physique, Ecole de chimie, Genève), *Etude de l'absorption ultra-violette de Composés d'addition de Cétones avec des acides de Lewis* (kein Referat eingegangen).

A. CATSCH (Institut für Strahlenbiologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe), *Dekorporation radioaktiver oder toxischer Metallionen durch Chelatbildner*

Es werden die Faktoren, welche die therapeutische Wirksamkeit von Chelatbildnern bestimmen, besprochen und durch tierexperimentelle Daten belegt. Eine ausschlaggebende Rolle spielt das Verhältnis der Stabilitätskonstanten  $K_{ML}^M / K_{CaL}^{Ca}$ . Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Liganden (Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure, Triäthyltetraaminhexaessigsäure) zeigen, daß bei bestimmten Metallionen ( $Y^{+3}$ ,  $Ce^{+3}$ ,  $Th^{+4}$ ) der Konstantenquotient und die therapeutische Effektivität mit zunehmender Zahl der Donorgruppen größer wird. Bei anderen Metallionen ( $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ) dagegen kommt der Art der Donoratome eine größere Bedeutung zu, indem sich als besonders wirksam die Cystamintetraessigsäure und Mercaptoäthyliminodiessigsäure erwiesen. Die generell sehr schwache Wirkung aller Liganden im Fall von  $Sr^{+2}$  kann durch isotopische Verdünnung des Radiostrontiums potenziert werden, z.B. durch Verabreichung des  $Na_2Sr$ -Chelats der Diaminodiäthyläthertetraessigsäure. Die Effektivität der Chelatbildner ist allgemein um so größer, je kürzer die Zeitspanne zwischen ihrer Verabreichung und Inkorporation des Metalls ist. Als Ursache hierfür kommen in Frage die Bildung robuster Chelate mit biologischen Liganden (z.B. im Falle von  $Ru^{+3}$ ) sowie Unterschiede im Verteilungsmuster der Metallionen (intrazellulär) und Chelatbildner (extrazellulär). Im letzteren Fall kann die Effektivität der Chelatbildner durch Veresterung erhöht werden; es wird angenommen, daß die Ester sich im intrazellulären Raum anreichern und hydrolysiert werden.

#### Publikationen

A. CATSCH, *Fed. Proc.* 20 (1961) 206; *J. Appl. Rad. Isotop.* 11 (1961) 131; *Int. J. Rad. Biol.* 4 (1961) 75; *Atomkernenergie* 7 (1962) 65; *Arzneimittelforsch.* im Druck.

A. CATSCH und G. P. TOCCHINI-VALENTINI, *Strahlenther.* 116 (1961) 426  
H.-J. HELLER und A. CATSCH, *Strahlenther.* 109 (1959) 562.  
V. NIGROVIĆ, in Vorbereitung.  
D. SEIDEL und A. CATSCH, in Vorbereitung.

Autoreferat

W. KELLER-SCHIERLEIN (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Über biologisch wirksame Eisen (III)-trihydroxamat-Komplexe aus Mikroorganismen*

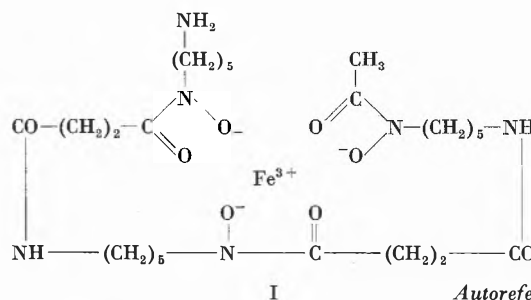
In den Kulturen von zahlreichen Stämmen von Mikroorganismen, sowohl Actinomyceten wie auch Pilzen, wurden neuartige Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexe, die Sideramine, aufgefunden. Biologisch zeichnen sie sich vor allem durch eine ausgeprägte antagonistische Wirkung zu den Sideromycinen, eisenhaltigen Antibiotika (Ferrimycine, Griseine, Albomycine usw.) aus.

Neuerdings konnten allgemeine Wuchsstoffeigenschaften der Sideramine bei zahlreichen Organismen nachgewiesen werden. Es handelt sich wahrscheinlich um Cofermente für den enzymatischen Einbau von Eisen in Verbindungen vom Typus des Protoporphyrins.

Das Hauptsideramin aus zahlreichen Actinomycetenstämmen, das Ferrioxamin B, besitzt die Konstitution I, die durch hydrolytischen Abbau und durch Totalsynthese bewiesen wurde. Eine Reihe von Nebenkomponenten, die in den Wirkstoffgemischen nur in geringer Menge vorhanden sind, stehen strukturell dem Ferrioxamin B sehr nahe.

Die Sideramine aus Pilzen sind wesentlich anders aufgebaut als die Ferrioxamine. Der am besten untersuchte Vertreter dieser Gruppe ist das Ferrichrom, das von NEILANDS und Mitarbeitern aus einem Brandpilz – *Ustilago sphaerogena* – isoliert und eingehend untersucht worden ist. Es handelt sich um den Eisen(III)-Komplex eines zyklischen Hexapeptids, das aus je drei Bausteinen Glycin und 5-Acethydroxaminon-valin aufgebaut ist.

Aus einem Pilz des Genus *Aspergillus* wurde kürzlich ein verwandtes Sideramin in kristallisierter Form isoliert. Es unterscheidet sich vom Ferrichrom dadurch, daß die drei Glycinreste durch Serinreste ersetzt sind.



## Economie Wirtschaft Economia

### Jugoslawien

Neun bedeutende Belgrader Unternehmen der chemischen Industrie haben sich kürzlich zu einer Arbeitsgemeinschaft für die Aus- und Einfuhr unter dem Namen «Hemind» (chemische Industrie) zusammengeschlossen.

### Argentinien

Laut einer Verfügung der argentinischen Regierung müssen Importeure seit einiger Zeit für eingeführte Waren 7% der Verkaufssteuer von insgesamt 10% bereits bei der Zollabfertigung der Waren entrichten. Diese Maßnahme wurde von den Außenhandelsverbänden stark kritisiert.

### Sudan

Sudan hat sich am 9. Februar 1962 zum selbständigen, unabhängigen Währungsgebiet erklärt. Diese Maßnahme dürfte keine wesentlichen Änderungen am bisherigen Verfahren bei der Abwicklung des Außenhandels bringen.

### Irak

Am 9. Dezember 1961 ist das Gesetz Nr. 23 vom 20. Januar 1960 über die Irakisierung ausländischer Vertretungen in Kraft getreten. Wie der Handelsminister betonte, sei damit keine Verstaatlichung beabsichtigt. Es gehe allein darum, die Vertretungen in irakische Hände überzuführen.

*Burma*

Seit dem 1. März 1962 ist auf Grund eines Kabinettsbeschlusses der gesamte private Einfuhrhandel Burmas von fünf neugebildeten Joint Venture Corporations (halbstaatliche Gesellschaften) übernommen worden. Die Regierung begann bereits vor einigen Monaten damit, die dem privaten Handel zugebilligten Importlizenzen ständig zu verringern, so daß dieser nur noch ungefähr 20 % der Einfuhren in der Hand hatte. Von der Neuregelung wurden über 2000 registrierte Importfirmen betroffen.

*Chile*

Die Zentralbank von Chile gibt seit dem 2. Februar 1962 an die chilenischen Geschäftsbanken Devisen auf Termin zur Bezahlung der Einfuhr einer Anzahl von Waren ab, darunter chemischer Produkte, sofern diese mit einer Zusatzsteuer bis zu 20 % belegt sind.

*Philippinen*

Die philippinischen Handelsbanken haben am 23. Januar 1962 beschlossen, den Devisenhandel wieder aufzunehmen. Es wurde ein Kurs von 3,50 phil. Peso je US-\$ zugrunde gelegt.

*Venezuela*

Das venezolanische Entwicklungsministerium (Ministero de Fomento) in Caracas hat eine Liste veröffentlicht, in der alle Importwaren aufgeführt sind, die einer Einfuhrlizenz bedürfen und welche zum Vorzugskurs von zurzeit 3,25 vB pro US-\$ bezahlt werden.

*Israel*

Israel hat am 9. Februar 1962 seine Währung von 1,8 auf 3,0 isr. £ je Dollar abgewertet. Diese Abwertung ist die vierte seit 1949. Mit der Einführung des neuen Wechselkurses wird das bisherige System der variablen Exportkurse, der Dienstleistungen und der Subventionen im Kapitalverkehr abgeschafft.

*Kuba*

Die Empresa Cubana de Exportaciones und die Empresa Cubana de Importaciones sind durch Regierungsdekret aufgelöst worden. Gleichzeitig wurde die Errichtung einer Reihe von Außenhandelsinstituten verfügt, so u. a. der Quimimex (Empresa Cubana Exportadora e Importadora de Productos Quimicos y Farmaceuticos).

**Schweizerische chemische Industrie**

**Export / Import**

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1962, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1962	Januar 1961	Januar 1962	Januar 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2 166	1 989	10 267	9 935
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	37 824	36 166	31 329	32 570
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	29 997	32 513	5 079	4 578
Düngemittel . . . . .	31 a	273	13	2 028	1 611
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	38 892	39 393	6 718	6 591
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	4 051	3 612	2 579	2 033
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Patzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 497	3 329	2 400	1 808
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	633	700	1 199	936
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36 b	98	121	254	96
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37 c	10	14	218	184
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie . . . . .	38	8 717	10 019	4 112	3 961
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39 d	8 646	7 501	16 967	13 758
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . . . . .	div. e	2 260	2 264	10 936	8 771
<b>Total</b>		<b>137 064</b>	<b>137 634</b>	<b>94 086</b>	<b>86 832</b>

a Ohne Positionen 3601.01 und 3607.10. - b Nur Position 3708.01. - c Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt für den Monat Januar 1961, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgendes Bild:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Januar 1962	Januar 1961	Januar 1962	Januar 1961
Maschinen und Apparate . . . . .	164 948	146 934	126 225	83 684
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	40 868	36 665	40 383	31 457
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	28 167	24 563	17 083	12 256
Diverse Fahrzeuge . . . . .	7 858	3 133	178 774	98 106
Diverse Metalle . . . . .	34 468	33 273	159 050	133 606
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	22 224	15 864	24 754	21 042
Uhren . . . . .	85 791	75 721	2 623	2 332
Chemische Erzeugnisse . . . . .	137 064	137 634	94 086	86 832
Textilien . . . . .	85 922	78 417	108 464	90 480
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	75 003	71 963	379 696	297 798
Total	682 313	624 167	1 131 138	857 593

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Die Chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band I: Firmenkundlicher Teil.* 9. Auflage 1962. 312 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1961/62. Gebunden Fr. 26.-. – Die neue Auflage dieses Registerwerkes wurde gegenüber der letzten, 1956 erschienenen Ausgabe vollständig revidiert und ergänzt. Den Hauptteil bildet das in 17 Warengruppen aufgeteilte Firmenregister, das für jeden Betrieb Angaben über die Besitzer bzw. Leiter des Unternehmens, die Höhe des Kapitals sowie das Fabrikationsprogramm mit Aufzählung aller Spezialitäten enthält. Alle seit 1956 eingetretenen Produktionsumstellungen und Neugründungen wurden berücksichtigt. Auch die Handelsfirmen für chemische Rohstoffe sind aufgenommen und 130 Importeure in einer besonderen Gruppe zusammengestellt worden. Eine wertvolle Ergänzung bildet die erstmals publizierte alphabetische Liste der in unserem Lande vertretenen ausländischen Chemieunternehmen mit Angabe des Schweizer Vertreters. Ein Bezugsquellenregister und ein alphabetisches Firmenregister beschließen das Buch, das allen Interessenten wertvolle Informationen über die chemische Industrie unseres Landes vermittelt.

Therese Buser

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Modern Very High Pressure Techniques.* Von R. H. WENTORF. XIV + 233 Seiten. Butterworths, London 1962. Gebunden 60 s.  
*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl).* 4., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band XIV/1, Teil 1: *Makromolekulare Stoffe.* Verlag Thieme, Stuttgart 1961. Gebunden DM 287.-.  
*Handbuch der mikrochemischen Methoden.* Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL. Band III: *Anorganische chromatographische Methoden. Anorganische Chromatographie und Elektrophorese.* Von M. LEDERER, H. MICHL, K. SCHLÖGL und A. SIEGEL. *Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse.* Von G. KAINZ. IX + 225 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1961. Gebunden Fr. 72.-, Subskriptionspreis Fr. 57.60.  
*Statistik in der quantitativen chemischen Analyse.* Von G. GOTTSCHALK. Die chemische Analyse, Band 49. XV + 220 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 63.-.  
*Neuartige polarographische Methoden.* Von H. SCHMIDT und M. VON STACKELBERG. Monographien zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik* Nr. 77. 97 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 15.40.

*Chemische Transportreaktionen.* Von H. SCHÄFER. Monographien zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik* Nr. 76. X + 142 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 16.80.

*Fluorescence Assay in Biology and Medicine.* Von S. UDENFRIEND. *Molecular Biology. An International Series of Monographs and Textbooks.* X + 505 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 14.00.

*Die Bestimmung des Agglomerationszustandes von trockenen und dispergierten Pigmenten und dessen Zusammenhang mit anwendungstechnischen Eigenschaften.* Von R. HAUG. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1046. 49 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1961. Broschiert DM 17.60.

*Petroleum Production Handbook.* Von T. C. FRICK. 2 Bände. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1962. Gebunden beide Bände zusammen £ 15 6 s 6 d.

*Methods in Hormone Research.* Edited by R. I. DORFMAN. Academic Press, New York/London 1962. Vol. I: *Chemical Determinations.* XVI + 423 Seiten. Gebunden \$ 16.00. Vol. II: *Bioassay.* XVI + 774 Seiten. Gebunden \$ 24.00.

*Einführung in die Raman-spektroskopie.* Von J. BRANDMÜLLER und H. MOSER. Wissenschaftliche Forschungsberichte, naturwissenschaftliche Reihe, Band 79. XVI + 515 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962. Broschiert DM 90.-, gebunden DM 94.-.

*Anorganische Chemie.* Von W. KLEMM. Sammlung Göschen, Band 37/37 a. 12., neubearbeitete Auflage. 255 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert DM 5.80.

*Die Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie.* Von D. J. CRAM, G. S. HAMMOND und W. LWOWSKI. XII + 355 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1962. Gebunden DM 38.-.

*Autoxidation and Antioxidants, Vol. I.* Herausgegeben von O. LUNDBERG. Mehrere Autoren. XIV + 450 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 117/-.

*Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb.* Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer e.V. 1. Auflage. 707 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Gebunden DM 108.-.

*Histochemische Methoden, Lieferung XIX.* Von W. LIPP. 23 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1962. Geheftet DM 6.-.

*Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1961.

Nr. 3049: *The Radiochemistry of Silicon.* Von W. T. MULLINS und G. W. LEDDICOTTE. 30 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

## Über einige photochemische Reaktionen \*

Von E. HAVINGA

Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Leiden

## Summary

Two classes of light-induced reactions are discussed.

The first class concerns the photochemical reactions of nitrophenyl esters and -ethers. Some years ago it was discovered that upon irradiation of aqueous solutions of these compounds—that are stable in the dark—a remarkably smooth hydrolysis takes place. The meta-derivatives were found to react more rapidly than the *ortho* and *para* isomers. Evidently, the specificities of reaction in the photo-excited state are completely different from the ones observed in the ground state. Solutions of *m*-nitrophenylphosphate in methanol yield nitrophenol and methylphosphate on illumination. Addition of methylamine to the system lowers the rate of hydrolysis; *N*-methylnitroaniline is formed. The point of attack—that may be either phosphorus or carbon—in these, seemingly heterolytic, reactions has been studied by tracer technique ( $^{18}\text{O}$ ).

The second class of photochemical reactions occurs with hexatriene- and cyclohexadiene derivatives. A survey of the results recently obtained in the vitamin D field is given and a scheme of the essential photochemical isomerizations occurring is presented, together with their quantum yields. This scheme is corroborated by the fact that prolonged irradiation of the various isomers leads to the same quasi-photostationary state, the composition of which is in accordance with what is calculated on the basis of the data given in the scheme. No experimental evidence for the occurrence of a triplet state as an intermediate in these reactions was found.

The remarkable stereochemical specificities of the photochemical reactions are discussed and possible ways of understanding are suggested, based on the stereochemical features and electronic structures of the photo-excited states of the molecules. Special attention is paid to the phenomena observed with the photochemical *cis/trans* isomerization of the double bond.

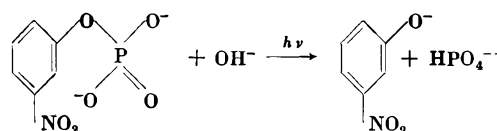
The following tentative conclusions are presented:

1. Photochemical reactions are not necessarily of a homolytic nature but may also proceed by mechanism of heterolytic fission.
2. These reactions may also occur in the short-lived photo-excited singlet state and not exclusively in the triplet states as is frequently stated.
3. The reactions proceeding in the excited state show a remarkably high specificity which is different from that found in the ground state.
4. Combination of the results obtained from investigations of simple molecules and of complicated systems has proved its usefulness in elucidating problems in this field.

In diesem Aufsatz werden zwei verschiedene Kategorien von photochemischen Reaktionen besprochen, die zur Orientierung über die Möglichkeiten auf dem Gebiete der Photochemie beitragen dürften.

Auf die erste Kategorie<sup>1, 2, 3</sup> sind wir vollkommen zufällig gestoßen, als vor einigen Jahren Herr R. O. DE JONGH in unserem Laboratorium die Reaktionsfähigkeit von Phosphorsäureestern der Nitrophenole kinetisch untersuchte. Es stellte sich heraus, daß diese Verbindungen, die man mit einigem Recht zu den sogenannten energiereichen Phosphaten rechnen könnte, in wässriger Lösung eine auffallende Stabilität zeigen. Diese Stabilität ist namentlich im alkalischen Milieu sehr groß. So sind Lösungen von Nitrophenylphosphaten in  $1/10$ -m Natronlauge bei Zimmertemperatur während mehreren Monaten haltbar, ohne daß eine merkliche Hydrolyse stattfindet.

Nun hat Herr DE JONGH, als er eines Tages nach der Mittagspause ins Laboratorium zurückkehrte, gesehen, daß eine Nitrophenylphosphatlösung, die auf seinem Tisch stehen geblieben war, sich gelblich gefärbt hatte. Es war leicht nachzuweisen, daß die Farbe von freigesetztem Nitrophenolat herrührte, und es stellte sich heraus, daß die offenbar eingetretene Hydrolyse wohl der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes, das während der Mittagspause gerade den Kolben mit der betreffenden Lösung getroffen hatte, zuzuschreiben war.



Wir haben uns dann dran gesetzt, diese für uns überraschende Reaktion näher zu untersuchen.

\* Vortrag, gehalten in Basel und Zürich, Mai 1961.

<sup>1</sup> R. O. DE JONGH, W. DORST und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 75 (1956) 378.

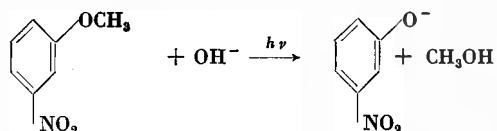
<sup>2</sup> E. HAVINGA, *Verslag Kon. Ned. Akad. Wet., Afd. Natuurk.* 70 (1961) 52.

<sup>3</sup> R. O. DE JONGH, Dissertation Universität Leiden, zu veröffentlichen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als nullter Ordnung und praktisch temperaturunabhängig; bei höheren Temperaturen nimmt sie ein wenig ab. Im pH-Bereich von 12 bis 14 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration zu. Im schwächer alkalischen und neutralen Gebiete ist sie praktisch konstant.

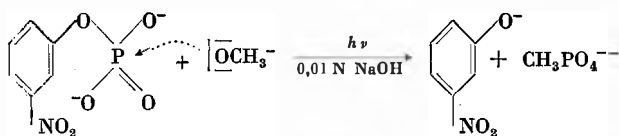
Von Interesse im Zusammenhang mit der Frage nach dem Reaktionsmechanismus ist weiter, daß dieser Typus photochemischer Reaktionen durch die Anwesenheit von Sauerstoff wenig beeinflusst wird.

Ähnliche photochemische Hydrolysen wurden bei den Nitrophenylsulfaten und auch bei den Nitrophenyläthern (Nitroanisolen) gefunden.



Führt man in den aromatischen Kern weitere elektronenziehende Substituenten ein, so wird die Reaktion gefördert; das 3,5-Dinitroanisol reagiert noch etwa zweimal schneller als die Mononitroverbindung und zeigt bei der Hydrolyse eine Quantenausbeute von 0,45. Gruppen, die die Elektronendichte im Phenylring vergrößern, verringern dagegen die Quantenausbeute.

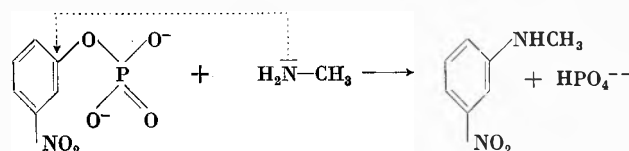
In Methanol als Lösungsmittel verläuft die Bildung von Nitrophenol aus Nitrophenylphosphat noch schneller als in Wasser. Als zweites Produkt wird Methylphosphat gebildet. Die Reaktion besteht also aus einem Angriff des nucleophilen Reagenzes auf das Phosphoratom und nicht – wie wir ursprünglich bei der photochemischen Reaktion für wahrscheinlich gehalten hatten – aus einer Substitution am aromatischen Ringkohlenstoff.



Man hat anzunehmen, daß auch die Hydrolyse am Phosphoratom angreift, was übrigens noch mit Hilfe von mit  $^{18}\text{O}$  markierten Verbindungen bestätigt werden soll\*.

Wenn man der Lösung von Nitrophenylphosphat oder Nitroanisol Methylamin zusetzt, so geht die photoinduzierte Hydrolyse langsamer vor sich. In einer molaren Methylaminlösung ist sie völlig unterdrückt. Es tritt dann eine andere, viel langsamere photochemische Reaktion auf, die zu einer Substitution am aromatischen Ring unter Bildung von N-Methylnitroanilin führt.

\* In seit dem Vortrag ausgeführten Versuchen hat sich herausgestellt, daß bei pH = 13 die  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung, die mit einer O—P-Spaltung korrespondiert, 40% derjenigen beträgt, die bei einem Verlauf mit 100% O—P-Spaltung resultieren sollte.

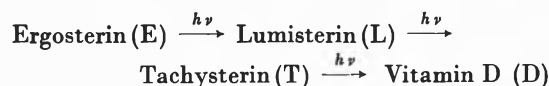


Am überraschendsten ist der Befund, daß die *meta*-Nitroverbindung bei der photoinduzierten Hydrolyse viel reaktiver ist als das *para*- oder *ortho*-Isomere. Die Verhältnisse sind also bei den Reaktionen am angeregten Molekül völlig anders als bei den gewöhnlichen thermischen nucleophilen Reaktionen, wobei die *ortho*- und *para*-Nitroverbindungen bekanntlich leichter reagieren als das *meta*-Isomere.

Zusammenfassend läßt sich über die neuen Aspekte dieser Kategorie photochemischer Reaktionen vorläufig folgendes sagen:

- Man hat es hier mit einer durch Licht hervorgerufenen, heterolytischen Reaktion zu tun, während man ja normalerweise bei photochemischen Prozessen homolytische Reaktionen erwartet.
- Es besteht ein ausgesprochener Unterschied in der Reaktivität der *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomeren, und zwar ein Unterschied, der völlig verschieden ist von dem, der bei Reaktionen von Molekeln im Grundzustand beobachtet wird.

Die zweite Kategorie von photochemischen Reaktionen betrifft die Umsetzungen der Hexatrien- und Cyclohexadienderivate<sup>4</sup>. Photochemische Isomerisierungen solcher Systeme sind schon längere Zeit durch die Arbeiten auf dem Vitamin-D-Gebiet bekannt. Die Ergebnisse der um 1930 von verschiedenen Gruppen von Forschern ausgeführten Untersuchungen fanden ihren Ausdruck in dem wohlbekannten, 1932 von WINDAUS und seinen Mitarbeitern postulierten Schema von konsektiven Reaktionen:



Die Schritte vom Ergosterin zum Lumisterin, vom Lumisterin zum Tachysterin und schließlich vom Tachysterin zum Vitamin D stellen in dieser Auffassung alle vier irreversible photochemische Prozesse dar.

In den nächsten zwanzig Jahren erschienen zwar einige verstreute, kritische Bemerkungen in der Literatur, aber das Schema blieb allgemein als richtig anerkannt.

Der erste wesentlich neue Aspekt kam im Jahre 1948 durch die Untersuchungen von VELLUZ und seinen Mitarbeitern in Paris<sup>5</sup>. Diesen Autoren gelang es, durch sorgfältige Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung

<sup>4</sup> Vgl. a) E. HAVINGA, R. J. DE KOCK, M. P. RAPPOLDT und J. L. M. A. SCHLATMANN, *Tetrahedron* 16 (1961) 146, 11 (1960) 276; b) J. L. M. A. SCHLATMANN und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 1101, und vorangehende Publikationen.

<sup>5</sup> L. VELLUZ, A. PETIT und G. AMIARD, *Bull. Soc. Chim. France* 1948, 1115.

ein neues Photoprodukt aus bestrahlten Ergosterinlösungen zu isolieren. Es zeigte sich, daß dieses neugefundene Isomere, das den Namen Präcalciferol oder Prävitamin D<sub>2</sub> erhielt, sich schon bei Temperaturen von etwa 60 °C in einem schnell sich einstellenden thermischen Gleichgewicht zu etwa 80% in Vitamin D umsetzt. Die Struktur des Prävitamins D konnte erst 1955 gleichzeitig in Paris und in Leiden aufgeklärt werden<sup>6, 7</sup>. Es wurde identifiziert als das 6,7-*cis*-Isomere von Tachysterin, dem von INHOFFEN im Jahre 1954 die *trans*-Konfiguration zugeschrieben worden war<sup>8</sup>.

Die Studien über die Struktur und die Konfiguration der Verbindungen in diesem Gebiete erhielten ihren Abschluß, als 1958 CASTELLS, JONES, MEAKINS und WILLIAMS zeigen konnten, daß dem Lumisterin die 9 $\alpha$ -10 $\beta$ -anti-Konfiguration zukommt<sup>9</sup>. Diese Verbindung ist also hinsichtlich der Asymmetriezentren 9 und 10 das Spiegelbild von Ergosterin, wodurch es verständlich wird, daß diese beiden Verbindungen sich bei vielen Reaktionen in gleichartiger Weise verhalten.

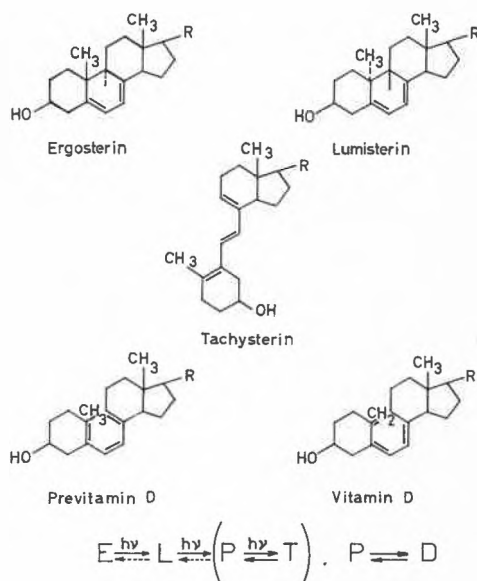


Abb. 1. Struktur und Konfiguration von Ergosterin (E), Lumisterin (L), Tachysterin (T) und Vitamin D (D). Variation des klassischen Reaktionsschemas für die Vitamin-D-Bildung

Abb. 1 gibt die nach den heutigen Ansichten gültigen Strukturen der Verbindungen und auch eine Andeutung, wie das klassische Reaktionsschema mit den neuen Befunden in Übereinstimmung gebracht werden könnte. Es sei hinzugefügt, daß man auf Grund der von VELLUZ erhaltenen Ergebnisse auch die Reversibilität von wenigstens einer der Reaktionen annehmen mußte.

<sup>6</sup> L. VELLUZ, G. AMIARD und B. GOFFINET, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1341.

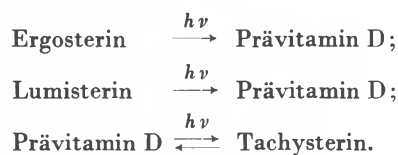
<sup>7</sup> A. L. KOEVOET, A. VERLOOP und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 788.

<sup>8</sup> H. H. INHOFFEN, K. BRÜCKNER, R. GRÜNDEL und G. QUINKERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 87 (1954) 1407.

<sup>9</sup> J. CASTELLS, E. R. H. JONES und R. W. J. WILLIAMS, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 7.

Wir wollen jedoch nicht weiter über die Konsequenzen des alten Bestrahlungsschemas diskutieren, da A. L. KOEVOET und A. VERLOOP in Leiden schon im Jahre 1955 mit Hilfe von mit Kohlenstoff-14 markiertem Provitamin D zeigen konnten, daß dieses Schema bestimmt nicht imstande ist, die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben. Wenn man z. B. ein Gemisch von markiertem Ergosterin und nichtmarkiertem Lumisterin kurze Zeit bestrahlt und dann das entstandene Prävitamin D isoliert, zeigt sich, daß die spezifische Radioaktivität des Prävitamins D so groß ist, daß es jedenfalls teilweise direkt aus Ergosterin entstanden sein muß. Mittels derartiger Versuche ließ sich feststellen, daß weder Lumisterin noch Tachysterin essentielle Zwischenprodukte auf dem Reaktionsweg von Ergosterin zu Vitamin D sind.

Die vier Umsetzungen, die wir mit Sicherheit als direkte einstufige Reaktionen identifizieren konnten, waren:



Es konnte außerdem festgestellt werden, daß Vitamin D auch nicht einmal teilweise das Produkt einer photochemischen Umsetzung ist, sondern daß es nur sekundär durch eine thermische Reaktion aus Prävitamin D gebildet wird. Das Auftreten der acht anderen im Prinzip möglichen Reaktionen:



war jedoch fraglich geworden.

Nach orientierenden Vorversuchen und vergeblichen Spekulationen wurde es klar, daß man zu einer neuartigen und möglichst vollständigen Analyse der Systeme während der Bestrahlung übergehen mußte, wollte man eine experimentell gesicherte Grundlage zur Aufstellung eines neuen Reaktionsschemas bekommen. Dies hat M. P. RAPPOLDT in einem mehrjährigen Studium dadurch erreicht, daß er unter sorgfältig gewählten Bedingungen, ausgehend von Lösungen, die nur eine der vier Komponenten (E, L, T oder P) enthielten, die Zusammensetzung der entstehenden Bestrahlungsgemische in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt hat. Extrapolation der Zusammensetzung des Bestrahlungsproduktes auf den Zeitpunkt 0 gibt die primäre Bestrahlungsprodukte nicht nur qualitativ, sondern auch in ihren quantitativen Beziehungen. Eine solche Analyse wurde für alle vier Komponenten gemacht. Es wurden auch die Quantenausbeuten für die verschiedenen Umsetzungen bestimmt. Sie sind im vereinfachten Schema, das auch die thermische Equilibrierung von Prävitamin D und Vitamin D anzeigt, eingetragen.

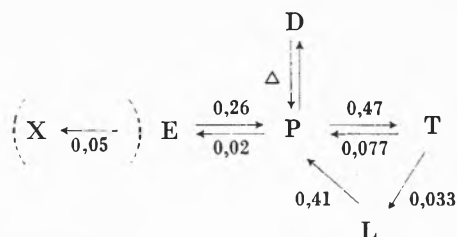


Tabelle 1a: Zusammensetzung der Lösung, gefunden nach längerer Bestrahlung mit Licht von 2537 m $\mu$

Ausgangssubstanz	Gehalt der Lösung in %		
	P	T	E
Ergosterin	14	68	
Tachysterin <sub>2</sub>	15,5	72,5	1,4
Lumisterin <sub>2</sub>	14,5	71	1,5

Tabelle 1b

Die berechnete Zusammensetzung des photostationären Zustandes, bei Bestrahlung von verschiedenen Wellenlängen

$\lambda$ in m $\mu$	% P	% T	% E	% L
253,7	19	68	2	11
280	47	41	1,5	10
296,5	60	27	1,4	12
302	53	26	3,4	17
313	19	8	26	47

Dieses Schema enthält einige Merkwürdigkeiten, die es am Anfang ziemlich unverständlich erscheinen ließen. Wir möchten heute aber annehmen, daß dieses Schema, obwohl es noch einer näheren Überprüfung und Komplettierung bedarf, im wesentlichen richtig ist. Dieser optimistische Gesichtspunkt wird dadurch erhärtet, daß es gelingt, die Zusammensetzung des quasistationären Zustandes zu berechnen, der bei längerer Bestrahlung auftritt, unabhängig davon, ob man von einer Lösung von E, von L, von T oder von P ausgeht.

Tabelle 1 zeigt das Auftreten eines solchen quasistationären Zustandes und die mit Hilfe des neuen Bestrahlungsschemas berechneten Zusammensetzungen, die man bei verschiedenen Wellenlängen erwarten kann. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen bei 2537 Å ist innerhalb der Fehlergrenze. Erfreulicherweise gibt die Tabelle auch eine theoretische Begründung der alten Erfahrungstatsache, daß man eine gute Ausbeute an Vitamin D bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 270 bis 300 m $\mu$  erhält, während Tachysterin und Lumisterin vorzugsweise bei Bestrahlung von Ergosterin mit Licht von kürzerer bzw. längerer Wellenlänge gebildet werden.

Es sieht also danach aus, daß in nächster Zukunft nicht nur die Strukturen und Konfigurationen der verschiedenen Photoisomeren, sondern auch die primären photochemischen Umsetzungen völlig bekannt sein werden.

Ich möchte nun zu einer Besprechung der Probleme übergehen, die mit dem Mechanismus der im Schema angedeuteten Isomerisierungen zusammenhängen. Es soll dabei gleich hervorgehoben werden, daß die diesbezüglichen Betrachtungen mehrmals einen spekulativen Charakter haben.

Die folgenden Fragen drängen sich auf, namentlich wenn man sich von der merkwürdigen stereochemischen Spezifität Rechenschaft gibt, mit der die Reaktionen vor sich gehen.

- Die Frage nach der Natur des intermediären reaktiven Zustandes: Verlaufen diese photochemischen Isomerisierungen in den primär entstehenden angeregten Singulettzuständen, oder ist das Auftreten langlebiger Triplettzustände dafür notwendig?
- Warum führt der photochemische Ringschluß bei den Hexatriensystemen des Präcalciferols und des Tachysterins zu den (9,10)-Anti-isomeren (Ergosterin und Lumisterin), während die thermische Zyklisierung des Präcalciferols zur Bildung von den (9,10) synisomeren Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol Anlaß gibt? (Abb. 5.) Weitergehend könnte man fragen, warum die vom Licht induzierte Zyklisierung der *trans*-Verbindung, des Tachysterins, in spezifischer Weise das Lumisterin liefert und nicht das (9,10) spiegelbildliche Ergosterin, welches dagegen beim Ringschluß aus dem *cis*-Isomeren, dem Präcalciferol, gebildet wird.
- Warum tritt bei den durch Bestrahlung angeregten Cyclohexadiensystemen mit Antikonfiguration an den Atomen 9 und 10 Spaltung des Ringes unter Bildung von Hexatrienderivaten ein, während das bei den Synisomeren nicht geschieht und man andersartige Photoprodukte bekommt?

Wir haben diese Fragen in den letzten Jahren studiert, und ich möchte zum Schluß kurz einige Ergebnisse sowie einige Spekulationen über die Hintergründe der auffallenden Spezifitäten bei den genannten Prozessen mitteilen. Die jetzt hauptsächlich benutzten Methoden, die vor allem von R. J. DE KOCK ausgearbeitet wurden, sind:

- Variation (und besonders Vereinfachung) der Molekularstruktur.

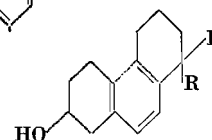
Es wurden z. B. Cyclohexadien (1,3),



$\alpha$ -Phellandren



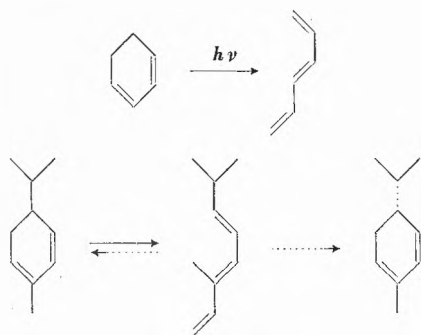
und Modellstoffe mit der Struktur



(J. L. M. A. SCHLATMANN) untersucht.

2. Experimente bei sehr niedriger Temperatur (80°K) in glasartigen unterkühlten Lösungsmitteln, wodurch komplizierende thermische und bimolekulare Prozesse unterdrückt werden.
3. Untersuchung der Fluoreszenzspektren und von eventuellen Phosphoreszenzerscheinungen, die uns über die Natur des reaktiven angeregten Zustandes unterrichten können.

Die mit den Modellsubstanzen erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz zusammenfassen. Es hat sich gezeigt, daß die bei den Hexatrien- und Cyclohexadiensystemen im Vitamin-D-Gebiet beobachteten Reaktionen allgemein auftreten. Man findet bei den einfachen Molekülen im Prinzip wieder dieselben Ringspaltungen und Isomerisierungen. So setzt sich Cyclohexadien zu 1,3,5-Hexatrien um, während  $\alpha$ -Phellandren eine vergleichbare Spaltung des Ringes erleidet und zudem wahrscheinlich einer Racemisierungsreaktion unterliegt.



Hinsichtlich der Frage nach der Natur des angeregten Zustandes, in dem sich die Umwandlungen vollziehen, sei hervorgehoben, daß es niemals gelungen ist, bei den Reaktionsteilnehmern auch nur eine Andeutung von Phosphoreszenz zu finden, die bekanntlich die Anwesenheit von Molekülen im Triplettzustand anzeigen würde.

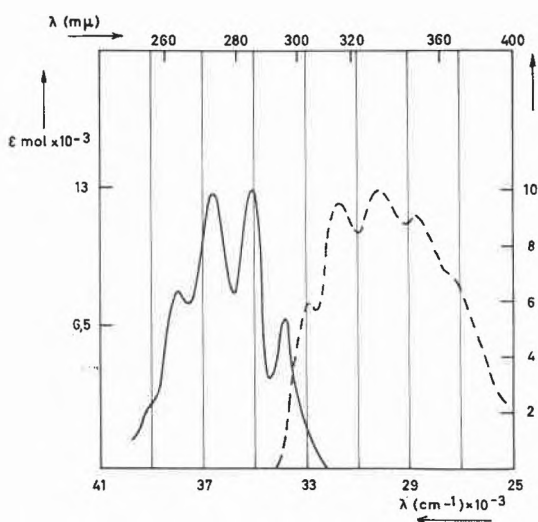


Abb. 2. — Ultravioletabsorptionsspektrum von Ergosterin bei 80°K  
 ..... Fluoreszenzspektrum von Ergosterin in EPA bei 80°K

Dabei blieb es auch, wenn durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung der Viskosität die Verhältnisse für das Auftreten einer Phosphoreszenz so günstig wie möglich gewählt wurden. Dagegen gaben alle Verbindungen, das Präcalciferol ausgenommen, unter diesen Umständen eine charakteristische Fluoreszenz. Die Fluoreszenzspektren erwiesen sich spiegelsymmetrisch zu den Absorptionsspektren der betreffenden Substanzen (Abb. 2). Sie scheinen demnach vom Zurückfall in den Grundzustand der sich im ersten angeregten Singulettzustand befindlichen Moleküle herzurühren. Wir möchten also vorläufig den Schluß ziehen, daß es für die Annahme von Triplettzuständen keinen experimentellen Grund gibt und daß eine Beschreibung, die mit dem Auftreten von Reaktionen im kurzlebigen angeregten Singulettzustand rechnet, etwas für sich hat. Man könnte auch noch darauf hinweisen, daß die ausgesprochene stereochemische Spezifität, die den Reaktionen des Bestrahlungsschemas eigen ist, sich besser mit einem solchen Mechanismus vereinbaren läßt als mit dem Auftreten von langlebigen intermediären Triplettzuständen. Im letzteren Fall hätte man z. B. zu erwarten, daß die von Anregung der *cis/trans*-Isomeren P und T herrührenden reaktionsfähigen Teilchen durch die Drehbarkeit um die 6,7-Bindung bald nach ihrer Bildung ihre Herkunft vergessen würden. Diese aktivierten Moleküle sollten dann dasselbe Produkt liefern, unabhängig davon, ob sie aus der *cis*-Form oder der *trans*-Form entstanden sind. Das ist aber nicht der Fall: Angeregtes Präcalciferol geht bei der Zyklisierung in Ergosterin über, während das *trans*-isomere Tachysterin in spezifischer Weise Lumisterin liefert.

Wir wollen nun noch versuchen, in spekulativer Weise etwas tiefer in diese merkwürdigen stereochemischen Spezifitäten einzudringen.

Abb. 3 gibt die vier möglichen flachen Konformationen des Tachysterins sowie eine schematische Andeutung der aus diesen durch Lichtabsorption hervorgehenden angeregten Zustände.

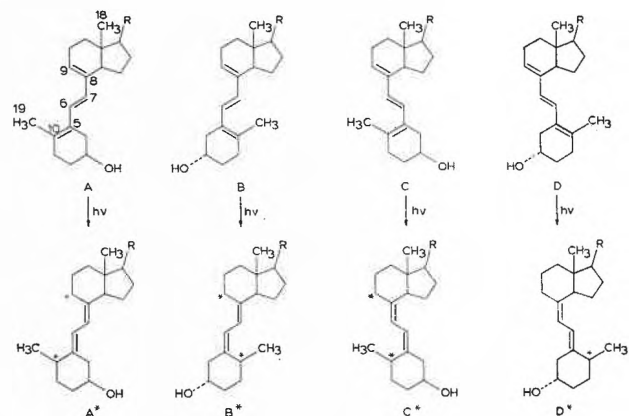


Abb. 3. Schematische Darstellung der flachen Konformationen des Tachysterins und die aus diesen durch Lichtabsorption entstehenden angeregten Zustände

Die Bindungen des konjugierten Systems, die im Grundzustand vorwiegend Doppelbindungscharakter haben, werden im angeregten Zustand mehr den Charakter von Einfachbindungen zeigen, während dagegen die Drehung um die Bindungen, die im Grundzustand einfach sind, im angeregten Zustand erschwert ist. Man sieht, daß nur eine der vier Konformationen des Tachysterins im angeregten Zustand nach Drehung um die 6,7-Bindung zu einem Ringschluß imstande ist. Weil diese eine Konformation außerdem noch relativ ungünstig ist, so scheint es verständlich, daß die Zyklisierungsreaktion eine kleine Wahrscheinlichkeit hat, d.h. daß sie mit niedriger Quantenausbeute abläuft. Weiter ist ersichtlich, daß die Näherung der Atome 9 und 10, wie sie durch Drehung um die 6,7-Bindung ermöglicht wird, automatisch zur Bildung der Antikonfiguration der C<sub>19</sub>-Methylgruppe und des Wasserstoffatoms an C<sub>9</sub> führt.

Es ist aber überraschend, daß nur Drehung in eine Richtung und Bildung des Lumisterins erfolgt, während die spiegelbildliche Reaktion, die zum Ergosterin führen würde, unterbleibt. Diese fast paradoxe Einseitigkeit erscheint jedoch erklärbar auf Grund von Betrachtungen mit Molekülmodellen, die zeigen, daß die Drehung in eine Richtung, die zur Bildung des Ergosterins führen würde, einer sterischen Hinderung durch die Wechselwirkung der beiden Methylgruppen 18 und 19 unterliegt. Die Näherung des Atomes C<sub>10</sub> von der Hintenseite des C-Ringes («rear-attack»), die die Möglichkeit der Bildung von Lumisterin eröffnet, ist dagegen praktisch unbehindert.

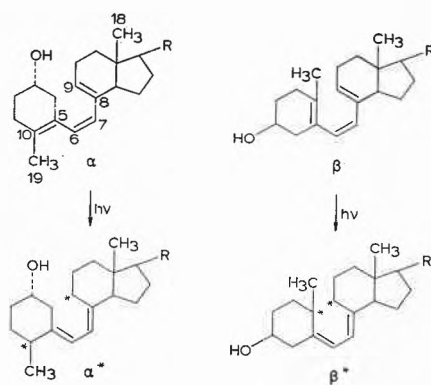


Abb. 4. Schematische Darstellung der flachen Konformationen des Präcalciferols und die korrespondierenden angeregten Zustände

Es erscheint etwas sonderbar, daß eine relativ kleine sterische Hinderung einen solchen entscheidend Einfluß haben soll. Vielleicht ist das aber für photochemische Umsetzungen charakteristisch, da bei diesen Reaktionen die Bildung und Spaltung der Elektronenpaarbindungen öfters mit einer zu vernachlässigenden Aktivierungsenergie vor sich geht und sterische Hinderungen auf dem Wege zur reagierenden Konformationen, die ja in kurzer Zeit durchlaufen sein muß, den Ablauf bestimmen.

Beim Präcalciferol sind die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter als beim Tachysterin, weil hier keine ungehinderten flachen Konformationen existieren können. Es scheint nicht verantwortbar, hier mit den Betrachtungen in Einzelheiten zu gehen, da eine Untersuchung der beim Präcalciferol auftretenden Konstellationen und deren Stabilitäten noch aussteht. Man kann aber doch schon einige Schlußfolgerungen machen. So zeigt es sich, daß alle angeregten Konformationen durch eine Drehung um die 6,7-Bindung in die *trans*-Form übergehen können. Diese Isomerisierung verläuft mit einer guten Quantenausbeute (0,47). Auch ist es klar, daß bei der Zyklisierung des Hexatriensystems im angeregten Zustand wiederum die Antikonfiguration an den Zentren 9 und 10 resultieren wird.

Schließlich sei hervorgehoben, daß der thermische Ringschluß des Präcalciferols, der bei etwa 150° erfolgt, einen anderen Charakter hat. Im Grundzustand des Moleküls tritt Drehung um die (5,6)- und (7,8)-Bindungen auf; außerdem sind die Symmetrieeigenschaften

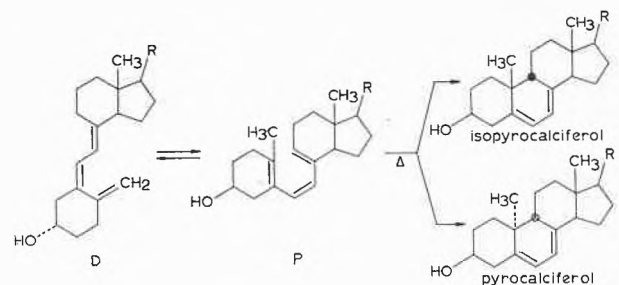


Abb. 5. Bildung von Pyro- und Isopyrocalciferol

der höchsten Elektronenbahnen verschieden. Die in diesem Falle eintretende Bildung von den 9,10-Synisomeren, des 9β-Ergosterins und des 9α-Lumisterins, läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß im Übergangszustand eine optimale Überlappung der π-Elektronen der 10-5- und 8-9-Bindungen angestrebt wird.

Nachdem wir uns also über die photochemische und thermische Zyklisierung der Hexatrienderivate orientiert haben, möchte ich nun die Reaktionen des Cyclohexadiensystems nochmals kurz besprechen. Es ist schon hervorgehoben worden, daß bei einfachen Molekülen die Aufspaltung dieses Ringsystems unter Bildung eines Hexatrienderivates eine im angeregten Zustand normale Reaktionsweise zu sein scheint.

Bei den 9,10-Anti-Isomeren Ergosterin und Lumisterin kann man sich leicht davon überzeugen, daß das Auseinandergehen der Atome 9 und 10 ohne Schwierigkeiten abläuft und daß auf dem Wege zum offenen Hexatrien-

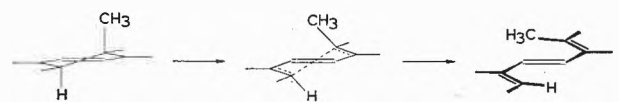


Abb. 6. Auseinandergehen der Atome 9 und 10 beim angeregten Zustand von Ergosterin

system eine energetisch ungünstige Situation nicht auftritt. Wenn nun aber, wie beim Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol, Synanordnung an den Atomen 9 und 10 vorherrscht, so ist ein glattes Auseinandergehen der Atome 9 und 10 in der angegebenen Weise nicht möglich.

Die angeregten Moleküle suchen einen anderen Reaktionsweg, der zum Photopyrocalciferol und Photoisopyrocalciferol führt, Verbindungen, die nach DAUBEN und FONKEN eine Bicyclohexenstruktur haben<sup>10</sup>.

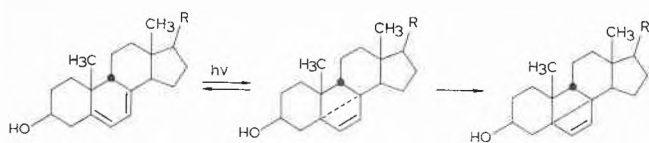


Abb. 7. Photochemische Bildung des Photoisopyrocalciferols nach DAUBEN und FONKEN

Die Reaktion, mit der ich diesen Vortrag schließen möchte, ist die wohl am besten bekannte photochemische Reaktion: die sogenannte einfache *cis-trans*-Isomerisierung<sup>11, 12</sup>. Als wir diese Umsetzung am Isomerenpaar Präcalciferol-Tachysterol bei tiefer Temperatur (80 °K) durchzuführen versuchten, ergab sich, daß zwar das *cis*-Isomere sich noch photochemisch in das *trans*-Isomere überführen ließ, daß aber das *trans*-Isomere bei der Bestrahlung unverändert blieb. Dieselbe Erscheinung trat auch beim Isomerenpaar *trans*- und *cis*-Stilben auf. Es liegt kein Viskositätseffekt vor, sondern ein reiner Temperatureffekt, denn dieses Verhalten ließ sich nicht nur

<sup>10</sup> W. G. DAUBEN und G. F. FONKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4060.

<sup>11</sup> R. J. DE KOCK, N. G. MINNAARD und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 922.

<sup>12</sup> G. RIEZEBOS und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 446.

in unterkühlten glasartigen Lösungsmitteln, sondern auch in flüssigem Propan nachweisen. Offenbar benötigt der *trans-cis*-Übergang im angeregten Elektronenzustand eine wenn auch kleine thermische Aktivierung, während die nichtflache *cis*-Verbindung durch Aufnahme eines Lichtquants in eine energiereichere Konstellation übergeht, wie das auch theoretisch zu erwarten ist. Von diesem Zustand, der etwa dem einer gespannten Feder vergleichbar ist, kann der Übergang zur *trans*-Form ohne weitere thermische Aktivierung ablaufen. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials scheint es auch für diese *cis-trans*-Isomerisierung noch verfrüht, einen Biradikalzweischenzustand anzunehmen.

Mit den angeführten Beispielen sollte ein orientierendes Bild der von uns in den letzten Jahren auf dem Gebiete der photochemischen Reaktionen ausgeführten Untersuchungen gegeben werden. Ich möchte unsere Erfahrungen in vier Schlußfolgerungen zusammenfassen:

1. Photochemische Reaktionen verlaufen nicht immer in homolytischer Weise, sondern können auch heterolytisch vor sich gehen.
2. Solche Reaktionen vollziehen sich auch im kurzlebigen angeregten Singulettzustand und nicht nur in Triplettzuständen, wie meistens angenommen wird.
3. Die Reaktionen im angeregten Zustand zeigen eine sehr große, von der im Grundzustand verschiedene Spezifität.
4. Kombination von Ergebnissen, erhalten mit einfachen Molekülen einerseits und mit komplizierteren Systemen andererseits, hat sich auch auf diesem Gebiete als besonders fruchtbar erwiesen.

## Probleme der makromolekularen Chemie

Von HANS-GEORG ELIAS \*

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Zu allen Zeiten hat sich die Naturwissenschaft bemüht, nicht nur mehr Kenntnisse zu erlangen, sondern auch immer mehr Kenntnisse unter immer weniger Gesichtspunkten zu verstehen. Es ist verständlich, daß derartige übergeordnete Gesichtspunkte um so stärker herausgearbeitet werden können, je älter der betreffende Wissenschaftszweig ist.

Die junge Wissenschaft der makromolekularen Chemie hat erst relativ wenige solcher allgemeinen Prinzipien aufstellen können. Indessen ist der Grund dafür

nicht nur allein in dem geringen Alter der makromolekularen Chemie zu suchen. Glück und Unglück der makromolekularen Chemie ist es ja, daß einzelne ihrer Teilgebiete wirtschaftlich so außerordentlich wichtig geworden sind. Synthetisch hergestellte Makromoleküle dienen als Plaste, Elaste und Fasern, als Bodenverbesserungsmittel, als Schlepper für Pharmaka und viele andere Zwecke mehr. Das starke Interesse der Industrie bewirkt aber nicht nur eine kaum mehr zu übersehende Stofffülle (man rechnet heute mit 20000 Publikationen pro Jahr im Gebiet der makromolekularen Chemie und ihrer Randgebiete), es führt auch dazu, daß durch die

\* Antrittsvorlesung, gehalten am 20. Januar 1962.

Vielgestalt der Phänomene die Zusammenhänge manchmal eher verdeckt als aufgedeckt werden.

Obwohl die makromolekulare Chemie eine Grundlagenwissenschaft ist und demzufolge wiederum als Hilfswissenschaft für solche Fachgebiete wie Kunststoffchemie, Textilchemie, Agrikulturchemie, Biophysik oder Molekularbiologie dient, werden die Zusammenhänge zwischen diesen Teilgebieten oft übersehen, jedenfalls, soweit es die makromolekulare Chemie betrifft. Beispielsweise sind jedoch enzymatische Reaktionen nicht nur in ihrer stereoregulierenden Wirkung, sondern auch in ihrer Kinetik modernen Polymersynthesen sehr ähnlich. Die Chemie der Polyamide bleibt natürlich gleich, ob man das Nylon nun als Faser oder als Werkstoff für Zahnräder benutzt. Die Theorie der Lösungen und damit auch die Methodik der Molekulargewichtsbestimmung macht keinen Unterschied zwischen synthetischen Polymeren und z.B. Proteinen.

Man kann sich auch manchmal nicht des Gefühles erwehren, daß der makromolekularen Chemie immer noch etwas der Geruch einer «Schmierchemie» anhängt. Fremde Arbeitsmethoden und fremde Vorstellungen mögen das Ihre dazu beitragen. Natürlich muß es einen in der niedermolekularen Chemie Geschulten befremden, wenn sich die gewohnten Arbeitsoperationen nicht auf die Untersuchung makromolekularer Substanzen übertragen lassen: Kristallisieren und Destillieren werden durch eine fraktionierte Fällung ersetzt, beim Schmelzpunkt muß man noch auf den Erweichungspunkt oder einen Einfluß der Überstruktur achten. Bei Synthesen verändern anscheinend geringfügige Variationen im Milieu, wie Lösungsmittel oder Temperatur, nicht nur wie in der niedermolekularen Chemie die Ausbeute, sondern führen zu Makromolekülen ganz anderen Aufbaues oder verhindern gar die Polyreaktion völlig. Ganz anderer Aufbau heißt aber hier nicht eine völlig andere Bruttoformel, sondern vielleicht nur eine zusätzliche Verzweigungsstelle auf 1000 Kettenatome, eine Änderung in der Aminosäuresequenz, ein Einbau einer «Lockerstelle», wie Sauerstoffatome in eine Polymerkette von vielen tausend Atomen, oder Änderungen im Molekulargewicht oder der Molekulargewichtsverteilung. Was Wunder, wenn man manchmal meint, die Synthesen seien nicht so reproduzierbar wie in der niedermolekularen Chemie, oder es käme nicht gar so darauf an.

In Wirklichkeit sind jedoch die Anforderungen, die an die Genauigkeit der mit diesen Substanzen arbeitenden Chemiker gestellt werden, weit höher als in der niedermolekularen Chemie. Einige Beispiele mögen dies belegen.

In der polymerhomologen Reihe der *n*-Paraffine soll z.B. durch Reaktion mit Sauerstoff jede 1000. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gesprengt werden. Beim Äthan würde das bedeuten, daß jedes 1000. Molekül zerstört wird. Eine Reaktion, die nur 0,01 % aller vorhandenen Moleküle angreift, läßt sich jedoch nur schwierig nachweisen. Ganz anders aber in der makromolekularen Chemie. Hier ruft eine Sprengung jeder

1000. Bindung schon drastische und gut meßbare Änderungen hervor. Ein Polyäthylen vom Molekulargewicht 28000 wird nämlich nach Sprengung jeder 1000. Bindung ein Molekulargewicht von nur noch 14000 aufweisen, ein solches vom Ausgangsmolekulargewicht 2,8 Millionen zerfällt ebenfalls in Stücke vom mittleren Molekulargewicht 14000.

Ein anderes Beispiel: Die radikalische Polymerisation von Vinylacetat wird merklich beeinflusst, wenn der Sauerstoffgehalt des Monomeren über 2 p.p.m. liegt. Bis heute ist jedoch noch keine Methode bekannt, wie man solche Sauerstoffgehalte in Monomeren direkt, routinemäßig und quantitativ nachweisen könnte.

Oder: Bei der Polykondensation von Dicarbonsäuren und Dialkoholen sollte man zu Polyestern mit unendlich hohem Molekulargewicht kommen, wenn man von stöchiometrischen Mengen an funktionellen Gruppen ausgeht und das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Polyesters liegt. Verschiebungen in der Ausgangszusammensetzung können jedoch den maximal erreichbaren Polykondensationsgrad sehr herabdrücken (Tabelle 1).

Oder: Alkylaluminiumhalogenide reagieren bekanntlich außerordentlich heftig mit Wasser. Es ist ferner bekannt, daß Alkylaluminiumhalogenide die Polymerisation von Styrol und Isopren initiieren können. Reinigt man aber die Alkylaluminiumhalogenide so gut, daß sie den Anforderungen einer kinetischen Reaktionsanalyse entsprechen, so bekommt man über Monate keine Reaktion mit Styrol oder Isopren. Erst nach Zugabe von Spuren Wasser zu den Alkylaluminiumhalogeniden tritt Polymerisation ein<sup>1</sup>.

Tabelle 1: Maximal erreichbares Zahlenmittel des Polykondensationsgrades  $P_n$  in Abhängigkeit von Umsatz und molarem Verhältnis OH/COOH

Umsatz an COOH-Gruppen	$(P_n)_{\max}$ bei einem Ausgangsverhältnis OH/COOH von		
	1:1	1,001:1	1,2:1
90 %	10	9,96	5,5
99 %	100	95,3	10,0
99,9 %	1000	667	10,9
99,99 %	10000	1666	~ 11

Zu diesen mehr experimentellen Problemen treten einige begriffliche. Es ist für den Neankömmling in diesem Gebiet außerordentlich verwirrend, daß der so schön klare Begriff des Molekulargewichts schlechthin in der makromolekularen Chemie überhaupt keine Bedeutung besitzt. In der Regel besteht nämlich eine makromolekulare Substanz aus Gemischen von Molekülen sehr verschiedener Molekulargewichte. Je nach Methode erhält man daher verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichtes:

das Zahlenmittel, wenn man mit colligativen Methoden, wie Osmose, Kryoskopie oder Ebullioskopie, arbeitet,

das Gewichtsmittel wie bei der Lichtstreuung oder dem Sedimentationsgleichgewicht oder aber auch gemischte Mittel wie bei der Kombination von Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusion.

<sup>1</sup> H.J. SINN, H. WINTER und W.V. TIRPITZ, *Makromol. Chem.* 48 (1961) 59.

Einzig die Enzyme scheinen nach unseren bisherigen Kenntnissen molekulareinheitlich zu sein, d.h. aus Molekülen gleichen chemischen und physikalischen Aufbaues zu bestehen.

Dieser in der niedermolekularen Chemie nur bei einigen Spezialproblemen anzutreffende Einfluß der Statistik ist in der makromolekularen Chemie von entscheidender Bedeutung, gleichgültig, ob es sich um die Kinetik von Polyreaktionen, Konfigurationsprobleme oder Gebrauchseigenschaften handelt. Etwas extrem ausgedrückt: In der niedermolekularen Chemie haben wir es mit Punktmolekülen, in der makromolekularen Chemie mit Molekülen zu tun, deren Ausdehnung viel größer als die umgebenden Moleküle des Mediums sind. Gleichwohl ist es aber zweckmäßig, Makromoleküle und Lösungsmittelmoleküle nicht als zwei getrennte Phasen zu behandeln, wie es vor vielen Jahren in der Kolloidchemie Brauch war.

### Synthesen

Betrachten wir nun einige Probleme bei der Synthese von Makromolekülen. Noch vor einigen Jahren schien alles sehr schön klar und übersichtlich, jedenfalls, wenn man den Lehrbüchern glaubte. Auf der einen Seite hatte man die Polykondensationen, auf der anderen die Polymerisationen. Eine typische Polykondensation ist z.B. die Bildung von Polyestern aus Dicarbonsäuren und Dialkoholen<sup>2</sup>:



Die Kennzeichen einer Polykondensation sind: die Abspaltung eines niedermolekularen Bestandteiles, das Auftreten stabiler, isolierbarer Zwischenprodukte, gleiche Aktivierungsenergien für alle Stufen und folglich Gleichgewichte zwischen diesen Stufen. Der Polykondensationsgrad und damit das Molekulargewicht nehmen mit der Zeit zu, der Umsatz an funktionellen Gruppen ebenfalls. Der Umsatz an Molekülen bleibt dagegen konstant (Abb. 1).

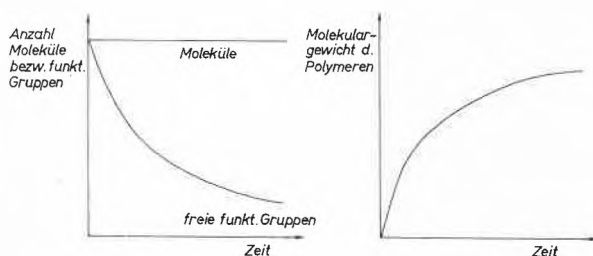
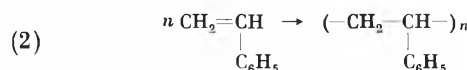


Abb. 1

Schematische Darstellung des Ablaufes einer Polykondensation

<sup>2</sup> W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 2548.

Anders dagegen die Polymerisation, z.B. die radikalische Polymerisation von Styrol<sup>3</sup>:



Bei der Polymerisation werden keine niedermolekularen Bestandteile abgespalten, das neuankommende Monomermolekül «addiert» sich vielmehr an die wachsende Kette. Die Aktivierungsenergie ist für die 1. Stufe, die Startreaktion, höher als für die folgenden Stufen. Bei diesen, den Wachstumsschritten, ist sie jedoch gleich groß. Die als Zwischenprodukte entstehenden Ketten-träger sind viel reaktionsfreudiger als das Monomere und das Polymere und können daher nicht isoliert werden. Das Molekulargewicht des Polymeren steigt zunächst mit zunehmender Zeit stark an, bis die Anzahl der pro Zeiteinheit sich neubildenden Radikale gleich der Anzahl der in der gleichen Zeit desaktivierten ist. Sobald sich dieser stationäre Zustand eingestellt hat, bleibt das Molekulargewicht konstant. Der Umsatz an Monomermolekülen und an Doppelbindungen nimmt kontinuierlich mit der Zeit zu. Ein Unterschied zwischen Polymerisation und Polykondensation besteht also darin, daß das Molekulargewicht bei der Polymerisation praktisch unabhängig von der Zeit ist, während es bei der

Polykondensation bis zur Einstellung des Polykondensationsgleichgewichtes laufend zunimmt (Abb. 2).

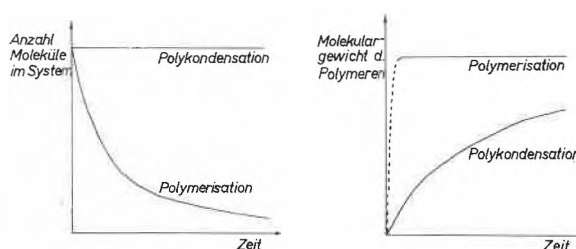
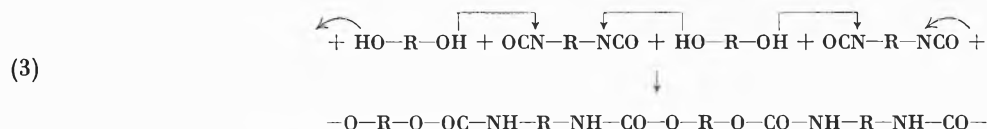


Abb. 2. Schematische Darstellung des Ablaufes einer Polymerisation im Vergleich zur Polykondensation

Diese prinzipielle Einteilung wurde auch nicht durchbrochen, als man diesen beiden Grenzfällen den Typ der Polyaddition zur Seite stellte<sup>4</sup>. Als Beispiel sei die Polyurethanbildung aus Diisocyanat und Dialkoholen genannt:

<sup>3</sup> H. STAUDINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 53 (1920) 1073, 59 (1926) 3019, 62 (1929) 241.

<sup>4</sup> O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 (1947) 257.



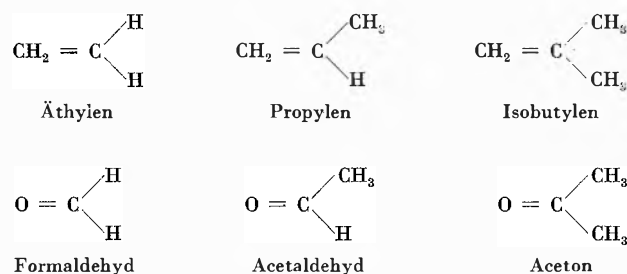
Bei dieser Polyreaktion werden im Gegensatz zur Polykondensation keine niedermolekularen Bestandteile abgespalten, dafür erfolgt Wanderung eines Wasserstoffatoms. Wie bei einer substituierenden Polykondensation ist jedoch die Aktivierungsenergie für jede Stufe, auch für die erste, gleich groß. Ebenfalls können wie bei der substituierenden Polykondensation die einzelnen Stufen gefaßt werden. Auch nimmt das Molekulargewicht mit dem Umsatz an funktionellen Gruppen zu. Die Polyaddition des deutschen Sprachgebrauches ist daher zweckmäßiger als Untergruppe der Polykondensationsreaktionen einzuordnen und nicht gleichberechtigt neben Polymerisation und Polykondensation zu stellen.

Daneben gab es aber schon seit der Frühzeit der makromolekularen Chemie Polyreaktionen, die nur schwierig in dieses Schema einzuordnen waren, z. B. die Polymerisationen des zyklischen Äthers Äthylenoxyd<sup>5</sup> oder die Polymerisation von Formaldehyd. An den Polymeren des Formaldehydes, den Polyoxymethylenen, führten STAUDINGER und LÜTHY<sup>6</sup> ja hier in dieser Hochschule die ersten grundlegenden Untersuchungen aus, die die Existenz der Makromoleküle überhaupt erst bewiesen. Aus Analogiegründen wird die Polymerisation von Formaldehyd als anionische oder kationische Polymerisation beschrieben<sup>7</sup>, doch fehlen eingehendere kinetische Untersuchungen.

Die Polymerbildung aus Formaldehyd ist besonders interessant, weil hier eine Doppelbindung zwischen Heteroatomen geöffnet wird. Auch andere Aldehyde geben unter geeigneten Bedingungen Polymere. Schon 1901 wurde berichtet, daß Benzaldehyd beim Belichten in ein Polymer übergeht<sup>8</sup>. 1933 wurde Acetaldehyd durch Gefrieren des Monomeren in ein Polymer umgewandelt<sup>9</sup>, eine bedeutsame Beobachtung, die bisher nicht recht in ihrer Tragweite gewürdigt wurde.

Man kann sich nun fragen, auf welche Weise man eine Polymerisation der Ketogruppe des Acetons erreichen kann. Aceton ist letztlich ein dimethylsubstituierter Formaldehyd, Acetaldehyd ein monosubstituierter. Nun

weiß man ja von der Olefinreihe, daß sich die entsprechenden Glieder (Äthylen, Propylen und Isobutylen) ebenfalls polymerisieren lassen. Warum sollte das in der Reihe Formaldehyd—Acetaldehyd—Aceton nicht ebenfalls möglich sein?



Wenn man diese etwas naiv klingende Frage lösen will, ist es gut, sich einige Kenntnisse über die Prinzipien der Polymerisation ins Gedächtnis zurückzurufen. Eine Polymerisation kann wie jede chemische Reaktion nur dann stattfinden, wenn erstens die Freie Bildungsenthalpie negativ ist und zweitens die Reaktion nicht zu langsam abläuft. Wir wissen nun aber, daß die Polymeren des Formaldehydes recht instabil sind (vgl. <sup>7</sup>), sofern nicht durch besondere Maßnahmen die Endgruppen blockiert werden. Aus Analogiegründen ist beim Polyaceton ein ähnlicher Effekt zu erwarten.

Man kann nun danach fragen, warum die Polymeren des Formaldehydes instabil sind. Das liegt daran, daß ihre Bildungsreaktion bei Abwesenheit von Verunreinigungen eine Polymerisation ohne Kettenabbruch ist. Während sich nämlich bei der radikalischen Polymerisation z. B. des Styrols zwei wachsende Ketten durch Kombination oder Disproportionierung desaktivieren können, geht dies bei einer ionischen Polymerisation wegen der gleichsinnigen Ladung der Kettenenden nicht. Sofern nicht andere Übertragungsreaktionen, wie z. B. die Protonübertragung, für den Abbruch einer individuellen Kette sorgen, bleibt hier das aktive Kettenende lebensfähig, auch wenn das Monomere verbraucht ist. Es entstehen «lebende Polymere», die deswegen so heißen<sup>10</sup>, weil bei einer erneuten Zugabe von Monomeren die Polyreaktion weitergeht.

Polyreaktionen ohne Kettenabbruch weisen aber noch eine weitere Besonderheit auf. Die Anlagerung eines Monomeren an ein solches lebendes Ende ist nämlich eine Gleichgewichtsreaktion. Im Gegensatz zur Polykondensation besteht das Gleichgewicht hier aber nicht

<sup>5</sup> F. PATAT, *Kunststoffe - Plastic* 5 (1958) 297; F. PATAT und B. WOJTECH, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 1.

<sup>6</sup> H. STAUDINGER und M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 41.

<sup>7</sup> Für eine Übersicht, vgl. W. KERN, H. CHERDRON, V. JAACKS, H. BAADER, H. DEIBIG, A. GIEFER, L. HÖHR und A. WILDENAU, *Angew. Chem.* 73 (1961) 177.

<sup>8</sup> G. CIAMICIAN und P. SILBER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 1530, 36 (1903) 1575.

<sup>9</sup> M. LETORT, *C. R. Acad. Sci.* 203 (1936) 767; M. S. TRAVERS, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 246; M. LETORT und A. J. RICHARD, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 86.

<sup>10</sup> M. SZWARC, *Nature* 178 (1956) 1168.

zwischen funktionellen Gruppen von Polymeren, sondern zwischen Polymeren und Monomeren, also zwischen Polymerisation und Depolymerisation. Bei einer gewissen oberen Temperatur, der «ceiling temperature»<sup>11</sup>, werden die Geschwindigkeiten von Polymerisation und Depolymerisation gleich groß. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist bei dieser Temperatur daher die Freie Reaktionsenthalpie für beide Reaktionen (Polymerisation und Depolymerisation) gleich null. Die ceiling temperature  $T_c$  oder «thermodynamische Grenztemperatur» ist daher durch den Quotienten von Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und Reaktionsentropie  $\Delta S$  gegeben:

$$(4) \quad T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{\Delta H_{\text{polymer}} - \Delta H_{\text{monomer}}}{\Delta S_{\text{polymer}} - \Delta S_{\text{monomer}}} = \frac{-(\Delta H_{\text{monomer}} - \Delta H_{\text{polymer}})}{-(\Delta S_{\text{monomer}} - \Delta S_{\text{polymer}})}$$

Die Höhe der ceiling temperature  $T_c$  hängt nun sehr von der Konstitution des Monomeren ab. Sie liegt beim Äthylen über 135°C, beim Propylen bei 90°C und beim Isobutylen bei 4°C<sup>11</sup>. Bei der Reihe Formaldehyd—Acetaldehyd—Aceton können die thermodynamischen Grenztemperaturen nur abgeschätzt werden. Sie werden beim Formaldehyd sicher unter 100°C liegen\*, beim Acetaldehyd wahrscheinlich zwischen -10 und -40°C\*\*. Aceton muß daher eine sehr niedrig liegende ceiling temperature haben, vermutlich -100°C oder noch tiefer.

Man kann sich nun fragen, auf welche Weise die thermodynamische Grenztemperatur erhöht werden kann. Wie Gl. (4) zeigt, muß man dazu durch zusätzliche Maßnahmen entweder die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  heraufsetzen oder die Reaktionsentropie  $\Delta S$  erniedrigen. Der zweite Weg wird der günstigere sein, da er größere Variationsmöglichkeiten bietet. Man kann also die Entropie des Monomeren erniedrigen oder die des Polymeren erhöhen.

Die Entropie des Acetons kann nun auf verschiedene Arten herabgesetzt werden:

1. durch Erhöhung der Acetonkonzentration,
2. durch Arbeiten unter Druck,
3. durch Übergang in den festen Zustand,
4. durch Bildung von Komplexen.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß sie eine gewisse Vorordnung des Acetons herbeiführen. Nun kann man aber die Acetonkonzentration nur solange erhöhen, bis

\* Gasförmiger Formaldehyd polymerisiert nicht bei 100°C, vgl.<sup>12</sup>.

\*\* Bei -10°C wird keine Polymerisation beobachtet<sup>13</sup>, wohl aber bei -40°C<sup>14</sup> und tiefer<sup>13,14</sup>.

<sup>11</sup> F. S. DAINTON und K. J. IVIN, *Quart. Rev.* 12 (1958) 61.

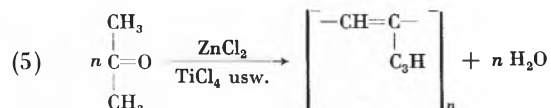
<sup>12</sup> R. G. W. NORRISH und J. E. CARRUTHERS, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 195.

<sup>13</sup> J. FURUKAWA, T. SAECUSA, T. TSURUTA, H. FUJII und T. TANTANO, *Makromol. Chem.* 33 (1959) 32; *J. Polymer Sci.* 36 (1959) 546.

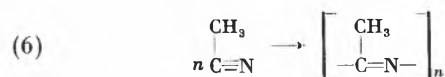
<sup>14</sup> O. VOGL, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 261.

man schließlich in Flüssigkeit ohne Lösungsmittel arbeitet. Auch der Druckeinfluß ist bekanntlich nicht sehr hoch. Von Interesse sind daher die beiden zuletzt genannten Verfahren: Polymerisation im festen Zustand und Komplexbildung der Monomeren. Tatsächlich teilte vor einigen Monaten KARGIN *et al.*<sup>15</sup> in einer kurzen Notiz mit, daß durch Einstrahlen von Aceton- und Magnesiumdampf im Vakuum an einer auf -180°C gekühlten Wand Polyaceton erzeugt werden kann, also durch Polymerisation im festen Zustand. Die Polymeren sind erwartungsgemäß ohne zusätzliche Blockierung der Endgruppen instabil.

Vom gleichen Autor ist auch die Umwandlung von Aceton in Polymere durch primär gebildete Komplexe des Acetons beschrieben worden<sup>16</sup>. Solche Komplexe bildet Aceton z. B. mit den Dehydratisierungskatalysatoren Zinkchlorid, Berylliumchlorid oder Titanchlorid. Benutzt man relativ große Mengen dieser Salze, dann entstehen unter Wasserabspaltung in einer Polykondensationsreaktion Polyvinyle:



Das gleiche Verfahren kann benutzt werden, um die Nitrilgruppe zu polymerisieren. Acetonitril bildet z. B. mit den genannten Salzen (Titanchlorid, Zinkchlorid, Berylliumchlorid usw.) Komplexe vom Typ  $\text{MeX}_n \cdot 2\text{RCN}$ . Beim Erwärmen dieser Komplexe im Autoklaven auf 180 bis 350°C polymerisiert dann das Acetonitril zur entsprechenden Poly-Schiffschen Base<sup>17</sup>



Die Auslösung einer Polymerisation unterhalb des Schmelzpunktes bietet natürlich besondere Probleme, da man entweder im festen Zustand selbst oder während der Bildung des Festkörpers auf irgendeine Weise «aktive Zentren» schaffen muß. Als solche können ungepaarte Elektronen, Elektronenpaare oder Elektronenpaarlücken dienen. Praktisch hat man folgende Möglichkeiten:

<sup>15</sup> V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOR und I. M. PAPISOV, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 134 (1960) 1098.

<sup>16</sup> V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV, I. M. PAPISOV und G. J. KUROČKINA, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 140 (1961) 122.

<sup>17</sup> V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV und A. B. ZEZIN, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 139 (1961) 605.

1. photochemische Zersetzung von Radikalbildnern im festen Monomeren,
2. gleichzeitiges Niederschlagen von atomaren und molekularen Dispersionen mit dem Monomeren an einer tiefgekühlten Wand,
3. Einstrahlen von Elektronen hoher Energie in das feste Monomere.

Die photochemische Zersetzung von Radikalbildnern im festen Monomeren ist nicht gut reproduzierbar<sup>18</sup>, doch führen eventuell apparative Verbesserungen weiter. Atomare und molekulare Dispersionen können mit dem Molekularstrahlverfahren von SEMENOV<sup>19</sup> erzeugt werden. Nach dieser Methode ist die geschilderte Polymerisation von Aceton mit Magnesiumdampf vorgenommen worden, doch haben sich je nach Monomer auch andere Substanzen, wie Lithiumchlorid und Berylliumchlorid (bei Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat)<sup>20</sup>, als wirksam erwiesen. Die Polymerisationen scheinen teils ionisch, teils radikalisch abzulaufen.

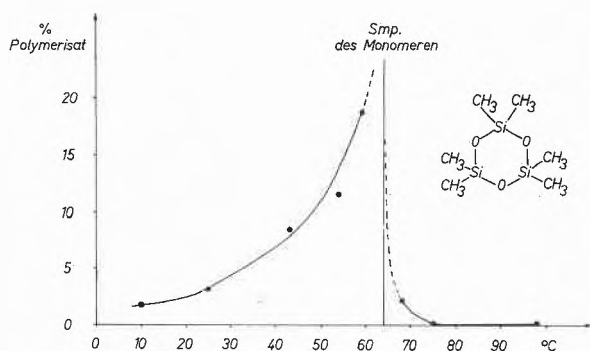


Abb. 3. Umsatz von Hexamethylcyclotrisiloxan in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Text)<sup>21</sup>

Die Polymerisation im festen Zustand läßt sich auch gut durch Elektronen hoher Energie anregen. Dabei wird beobachtet, daß der Umsatz in der Nähe des Schmelzpunktes besonders hoch ist, wie Abb. 3 für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan zeigt<sup>21</sup>. Der Befund kann wie folgt erklärt werden: die Polymerisation beginnt vermutlich an Versetzungen, Fehlstellen oder Zonen hoher Spannung und führt zur Ausbildung zweier Phasen: Monomer und Polymer. Die Polymerisation findet an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen statt. Sie wird daher um so besser ablaufen, je besser sich die beiden Phasen bilden können, eben am Schmelzpunkt. Die Kristallsymmetrie hat dagegen keinen Einfluß auf die Polymerisation.

Bei der Polymerisation im festen Zustand entstehen im allgemeinen amorphe Polymere. Auch diese Erschei-

nung läßt sich leicht erklären. Das Polymere ist bekanntlich immer dichter als das entsprechende Monomere. Je größer die Dichtedifferenz zwischen Monomer und Polymer nun ist, um so größer ist die Spannung und um so schwieriger die Polymerisation. Bei kristallinen Polymeren ist aber der Dichteunterschied zum Monomeren noch größer als bei amorphen Polymeren. Die Bildung amorpher Polymerer ist daher bevorzugt.

### Kinetik und Mechanismus

Bei vielen neuen und ungewöhnlichen Monomeren ist also vorauszusehen, daß sie nur nach einem ionischen Mechanismus und dann ohne Abbruchsreaktion polymerisiert werden können. Sofern die *ceiling temperature* nicht genügend hoch liegt, wird man in diesem Fall versuchen, durch zusätzliche Maßnahmen die Reaktionsentropie zu verringern. Daraus ergeben sich zwangsläufig Auswahlregeln für mögliche Initiatoren der Polymerisation. Von diesen wird man wiederum auf Grund molekularer Betrachtungen diejenigen auswählen, die mit einer möglichst niedrigen Bruttoaktivierungsenergie arbeiten.

Für die Konfiguration und Konformation der entstehenden Polymeren ist nun der eigentliche Mechanismus der Polyreaktion entscheidend. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Konformation der entstandenen Polymeren die Kinetik der Reaktion beeinflusst. Allerdings ist die Anzahl der verschiedenartigsten und sich teilweise widersprechenden Beobachtungen bei der stereospezifischen Polymerisation derartig groß, daß bis jetzt noch keine übergeordneten Prinzipien gefunden wurden, die eine bestimmte Konfiguration des Polymeren lediglich aus Konstitution von Monomeren und Initiator sowie aus Milieueinflüssen vorherzusagen gestatten (vgl. z. B.<sup>22</sup>).

Die ersten Beobachtungen über stereospezifische Polymerisationen stammen von SCHILDKNECHT aus dem Jahre 1948<sup>23</sup>. Radikalisch hergestellte Polyvinyläther waren amorph, kationisch bei tiefen Temperaturen erzeugte dagegen kristallin. Erst die Entdeckung von NATTA<sup>24-26</sup>, daß Ziegler-Katalysatoren vom Typ Aluminiumalkyl-Titanchlorid hochkristallisierbare Polymere erzeugen können, rief jedoch auf diesem Gebiet eine ausgedehnte Aktivität hervor. Bis heute sind z. B. für Äthylen fast 2000 Katalysatorsysteme bekannt.

Diene, wie z. B. Butadien, können dabei zu 1,2-, 1,4-*cis*- oder 1,4-*trans*-Polybutadien polymerisiert werden. Bei Vinylpolymeren kann man im einfachsten Fall isotaktische, syndiotaktische oder ataktische Polymere mit

<sup>18</sup> H.-G. ELIAS, unveröffentlichte Versuche.

<sup>19</sup> N. N. SEMENOV und A. I. SALNIKOV, *Z. Physik* 38 (1926) 738.

<sup>20</sup> V. A. KARGIN, V. A. KABANOV und V. P. ZUBOV, *Vysokomol. Soed.* 1 (1959) 265.

<sup>21</sup> E. J. LAWTON, W. T. GRUBB und J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 19 (1956) 455.

<sup>22</sup> Für eine Übersicht vgl. H. HOPFF und H.-G. ELIAS, *Chimia* 15 (1961) 479.

<sup>23</sup> C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2104.

<sup>24</sup> G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI und G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708.

<sup>25</sup> G. NATTA und P. CORRADINI, *Makromol. Chem.* 16 (1959) 77.

<sup>26</sup> G. NATTA, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 213.

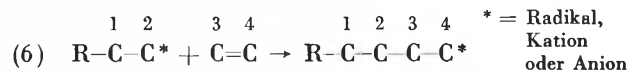
iso- und syndiotaktischen Verknüpfungen in isotaktischen, syndiotaktischen und heterotaktischen Bereichen unterscheiden. Die syndiotaktischen Vinylpolymeren weisen lange Sequenzen mit *trans*-Konformationen auf, die nur gelegentlich durch Paare in *gauche*-Stellung unterbrochen werden. Bei isotaktischen Vinylpolymeren sind dagegen alternierende *trans*- und *gauche*-Konformationen bevorzugt<sup>27, 28</sup> (Abb. 4).

Zunächst glaubte man, daß zur Einleitung stereospezifischer Polymerisationen zwei Bedingungen unbedingt erfüllt sein müssen: heterogene Initiatoren und ein ionischer Mechanismus. Die neuere Entwicklung hat jedoch gezeigt, daß je nach Monomer alle möglichen Initiatorsysteme eine stereospezifische Polymerisation auslösen können. So wurde schon zwei Jahre nach NATTAS Entdeckung die Wirkung molekular löslicher stereospezifisch wirkender Olefinkatalysatoren vorausgesagt<sup>29</sup> und am Beispiel Bis-(cyclopentadienyl)-titan-dichlorid/Diäthylaluminiumchlorid auch experimentell bewiesen<sup>30</sup>. Aber nicht nur solche «ionischen», auch radikalisch wirkende Initiatoren können die stereospezifische Polymerisation auslösen<sup>31-33</sup>.

Aus den wenigen einschlägigen Messungen geht nun hervor, daß bei den verschiedenen Arten der Verknüpfung die Aktivierungsenthalpie verschieden ist, während die Aktivierungsentropie bei iso- und syndiotaktischer Verknüpfung gleich groß ist. So wurde für die Polymerisation des Isoprens mit Lithiumdispersionen gefunden, daß die Differenz zwischen den Aktivierungsenthalpien für die 3,4- und die 1,4-*cis*-Verknüpfung nur 2,2 kcal/mol beträgt<sup>34</sup>. Bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat benötigt die isotaktische Verknüpfung sogar nur eine um 0,78 kcal/mol höhere

Aktivierungsenthalpie als die syndiotaktische<sup>35</sup>. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Möglichkeiten der Anknüpfung eines neuen Monomeren sind somit recht gering. Sie lassen jedoch zumindest für «ionische» Mechanismen verstehen, warum Milieueinflüsse, wie Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und Zusätze, von so großer Wirkung auf den sterischen Aufbau der Polymeren sind.

In grober Näherung wird man sagen können, daß es zur Erzeugung syndiotaktischer Polymerer wesentlich auf die Substituenten des Monomeren ankommt, während man zur Erzeugung isotaktischer Polymerer mehr auf die Konstitution des Initiators achten muß. Syndiotaktische Polymere erhält man z. B. dann, wenn das Monomere stark polare Substituenten aufweist, die sich gegenseitig abstoßen, und daher das Monomere bei der Anlagerung in eine syndiotaktische Ordnung zwingen<sup>27, 36</sup>. Im gleichen Sinne wirken stark voluminöse Substituenten<sup>37</sup>. Es scheint auch, daß man eine syndiotaktische Polymerisation durch starke Solvatation der Substituenten erreichen kann, da berichtet wurde, daß die radikalische Polymerisation von Vinylchlorid unter Zusatz gleichmolarer Mengen Aldehyde zu hochkristallinen, syndiotaktischen Polymeren führt<sup>38, 39</sup>. Die einzige Bedingung scheint nur zu sein, daß das an sich bifunktionelle Monomere monofunktionell abreagiert. Wir haben hier den typischen Fall einer Einzentrenreaktion vor uns, bei der das Monomere an ein wachsendes Zentrum angelagert wird:



Anders die Polymerisation zu isotaktischen Polymeren. Hier muß das neuankommende Monomer irgendwie so ausgerichtet werden, daß es sich dem Katalysator stets nur von einer bestimmten Seite bzw. in einer bestimmten Lage nähern kann<sup>40</sup> und/oder daß der Katalysator es dann so fixiert. Es ist jedoch sehr umritten, von welcher Art der eigentliche molekulare Ablauf dieser Reaktionen ist, und es ist auch fraglich, ob nicht mehr als ein einziger Mechanismus zu isotaktischen Polymeren führen kann. Bedeutsam scheint vor allem eine Einlagerung des Monomeren unter vorausgehender Komplexbildung mit dem Initiator zu sein<sup>5, 29</sup>:







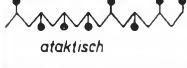

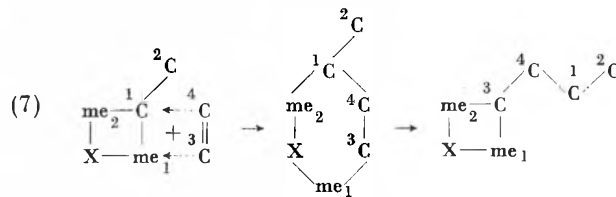
Polymertyp	vorherrschende Verknüpfung	Konfiguration Bezirk	Konformation
 isotaktisch	 isotaktisch (dd bzw. ll)	 isotaktisch (ddd bzw. lll)	<i>trans</i> und <i>gauche</i> alternierend
 syndiotaktisch	 syndiotaktisch (dl)	 syndiotaktisch (dlld bzw. ldl)	überwiegend <i>trans</i> mit gelegentl. <i>gauche</i>
 ataktisch	—	 heterotaktisch (dlld bzw. lld)	unregelmässig <i>trans</i> und <i>gauche</i>

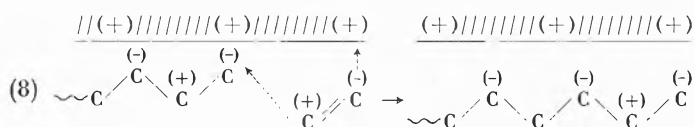
Abb. 4. Konfiguration und Konformation von Polymeren (schematisch)



<sup>27</sup> J. W. FORDHAM, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 321.  
<sup>28</sup> P. J. FLORY, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 105.  
<sup>29</sup> F. PATAT und H. J. SINN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 496.  
<sup>30</sup> D. S. BRESLOW und N. R. NEWBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072.  
<sup>31</sup> T. G. FOX, W. E. GOODE, S. GRATCH, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 173.  
<sup>32</sup> T. G. FOX, B. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1768.  
<sup>33</sup> B. D. COLEMAN, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 155.  
<sup>34</sup> J. MINOUX, B. FRANÇOIS und CH. SADRON, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 519.

<sup>35</sup> F. A. BOVEY, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 59.  
<sup>36</sup> J. W. FORDHAM, G. H. MCCAIN und L. E. ALEXANDER, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 335.  
<sup>37</sup> G. GREBER und G. EGLE, *Makromol. Chem.* 40 (1960) 1.  
<sup>38</sup> P. H. BURLEIGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 749.  
<sup>39</sup> I. ROSEN, P. H. BURLEIGH und J. F. GILLESPIE, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 31.  
<sup>40</sup> L. C. ARENS, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 2801, 1957, 1189.

Daneben muß man sicher auch noch an eine Ausrichtung der Monomeren durch die Oberfläche des Katalysators bei der Polymerisation in heterogener Phase denken, wie sie schon bei den ersten Katalysatorsystemen diskutiert wurde<sup>24</sup>:



Diesem Fall wäre derjenige verwandt, bei dem sich aus wenigen Monomeren zuerst ein Oligomeres mit Helixform bildet, das dann als Matrice für die anderen Monomeren dient<sup>41-43</sup>.

Bei der Polymerisation unter *Einlagerung* reagiert das bifunktionelle Monomere bifunktionell ab, anders als bei der Polymerisation unter *Anlagerung*, wo es monofunktionell abreagiert. Bei Vinylverbindungen werden so während des eigentlichen Wachstumsschrittes beide  $\pi$ -Elektronen der C—C-Doppelbindung beansprucht, ohne daß im Zwischenzustand ungepaarte Elektronen oder Ionen auftreten. Am Übergangszustand sind mehrere Schlüsselatome beteiligt. Man könnte daher die zu isotaktischen Polymeren führenden Reaktionen als Mehrzentrenreaktionen bezeichnen. Es dürfte dabei zweckmäßig sein, die Polymerisation vom Einlagerungstyp als echte Mehrzentrenreaktion von der Pseudomehrzentrenreaktion mit vorhergehender Ausrichtung des Monomeren durch die Oberfläche heterogener Katalysatoren oder durch die richtende Wirkung primär gebildeter Helices zu unterscheiden. Bei einer echten Mehrzentrenreaktion wird jedes Zentrum Ausgangspunkt einer Bindung im gebildeten Polymeren, während bei einer Pseudomehrzentrenreaktion nur an einem Zentrum die Verknüpfung stattfindet.

Ein gut bekanntes Beispiel für die Polymerisation über primär gebildetes Helices bildet die Bildung von Polypeptiden aus den Leuchs-Anhydriden. Bei Polypeptiden sind bekanntlich 3,7 Aminosäurereste zur Ausbildung einer  $\alpha$ -Helix erforderlich. Um die räumliche Anordnung der Aminosäurereste in einer Windung zu stabilisieren, sind ein bis zwei weitere Aminosäurereste erforderlich. In der Tat findet man bei den Oligomeren der Glutaminsäuremethylester-Reihe in Dioxan einen starken Anstieg der spezifischen Drehung beim Übergang vom Tetrameren zum Pentameren, der vom Hexameren an nur noch schwach mit dem Polykondensationsgrad zunimmt<sup>44</sup> (Abb. 5). In Dichloressigsäure liegt dagegen der Polyglutaminsäuremethylester als statistisches

Knäuel vor, hier nimmt die spezifische Drehung mit dem Polykondensationsgrad laufend ab. Der große Beitrag der Helixform zur optischen Drehung ist mit dem notwendigen schiefen Drehsinn der Helix zu erklären.

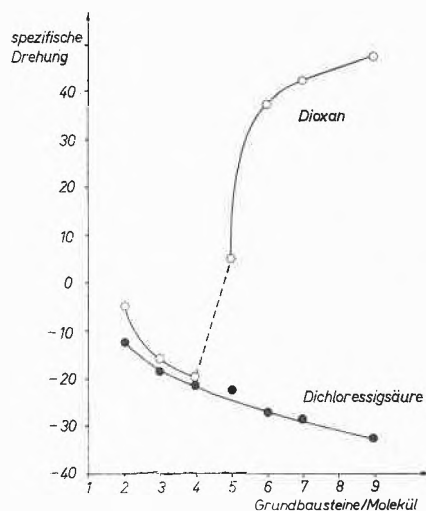
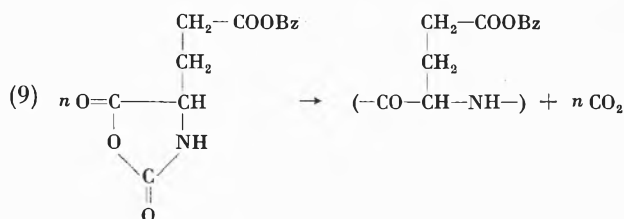


Abb. 5. Optische Drehung der Oligomeren der Glutaminsäuremethylester-Reihe (vgl. Text)<sup>44</sup>

Bei der aminkatalysierten Polymerisation der  $\gamma$ -Benzylglutaminsäure-N-carboxyanhydride



beobachtet man nun zwei bemerkenswerte Dinge: Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist am Anfang von

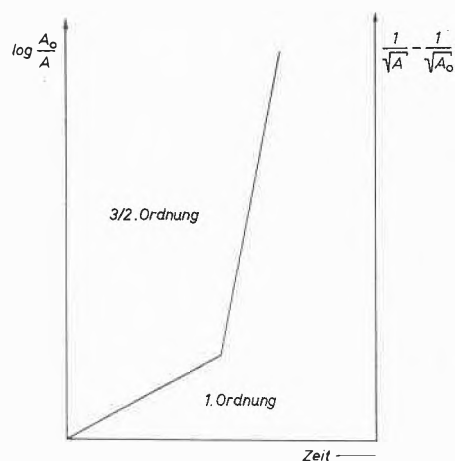
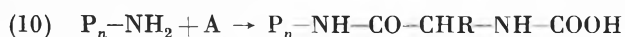


Abb. 6. Kinetik der aminkatalysierten Polymerisation der  $\gamma$ -Benzylglutaminsäure-N-carboxyanhydride<sup>45</sup>

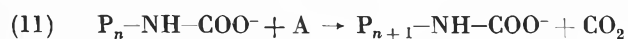
<sup>41</sup> J. L. R. WILLIAMS, T. M. LAAKSO und W. J. DULMAGE, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 638.  
<sup>42</sup> R. G. J. WILLIAMS, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES und D. G. M. WOOD, *Chem. & Ind.* 1958, 1523.  
<sup>43</sup> G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 475.  
<sup>44</sup> H. MARK, *Makromol. Chem.* 35A (1960) 49.

der 1. Ordnung in bezug auf das Monomere. Nach einiger Zeit ist sie jedoch von 3/2. Ordnung<sup>45, 46</sup> (Abb. 6). Der Übergang geschieht in einem sehr engen Zeitintervall. Außerdem ist überraschenderweise die Geschwindigkeit der schnelleren Reaktion und nicht die der langsameren von der Natur des Initiators abhängig<sup>45</sup>.

Es konnte nun durch verschiedene Autoren<sup>46-49</sup> gezeigt werden, daß der Übergang in der Reaktionsordnung genau dann stattfindet, wenn gerade Helices ausgebildet worden sind. Zunächst mag erstaunlich scheinen, daß ein Initiatorrest, der sich am anderen Ende einer wachsenden Kette befindet, über 20 bis 30 Aminosäurereste hinweg einen Einfluß auf die wachsende Kette ausübt. Alle Beobachtungen lassen sich jedoch gut erklären, wenn man zwei verschiedene Wachstumsschritte annimmt<sup>45</sup>, einen langsameren, bei der eine Aminoendgruppe ein Anhydridmolekül A angreift:



und einen schnelleren, bei der ein Carbamatanion mit einem Anhydridmolekül reagiert:



Die nach Gl. (10) gebildete Carbaminsäure ist instabil und zerfällt unter  $CO_2$ -Abspaltung in das entsprechende Amin. In Gegenwart anderer Amine kann sie jedoch in ein Carbamatanion dissoziieren, das nach Gl. (11) in die Wachstumsreaktion eingreifen kann. Bei sehr kleinen Carbamatanionkonzentrationen spielt nun die schnellere Reaktion keine Rolle, und die Ordnung der Wachstumsreaktion ist 1. Für die schnellere Reaktion gibt die kinetische Durchrechnung eine 3/2. Ordnung.

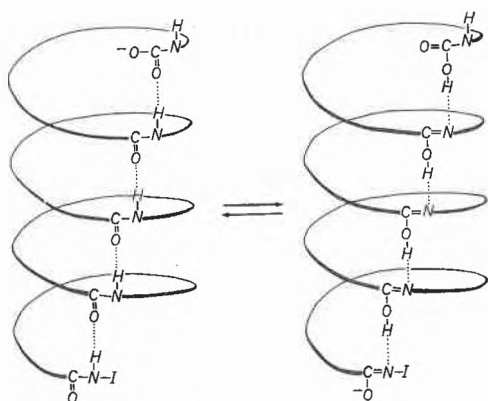


Abb. 7. Resonanzformen bei helixbildenden Polypeptiden

Da jedoch Carbaminsäure eine ziemlich schwache Säure ist, wird ihre Dissoziation nur dann begünstigt sein, wenn sich Resonanzstrukturen ausbilden können. Bei der  $\alpha$ -Helix befindet sich nun die Peptidgruppierung in einer Form zwischen den Keto- und Enolstrukturen (Abb. 7). Da nun die Konstitution des Initiators die Stärke der bei der Anlagerung des ersten Anhydridmoleküles entstehenden Carbaminsäure beeinflusst, deren Stärke nun aber wegen der Helixform gleich der sich am Ende der Kette befindenden Carbaminsäure ist, wird ein Initiatoreinfluß auf die schnellere Reaktion verständlich.

### Lösungseigenschaften

Schon die Aufklärung mancher Reaktionsmechanismen bedingt also eine Kenntnis der Konformation der Makromoleküle in Lösung. In noch stärkerem Maße gilt dies natürlich, wenn man Molekulargewichtsbestimmungen nach indirekten Methoden ausführt. Der Begriff des Molekulargewichtes setzt streng genommen isolierte Moleküle voraus, wie sie in den Grenzzuständen des idealen Gases und der unendlich verdünnten Lösung definiert werden können.

Bei Molekulargewichtsbestimmungen an Makromolekülen sind wir nun stets auf den Lösungszustand angewiesen, da der Gaszustand wegen der großen Summe der Kohäsionsenergien nicht ohne einen Abbau der Moleküle erreicht werden kann. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes sind eine ganze Reihe von Absolutmethoden bekannt, z.B. Osmose, Lichtstreuung und Ultrazentrifugation. Für Routinemessungen sind diese Verfahren jedoch immer noch apparativ und im Zeitaufwand zu anspruchsvoll.

Die einfachste Relativmethode ist die Viskositätsmessung, die darauf beruht, daß sich der hydrodynamische Widerstand von Molekülen gleicher Konformation in einer polymerhomologen Reihe gesetzmäßig mit dem Molekulargewicht ändert. Diese Änderung ist durch ein mit dem Molekulargewicht ansteigendes Volumen gegeben. Die Abmessungen des Makromoleküles und damit die Viskosität sind in molekularer Sicht durch Skelettparameter des Makromoleküles, wie Bindungslänge, Valenzwinkel und Substituenteneinflüsse, bedingt, wozu sich noch die Wechselwirkungseffekte mit dem Lösungsmittel gesellen. Die Lösungsmiteleinflüsse können ausgeschaltet werden, wenn man in sogenannten  $\theta$ -Lösungsmitteln arbeitet, bei denen sich alle Wechselwirkungseffekte gerade so auskompensieren, daß die freie Verdünnungsenthalpie Null wird.  $\theta$ -Lösungen können nach der Methode der Trübungspunkt-Titration schnell und sicher aufgefunden werden<sup>50</sup>.

In solchen  $\theta$ -Mischungen nimmt die Staudingersche Viskositätsgleichung die sehr einfache Form

$$(12) \quad [\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0,5} = \Phi (\bar{h}_0^2/M)^{3/2} M^{0,5} \quad \text{ml/g}$$

<sup>50</sup> H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 50 (1961) 1.

<sup>45</sup> R. BUYLE und B. HARGITAY, *IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, 12. bis 17. Oktober 1959*, Vortrag V A 1.

<sup>46</sup> P. DOTY und R. D. LUNDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4810.

<sup>47</sup> M. IDELSON und E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3948.

<sup>48</sup> J. C. MITCHELL, A. E. WOODWARD und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3955.

<sup>49</sup> W. J. RITSCHARD, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 141.

an<sup>51</sup>, wobei  $[\eta]_{\theta}$  der Staudinger-Index (Grenzviskositätszahl, *intrinsic viscosity*) in der  $\theta$ -Lösung,  $M$  das Molekulargewicht,  $h_0$  der Fadenendenabstand des ungestörten Knäuels und  $\Phi$  eine Konstante ist. Wir konnten nun kürzlich zeigen<sup>52</sup>, daß die Konstante  $K_{\theta}$  bei Vinylpolymeren gesetzmäßig vom mittleren Molekulargewicht des Kettengliedes abhängt (Abb. 8). Physikalisch bedeutet das eine Aufweitung der ungestörten Knäuel durch die zunehmende Größe der Substituenten. Da die Konsti-

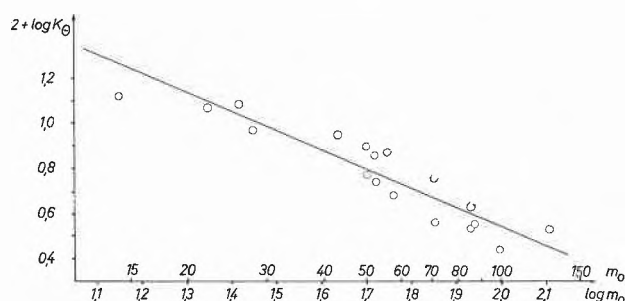


Abb. 8.  $K_{\theta}$  in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht des Kettengliedes bei Vinylpolymeren<sup>52</sup>

tution der Makromoleküle bekannt ist und der Staudinger-Index im  $\theta$ -Zustand ohne großen Mehraufwand ermittelt werden kann, läßt sich so bei Vinylpolymeren das Molekulargewicht aus Viskosität und Konstitution über

$$(13) \quad [\eta]_{\theta} = \frac{1,545}{m_0^{0,813}} M^{0,5}$$

bestimmen. Testmessungen ergaben Abweichungen von den absolut bestimmten Molekulargewichten in der Größenordnung von 30%, was für die meisten orientierenden Messungen ausreichen sollte.

Das Verfahren setzt jedoch die Annahme voraus, daß das Lösungsmittel im  $\theta$ -Zustand keinen Einfluß auf die Dimensionen der Makromoleküle hat. Diese Forderung ist bei Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gut erfüllt (Tabelle 2). Eine vor kurzem erschienene theo-

retische Arbeit<sup>53</sup> fordert jedoch einen Einfluß des Lösungsmittels auf die  $\theta$ -Dimensionen, da das Lösungsmittel die Potentialschwelle für die Rotationsbehinderung durch die Substituenten beeinflussen kann. Vor kurzem wurde über einen ersten experimentellen Befund über einen solchen Lösungsmiteleinfluß berichtet<sup>54</sup>. Danach soll Hexen-1-Polysulfon im  $\theta$ -Gemisch aus Butanon und Isopropanol geringere Dimensionen annehmen als im  $\theta$ -Lösungsmittel *n*-Hexylchlorid. Assoziation scheint nach den Messungen ausgeschlossen zu sein, doch wird man sich natürlich fragen müssen, ob das Polymere in *n*-Hexylchlorid vielleicht nicht mehr als statistisches Knäuel, sondern als Helix vorliegt. Da entsprechende Messungen fehlen, wäre es reizvoll, eventuell vorhandene Lösungsmiteleinflüsse auf molekulare Ursachen zu untersuchen. Solche Messungen über die Konformation von Polymeren in Lösung würden dann wieder wertvolle Hinweise für die Aufklärung des Mechanismus von Polyreaktionen geben.

Tabelle 2:  $K_{\theta}$ -Werte von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. <sup>50</sup>)

Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisch	Temperatur °C	$K_{\theta} \cdot 10^2$ (ml/g)	Autor
Cyclohexan	35	7,0	a
Benzol/ <i>n</i> -Hexan	25	7,2	b
Benzol/Methanol	25	7,2	b
Chloroform/Methanol	25	7,6	c
Butanon/Methanol	25	7,6	c
Butanon/Isopropanol	25	7,2	b
Butanon/Isopropanol	23	7,3	d
Butanon/Isopropanol	?	7,1	d

Ich habe versucht, Ihnen in diesem Vortrag einige Probleme aufzuzeigen, von denen ich glaube, daß ihre Lösung sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Sicht wichtig ist. Zweifellos werden in Zukunft bessere Experimente und vertiefte Theorien die vielen Beobachtungen besser verstehen lehren. Bis dahin werden wir jedoch gerade in der makromolekularen Chemie jenen schmalen Weg gehen müssen, der die Szylla der platten Phänomenologie von der Charybdis der zu simplifizierenden theoretischen Abstraktion trennt.

<sup>51</sup> P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.

<sup>52</sup> H.-G. ELIAS, Vortrag am Festkolloquium zum 65. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. HOPFF am 20. Oktober 1961 in Zürich; erscheint in *Makromol. Chem.*

<sup>53</sup> S. LIFSON und J. OPPENHEIM, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 109.

<sup>54</sup> K. J. IVIN und H. A. ENDE, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 17.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## Elektroden mit Zusatz von Germaniumdioxid\*

## Teil III

## 1. Einleitung

In den beiden früheren Mitteilungen dieser Reihe<sup>1,2</sup> ist gezeigt worden, daß Elektroden mit Ersatz von etwa 0,5 bis 2,0 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch die äquimolare Menge Germaniumdioxid bei nahezu unverändertem elektromotorischem Verhalten der daraus hergestellten Glaselektroden zum Teil deutliche Verbesserungen in der Bearbeit- sowie Verschmelzbarkeit mit den üblichen Schaftgläsern aufweisen. Einige Elektroden mit guten bis sehr guten elektromotorischen Eigenschaften, jedoch schlechter Verschmelz- und Verblasbarkeit gewinnen dadurch an Interesse bei der pH-Messung<sup>1</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird nun über einen Vergleich von relativ schlecht verschmelz- und verblasbaren, jedoch elektromotorisch recht günstigen Elektroden mit denjenigen berichtet, die durch Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid erhalten werden. Als Ergänzung zu bereits früher ermittelten Größen<sup>1,2</sup> wurden Alkalifehlerkurven, Verhalten unter extremen Bedingungen sowie Löslichkeit der Gläser bestimmt.

## 2. Experimentelles

Die Glaselektroden wurden aus den nach früheren Angaben<sup>2</sup> erschmolzenen Gläsern in der bereits beschriebenen Weise<sup>3</sup> hergestellt und in einem von thermostatiertem Leitungswasser (25,0 ± 0,6°) durchströmten Gefäß gewässert<sup>1</sup>.

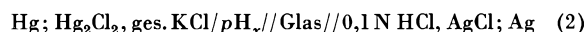
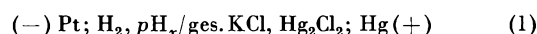
2.1. Alkalifehlerkurven: Die zur Bestimmung des Alkalifehlers verwendeten Lösungen sind in Tabelle 1 zusammen mit ihren pH-Werten aufgeführt.

Tabelle 1: Zur Ermittlung des Alkalifehlers verwendete wässrige Lösungen (Temperatur 25°)

$c_{\text{Na}^+} = 0,15\text{N}$		$c_{\text{Na}^+} = 1,0\text{N}$	
pH exp. ber.*	Meßlösung	pH exp. ber.*	Meßlösung
9,18	0,05 M Borax 0,05 M NaCl	8,91	0,05 M Borax 0,90 M NaCl
9,92	0,05 M NaHCO <sub>3</sub> 0,05 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,50	0,05 M NaHCO <sub>3</sub> 0,05 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
12,02	0,05 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		0,85 M NaCl
12,86	0,1 M NaOH 0,05 M NaCl	11,65	0,05 M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,85 M NaCl
13,04	13,05 0,15 M NaOH	12,74	0,1 M NaOH 0,9 M NaCl
		13,45	0,5 M NaOH 0,5 M NaCl
		13,83	1,0 M NaOH

\* Der pH wurde aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaOH<sup>7</sup> berechnet, vgl.<sup>8,9</sup>

Diese pH-Werte (mit Ausnahme des pH-Wertes der 1,0N NaOH) wurden mit Hilfe der Meßkette (1)<sup>6</sup> ermittelt und sind mit der Unsicherheit des Flüssigkeitspotentials behaftet. Sämtliche Messungen sind bei 25,0 ± 0,1° und relativ zu einem Phosphatpuffer vom pH 6,86<sup>4,5</sup> nach früheren Angaben<sup>3</sup> durchgeführt worden, wobei zur Ermittlung des Alkalifehlers die Meßkette (2) Verwendung fand. Die Größe des Alkalifehlers wird entsprechend dem eingesetzten Meßverfahren nicht durch das Flüssigkeitspotential beeinflusst.



2.2. Verhalten der Glaselektroden unter extremen Bedingungen: Die Beständigkeit der Glaselektroden gegenüber Alkali wurde durch Behandeln von vorerst in Wasser gequollenen Elektroden mit 1,0N Natronlauge bei 80 ± 1° untersucht. Anschließend erfolgte nach gründlichem Spülen mit Wasser die Bestimmung des Alkalifehlers entsprechend früheren Angaben<sup>3</sup>. Als Ergänzung zur Beständigkeitsprüfung wurden in Wasser gequollene Glaselektroden während kurzer Zeit in eine 10prozentige Lösung von Flußsäure in Wasser getaucht, wonach in der oben angegebenen Weise wiederum der Alkalifehler ermittelt wurde.

2.3. Löslichkeit der Elektroden: Von jedem Glas wurden 5 bis 6 Perlen, deren Durchmesser rund 5 mm betrug, in je 1 ml Ionenaustauschwasser während 15 Stunden bei 75 ± 1° behandelt und darauf sofort aus der Lösung entfernt. Als Reaktionsgefäße dienten reagensglasförmige Hartpolyäthylenbehälter<sup>10</sup>. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Alkalimenge erfolgte in denselben Behältern durch potentiometrische Titration mit 10<sup>-2</sup> bzw. 10<sup>-3</sup>N Schwefelsäure unter Verwendung einer Einstabmeßkette. Aus dem Verbrauch an Titrationsflüssigkeit wurde die pro dm<sup>2</sup> Glasoberfläche in Lösung gegangene Alkalimenge in mg Na<sub>2</sub>O/dm<sup>2</sup> berechnet.

\* Eingegangen 5. März 1962.

<sup>1</sup> W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1581.

<sup>2</sup> W. SIMON und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2099.

<sup>3</sup> W. SIMON und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2308.

<sup>4</sup> R. G. BATES und S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 34 (1945) 373; R. G. BATES, *ibid.* 39 (1947) 411.

<sup>5</sup> R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, New York und London 1954, S. 74.

<sup>6</sup> Die zur Charakterisierung der Meßketten verwendeten Symbole entsprechen den Festlegungen von R. G. BATES, vgl.<sup>5</sup>, S. 12.

<sup>7</sup> H. S. HARNED und J. C. HECKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 4838.

<sup>8</sup> Vgl.<sup>5</sup>, S. 86.

<sup>9</sup> Verwendete Konstante für das Ionenprodukt des Wassers: vgl. H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1950, S. 485.

<sup>10</sup> Hartpolyäthylengefäße der Firma Hera AG, Lyß BE.

Tabelle 2: Untersuchte Elektrodengläser

Typ	Zusammensetzung in Mol-Prozenten										Widerstand <sup>1,3</sup> (M $\Omega$ ) bei 25° (Wässerungsdauer: 1 Woche)	Abweichung von idealer Elektrodenfunktion* bei 25° (Wässerungsdauer: 1 Woche)		Literatur
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	CaO	BaO	0,1N NaOH		1,0N NaOH		
Lengyel & Till	63,0		2,0		30,0				5,0		9	0,51	1,81	11
	62,0	1,0	2,0		30,0				5,0		10	0,53	1,66	
L & N 402	67,0				25,0				8,0		201	0,13	0,35	12,13,14,15
	66,0	1,0			25,0				8,0		127	0,13	0,32	
L & N 379	63,0			3,0	25,0		2,0	2,0	5,0		348	0,05	0,09	12
	62,0	1,0		3,0	25,0		2,0	2,0	5,0		329	0,07	0,10	
L & N 397	63,0			2,0	25,0		2,0	4,0	4,0		312	0,04	0,10	12
	62,0	1,0		2,0	25,0		2,0	4,0	4,0		334	0,01	0,06	
Corning 015	72,2					21,4			6,4		22	0,91	2,51	16
	71,2	1,0				21,4			6,4		37	0,85	2,39	

\* Die angegebenen Alkalifehler wurden 3 bis 5 Minuten nach Eintauchen der Glaselektroden in das Meßgut bestimmt (vgl. auch<sup>3</sup>).

### 3. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der untersuchten Elektrodengläser wiedergegeben. Das Glas von LENGYEL und TILL<sup>11</sup> wurde auf Grund seines besonders geringen elektrischen Widerstandes, die Gläser L & N 379 und L & N 397 wegen ihres extrem kleinen Alkalifehlers gewählt. Aus früheren Arbeiten<sup>3,17</sup> geht hervor, daß dem Typ L & N 402 ähnliche Gläser bei der pH-Messung offensichtlich häufig verwendet werden. Das Glas Corning 015 soll lediglich zu Vergleichszwecken dienen.

Die Elektroden der untersuchten zehn Gläser wiesen im mittleren pH-Bereiche<sup>3</sup> eine Elektrodenfunktion auf, die innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethodik mit der Theorie in Übereinstimmung stand. Die Asymmetriepotentiale waren im allgemeinen < 6 mV.

**3.1. Alkalifehlerkurven:** In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten<sup>1,2</sup> ist erneut festgestellt worden, daß bei Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid in den untersuchten Gläsern der Alkalifehler der daraus hergestellten Elektroden nicht signifikant verändert wird (95 prozentige Sicherheitsschwelle).

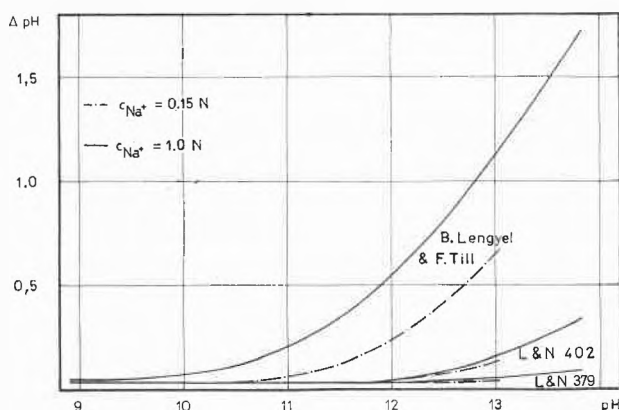


Abb. 1. Alkalifehlerkurven. Temperatur: 25,0 ± 0,1°; Quellung der Elektroden: 7 Tage in Wasser von 25°

Für die Darstellung der Alkalifehlerkurven in Abb. 1 wurde deshalb das arithmetische Mittel der Fehler der Elektroden mit und ohne Germaniumdioxid eingesetzt. Auf eine Wiedergabe der Alkalifehlerkurven für die Typen L & N 397 und Corning 015 ist verzichtet worden. Der dem ersteren entsprechende Alkalifehler ist nämlich etwa gleich groß wie jener des Glasytipes L & N 379 (vgl. Tabelle 2). Für Corning 015-Elektroden sind Alkalifehler schon verschiedentlich veröffentlicht worden (vgl. z. B.<sup>3,16</sup>). Wie früher erwähnt wurde<sup>1</sup>, wird der Alkalifehler der aus den Glasytipes Lengyel und Till und L & N 402 hergestellten Elektroden mit zunehmender Wässerungsdauer signifikant größer. Beim Glas L & N 379 konnte jedoch keine signifikante Abhängigkeit des Alkalifehlers von der Wässerungsdauer festgestellt werden.

**3.2. Verhalten der Glaselektroden unter extremen Bedingungen:** Die Untersuchung über das Verhalten von Glaselektroden nach Behandlung mit Alkali bei 80° ergab, daß die für 1,0 N Natronlauge bei 25° bestimmten Alkalifehler von Elektroden aus den Gläsern mit und ohne Germaniumdioxid an der 95 prozentigen Sicherheitsschwelle ebenfalls nicht signifikant verschieden sind. Deshalb sind in Tabelle 3 ihre arithmetischen Mittelwerte angegeben. Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die aus dem Glas von LENGYEL und TILL hergestellten Elektroden, deren Alkalifehler mit zunehmender Wässerungsdauer ansteigt<sup>1,17</sup>, nach Behandlung mit

<sup>11</sup> B. LENGYEL und F. TILL, *Egypt. J. Chem.* 1 (1958) 99.

<sup>12</sup> G. A. PERLEY, *Anal. Chem.* 21 (1949) 394; G. A. PERLEY, U.S. Pat. 2 444 845 (1948).

<sup>13</sup> S. I. SSOKOLOF und A. H. PASSYNSKY, *Z. physik. Chem. A* 160 (1932) 366.

<sup>14</sup> B. LENGYEL, B. CSÁKVÁRI, F. TILL und Z. BOKSAY, *Magyar Kémikusok Lapja* 9 (1954) 265.

<sup>15</sup> E. BUDEWSKI, D. MICHAŁOWA und E. PENTSCHEWA, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 158.

<sup>16</sup> D. A. MACINNES und M. DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 29.

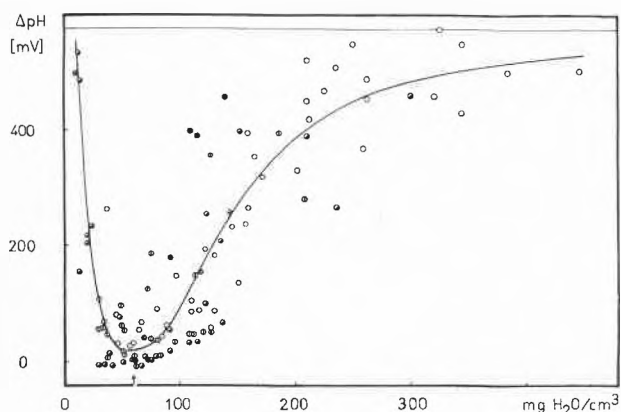
<sup>17</sup> DOROTHÉE WEGMANN, G. H. LYSSY und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 25.

Tabelle 3: Behandlung von Glaselektroden mit Alkali\*

Glástyp	Alkalifehler (pH) in 1,0N NaOH nach:								
	2 Tagen Wässerung bei 25°	⊕	+ 24 Std. in 1,0N NaOH bei 80°	⊕	+ 23 Std. in 1,0N NaOH bei 80°	⊕	+ 19 Std. Wässerung bei 25°	⊕	+ 73 Std. Wässerung bei 25°
Lengyel & Till	1,39	⊕	1,05	⊕	1,19	⊕	1,44	⊕	1,75
L & N 402	0,28	⊕	0,45	⊕	0,36	⊕	0,34	⊕	0,43
L & N 379	0,09	⊕	0,31	⊕	0,23	⊕	0,13	⊕	0,05

1,0N Natronlauge einen Alkalifehler aufweisen, der im Vergleich zu dem nach zweitägiger Quellungsperiode gemessenen Wert signifikant kleiner ist. Nach erneuter Wässerung der Elektroden nimmt ihr Alkalifehler wieder zu und ist nach total neuntägiger Behandlungszeit ungefähr gleich jenem, der nach ausschließlicher einwöchiger Wässerung erreicht wird (vgl. Tabelle 2). Beim Glas L & N 379 liegen die Verhältnisse insofern umgekehrt, als der Alkalifehler durch die Alkalibehandlung zu-, mit steigender Wässerungsdauer jedoch wieder abnimmt. Auch beim Glas L & N 402 wird der Alkalifehler nach der Behandlung mit 1,0N Natronlauge größer, steigt aber bei anschließender Wässerung weiter an. Als Erklärung für diese Tatsachen kann die Hygroskopizität der untersuchten Gläser herangezogen werden. Aus Literaturangaben<sup>18-21</sup> läßt sich eine allerdings mit

großer Streuung behaftete Funktion ableiten, welche die Abhängigkeit der Abweichung von der theoretischen Elektrodenfunktion  $\Delta pH$  für das alkalische Gebiet von der Hygroskopizität der Gläser wiedergibt (vgl. auch<sup>22</sup>). Der prinzipielle Verlauf dieser Funktion ist aus Abb. 2 ersichtlich, wobei die mit einem Pfeil bezeichnete Stelle dem Wert für das Glas Corning 015 entspricht. Auf Grund der Tatsache, daß einerseits Elektrogeläser mit äußerst geringer und andererseits mit sehr großer Hygroskopizität keine Elektrodenfunktion und dementsprechend einen großen  $\Delta pH$ -Wert aufweisen<sup>20</sup>, ist zu erwarten, daß der Zusammenhang zwischen dem  $\Delta pH$  und der Hygroskopizität dem in Abb. 2 eingezeichneten Kurvenverlauf entspricht. Die relativ große Streuung läßt sich teilweise dadurch erklären, daß die Hygroskopizität der Gläser nur einen von mehreren Faktoren darstellt, durch die die Abweichung von der theoretischen Elektrodenfunktion beeinflusst wird. Entsprechend seiner relativ großen Hygroskopizität kommt das Glas von LENGYEL und TILL vermutlich auf den rechten Ast der Kurve zu liegen<sup>24</sup>. Mit dem Abbau der Quellschicht durch Alkali, der sich analog zu abnehmender Hygroskopizität auswirken dürfte, wird also auch der Alkalifehler kleiner. Umgekehrt weisen Elektroden aus den Gläsern L & N 379 und 402 mit ihrer geringen Hygroskopizität einen mit zunehmendem Abbau der Quellschicht ansteigenden Alkalifehler auf (Abb. 2: linker Kurvenast bzw. Minimum). Diese Interpretation wird durch die in Tabelle 4 aufgeführten Alkalifehler von Glaselektroden erhärtet, deren Quellschicht durch Behandlung mit Flußsäure abgebaut wurde. Die angegebenen Zahlen stellen wiederum arithmetische Mittelwerte der an Elektroden aus Gläsern mit und ohne Germaniumdioxid gemessenen Alkalifehler dar.

Abb. 2. Abhängigkeit der  $\Delta pH$ -Werte verschiedener Elektroden-gläser von ihrer Hygroskopizität\*

- Silicium-Natrium-Gläser<sup>18</sup>
- ⊙ Silicium-Natrium-Calcium-Gläser<sup>19</sup>
- ⊕ Silicium-Natrium-Blei-Gläser<sup>20</sup>
- Silicium-Natrium-Kalium-Gläser<sup>21</sup>

\* Als Maß für die Hygroskopizität diente die nach einer Stunde bei 25° pro cm<sup>3</sup> Glaspulver aufgenommene Wassermenge. Die angegebenen  $\Delta pH$ -Werte wurden bei «Zimmertemperatur»<sup>18-21</sup> und pH 11,9 (Britton-Robinson-Puffer<sup>23</sup>) bezüglich einer Lösung von pH 2,0 (ebenfalls Britton-Robinson-Puffer) gemessen, wobei eine Glaselektrode (vermutlich G.P.Nr.1190) der Firma Beckman Instruments Inc., Fullerton (California), als Referenzelektrode Verwendung fand. Die dünn ausgezogene Linie gibt den maximal möglichen  $\Delta pH$ -Wert wieder.

<sup>18</sup> G. F. RYNDERS, O. H. GRAUER und D. HUBBARD, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 41 (1948) 273.

<sup>19</sup> D. HUBBARD, G. W. CLEEK und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 44 (1948) 247.

<sup>20</sup> D. HUBBARD, M. H. BLACK und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 45 (1950) 430.

<sup>21</sup> D. HUBBARD, M. H. BLACK, S. F. HOLLEY und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46 (1951) 168.

<sup>22</sup> DOROTHÉE WEGMANN, J. P. ESCARFILL und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) im Druck.

<sup>23</sup> H. T. S. BRITTON, *Hydrogen Ions*, Vol. I, New York 1943, 3. Ed., 88 c, S. 313.

<sup>24</sup> K. SCHWABE, *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 656.

Tabelle 4: Behandlung von Glaselektroden mit Flußsäure\*

Glastyp	Alkalifehler (pH) in 1,0N NaOH nach:				
	1 Tag Wässerung bei 25°		+ kurzzeitiges Ein- tauchen in 10prozen- tige HF bei 25°	+ 5 Tage Wässerung bei 25°	
<i>Lengyel &amp; Till</i>	1,23	⊕	0,93	⊕	1,60
<i>L &amp; N 402</i>	0,22	⊕	0,45	⊕	0,32
<i>L &amp; N 379</i>	0,03	⊕	0,27	⊕	0,02

\* Anmerkung zu Tabellen 3 und 4: Die angegebenen Alkalifehler wurden spätestens 7 Minuten nach Eintauchen der Glaselektroden in das Meßgut bestimmt. ⊕ bedeutet an der 95prozentigen Sicherheitsschwelle signifikante Verschiedenheit der beiden benachbarten Werte.

3.3 Löslichkeit der Elektrodengläser: In Tabelle 5 sind die an den verschiedenen Elektrodengläsern nach 2.3 ermittelten Alkalimengen, ausgedrückt in mg Na<sub>2</sub>O/dm<sup>2</sup>, zusammengestellt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeiten der Gläser mit und ohne Germaniumdioxid an der 95prozentigen Sicherheitsschwelle nicht signifikant verschieden sind, weshalb wiederum die arithmetischen Mittelwerte (aus 10 bis 12 Bestimmungen) angegeben sind. Für die Reihenfolge der einzelnen Glastypen in bezug auf ihre Löslichkeit ergibt sich folgendes Resultat (95prozentige Sicherheitsschwelle):

*L & N 397* = *L & N 379* < *L & N 402* < *Lengyel & Till* = *Corning 015*

Im wesentlichen ist also in der betrachteten Reihe von Elektrodengläsern eine Parallelität zwischen Löslichkeit und Alkalifehler vorhanden.

Der Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid in Elektrodengläsern, der in Über-

einstimmung mit früheren Arbeiten<sup>1,2</sup> den Alkalifehler der entsprechenden Glaselektroden nicht verändert, ist ebenfalls ohne Einfluß sowohl auf ihr Verhalten unter extremen Bedingungen als auch auf ihre Löslichkeit. Da jedoch die Verblas- und Verschmelzbarkeit mit den üblichen Schaftgläsern zum Teil wesentlich verbessert werden, lassen sich aus einigen schwer verarbeitbaren Gläsern mit besonders günstigen elektromotorischen Eigenschaften nach Zusatz von Germaniumdioxid die verschiedensten Elektrodentypen<sup>26</sup> herstellen, ohne daß dadurch die elektromotorischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Da das Glas *Corning 015* an sich schon sehr gut verarbeitbar ist, wird in diesem Glas beim Ersatz von Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid keine Verbesserung in der Bearbeitung erzielt.

Tabelle 5: Löslichkeit der Elektrodengläser \*

Glastyp	Nach 15 Stunden bei 75° in Lösung gegangene Alkalimenge (mg Na <sub>2</sub> O/dm <sup>2</sup> Glasoberfläche)
<i>Corning 015</i>	14
<i>Lengyel &amp; Till</i>	13
<i>L &amp; N 402</i>	6,6
<i>L &amp; N 379</i>	1,7
<i>L &amp; N 397</i>	1,5

\* Für ein dem *Corning 015* ähnliches Glas (Zusammensetzung in Mol-Prozenten: 71,5 SiO<sub>2</sub>, 21,0 Na<sub>2</sub>O, 8,0 CaO) ist früher<sup>25</sup> nach dreistündiger Behandlung bei 80° eine Löslichkeit von 5,6 mg Na<sub>2</sub>O/dm<sup>2</sup> bestimmt worden.

Herrn G. SCHÜTZ sei für die Mitarbeit bestens gedankt.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit standen Mittel der Robert-Gnehm-Stiftung und des Schulmittelfonds der ETH zur Verfügung, wofür wir aufrichtig danken.

### Summary

The alkaline error at various pH values (0.15 and 1.0N Na<sup>+</sup>) and the water solubility of some electrode glasses have been determined. The behaviour of these electrode glasses after prolonged treatment with 1.0N NaOH at 75°C has been studied. It is found that the substitution of 1 mole-% silicon dioxide by germanium dioxide, which improves the workability of electrode glasses, does not significantly influence their alkaline error, water solubility and behaviour under extreme conditions.

DOROTHÉE WEGMANN und W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

<sup>25</sup> B. LENGYEL und E. BLUM, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 461.

<sup>26</sup> z.B. wird durch den Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid die Herstellung von Napfelektroden<sup>27,28</sup> aus den Glastypen *L & N 402* und *Lengyel & Till* ermöglicht. Napfelektroden weisen infolge ihres relativ großen Durchmessers (etwa 10 mm) an der Verbindungsstelle zwischen dem Elektrodenglas und dem Elektrodenschaft stärkere Spannungen auf als die üblichen Glaselektroden mit einem entsprechenden Durchmesser von etwa 5 mm und sind deshalb im allgemeinen schwieriger herzustellen. Diese Spannungen sind auf Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten von Elektroden- und Schaftglas zurückzuführen.

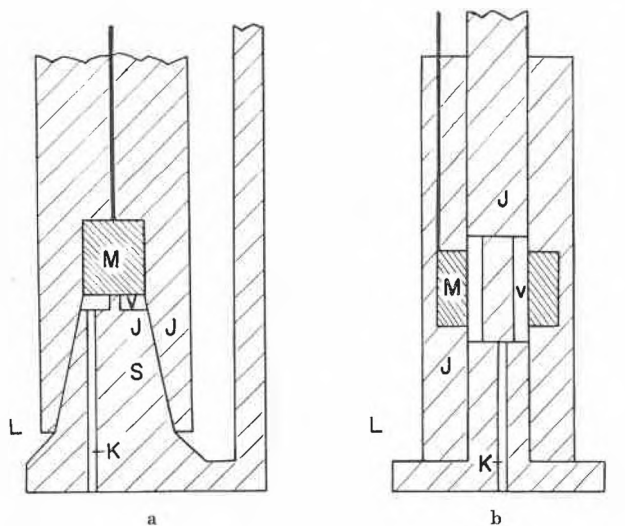
<sup>27</sup> W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

<sup>28</sup> W. SIMON, *Chimia* 10 (1956) 286.

## Gleichspannungspolarographie an Kammerelektroden\*

Im Rahmen gleichspannungspolarographischer Untersuchungen an unbewegten Festelektroden fand ein Indikatorelektrodentyp Verwendung, für den die Bezeichnung Kammerelektrode vorgeschlagen wird und dessen Wirkungsweise sich auf Grund der Geometrie des Diffusionsraumes des Depolarisators mit den Anodic-Stripping-Methoden und der sogenannten Oberflächenpolarographie<sup>1</sup> vergleichen läßt:

- Der Transport des Depolarisators zur Elektrode erfolgt in einem diffusionsmäßig abgeschlossenen Volumen beschränkter Größe.
- Die in diesem Volumen enthaltene Depolarisatormenge wird bei genügend kleiner Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes annähernd quantitativ an der Elektrode umgesetzt und ist somit durch coulometrische Auswertung des Polarogramms (Ermittlung des zeitlichen Stromintegrals) meßbar.



Kammerelektrode  
in Konusform

$d$ : etwa 0,01 cm  
 $A$ : etwa 0,5 cm<sup>2</sup>  
Kanallänge 2 cm  
Kanalquerschnitt 0,01 cm<sup>2</sup>

Kammerelektrode  
in Zylinderringform

$d$ : etwa 0,01 cm  
 $A$ : etwa 1,25 cm<sup>2</sup>  
Kanallänge 2 cm  
Kanalquerschnitt 0,01 cm<sup>2</sup>

Abb. 1

Wie aus Abb. 1 a hervorgeht, hat der Diffusionsraum die Form einer flachen, von zwei parallelen Ebenen im Abstand  $\delta$  begrenzten Kammer  $V$ , welche von der Festelektrode  $M$  und einem Isolator  $J$  gebildet wird. Die Elektrodenfläche  $A$  soll der Bedingung

$$\delta \ll \sqrt{A}$$

\* Eingegangen am 11. April 1962.

<sup>1</sup> A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI, *Chimia* 15 (1961) 461.

entsprechen. In Anwesenheit eines Leitsalzüberschusses dient der Kanal  $L$  nur der Stromleitung, während der Depolarisatorfluß zwischen  $V$  und der Hauptmenge der polarographischen Lösung  $L$  bei entsprechender Dimensionierung von Kanalquerschnitt und -länge vernachlässigbar klein bleibt. Der Transport des Depolarisators und der Elektrodenreaktionsprodukte ist dann durch eine lineare Diffusion in der ebenen Schicht der Dicke  $\delta$  mit konstanter Anfangskonzentration  $m$  zu beschreiben, wobei der Fluß an einer der begrenzenden Ebenen (Kammerwand,  $x = \delta$ ) verschwindet. Die Konzentration an der Grenzfläche  $x = 0$  (Phasengrenze Elektrode/Lösung) wird durch das Elektrodenpotential  $E$  bestimmt, welches unter den Verhältnissen der Gleichspannungspolarographie in Systemen ohne Ohmschen Spannungsabfall linear von der Zeit abhängt:

$$E = u + vt. \quad (1)$$

Die Durchrechnung dieses Diffusionsproblems mit den genannten Anfangsbedingungen führt zu einem Ausdruck für die polarographische Stromstärke  $i$ .

Im rechnerisch einfachsten Fall der reversiblen Reduktion eines Depolarisatorions zum Elektrodenmetall selbst (Beispiel: Reduktion von  $\text{Ag}^+$  an einer Silberkathode) ergibt sich:

$$i = \frac{2 D z F A m}{\delta} \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g(k) - \gamma} \left( e^{-\gamma t} - e^{-g(k)t} \right) \right] \quad (2)$$

$D$  = Diffusionskoeffizient,  
 $z$  = Zahl der austauschbaren Ladungen pro Ion,  
 $F$  = Faraday-Konstante,  
 $v$  = Polarisationsgeschwindigkeit, vgl. (1).

mit

$$\gamma = - \frac{v z F}{RT} \quad (2a)$$

und

$$g(k) = (2k + 1)^2 \frac{\pi^2 D}{\delta^2 4} = (2k + 1)^2 a, \quad (2b)$$

wenn das Anfangspotential  $u$  - vgl. (1) - gesetzt wird:

$$u = E_0 + N \ln m, \quad (3)$$

$E_0$  = Standardpotential des Depolarisators,  
 $m$  = Anfangskonzentration des Depolarisators,  
 $N$  = Nernst-Faktor.

In der Vorzeichenfestsetzung erhalten reduzierende Ströme das positive Zeichen.

Mittels einer Substitution nach (1) erhält man aus der Strom-Zeit-Beziehung (2) die Gleichung für die polarographische Strom-Spannungs-Kurve.

$i$  durchläuft bei kathodischem Spannungsvorschub ( $v < 0$ ) ein Maximum, dessen Koordinaten bei kleinen Polarisationsgeschwindigkeiten die Näherungswerte:

$$i_{\max} = \frac{2 D z F A m}{\delta} \left[ \left( 1 - \frac{\gamma}{a} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g_{(k)} - \gamma} \right]^{\frac{a}{a-\gamma}} \quad (4a)$$

$$t_{\max} = \frac{1}{a-\gamma} \left[ \ln \frac{a}{a-\gamma} - \ln \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g_{(k)} - \gamma} \right] \quad (4b)$$

besitzen.

Der Wert des Stromintegrals

$$Q = \int_0^{\infty} i dt$$

ist bei  $v < 0$  gleich der zur quantitativen Reduktion des Depolarisatorgehaltes in der Kammer nötigen Strommenge

$$Q_{\text{theor}} = z F A m \delta = Q. \quad (5)$$

Man kann nachweisen, daß das Integral

$$Q_e = \int_0^{t_e} i dt \quad (6)$$

sich von  $Q_{\text{theor}}$  um weniger als 1% unterscheidet, wenn

$$t_e > \frac{1}{\gamma} \ln \frac{a}{0,01} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{g_{(k)} - \gamma}, \quad (6a)$$

$$0 < \frac{\gamma}{a} < 0,8.$$

Sofern  $t_e$  kleiner als die Durchlaufzeit der Strom-Spannungs-Kurve bis zur Reduktion des Leitsalzes ist, stellt  $Q_e$  ein brauchbares Maß für den Depolarisatorgehalt der Kammer dar. Bei konstantem Kammervolumen sollte  $Q_e$  der Anfangskonzentration  $m$  proportional sein.

Zur Messung des Maximumstromes  $i_{\max}$  und des Stromintegrals  $Q_e$  an einem experimentellen Beispiel (System  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) wurde  $\text{AgNO}_3$  in wäßriger, 2-m  $\text{KNO}_3$ -Lösung an Silberkammerelektroden nach Abb. 1a polarographiert, deren Isolierteil aus PVC und Plexiglas besteht. Ein PVC-Schliffstopfen  $S$  ermöglichte das Füllen der Kammer nach dem Eintauchen der Elektrode in die Untersuchungslösung. Die mittels eines Metrohm-Polarecord Typ E261 gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode oder einen großflächigen Silberstab als Gegen-Elektrode aufgenommenen Polarogramme zeigen bei konstanter Polarisationsgeschwindigkeit  $v$  die nach Gleichung (4a) zu erwartende Proportionalität zwischen  $i_{\max}$

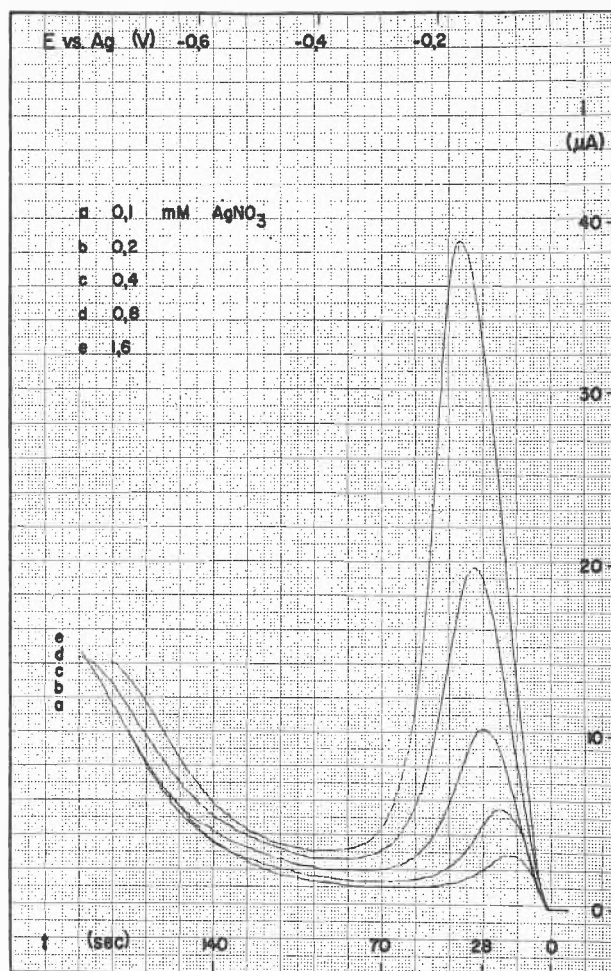


Abb. 2. Polarographie von  $\text{Ag}^+$  an einer Ag-Kammerelektrode: Einfluß der Depolarisatorkonzentration

Depolarisator:  $\text{AgNO}_3$   $10^{-4}$ - bis  $1,6 \cdot 10^{-3}$ -m  
Leitelektrolyt: 2-m  $\text{KNO}_3$  bei 25°C  
Elektrodentyp: 1a

und der Depolarisatorkonzentration  $m$  ( $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} < m < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , vgl. Abb. 2).

Die hohe Leitsalzkonzentration ist nötig, um bei den vorliegenden Abmessungen des Kanals  $K$  den Zellwiderstand  $R$  in Übereinstimmung mit dem Ansatz (1) möglichst niedrig zu halten. Eine Erhöhung von  $R$  durch Verringerung der Leitsalzkonzentration hat einen verzerrenden Einfluß auf die Kurvenform (Abb. 3), da in diesem Fall offenbar der Ohmsche Spannungsabfall  $-Ri$  [Vorzeichen analog Gleichung (2)] berücksichtigt und das Zeitgesetz des Potentials  $E$  durch

$$E = u + vt + Ri \quad (1a)$$

anstelle von (1) wiedergegeben werden muß.

Der empirische Ansatz:

$$i \approx \frac{i_{\max}}{t_{\max}} t \quad (1b)$$

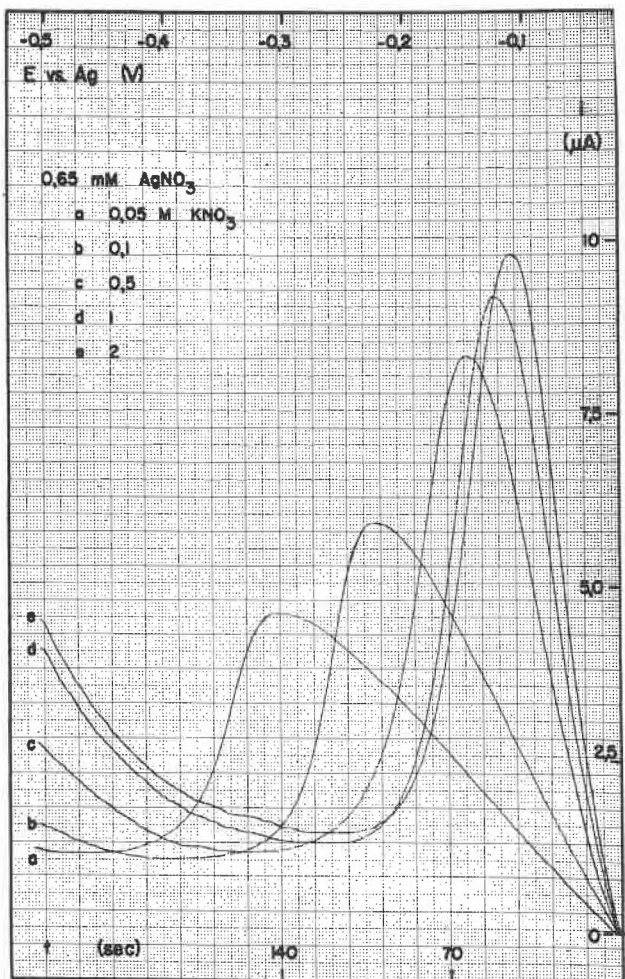


Abb. 3. Polarographie von  $\text{Ag}^+$  an einer Ag-Kammerelektrode: Einfluß der Leitsalzkonzentration

Depolarisator:  $\text{AgNO}_3$   $6,5 \cdot 10^{-4}$ -m  
Leitelektrolyt:  $\text{KNO}_3$  0,05- bis 2-m  
Elektrodentyp: 1a

für den Bereich  $0 < t < t_{\text{max}}$  liefert einen korrigierten Ausdruck für  $i_{\text{max}}$ , der bei höheren Zellwiderständen den experimentellen Resultaten, insbesondere der beobachteten Abweichung von der Konzentrationsproportionalität, besser entspricht als Gleichung (4a).

Die Bestimmung des Stromintegrales  $Q_e$  [Gleichung (6)] erfolgte durch Planimetrieren der Fläche zwischen der  $i$ - $t$ -Kurve des Depolarisatorpeaks und dem Grundstrom. Die gemessenen Werte waren bei Polarisationsgeschwindigkeiten  $v < 3 \text{ mV sec}^{-1}$  der Silberkonzentration proportional und stimmten mit  $Q_{\text{theor}}$  nach Gleichung (5) im Rahmen der Meßfehler von  $A$  und  $\delta$  überein.

Die Kammerhöhe  $\delta$  ist bei der Elektrode Typ 1a schwierig zu messen und zu reproduzieren; als besser geeignet erwiesen sich in dieser Hinsicht Bauformen mit Zylinderringkammer (Abb. 1b). Die Krümmung des Diffusionsraumes kann vernachlässigt werden, wenn der Kammerradius  $r_K$  groß gegenüber  $\delta$  ist.

Kammerelektroden eignen sich auch für die Zwecke der Salzschnmelzenpolarographie, wie das an einer Elektrode

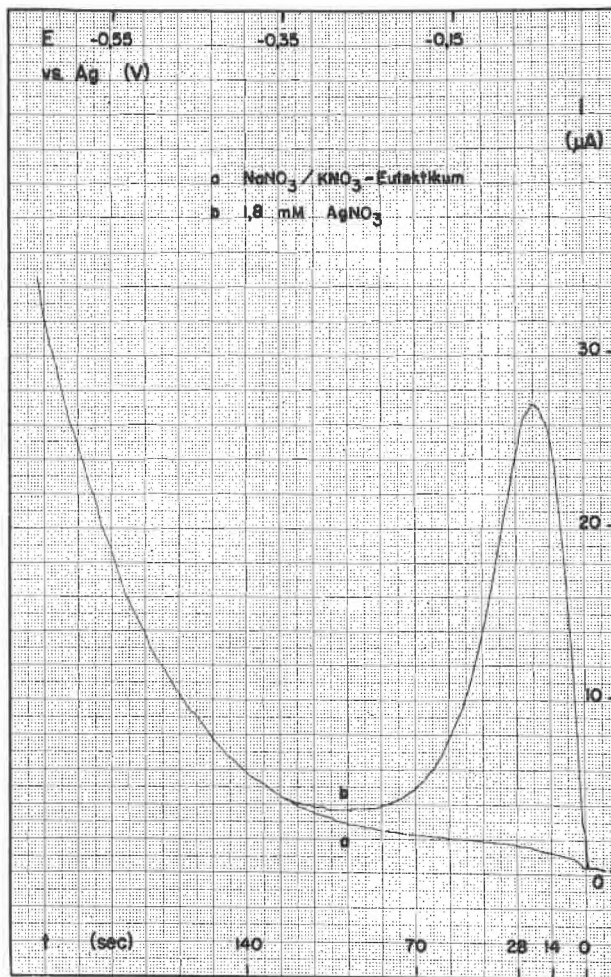


Abb. 4. Polarographie von  $\text{Ag}^+$  an einer Kammerelektrode in der Salzschnmelze

Depolarisator:  $\text{AgNO}_3$   $1,8 \cdot 10^{-3}$ -m  
Leitelektrolyt:  $\text{NaNO}_3$  50% mol +  $\text{KNO}_3$  50% mol,  $250^\circ\text{C}$   
Elektrodentyp: 1a

vom Typ 1a (Silberkathode in Pyrexglas) aufgenommene Polarogramm von  $\text{AgNO}_3$  im  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Gemisch vom Molverhältnis 1 : 1 bei  $250^\circ\text{C}$  zeigt (Abb. 4).

Allerdings sind hier noch Materialprobleme und solche konstruktiver Natur zu lösen.

Über das Verhalten anderer Depolarisatoren an der Kammerelektrode, speziell die Abscheidung eines beliebigen, nicht mit dem Elektrodenmetall identischen Metalles auf einer Festelektrode sowie über die theoretische Form der Strom-Spannungs-Kurve in diesen Fällen wird an anderer Stelle berichtet.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ausgeführt.

EBERHARD SCHMIDT und  
HANS RUDOLF GYGAX

Institut für anorganische, analytische und  
physikalische Chemie der Universität Bern

### Chronique Chronik Cronaca

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Der Bundesrat hat Dr. sc. techn. HEINRICH ZOLLINGER, bisher Assistenzprofessor an der ETH, zum außerordentlichen Professor für organisch-chemische Technologie, insbesondere Textilchemie, gewählt. – Dr. med. KARL BÄTTIG hat sich auf Beginn des Sommersemesters 1962 an der Abteilung für Pharmazie für das Gebiet der experimentellen Pharmakologie und angewandten Physiologie als Privatdozent habilitiert.

*Ein Gewässerschutzinstitut.* Auf der Untermatt am Fuße des Bürgenstocks soll ein neues Gewässerschutzzentrum entstehen. Die Bürgerversammlung der Gemeinde Luzern hat beschlossen, einen Teil ihrer Liegenschaft Untermatt an Dr. h. c. KÄPPELI, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba, zu veräußern. Dr. KÄPPELI will dieses Land der *Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des Gewässerschutzes* zur Verfügung stellen.

*Technorama.* In Oberwinterthur konnte der Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum die neuerstellte Lagerhalle einweihen. Von den insgesamt 1200 m<sup>2</sup> nutzbarer Fläche belegt der Verein heute einen Drittel, während zwei Drittel vermietet wurden. Die Zahl der Sammelgegenstände ist bereits auf 1200 Stück gestiegen. Unter den Prunkstücken befinden sich unter anderem der Prototyp der Contraves-Rakete mit Feuerleitgerät, die erste Dampflokomotive des Berner Trams, Generatoren, Wasserräder, Turbinen, die erste Offsetdruckereimaschine, Pumpen und eine vollständige Sammlung der Flugzeugmotoren, welche in der schweizerischen Aviatic Verwendung gefunden haben.

*Zehn Jahre Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.* Seit seiner Gründung vor zehn Jahren hat der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung

der wissenschaftlichen Forschung der wissenschaftlichen Grundlagenforschung auf allen Gebieten 44 Millionen Franken an regulären Beiträgen und 51,1 Millionen Franken an Sonderbeiträgen, also insgesamt 95,1 Millionen Franken, zukommen lassen. Von 2327 Gesuchen konnten deren 1917 berücksichtigt werden. Bei den Forschungsbeiträgen, die sich auf 23 Fächer verteilen, entfallen auf das Gebiet der Chemie 165 Bewilligungen mit einem Gesamtbetrag von 5,6 Millionen Franken. Sodann haben Wissenschaftler von Stiftungen, die größtenteils von der Industrie und der Wirtschaft gespiesen werden, Beiträge erhalten, um im Ausland neue Anregungen holen zu können. Diese Zuschüsse machen für Chemiker 1,9 Millionen Franken aus.

*Entdeckung des Antipartikels Xi-negativ.* Im CERN, Genf, wurde ein neues Elementarteilchen, der Antipartikel Xi-negativ, entdeckt. Dieselbe Entdeckung wurde gleichzeitig auch von den staatlichen Laboratorien von Brockhaven (USA) publiziert. Die Antipartikel Xi-negativ sind die schwersten der ungefähr dreißig bekannten Elementarteilchen. Ihre elektrische Ladung ist negativ oder null und ihre Masse ungefähr 2580 mal größer als die des Elektrons. Ein Xi zerfällt in 10<sup>-10</sup> Sekunden in ein Lambda und ein Pion.

*Neue chemische Fabriken in Indien.* In Indien konnte die erste Streptomycin-Fabrik eingeweiht werden, deren Produktionskapazität von jährlich 90000 kg Streptomycin und Dihydrostreptomycin die Hälfte des gegenwärtigen indischen Bedarfs an diesen Antibiotika zu decken vermag. – Im Industriegebiet von Bombay wurde der Grundstein zu einer neuen pharmazeutischen und chemischen Fabrik der Merck Sharp & Dohme of India gelegt, die Steroide, Vitamine, Diuretika und andere Medikamente erzeugen soll, darunter «Decadron», «Chlotride» und «Dichlotride».

### Informations Informations Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 24. Mai: Professor M. LETORT (Centre d'Etude de Recherches des Charbonnages de France, Paris), La fusion polymérisante d'un cristal: Nouveau mode de formation de macromolécules organiques. – 7. Juni: Professor J. SICHER (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), Über einige neuere Resultate aus der Chemie der Mittleren Ringe.

*Société chimique de Genève.* 25. Mai: Professor E. STEIN (Professeur invité de Biochimie à l'Université de Genève), Considérations sur l'origine de la vie. – 8. Juni: Séance de communications, par des membres de l'Université de Genève et de l'industrie privée genevoise. Titres encore inconnus.

*Photographisches Kolloquium ETH.* 17. Mai: Prof. Dr. J. EGGER (Zollikon-Zürich), Über einige Umkehrerscheinungen (nach neueren Arbeiten aus dem Photographischen Institut der ETH von A. BÜCHLER, F. TOMAMICHEL, F. TRAUTWEILER u. a.). – 7. Juni: Prof. Dr. H. PICK (Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart), Zur Elektronenstruktur punktförmiger Störstellen in Kristallen.

*Europlastique 62.* In Paris werden vom 19. bis 29. Mai 1962 die Weltfirmen der Kunststoff- und Kautschukindustrie ihre neuesten Errungenschaften zeigen. Die Sektoren sind: Rohstoffe, Maschinen und Zubehör, Kunststoffplatten und -stoffe, Gebäude, Kunst und Technik des Heimes, Transport, Landwirt-

schaft. Nähere Auskunft erteilt das Secrétariat Europlastique, 10, rue du Mont-Thabor, Paris 1<sup>er</sup>.

*Physikalische Chemie der Isotopentrennung.* Vom 4. bis 8. Juni 1962 findet in Paris das 12. Jahrestreffen der Gesellschaft für Physikalische Chemie statt. Das Thema lautet: Diskussion über die physikalische Chemie der Isotopentrennung einschließlich Gleichgewichts- und kinetische Methoden, geochemische Effekte und Trennung in biologischen Systemen. Auskunft erteilt: Professor O. EMSCHWILLER, Secrétaire général, Ecole supérieure de physique et de chimie, 10, rue Vauquelin, Paris 5<sup>e</sup>.

*Radioisotope in der Materialprüfung.* In der diesjährigen Februar-Nummer des *Schweizer Archivs* sind die Vorträge erschienen, die anlässlich der 269. Diskussionstagung des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) zum Thema «Radioisotope in der Materialprüfung» gehalten wurden (Versamlungsbericht siehe *Chimia* 15 [1961] 368). Das 98 Seiten umfassende Heft kann beim Verlag Vogt-Schild AG, Solothurn, zum Preise von Fr. 2.50 bezogen werden.

*Neuartiges persönliches Strahlenwarngerät schweizerischer Fabrikation.* Unter der Bezeichnung «Radalarm» bringt die Firma H. Rohlwe, Paudex (Vaud), ein persönliches tönendes Strahlenwarngerät auf den Markt, das trotz kleinster Abmessungen monatelang (3 bis 6 Monate) unterhaltlosen Betrieb gewährleistet und bei ungefährlicher Strahlenintensität absolut geräuschlos bleibt. Strahlenempfindlichkeit des Modells A: Gammastrahlen, Röntgenstrahlen (50 keV bis 2 MeV), Betastrahlen (über 0,5 MeV). Der Schwellwert ist einstellbar zwi-

schen 0,5 und 5 mr/Std., stabilisiert gegen Temperatur- und Batteriespannungsschwankungen. Das Gerät wurde der Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes vorgeführt. Diese ist bereit, Interessenten darüber Auskunft zu geben.

*Listen für Aufsatzartikel aus russischen Zeitschriften.* Seit dem Herbst 1961 werden russische technische und naturwissenschaftliche Fachaufsätze bei der Auswertungsstelle der Technischen Informationsbibliothek Hannover durch einen Schlagwortkatalog erschlossen. Nunmehr sollen die jeweils neusten Titel etwa alle vier Wochen über Listen mit einer bis zwei Seiten und durchschnittlich 25 Titeln pro Seite interessierten Firmen und Instituten bekanntgegeben werden. Anhand der Listen können die Originalaufsätze bei der Technischen Informationsbibliothek bestellt werden. Auf Wunsch stellt die Auswertungsstelle Kontakte mit Fachübersetzern her oder ist für fachgerechte Übersetzungen besorgt. Zu einem späteren Zeitpunkt sollen auch Arbeiten aus polnischen und

tschechischen Zeitschriften in die Listen aufgenommen werden. Für die Deckung der Material- und Versandkosten wird eine Gebühr von DM 0.20 pro Seite erhoben, die Abrechnung erfolgt am Jahresende. Interessenten wenden sich an die Technische Informationsbibliothek, Auswertungsstelle für naturwissenschaftliche und technische Literatur aus der Sowjetunion, Welfengarten 1, Hannover.

*Sauerstoffflaschen mit höherem Fülldruck.* Die Sauerstoff- & Wasserstoff-Werke AG Luzern machen darauf aufmerksam, daß in vermehrtem Maße Sauerstoff und andere Gase in Stahlflaschen mit einem Fülldruck von 200 kg/cm<sup>2</sup> (atü) an die Verbraucher abgegeben werden. Der Fülldruck ist auf dem Flaschenhals eingeschlagen. Dieser hohe Fülldruck erfordert Hochdruckmanometer mit einem Anzeigebereich von 250 bzw. 300 kg/cm<sup>2</sup> (atü). Manometer unter diesem Anzeigebereich dürfen wegen Unfallgefahr nicht verwendet werden. Es empfiehlt sich daher, ungeeignete Hochdruckmanometer sofort zu ersetzen.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1962, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Kapitel	Beträge in 1000 Franken							
		Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2108	4274	2251	4240	9932	20199	8627	18562
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	44449	82273	37645	73811	29469	60798	30789	63359
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	34318	64315	24315	56828	6390	11469	4018	8596
Düngemittel .....	31 a	51	324	160	173	3885	5913	3627	5238
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kittre und Tinten .....	32	38328	77220	34336	73729	5812	12530	5920	12511
Atherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5418	9469	4318	7930	2657	5236	2322	4355
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs .....	34	3710	7207	3281	6610	2063	4463	1669	3477
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	530	1163	681	1381	885	2084	1035	1971
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	710	808	628	749	254	508	171	267
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	5	15	20	34	271	489	137	321
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie .....	38	9963	18680	11463	21482	4872	8984	4108	8069
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	8509	17155	7377	14878	14317	31284	13963	27721
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	2875	5135	2710	4974	13346	24282	10212	18983
<b>Total</b>		<b>150974</b>	<b>288038</b>	<b>129185</b>	<b>266819</b>	<b>94153</b>	<b>188239</b>	<b>86598</b>	<b>173430</b>

a Ohne Positionen 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat Februar 1962, kumulativ für Januar bis Februar 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1961	Total Jan.-Febr. 1961
Maschinen und Apparate .....	167 619	332 567	171 455	318 389	113 330	239 555	81 891	165 575
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	38 775	79 643	38 010	74 675	43 212	83 595	33 486	64 943
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	31 014	59 181	25 314	49 877	16 156	33 239	12 304	24 560
Diverse Fahrzeuge .....	7 151	15 009	4 212	7 345	119 987	298 761	97 129	195 235
Diverse Metalle .....	35 338	69 806	34 914	68 187	144 393	303 443	122 916	256 522
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	24 942	47 166	18 994	34 858	28 715	53 469	29 280	50 322
Uhren .....	99 390	185 181	90 240	165 961	3 514	6 137	2 674	5 006
Chemische Erzeugnisse .....	150 974	288 038	129 185	266 819	94 153	188 239	86 598	173 430
Textilien .....	94 655	180 577	89 968	168 385	98 833	207 297	96 395	186 875
Erzeugnisse übriger Industrien .....	86 080	161 083	80 754	152 717	353 491	733 187	324 000	621 798
Total	735 938	1 418 251	683 046	1 307 213	1 015 784	2 146 922	886 673	1 744 266

#### Syrien

Das syrische Wirtschaftsministerium hat die regionalen Wirtschaftsbehörden angewiesen, für eine Reihe von Waren selbständig Einfuhrlicenzen zu erteilen. Die freigegebenen Waren sind in zwei Kategorien unterteilt. Für Waren der Liste A werden Devisen durch das «Office des Changes» zur Verfügung gestellt, während dies bei Waren der Liste B nicht der Fall ist. Zur Liste A gehören u. a. Öle für die Seifenindustrie, Fettsäuren, sauerstoffangereicherte Öle, Glycerin, Lactose, Farben, Lacke, Leim, pyrotechnische Artikel und Heftpflaster. In der Liste B sind u. a. genannt Parfümessenzen und medizinische Seifen.

#### Nicaragua

Im Rahmen des zentralamerikanischen Vertrages für industrielle Integration soll – mit einem Kapital von 6 Millionen US-\$ – ein neues chemisches Unternehmen, die Soda e Insecticides de Centroamérica (SIDECA) errichtet werden. Es ist vorgesehen, jährlich 9300 t kaustische Soda, 8000 t Chlor, 2700 t DDT und 3300 t andere Insektizide aus Chlor herzustellen.

#### Dänemark

Die dänische Regierung beabsichtigt, für fast alle Waren eine allgemeine Umsatzsteuer von 5% einzuführen. Der Gesetzesvorschlag steht vor der Behandlung durch das Parlament. Von der Abgabe sollen u. a. Düngemittel, Insektizide und Arzneiwaren ausgenommen sein.

#### Kolumbien

Anlässlich der Anfang März 1962 beendeten Sitzungsperiode der Ibero-amerikanischen Freihandelszone (ALALC) ist Kolumbien als deren Vollmitglied aufgenommen worden. Gleichzeitig wurden Warenlisten mit den anderen Mitgliedstaaten ausgehandelt.

#### Kuba

Mit Regierungsbeschluss Nr. 821 vom 28. Dezember 1961 hat Kuba das Devisenrecht neu geregelt. Praktisch ist nach diesem Erlaß nur noch der Staat Besitzer von Devisen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds.* Proceedings of a Plant Phenolics Group Symposium. Edited by W. D. OLLIS. VIII + 237 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 70 s. net. – Das vorliegende Buch stützt sich auf die anlässlich des Symposiums der britischen «Plant Phenolics Group» im April 1960 gehaltenen Vorträge. Die durch wertvolle Quellennachweise ergänzten Referate bringen die gegenwärtig besonders in Entwicklung begriffenen Teilgebiete auf den neuesten Stand der Forschung. Von Interesse ist, daß hier auch erstmals Übersichten über die Chemie der Biflavonyle, der phenolischen C-Glykoside (Vitexin usw.), der Betacyanine (roter Pigmente aus der Pflanzenreihe der Centrospermae) und der neuen Familie tetrazyklischer Antibiotika vom Rutilantintyp im Druck erschienen sind. – Der Band gliedert sich in zwei Fragenkomplexe, die Biosynthese und die Strukturermittlung sauerstoffhaltiger Pflanzenstoffe. Die seit den grundlegenden Übersichtsarbeiten von R. ROBINSON (1955) und A. J. BIRCH (1957) stark erweiterten biosynthetischen Studien mit markierten Bausteinen, die biogenetische Interpretation struktureller Beziehungen und die daraus erwachsende Bedeutung für die Strukturaufklärung und Synthese dieser Substanzen werden in den ersten fünf Kapiteln diskutiert. Die anschließenden Aufsätze be-

fassen sich mit neueren Entwicklungen in der Methodik der Strukturaufklärung auf dem Gebiete der Tannine und der oben bereits erwähnten Substanzklassen. – Die reichlich verwendeten klaren Formelbilder tragen viel zur übersichtlichen und leichtverständlichen Form des Textes bei. Die Literatur ist bis anfangs 1960 referiert. Das Buch besitzt hingegen nur ein kurz gehaltenes Sachregister. Es ist zu begrüßen, daß mit diesem Band die neuen Erkenntnisse auf diesem wichtigen Naturstoffgebiet einem breiteren Leserkreis in übersichtlicher Weise zugänglich gemacht worden sind. J. M. Müller

*Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application,* vol. IX. Par J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. 326 pages. Masson et Cie, Paris 1962. Relié 100 NF. – Les volumes VII et VIII de cette intéressante collection (voir *Chimia* 15 [1961] 440) traitaient des carbocyclisations, c.-à-d. de la formation intra- ou intermoléculaire de cycles comprenant uniquement des atomes de carbone. Le présent volume IX et celui qui le suivra sont consacrés aux hétérocyclisations, c.-à-d. à la formation de cycles composés d'atomes de carbone et de un ou plusieurs hétéroatomes. Le volume IX concerne un premier type d'hétérocyclisations, celles que les auteurs appellent «monomoléculaires» et qui procèdent par fermeture de chaînes sur elles-mêmes, par union soit d'un carbone et d'un hétéroatome, soit

de deux hétéroatomes. La multiplicité des hétérocycles connus ne rendait pas la présentation facile. Les auteurs y ont parfaitement réussi en adoptant un système semblable à celui qu'ils avaient utilisé dans les volumes traitant des carbocyclisations. L'ouvrage débute par une «synoptique» de 3 pages qui rassemble en un schéma très suggestif les différentes possibilités; grâce à un code simple, on les retrouvera facilement dans le corps de l'ouvrage. Avec un peu d'entraînement on acquiert déjà là une vue générale du sujet. Dans les 45 pages qui suivent sont indiqués les principes suivant lesquels se font les cyclisations: addition, substitution (condensation), union bihétéroatomique; puis les mécanismes, et finalement les applications appuyées par quelques exemples bien choisis. La plus grande partie de l'ouvrage, environ les deux tiers, est un exposé systématique des faits, qui suit la distribution et la codification de la synoptique. Sur 120 pages environ les divers cas de cyclisation sont formulés, commentés et illustrés d'exemples. Puis dans une série de tableaux, sur 100 pages, sont rassemblées sous les rubriques correspondant à la synoptique, plus d'un millier de réactions: en regard du type cyclique formé sont indiqués le produit de départ, le produit obtenu, les agents de condensation et le dissolvant, le rendement et la référence bibliographique. Les citations, au nombre de plus de 1200, avec un numérotage renouvelé pour chaque section, se rapportent en général aux recherches les plus récentes, ce qui permet, tout en évitant une bibliographie trop touffue, de retrouver les plus anciennes. En fin de volume on trouve encore, sur 50 pages, une table des carbocycles et hétérocycliques traités jusque-là, avec le code de la réaction et les renvois aux volumes de la collection. On ne peut attendre d'un ouvrage de cette dimension un exposé absolument complet d'une question si vaste et qui a fait l'objet de tant de travaux. Cependant, comme l'ont montré quelques sondages, on y trouve à peu près toutes les hétérocyclisations intramoléculaires connues et une réponse à presque tous les problèmes que l'on peut se poser dans le cadre du sujet. La présentation synoptique adoptée par les auteurs est ingénieuse: elle met de l'ordre dans un problème compliqué et permet de transposer de manière simple des méthodes opératoires d'un secteur à un autre. L'ouvrage est riche en renseignements, mais sa principale qualité est, nous semble-t-il, qu'il suggère au lecteur, à chaque pas, des idées nouvelles; à cet égard, son étude est non seulement profitable, mais passionnante. La présentation de l'ouvrage est excellente et fait honneur, une fois de plus, à l'éditeur. Une petite erreur: au tableau de la page 270, les titres «produit obtenu» et «produit de départ» sont intervertis. Une collection de ce niveau scientifique devrait pouvoir se trouver non seulement dans une bibliothèque d'institut, mais dans la bibliothèque privée du chercheur. On regrette qu'elle soit si coûteuse.

L. Chardonnes

*Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen.* Von H.L. SCHLÄFER. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. X + 348 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 59.60. – Die klassische Komplexchemie, die in der WERNERSCHEN Koordinationslehre ihren Höhepunkt erreicht hat, befaßt sich mit der präparativen Darstellung von Metallkomplexen. Die Herstellung von Präparaten liefert aber nur ein unvollständiges Bild vom chemischen Geschehen in wässriger Lösung, weil vielfach ein Komplex nur dann abgeschieden werden kann, wenn dessen Bildungs- und Zerfallsreaktion langsam ist. In den letzten zwanzig Jahren sind nun physikalisch-chemische Meßmethoden entwickelt worden, die es erlauben, Assoziate, welche Metallionen in Lösung zu bilden vermögen, in der Lösung selbst nachzuweisen, ohne die einzelnen Individuen isolieren zu müssen. Natürlich dürfen solche Messungen die laufenden Gleichgewichte nicht stören. – Im vorliegenden Buch erfolgt zum erstenmal in deutscher Sprache eine Zusammenstellung der mannigfachen Methoden, die für die Aufklärung der komplizierten Ionengleichgewichte angewendet werden. Das Erscheinen dieses Lehrbuches der messenden Komplexchemie entspricht zweifellos einem wichtigen Bedürfnis. Im einleitenden ersten Kapitel werden die Definitionen und thermodynamische Bedeutung von Komplexbildungskonstanten gegeben und erläutert, weshalb im allgemeinen Lösungen konstanter Ionenstärke gewählt werden. Die weiteren neun Kapitel sind nach den jeweils an den Systemen untersuchten Eigenschaften, d.h. nach den auszuführenden Meßoperationen, eingeteilt: Diffusions- und Dialysmessungen, Löslichkeitsmessungen, Verteilungsmessungen, potentiometrische Methoden, polarographische Methoden, konduktometrische und amperometrische Methoden, optische Messungen, refraktometrische Methoden, Ionenaustauschverfahren. In jedem Kapitel werden die Grundlagen der jeweiligen Meßoperationen beschrieben und die mathematischen Gleichungen, die zur Auswertung der Meßdaten notwendig sind, hergeleitet. Jedes Kapitel enthält eine Liste mit

Zitaten der Originalliteratur, die im allgemeinen bis 1958 berücksichtigt ist. Die Monographie, die vor allem für den Gebrauch des experimentell arbeitenden Chemikers gedacht ist, kann bestens empfohlen werden.

G. Geier

*Biological Waste Treatment.* Von W.W. ECKENFELDER jr. und D.J. O'CONNOR. VII + 293 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 65 s. – Neben dem bekannten *Taschenbuch der Stadtentwässerung* von IMHOFF bzw. seiner amerikanischen Bearbeitung von IMHOFF und FAIR stellt das vorliegende neue Buch die erste geschlossene Darstellung über die Verfahrenstechnik der in der Abwasserreinigung heute gebräuchlichen Prozesse dar. Die Autoren wählten eine möglichst «exakte» Form ihrer Aussagen, indem praktisch für alle erwähnten Prozesse eine mathematische Formulierung angegeben wird. Soweit es sich um genau faßbare, physikalische oder chemische Vorgänge handelt, ist dagegen nichts einzuwenden, sobald aber rein empirische Beobachtungen komplexer physikalisch-chemischer oder biologischer Vorgänge in Formeln gepreßt werden, wird eine Genauigkeit der Aussage vorgetäuscht, die keineswegs vorhanden ist. Diese Darstellungsform besitzt allerdings für den Ingenieur den Vorzug, eine rechnerische Grundlage für seine Projektierungen abzugeben. Jedem Abschnitt angefügte Berechnungsbeispiele zeigen dabei in didaktisch geschickter Weise die Anwendung der aufgestellten Formeln. – Das Buch ist in acht Hauptabschnitte gegliedert (Abwasserzusammensetzung und Reinigungsmethoden, Grundlage biologischer Oxydationsprozesse, Theorie und Praxis der Belüftung, Fluß- und Estuar-Untersuchungen, Fest-flüssig Trennungsmethoden, aerobe biologische Reinigungsverfahren, anaerobe biologische Verfahren, Schlammverarbeitung und -beseitigung). Alle beschriebenen Prozesse werden nach Möglichkeit auf ihre physikalischen oder biochemischen Grundlagen zurückgeführt, um dem Leser die Kausalität der Verfahren vertraut zu machen. Leider sind dabei allerdings in biochemischer Hinsicht einige bedenkliche Fehler unterlaufen, die in einer späteren Auflage eliminiert werden sollten. – Es ist den Autoren zweifellos eine für Studenten im Gebiete des «Sanitary Engineering» und für den projektierenden Ingenieur geschickte und prägnante Darstellung der Verfahrensgrundlagen geglückt. Das Buch ist eine wertvolle Ergänzung für die bestehenden Zusammenfassungen auf diesem Gebiet, die bisher vorzugsweise beschreibenden Charakter aufwiesen.

K. Wührmann

*Die coulometrische Analyse.* Von K. ABRESCH und I. CLAASSEN. Monographien zu «Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik», Nr. 71. XII + 228 Seiten. Broschiert DM 24.–. – Elektroanalytische Methoden, die auf der Messung der zum quantitativen Umsatz eines Partners der Elektrodenreaktion nötigen Strommenge beruhen, werden unter der Bezeichnung Coulometrie zusammengefaßt. Da derartige Techniken in beträchtlichem Ausmaß Eingang in die Laborpraxis gefunden haben und ihnen für die Zukunft eine steigende Bedeutung im Zuge der Automatisierung des analytischen Arbeitens vorausgesagt werden kann, darf der Versuch einer zusammenfassenden Darstellung und Sichtung des Materials als zeitgemäß und notwendig gelten. – Die Autoren des vorliegenden Werks bringen in tabellarischer Form eine Übersicht über veröffentlichte coulometrische Bestimmungen anorganischer und organischer Substanzen (potentiostatische Coulometrie und coulometrische Titration); trotzdem die Tabellen die wichtigsten experimentellen Parameter enthalten, wird der Praktiker meist nicht auf die Konsultation der zitierten Originalliteratur verzichten können. Ausführliche Arbeitsvorschriften finden sich nur für einzelne repräsentative Beispiele. – Die gebotene Theorie beschränkt sich im wesentlichen auf Begriffsbestimmungen und die Schilderung des Prinzips der einzelnen Klassen coulometrischer Verfahren. Dagegen wird instrumentellen Problemen (Coulometer, Aufbau der Meßzellen, Kontrolle von Elektrodenpotential und Stromstärke usw.) eingehende Aufmerksamkeit geschenkt. Detaillierte Schaltschemata elektronischer Potentiostaten, Strom- und Spannungsstabilisatoren und Coulometer sind beigefügt. Ein Kapitel über Randgebiete sowie ein umfangreiches Literaturverzeichnis (bis 1959) runden das Werk ab.

E. Schmidt

*Direct Analysis of Diffraction by Matter.* Von R. HOSEMANN und S.N. BAGCHI. XXII + 734 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962. Gebunden hfl. 72.–. – Die 18 Kapitel dieses äußerst anregenden Buches tragen folgende Titel: 1. Fundamentale Gleichungen der Beugung von Wellenfeldern. 2. Faltungsoperationen. 3. Fourier-Transformation. 4. Faltungspolynome. 5. Grundlagen einer Funktionalgebra. 6. Grundlagen der Beugungsmikroskopie. 7. Allgemeine Grundeigenschaften einer Struktur. 8. Der Einkristall. 9. Der einzelne Parakristall. 10. Compton-Streuung. Das einzelne Atom und Elektron. 11. Polydisperse globuläre Aggregate. 12. Bündel von ultrafibrillären ebenen Parallelschichten. 13. Kristallstruktur-

analyse mit Hilfe von Faltungsintegralen. 14. Die Feinstruktur von Kristallreflexen. Direkte Phasenbestimmung. 15. Das Eindeutigkeitsproblem. 16. Die konventionellen Flüssigkeitstheorien. 17. Analyse der Kleinwinkelstreuung. 18. Experimentelle Resultate. Anhang: SCHWARTZ Theorie der Verteilungen und die Theorie der physikalisch beobachtbaren Funktionen (von P. K. ГИОН). – Das Problem, welches das Buch behandelt, ist ein sehr allgemeines: gegeben ist irgendeine Gesamtheit von Materie (Gas, Flüssigkeit, amorph, amorph mit Clusters, Parakristall, Kristall; von endlicher oder unendlicher Ausdehnung); die Beugung von Wellen (Licht-, Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen) an dieser Gesamtheit wird beobachtet; Frage: wie kann man aus diesen Beobachtungen (Intensitätsmessungen) die Struktur der Gesamtheit (= räumliche Verteilung der Materiedichte) ermitteln? Die Autoren bedienen sich zu diesem Zwecke mit großer Virtuosität der Faltungsoperationen und -polynome, der Fourier-Transformierten und einer besonderen Funktionsalgebra, welche ausführlich und in sehr klarer Weise entwickelt werden. Die Intensitätswerte können immer in eine sogenannte *Q*-Funktion umgewandelt werden, deren Faltungsquadratwurzel die gesuchte Materiedichte ergibt. Es ist allerdings zu betonen, daß dieser letzte Prozeß eine experimentelle Genauigkeit in den verwendeten Meßdaten verlangt, die bis jetzt bei der Kristallstrukturanalyse z. B. im allgemeinen kaum erreichbar sein dürfte (Verwendung extrem kleiner Kristallite von nur einigen Elementarzellen Inhalt, detaillierte Ausmessung der «Feinstruktur» der Röntgenreflexe dieser kleinen Gebilde; am ehesten noch bei Proteinen oder Virus mit ihren sehr großen Gitterzellen möglich). Bei unendlich großen Kristallen geht die *Q* in die bekannte Patterson-Funktion über, deren «Entzifferung» die gesuchte Materiedichteverteilung (= Kristallstruktur) ergibt, falls dieser Prozeß gelingt (Phasenproblem!). Die Aufforderung der Autoren, die konventionellen Methoden zu verlassen und sich neue anzueignen, ist sicher der Beachtung wert; nur muß man sich der Grenzen der praktischen Anwendbarkeit dieser neuen Methoden voll bewußt sein. Für die genaue Elektronendichtebestimmung an einfachen Strukturen, wie z. B. NaCl, Diamant, Zinkblende und dgl., sind die entwickelten Methoden sicherlich sehr geeignet. An experimentellen Resultaten werden hauptsächlich die von den Autoren angestellten Untersuchungen über Kleinwinkelinterferenzen an Hochpolymeren besprochen. – Das Buch stellt auf jeden Fall eine wertvolle Bereicherung der Literatur auf seinem Gebiete dar. Es ist nach einheitlichen allgemeinen Prinzipien logisch aufgebaut und bildet für den theoretisch-physikalisch genügend vorgebildeten Leser eine lehrreiche Einführung in diese Methoden. Die Ausstattung des Buches bezüglich Druck, Figuren und Papier ist vorzüglich, was einen entsprechenden Preis bedingt.

W. Nowacki

*Rapid Radiochemical Separations.* Par Y. KUSAKA et W. MEINKE. Nuclear Sciences Series, Radiochemical Techniques. National Academy of Sciences NAS-NS 3104, 1961. Broché \$ 1.25. – Ce quatrième fascicule de la série des techniques radiochimiques (voir aussi *Chimia* 15 [1961] 469) passe en revue plusieurs méthodes de séparations analytiques qui permettent la séparation rapide des radioéléments; on conçoit l'intérêt de telles méthodes lors du travail avec des radioisotopes de courtes périodes, comprises entre une seconde et une fraction d'heure. – L'ouvrage est constitué de trois parties; dans la première, les auteurs décrivent succinctement les méthodes générales qui permettent de préparer les échantillons en vue d'une séparation radiochimique rapide. La seconde partie décrit avec plus de détails les différents procédés de séparation: méthodes de recul, de distillation, d'extraction par solvants, de précipitation, de fractionnement par échangeurs d'ions ou par échanges isotopiques, de séparations électrochimiques enfin. La dernière partie est la plus large (66 p.); en un tableau, elle décrit les nombreuses méthodes de séparations rapides, classées par radioéléments; les auteurs ont cherché à donner ici le détail complet des processus utilisés, afin de rendre la méthode immédiatement accessible au lecteur. Enfin, l'ouvrage se termine par une bibliographie (14 p.). En résumé, un nouveau fascicule qui présente un grand intérêt pour le radiochimiste, et plus généralement pour tout expérimentateur intéressé par l'emploi de méthodes analytiques modernes et rapides.

P. Lerch

*Ultra-Violet and Visible Spectroscopy.* Chemical Applications. Von C. N. R. RAO. XIV + 164 Seiten. Butterworths, London 1961. Gebunden 30 s. – Die Infrarotspektren, die von Schwingungen der Atome im Molekül herrühren, haben sich für die Konstitutionsermittlung organischer Stoffe sehr nützlich erwiesen. Die Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Licht, die ihre Ursache im Übergang von Elektronen zu energiereicheren Zuständen haben, bieten für die Strukturermittlung eine wertvolle Ergänzung zu den Infrarotspektren. In diesem Buch werden die Beziehungen

zwischen Konstitution und diesen elektronischen Spektren besprochen. Die Wellenlängen und Extinktionen der charakteristischen Absorptionsmaxima der verschiedenen chromophoren Gruppen sind zusammengestellt, sowie die Verschiebungen, die sie durch Bindungsart und Nachbargruppen der Chromophoren erfahren. Dabei wird möglichst versucht, Regeln für die Beziehung zwischen Absorptionsmaxima und Konstitution zu gewinnen. – Das Buch enthält zahlreiche Beispiele und schildert die Interpretationsmöglichkeiten der Spektren im ultravioletten und sichtbaren Licht bei Konstitutionsbestimmungen, Analysen und verschiedenen physiko-chemischen Problemen. Auf die allgemeine Theorie der Entstehung der Absorptionsspektren wird nur eingangs kurz verwiesen. Dagegen sind in drei Schlußkapiteln besondere Absorptionserscheinungen ausführlicher diskutiert: die Fluoreszenz, die sogenannten Charge-Transfer-Spektren von komplexen Verbindungen und die Färbung der Ionenkomplexe der Übergangsmetalle. – Während über die Interpretation von IR-Spektren zu Konstitutionsfragen mehrere Werke vorliegen, fehlen bisher analoge Zusammenstellungen für sichtbare und ultraviolette Spektren weitgehend. Das Buch entspricht daher einem Bedürfnis und wird allen große Dienste leisten, welche sich mit Konstitutionsabklärungen und Identifizierungen befassen oder an der Interpretation von elektronischen Spektren interessiert sind.

P. von Tavel

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Progress in Polarography.* Von P. ZUMAN und I. M. KOLTHOFF. Zwei Bände. XXII + 807 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden Band I 90 s, Band II 113 s.
- Kunststoffe.* Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung. In zwei Bänden. Herausgegeben von R. NITSCHE und K. A. WOLF. Band I: *Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe.* Herausgegeben von R. NITSCHE unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute. XVI + 974 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 168.–.
- Introduction to Chemical Instrumentation.* Electronic Signals and Operations. Von E. J. BAIR. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. VIII + 349 Seiten. McGraw-Hill Publishing Company, New York/Toronto/London 1962. Gebunden 83 s 6d.
- Mullite, its Structure, Formation and Significance.* Von J. GROFCSIK. 163 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1961. Gebunden.
- Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals.* Von G. W. GRAY. VIII + 314 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden 63 s.
- Advances in Protein Chemistry*, Vol. 16. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, K. BAILEY und J. T. FDSALL. VIII + 571 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00.
- Air Pollution.* Von A. C. STERN. Academic Press, New York/London 1962. Vol. I: XVIII + 656 Seiten. Gebunden \$ 20.00. Vol. II: XVIII + 586 Seiten. Gebunden \$ 18.50.
- Retardation of Evaporation by Monolayers: Transport Processes.* Von V. K. LA MER. XX + 277 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 10.00.
- Methods in Carbohydrate Chemistry.* Vol. I: *Analysis and Preparation of Sugars.* Von R. L. WHISTLER und M. L. WOLFROM. XXII + 589 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 20.00.
- Umwandlungstabellen für U. S.- und britische Einheiten ins metrische System und umgekehrt.* Zusammengestellt von O. HORN und M. SCHÖNBERG. 3., erweiterte Auflage. 78 Seiten. Verlag Hanser, München 1962. Plastikringheftung DM 4,60.
- Einführung in die allgemeine Vakuumtechnik.* Von S. BUCH. XII + 207 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1962. Gebunden DM 38.–.
- Radiation Chemistry of Polymeric Systems.* Von A. CHAPIRO. High Polymers, a Series of Monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances, Vol. XV. XVI + 712 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 158 s.
- Biochemical Applications of Gas Chromatography.* Von H. P. BURCHFIELD und ELEANOR E. STORRS. XVIII + 680 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 22.00.
- Mechanisms of Sulfur Reactions.* Von W. A. PRYOR. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. XIV + 241 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden 76 s.

## A Simple Interpretation of Nucleophilic Reactivity\*

By R. F. HUDSON, Geneva\*\*

**Zusammenfassung:** Es werden der Begriff der nucleophilen Reaktivität eingeführt und die bei A-priori-Errechnungen der Geschwindigkeitskonstanten von heterolytischen Reaktionen auftretenden Schwierigkeiten kurz erörtert. Anhand eines Extremfalles, bei dem die Übergangsstruktur der Struktur eines Anlagerungszwischenproduktes ähnelt (wie z.B. bei nucleophiler aromatischer Substitution), wird ein empirisches Verfahren entwickelt, wobei die Geschwindigkeitskonstante mit der Lösungsenergie und Elektronenaffinität des Nucleophilen sowie mit der Energie der zwischen nucleophilem und elektrophilem Zentrum gebildeten Bindung in Beziehung gesetzt wird.

Auf diese Weise kann die nucleophile Reaktionsordnung, und damit die Selektivität, für eine gegebene Übergangsstruktur interpretiert werden. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die nucleophile Reaktionsordnung kann ebenfalls vorausgesagt werden. Es wird gezeigt, daß die für die nucleophile Reaktivität vorgeschlagene allgemeine Gleichung der von EDWARDS vorgeschlagenen ähnelt, die erfolgreich auf eine große Anzahl von nucleophilen Reaktionen angewandt wurde.

Die Anwendung solcher Reaktionsordnungen auf die Voraussage der Lage einer Bindungsspaltung in gewissen Fällen, und damit auf die Voraussage der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, wird diskutiert und kurz erläutert. Auf der gleichen Grundlage wird ferner die Selektivität von Ionen mit zwei Reaktionszentren diskutiert.

Es wird aufgezeigt, daß BRÖNSTEDS Katalysengesetz und HAMMETTS  $\rho$ -Beziehungen Vereinfachungen der für die nucleophile Reaktivität vorgeschlagenen Gleichung darstellen und daß die Größe der Reaktionsparameter (BRÖNSTEDS  $\alpha$  oder HAMMETTS  $\rho$ ) vorwiegend durch das Ausmaß an im Übergangszustand gebildeter Bindung bestimmt wird. Durch die Basenstärke des Nucleophilen bedingte Veränderungen der Zusammensetzung des Produktes können durch Annahme geeigneter Übergangsstrukturen für die verschiedenen alternativen Reaktionen erklärt werden.

Es ist das Ziel dieser Veröffentlichung, einen allgemeinen Weg zur Auslegung der nucleophilen Reaktivität aufzuzeigen und zu versuchen, eine möglichst einfache Erklärung für die zahlreichen Beobachtungen und Erfahrungsregeln zu finden, welche Reaktivität und nucleophile Struktur miteinander in Beziehung setzen.

### I. Introduction

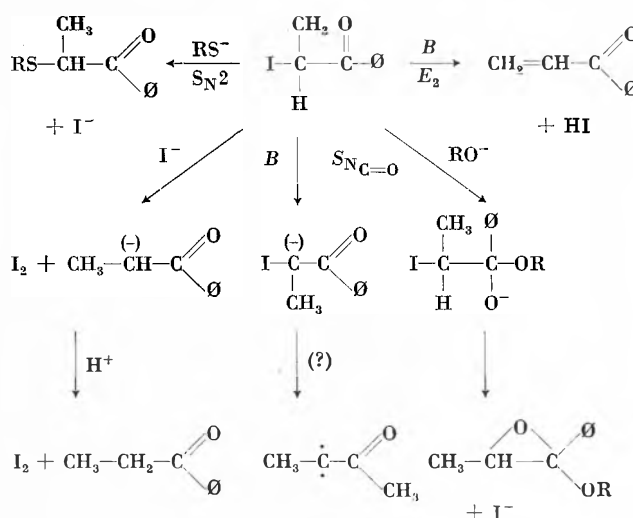
The concept of nucleophilic reactivity<sup>1</sup> (or nucleophilicity) was introduced to represent the reactivity of an electron donor in an organic displacement reaction. In the past, the nucleophilic reactivity order for a given electrophilic centre was frequently identified with the order of basicity of the reagents towards protons, but it

has been known for some time that many weakly basic ions, e.g.  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , are very reactive towards the saturated carbon atom.<sup>2</sup> Until recently, most of the accurate rate measurements available referred to alkylation reactions in which a common nucleophilic order is usually observed<sup>3</sup> (unless the reaction proceeds by way of preliminary ionisation, when considerable variations in the nucleophilic order are observed<sup>4</sup>). This has led to the idea that a common nucleophilic order holds for all reactions, independent of the nature of the electrophilic centre, as represented quantitatively for example by the empirical equation of SCOTT and SWAIN,<sup>3</sup>

$$\log k/k_0 = sn$$

in terms of a parameter  $n$  characteristic of the nucleophile only and  $s$  characteristic of the substrate.

This equation, which has been superseded by other empirical equations<sup>5</sup> introducing a parameter for the interaction of the nucleophile with the electrophilic centre, cannot be a general one since it does not explain the selectivity of the reagent when various alternative reactions are possible, as illustrated for example by the various nucleophilic displacements which are possible for  $\alpha$ -halo-ketones.



\* The basis of lectures and seminars given at the Universities of Chicago, Purdue, Maryland and Pennsylvania State, in October, 1961.

\*\* Author's address: Cyanamid European Research Institute, Cologny, Geneva (Switzerland).

<sup>1</sup> INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, 1953, p. 200.

<sup>2</sup> MC. CLEARY and HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2254; BRÖNSTED, *ibid.* 51 (1929). See also HINE, *Physical-Organic Chemistry*, New York 1956, p. 138.

<sup>3</sup> SWAIN and SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 146.

<sup>4</sup> OOSTON, HOLIDAY, PHILPOT and STOCKEN, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 45.

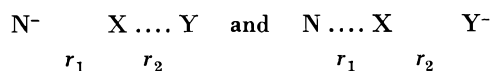
<sup>5</sup> EDWARDS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1540.

An examination of the above reactions reveals several general features, which are important in an interpretation of nucleophilic reactivity, and in interpreting the nature of the reaction products obtained in the various cases. Thus strong bases (e.g.  $\text{RO}^-$ ) tend to react at the more electron-deficient centres (e.g.  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{H}$ ), whereas large polarisable ions (which are, in general, weaker bases) tend to react at the centres of higher electron density. Of particular interest is the reaction of  $\text{I}^-$  at the iodine atom, which may be described as a nucleophilic displacement at the iodine atom, or as an oxidation of the iodide ion. It is not surprising therefore to find a close correlation in several types of reaction between the nucleophilic reactivity and the oxidation-reduction potential of the anion.<sup>5</sup>

It should also be pointed out that  $\alpha$ - and  $\beta$ -eliminations always proceed simultaneously, although  $\beta$ -elimination usually predominates. For reasons which will be discussed below (p. 186), an increase in basic strength of the nucleophile (together with conjugation in the carbanion) is expected to promote  $\alpha$ -elimination and carbene formation. It is surprising that the importance of  $\alpha$ -elimination in organic reactions has been recognised only relatively recently.<sup>6</sup>

The interpretation of reactivity orders in terms of the structure of the nucleophile and the nature of the electrophilic centre is therefore extremely important in determining the choice of reagent, and in predicting the nature of the reaction products, and consequently arouses much current interest.

Fundamentally, the problem involves the calculation of the interaction energies between the nucleophile, the displaced group and the electrophilic centre for the configuration representing the transition state. The classical studies of POLANYI, EVANS and their collaborators<sup>7</sup> have shown the importance of the various energy factors involved, and have provided a useful model for a displacement reaction. Briefly, the transition state is represented by a combination of the resonance structures,



The interaction energies between N and X and between X and Y are calculated for given sets of values of the internuclear distances,  $r_1$  and  $r_2$ , from the Morse functions for the NX and XY bonds, the corresponding repulsion energies,  $R$ , the polarisation energies,  $P$ , of the ions and neutral molecules, and from the solvation energies of the ions,  $\Delta H$ . The activation energy  $\Delta E_I$  is then given by

$$\Delta E_I = a\Delta H_N - P_{\text{N-X}} + R_{\text{N-X}} + bD_{\text{X-Y}}$$

and

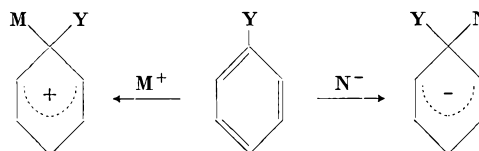
$$\Delta E_{II} = \Delta H_0 + \Delta E_I = a'\Delta H_X - P_{\text{Y-NX}} + R_{\text{Y-NX}} + b'D_{\text{N-X}}$$

where  $D$  represents the dissociation energy of a particular bond, and  $\Delta H_0$  the heat of reaction. The minimum value of  $\Delta E_I$  satisfying these two equations gives the activation energy (if the exchange energy between I and II is neglected) and the internuclear distances,  $r_1$  and  $r_2$ , in the transition state.

Owing to the unrealistic electronic description of the transition state, to the empirical model adopted for the desolvation of the ions N and X, and to the many uncertainties in the energy calculations, the results can be regarded as only semi-quantitative. Qualitatively however one may observe that an increase in nucleophilic reactivity may be produced by (i) a decrease in the solvation energy of N; (ii) a decrease in the repulsion energy between N and X; and (iii) an increase in the N-X bond energy. Since a change in the nucleophile produces a change in all these energy factors, the net influence on the reactivity will depend on the relative magnitude of these contributions which, in turn, depends on the structure of the transition state.

In the following discussion, the transition state of a particular reaction will be represented by the charge distribution and internuclear separation of the NXY system, as deduced from usual physical-organic investigations of each type of reaction.

As a starting point, substitution at an unsaturated centre will be considered, since the transition state structure may be identified approximately with the structure of the addition intermediate.<sup>8</sup> This assumption is generally made in theoretical calculations of chemical reactivity based on molecular orbital theory which have led to successful interpretations of nucleophilic and electrophilic aromatic substitution.<sup>9</sup>



## II. Transition states of unsaturated systems

For complete bond formation between N and X the corresponding energy change may be calculated thermodynamically,

$$\Delta E = \Delta H_N + E_N - D_{\text{X-N}} + E_2,$$

where  $E_N$  is the electron affinity of N and  $E_2$  is a constant for a given substrate.

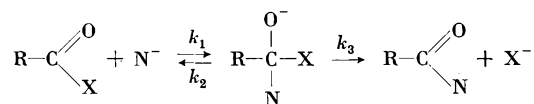
<sup>6</sup> HINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2438.

<sup>7</sup> OGC and POLANYI, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 604; EVANS and POLANYI, *ibid.* 34 (1938) 11; BAUGHAN and POLANYI, *ibid.* 37 (1941) 648.

<sup>8</sup> HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.

<sup>9</sup> See for example R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1959, 2224.

As an example of this kind of transition state we may consider the displacement at a carbonyl centre. It is now widely accepted that such reactions proceed through an addition intermediate,<sup>10</sup> and when the energy of this intermediate is considerably greater than that of the ground state, as is normally the case, the energy and hence the structure of transition state and intermediate will be similar,<sup>8</sup>



The activation energy is then given by

$$\Delta E = \Delta H_N + E_N - D_{\text{C-N}} + (E_\pi - E_0 - \Delta H_0), \quad (1)$$

where  $E_\pi$  is the energy of the carbonyl  $\pi$ -bond,  $E_0$  the electron affinity of oxygen, and  $\Delta H_0$  the solvation energy of the intermediate oxy-anion. For the reaction of the  $\text{OH}^-$  or  $\text{RO}^-$  ion it may be assumed that  $\Delta H_N + E_N \approx E_0 + \Delta H_0$  so that

$$\Delta E = E_\pi - D_{\text{C-N}}. \quad (2)$$

Using the values given for the C—O and C=O bond energies and for the  $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$  dissociation energy given by COTTRELL,<sup>11</sup> a reasonable value of 6.5 k·cal/mole is obtained for the activation energy of the reaction of the hydroxide ion with an acylating agent. By also making allowance for the entropies of the solvated ions, which are known accurately in several cases,<sup>12</sup> the free energies for the acylation of a series of anions may be calculated (Table 1).

Table 1: Calculated free energies for the reaction  $\text{R}-\text{COX} + \text{N}^-$

	$D_{\text{C-N}}$	$(\Delta H_N + TS_N)$	$E_N^{29}$	$\Sigma E$	$\Delta F_{\text{C-N}}$
$\text{F}^-$	107	121	83.5	97.8	23.5
$\text{Cl}^-$	80	93.5	88.2	101.7	27.4
$\text{Br}^-$	67	88.7	81.6	103.3	29.1
$\text{I}^-$	53	81.3	74.6	102.9	28.7
$\text{HO}^-$	90	116.8*	54	—	6.5
$\text{HS}^-$	70	95.9*	60	—	11.2

\* In view of the uncertainty of the solvation energies of  $\text{HO}^-$  and  $\text{HS}^-$ , the free energies of reaction for these ions were calculated from the  $pK_a$  values of water,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HF}$  as follows

$$\Delta F_{\text{CF}} - \Delta F_{\text{C-O}} = (D_{\text{C-F}} - D_{\text{C-OH}}) - (D_{\text{HF}} - D_{\text{HOH}}) + RT(\ln K_{\text{H}_2\text{O}} - \ln K_{\text{HF}}).$$

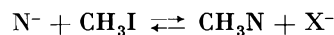
<sup>10</sup> BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.

<sup>11</sup> COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, 1958, p. 270.

<sup>12</sup> POWELL and LATIMER, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 1139.

$$\Sigma E = \Delta H_N + TS_N + E_N - D_{\text{C-N}} + (E_\pi - E_0 - \Delta H_0).$$

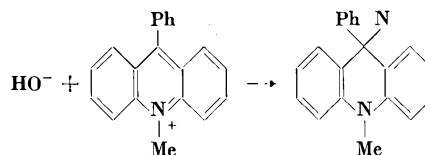
The relative values of  $\Delta F$  for the halide ions may be compared with the equilibrium data for the reactions in aqueous solution,



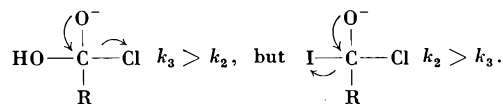
given by BATHGATE and MOELWYN-HUGHES.<sup>13</sup>

Ion	$\text{N}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$(-\Delta F)$ k·cal/mole		0.7	-1.0	-1.54	0

Although the agreement between these values and the computed values is poor, in both cases the order  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$  (which is the reverse of the nucleophilic order observed for alkylation) is obtained. The values for  $\text{HO}^-$  and  $\text{HS}^-$  ions compare favourably with the values recently determined by BUNNETT, HAUSER and NAHABEDIAN<sup>14</sup> for the reaction



The reactivity order predicted by the data of Table 1 agrees qualitatively with the experimental data observed for the reactions of ethyl chloroformate<sup>15</sup> and *p*-nitrophenyl acetate<sup>16</sup> given in Table 2. It is observed however that the rate differences (e.g. between  $\text{F}^-$  and  $\text{HO}^-$  and between  $\text{RS}^-$  and  $\text{HO}^-$ ) are considerably smaller than those predicted from the calculated values of Table 1. This difference suggests that the transition state is reached before the C—N bond formation is complete, so that the rate of reaction should be represented<sup>10</sup> by  $k_1 k_3 / k_2 + k_3$ . The value of  $k_2 / k_3$  depends on the relative ionisation tendency of the groups N and Y, e.g.



Rate constants are given in  $1 \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$  at (a)  $0^\circ$  and (b)  $25^\circ$ . The ions  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  are less reactive than the solvent (water).

In the reactions considered in Table 2,  $k_3 > k_2$ ; hence the rate of reaction is given by  $k_1$  as has been hitherto assumed. This is supported in the case of the reaction


<sup>13</sup> BATHGATE and MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.* 1959, 2642.

<sup>14</sup> BUNNETT, HAUSER and NAHABEDIAN, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 305.

<sup>15</sup> GREEN and HUDSON, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 149; *J. Chem. Soc.* 1962, 1055.

<sup>16</sup> JENCKS and CARRIUOLO, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1743.

Table 2: Rate constants for substitution of carbonyl compounds

Nucleophile	(a) EtOCOCl	(b) MeCOO- 
Me <sub>2</sub> CNO <sup>-</sup>	500 × 10 <sup>3</sup>	3,700
OH <sup>-</sup>	167	890
PhO <sup>-</sup>	50	105
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	31	0.0013
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.5	2.2
F <sup>-</sup>	0.22	0.001
HO·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·S <sup>-</sup>	-	620

with hydroxide ions by the rate order<sup>17</sup> CH<sub>3</sub>COF > CH<sub>3</sub>COCl.

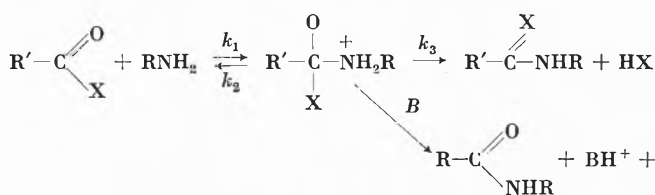
The importance of the leaving group, and hence of  $k_3/k_2$  in determining the observed rate, is discussed by WIBERG<sup>18</sup> who points out that, in general, less basic ions do not displace more basic groups from acylating agents, as shown qualitatively in Table 3.

Table 3: The reactions of some anions with acid derivatives

	HO <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-*</sup>
Ethyl acetate	+	-	-	-
Phenyl benzoate	+	+	-	-
Acetic anhydride	+	+	+	-
Benzoyl chloride	+	+	+	+

\* Benzoyl iodide can be prepared from the reaction of benzoyl chloride with potassium iodide.

Evidence for a pre-equilibrium (with  $k_2 > k_3$ ) is also provided by the reactions of amines with esters, which are usually base-catalysed.<sup>19</sup> Although various detailed mechanisms have been suggested,<sup>19</sup> the first stage involves the formation of an addition intermediate which then decomposes in a rate-determining step,



The high value of the Brønsted coefficient ( $\alpha \sim 0.7$ ) obtained<sup>20</sup> by varying the leaving group X (see p. 184) suggests that bond breaking is advanced in the rate-determining stage (but not in the catalysed process, where  $\alpha \sim 0.2$ ) in support of this interpretation.

### III. The generalised transition state

When the bond distance N—C is large, the interaction energy is given by (a) the de-solvation energy of N<sup>-</sup>

and (b) the polarisation energy between N<sup>-</sup> and the electrophilic centre with charge  $q$ , which may be represented approximately in terms of the polarisability of N<sup>-</sup> ( $p$ ) as follows,

$$\Delta E_I = a \Delta H_N - p \frac{q^2}{2 r_1^4} \quad (3)$$

Various workers<sup>3,5</sup> have discussed the influence of the polarisability of the nucleophile on the reactivity and useful correlations have been obtained. A comparison of equations (1) and (3) shows that the form of the N—C interaction energy is quite different for small and large values of  $r_1$  and may lead to a crossing of the corresponding energy curves for two nucleophiles, and hence inversion of the reactivities as the C—N distance changes. This is represented graphically in Fig. 1 for F<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> ions.

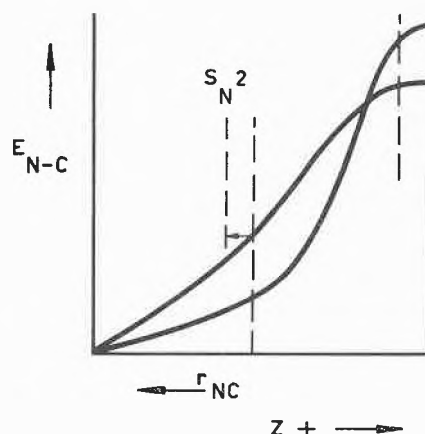
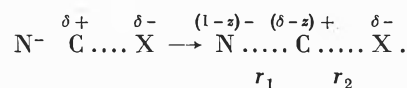


Fig. 1

In order to represent equation (3) by an equation of the same form as equation (1), the transition state may be considered to be formed by partial ionisation of the CX bond to give  $\text{C}^{\delta+} \dots \text{X}^{\delta-}$ , followed by interaction with the nucleophile, viz.



Theoretically, this poses the difficult problem of calculating  $\sigma$ -bond energies for a system in which the electronegativities of the atoms change with distance, which cannot be solved satisfactorily at present.

The polarisation energy may be regarded as arising from the transfer of charge  $ze$  from N<sup>-</sup> to C <sup>$\delta+$</sup>  requiring an energy  $\beta E_N$  and giving a bond energy  $\nu D_{\text{C-N}}$ , and gaining electrostatic energy  $\lambda I_C$  where  $I_C$  is the ionisation potential of carbon. There is, of course, no simple relation between  $p$  and  $E_N$  in general, but the combined function  $\beta E_N - \lambda I_C$  is probably a better measure of the polarisation for appreciable values of  $z$ , since  $p$  can only be applied when the polarising field is small (i.e.  $z \rightarrow 0$ ).

<sup>17</sup> SWAIN and SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 246.

<sup>18</sup> WIBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2519.

<sup>19</sup> BUNNETT and DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 665; JENCKS and CARRIUOLO, *ibid.* 675.

<sup>20</sup> BRUCE and MAYAHI, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3067.

We are not concerned here with the fundamental calculation of the C—N bond energy, which will depend on bond polarity in addition to the separation distance. However, since  $D_{C-N}$  for a polar bond is closely related to the electrostatic component, the total bond energy may conveniently be represented as a continuously decreasing function of  $D_{C-N}$  with increasing distance.

Thus, referring to the above transition state,

$$\Delta E_1 = (\alpha \Delta H_N + \beta E_N - \nu D_{C-N}) - \lambda I_C,$$

$$\Delta E_2 = (\nu' D_{C-X} - \beta' E_X - \alpha' \Delta H_X) + \lambda' I_C.$$

Here,  $\Delta E_2$  represents the partial ionisation energy of the C—X bond, and gives the inertia of the reaction,  $\Delta E_1$  the driving force in terms of the electron transfer from  $N_1$  to C.

Now, although the transition state structure will change with a change in  $N^-$  in order to minimise the total energy of the system, it is reasonable to assume that changes in the N—C interaction energy are normally greater than the corresponding changes in the C—X interaction energy. In view of the impossibility of calculating the  $\Delta H$ ,  $E$  and  $D$  functions theoretically, the following simplification is made. Suppose that  $\Delta E_2$  and  $ze$  have fixed values for a given bond C—X as  $N$  changes. Then,

$$\Delta E = \alpha \Delta H_N + \beta E_N - \nu D_{C-N} + C. \quad (4)$$

As shown by the following considerations, this overestimates the differences in  $\Delta E$ , but should not lead to a change in sign. Consider a change from nucleophile  $N_1$  to  $N_2$  with an increased electronegativity, i. e.  $(\alpha \Delta H_{N_2} + \beta E_{N_2}) > (\alpha \Delta H_{N_1} + \beta E_{N_1})$ . Suppose that the transition state structure is such that the gain in bond energy  $\nu D_{C-N}$  is less than this increase in electron affinity, which is probably the case for reactions at saturated centres. Under these conditions, the charge transfer to the centre  $C^{\delta+}$  is less for  $N_2(z'e)$  than for  $N_1(ze)$  (see Fig. 1). Thus the energy maximum of the system will be reached only after a further extension of the C—X bond, requiring an energy  $\delta E_2$ . The increased charge on  $C^{\delta+}$  produces a further increase in the polarisation energy, such that

$$(\delta E_2 - \delta E_1) < (E_1)_z - (E_1)_{z'} \text{ and } z' \rightarrow z.$$

This leads to the general conclusion that the interaction energy  $E_1$  decreases and the C—X separation increases with a decrease in the nucleophilic reactivity of N, which provides an energetic interpretation of the gradual change in transition state structure (frequently referred to as a change from the  $S_N2$  to  $S_N1$  mechanism<sup>21</sup> with a change in the reagent.

In order to simplify equation (4) further, we shall assume that  $\alpha \sim \beta$ , so that

$$\Delta E = \alpha(\Delta H_N + E_N - \theta D_{C-N}) + C.$$

This will not be so, since the laws for  $\alpha \Delta H_N = f(z)$  and  $\beta E_N = g(z)$  will in general be different. One would expect, for instance, that the de-solvation will be relatively more important than polarisation for large N—C distances, so that one of these terms will be overestimated. The discrepancy is to some extent reduced, since  $E_N$  and  $\Delta H_N$  are frequently related.

Now  $D_{C-N}$  is a highly variable function of C—N distance and consequently of  $\alpha$ , such that

$$\theta \rightarrow 1 \text{ as } \alpha \rightarrow 1 \text{ and } \theta \rightarrow 0 \text{ as } \alpha \rightarrow 0$$

and  $\theta < 1$  when  $1 > \alpha > 0$ .

The simplest function of this kind is  $\theta = \alpha^n$ . This leads to the following equation,

$$\Delta E = \alpha(\Delta H_N + E_N - \alpha^n D_{C-N}) + \text{constant}. \quad (5)$$

This equation is similar in form to the empirical equation proposed by EDWARDS<sup>5</sup> with one parameter  $(\Delta H_N + E_N)$  characteristic of the nucleophile and one a function also of the electrophilic centre. The two equations may be compared if we assume that, for polar bonds,  $D_{C-N}$  increases with  $D_{H-N}$ , i. e. the bond energy of the conjugate acid of the nucleophile. Examination of bond-energy data<sup>11</sup> shows that the two energies increase almost linearly, i. e.  $D_{C-N} = \Phi D_{H-N} + \text{constant}$ . Equation (5) then reduces to

$$\Delta E = (\alpha - \Phi \alpha^{n+1})(\Delta H_N + E_N) + \Phi \alpha^{n+1}(\Delta H_N + E_N - D_{C-H}) + C'.$$

Since  $\Delta H_N + E_N$  is closely related to the redox potential of the anion  $E_r$ , it follows that

$$\log k/k_0 \simeq x E_r + y pK_a. \quad (6)$$

The important difference is that, whereas  $x$  and  $y$  are empirical constants, the ratio  $\Phi \alpha^{n+1}/\alpha - \Phi \alpha^{n+1}$  gives, according to the present interpretation, a measure of the extent of bond formation in the transition state. A similar conclusion has recently been drawn\* by PEARSON and EDWARDS<sup>22</sup> by analysing the data, which is represented satisfactorily by equation (6).

\* The author is indebted to Professor R.C. PEARSON of Northwestern University for a copy of this paper in advance of publication, and acknowledges interesting discussions on this subject with Professor M.L. BENDER.

<sup>21</sup> WINSTEIN, GRUNWALD and JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2700; SWAIN and LANGSDORF, *ibid.* 73 (1951) 2813. BROWN and HUDSON, *J. Chem. Soc.* 1953, 3352; BIRD, HUGHES and INGOLD,

*ibid.* 1954, 634; GOLD, HILTON and JEFFERSON, *ibid.* 1954, 2756. HAWTHORNE and CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3451; SWAIN and MOSELEY, *ibid.* 77 (1955) 3727.

<sup>22</sup> EDWARDS and PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 16.

Reactivities calculated by equation (5) are compared with the nucleophilic constants given by SWAIN<sup>3</sup> and EDWARDS<sup>5</sup> in Table 4, using the arbitrary value of  $n = 0.5$ . (It should be mentioned that the form of the equation is not highly dependent on the value of  $n$  chosen.) The relationship between  $\Delta E$  (calculated) and the nucleophilic parameter  $n$  shows that the nucleophilic reactivity towards alkylating agents can be represented fairly well by a combination of the energy factors,  $\Delta H_N$ ,  $E_N$  and  $D_{C-N}$ .

Table 4: Nucleophilic order towards a saturated carbon atom

	$[\Delta H_N + TS_N + E_N]$	$D_{C-N}$	Calc.* $n$	Swain $n$	Electrode Potential <sup>5</sup>	$k_I^{**}$
F <sup>-</sup>	204.8	107	(2.0)	2.0	-	-
Cl <sup>-</sup>	181.7	80	3.19	3.04	-1.36	137.5
Br <sup>-</sup>	170.3	67	3.74	3.89	-1.09	122.8
I <sup>-</sup>	155.9	53	4.72	5.04	-0.53	104.2
HO <sup>-</sup>	170.8	90	4.38	4.20	-0.95	129
HS <sup>-</sup>	155.9	70	5.06	5.12	-0.49	103

\* Calculated from  $n = \alpha (\Delta H_N + TS_N + E_N - \alpha^n D_{C-N})$ , where  $\alpha = 0.125/RT$  and  $n = 0.5$ .

\*\* From charge transfer spectra.<sup>23</sup>

#### General conclusions

From the general form of equation (5), and from a consideration of the changes in the energy terms with the reaction conditions, the following generalisations may be made.

(a) The nucleophilic order will change from that given by  $\Delta H_N + E_N$  to that given by  $\Delta H_N + E_N - D_{C-N}$  as the charge on the electrophilic centre increases, as already demonstrated by the change from an acyl to an alkyl carbon atom. This conclusion that polarisable ions (e.g. I<sup>-</sup> and RS<sup>-</sup>) tend to react at polarisable centres (e.g.  $\text{>C-}$  and  $\text{-S-}$ ), whereas non-polarisable ions (e.g. F<sup>-</sup> and HO<sup>-</sup>) tend to react at charged non-polarisable centres (e.g.  $\text{=C=O}$ ,  $\text{>SO}_2$  and  $\text{>P=O}$ ) is similar to a general rule advanced by BUNNETT<sup>24</sup>. This will be considered further when additional experimental evidence is discussed in the following section.

(b) As shown in Fig. 2, which illustrates the change in the relative reactivity of, for example, the iodide and fluoride ions with increasing charge transfer to the electrophilic centre, the selectivity changes in a regular way with the transition state structure. Thus  $k_{N_1}/k_{N_2}$  decreases with a decrease in the bond-forming energy in the transition state produced by substituting electron releasing groups at the electrophilic centre, as shown by the data in Table 5 for the reaction of substituted benzyl bromides with thiophenoxide and methoxide ions.<sup>25</sup> It is observed that the ratio  $k_{PhS^-}/k_{MeO^-}$  decreases with de-

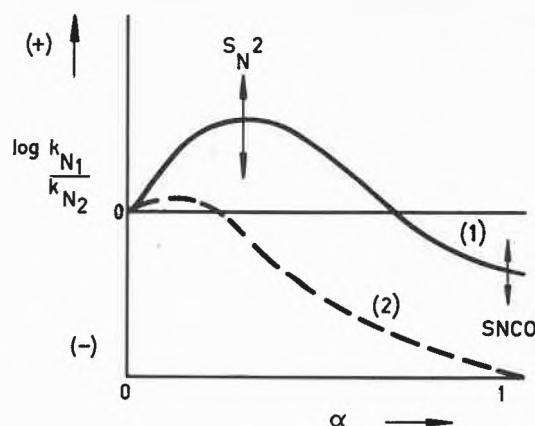


Fig. 2

crease in the Hammett  $\sigma$ -value for the substituent in the alkyl halide. A similar change in the ratio  $k_I/k_{HO}$  has been pointed out by BUNNETT.<sup>26</sup>

Table 5: The relative reactivity of thiophenylate and methylate ions towards *p*-substituted benzyl bromides<sup>25</sup> in methanol at 20°

R	$k_{PhS^-}$	$10^2 k_{CH_3O^-}$	$\log k_{PhS^-}/k_{MeO^-}$	$\sigma R$
CH <sub>3</sub> O	4.92	0.96	2.70	-0.27
H	1.08	0.055	3.30	0
Br	2.57	0.079	3.52	0.23
NO <sub>2</sub>	7.49	0.141	3.72	0.78

$k$  is given in  $l \cdot \text{mole}^{-1} \text{min}^{-1}$  units.

Similarly in nucleophilic aromatic substitution a regular change in structure produces a regular change in selectivity.<sup>27</sup> In this case, however, an increase in positive charge at the reactive carbon atom, which is expected to increase the bond-forming energy, decreases the selectivity, as shown by the data collected by BUNNETT<sup>26</sup> and given in Table 6.

Table 6: Reactions of nucleophilic reagents with 1-halo-2,4-dinitrobenzenes

Halogen	$k_{PhS^-}/k_{MeO^-}$	$\frac{k_{\text{piperidine}}}{k_{MeO^-}}$
F	59	0.85
Cl	1950	0.98
Br	4840	1.43
I	16800	1.48

In this case, although the transition state structure changes with change in the halogen atom, it tends to approach (in the case of the fluoride particularly) that of the addition intermediate.<sup>27</sup> The selectivity values are therefore given by the right-hand side of Fig. 2.

<sup>23</sup> FRIEDMAN, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 319.

<sup>24</sup> BUNNETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5969.

<sup>25</sup> HUDSON and KLOPMAN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1914.

<sup>26</sup> BUNNETT and BASSETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2104.

<sup>27</sup> BUNNETT and ZAHLER, *Chem. Rev.* 49 (1951) 273.

Further examples of these variations in selectivity with structure have been given by BUNNETT,\* and the subject will be discussed again in a subsequent section dealing with the relationship between nucleophilic reactivity and basicity (p. 183).

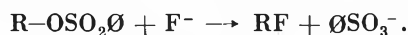
(c) A change in solvent produces greater changes in the solvation energy of the nucleophile,  $\Delta H_N$ , when this is large, e.g. for  $F^-$  and  $HO^-$ , than when the ion is less strongly solvated. Hence the nucleophilic order changes with a change in solvent in a direction shown in Fig. 2 by the change from (1) to (2). The more strongly solvated ions become relatively more nucleophilic in the less polar solvents, although, as pointed out by WINSTEIN,<sup>28</sup> anomalous orders may be obtained because of ion association in such solvents, and the rate constants are further modified by general salt effects.

The change in nucleophilic order with solvent in alkylation has been demonstrated clearly by PARKER<sup>30</sup> (Table 7), who showed that (1) the reactivity in aprotic solvents is considerably greater than in water and alcohol, and (2) that the ratio of the reactivities in an aprotic and in a protonic solvent is greater for  $F^-$  and similar small ions than for the larger ions.

Table 7: The influence of solvent on nucleophilic reactivity towards methyl iodide<sup>30</sup>

	Swain <i>n</i>	$\frac{k_{Me_2N \cdot CHO}}{k_{EtOH}}$	$\frac{k_{Me_2CO}}{k_{H_2O}}$
NaPi	4.77	20	—
KCNS	4.9	550	—
LiI	5.04	—	$2.5 \times 10^4$
LiBr	3.89	$5.5 \times 10^4$	$2.1 \times 10^5$
NaN <sub>3</sub>	4.00	$4.5 \times 10^4$	—
NaCN	5.10	$> 5 \times 10^4$	—
LiCl	3.04	$1.3 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$
KF	2.00	$> 10^6$	—

This is particularly important in preparative work, in guiding the choice of solvent. For example, fluorination can readily be carried out<sup>31</sup> by nucleophilic displacement in the appropriate solvent, e.g.



It is now widely realised that a relatively small change in solvent can completely change the course of

\* The author wishes to acknowledge that other explanations are possible, although he does not favour the interpretation given by BUNNETT<sup>26</sup> which attributes the selectivity changes to changes in the polarisability of the displaced group or other nearby substituents.

<sup>28</sup> WINSTEIN, SAVEDOFF SMITH, STEVENS and GALL, *Tetrahedron Letters* 1960, No. 1, p. 24.

<sup>29</sup> PRITCHARD, *Chem. Rev.* 52 (1953) 529.

<sup>30</sup> PARKER, *J. Chem. Soc.* 1961, 1328.

<sup>31</sup> PATTISON and MILLINGTON, *Canad. J. Chem.* 34 (1956) 757. BERGMANN and SHAHAK, *Chem. & Ind.* 1958, 157.

a reaction,<sup>32</sup> and an understanding of the rôle of solvent in displacement reactions\* could be of considerable use in synthetic chemistry.

#### IV. Reaction at aromatic and olefinic centres

Apart from alkylation and acylation, there is little systematic data on the variation of the nucleophilic rate order with the structure of the organic compound. In nucleophilic aromatic substitution BUNNETT and DAVIS<sup>33</sup> have pointed out considerable differences in the nucleophilic order (Table 8) compared with that characteristic of reaction at a saturated carbon atom. In aqueous solution the  $PhS^-$  ion is considerably more reactive than  $MeO^-$  towards 2,4 dinitrochlorobenzene<sup>33</sup> whereas, according to BEVAN and HIRST,<sup>34</sup> these ions have similar reactivities towards *p*-nitrofluorobenzene in ethanol. Also in alcoholic solvents, iodide and bromide ions have low reactivities compared to the alkoxide and phenoxide ions<sup>27</sup> suggesting, by analogy with the case of acylation discussed in a previous section, a Wheland type of transition state,<sup>35</sup>



It follows therefore that, particularly in the case of the aromatic fluorides, the bond-forming energy is considerably more important than in the transition state for reaction at a saturated carbon atom. As mentioned previously however, the transition state structure is sensitive to substituents, and the extent of bond formation in the various structures probably covers a range from a typical  $S_N2$  displacement to a typical acylation.

Similarly, substitution reactions of fluoro-olefins show the nucleophilic order characteristic of addition. Thus

Table 8: Nucleophilic reactivities towards aromatic halides

<i>p</i> -nitrofluorobenzene <sup>34</sup> (methanol 25°)					
	$MeO^-$	$PhS^-$	$PhO^-$	$PhNH_2$	$Cl^-$
$k_2$	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-14}$
2,4 dinitrochlorobenzene (dioxane-water) <sup>33 **</sup>					
	$PhS^-$	$CH_3O^-$	$PhO^-$	$HO^-$	$C_6H_{10}N$
$k_2$	1300	2.2	0.72	0.07	4.48
	$OEt^-$	$OMe^-$	$OPh^-$	$I^-$	$Br^-$
$k_2^{27}$	4.95 (a)	1.50 (b)	0.90 (a)	0.01 (c)	0.003 (c)

$k_2$  is given in  $l \cdot mole^{-1} \cdot min^{-1}$  units. (a) in ethanol at 25°, (b) in methanol at 25°, (c) in ethylene glycol at 175°

\* In the recent discussion of nucleophilic reactivity by PEARSON and EDWARDS,<sup>22</sup> solvent effects are deliberately omitted. It is the view of the author that solvation is one of the most important factors controlling nucleophilicity, and hence the two factors cannot be separated.

\*\* See also BUNNETT and DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4337.

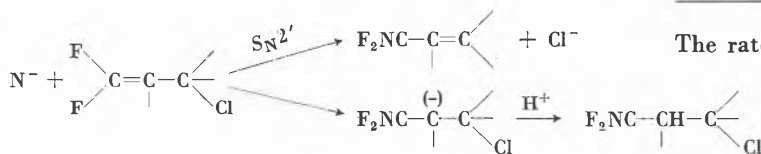
<sup>32</sup> KORNBUM, BERRICAN and NOBLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1257; KORNBUM and LURIE, *ibid.* 81 (1959) 2705.

<sup>33</sup> BUNNETT and DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3011.

<sup>34</sup> BEVAN and HIRST, *J. Chem. Soc.* 1956, 254.

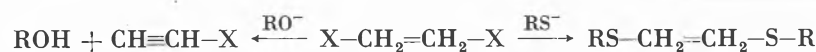
<sup>35</sup> WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 900.

MILLER *et al.*<sup>36</sup> have established qualitatively the order  $F^- \gg Cl^- > Br^-, I^-$  for  $S_N2'$  displacements and nucleophilic addition, which proceed more rapidly than the alternative  $S_N2$  displacement, viz.



These reactions were however carried out in acetone or dimethylformamide in which solvents the nucleophilic order towards a saturated carbon atom is  $F^- \sim Cl^- \sim Br^- \sim I^-$ . The selectivity is greater in the case of the fluoroolefins, owing to the decrease in electron density at the reaction centre (cf. p. 178), and the importance of this rate order in the preparation of fluorocarbons has been strongly emphasized by MILLER,<sup>36</sup> who has developed several novel synthetic routes.

As in the corresponding reactions of aromatic halides, thioanions are reactive towards vinyl halides, which are normally very inert towards nucleophilic reagents. Whereas bases, e.g.  $MeO^-$ , give the corresponding acetylene,<sup>37</sup> thiolate ions give the corresponding substituted product.<sup>38</sup> The latter reaction is however complex and proceeds in some cases by preliminary elimination followed by nucleophilic addition,



Further examples of the change from substitution to elimination with a change in the nucleophile will be given in a later section.

## V. Phosphorylation

The considerable interest in organophosphorus chemistry at the present time, in particular the relationship between chemical constitution, reactivity and biological action has led to many accurate measurements of the rate of displacement of groups substituted at the phosphoryl centre.<sup>39,40</sup> The rate orders obtained by DOSTROVSKY and HALMANN<sup>40</sup> for the displacement reactions of di-isopropyl phosphorochloridate (Table 9),



show the strong influence of the bond-forming energy term in the transition state, produced by the high electron deficiency of the phosphorus atom.

<sup>36</sup> FRIED and MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2078.

<sup>37</sup> MILLER and NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 629.

<sup>38</sup> TRUCE and BOUDAKIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2748.

<sup>39</sup> LARSSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 70 (1958) 10. HEATH, *J. Chem. Soc.* 1956, 3796; HUDSON and KEAY, *ibid.* 1956, 2463; 1960, 1859.

<sup>40</sup> DOSTROVSKY and HALMANN, *J. Chem. Soc.* 1953, 503.

Table 9: The reactivity of anions in ethanol towards di-isopropyl phosphorochloridate,<sup>40</sup> at 0°

	$F^-$	$EtO^-$	$PhO^-$	$PhS^-$
$k_2$ ( $l \cdot m^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	0.03	0.01	0.003	< 0.0003

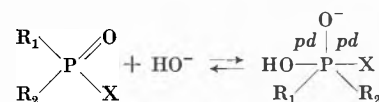
The rate sequence  $F^- > MeO^-$  is not predicted by the Edwards equation (6), nor by equation (5) using the value for the P—F bond energy in  $PF_3$ . In view of the absence of satisfactory bond energy data for phosphoryl compounds, the latter equation cannot be applied. The high  $F^-$  reactivity is however almost certainly due to the high electrostatic interaction energy with the  $P^+$  centre.

In general, the nucleophilic reactivity tends to follow the  $pK_a$  of the corresponding conjugate acid as shown by the extensive data of MILLER<sup>41</sup> for the reaction between oxygen and sulphur anions and diphenyl phosphorochloridothioate. Some representative values are given in Table 10.

Table 10: The rate of reaction of  $(PhO)_2PSCl$  with anions in ethanol at 58°

	$Bu^tO^-$	$C_5H_{11}S^-$	$PhO^-$	$PhS^-$	$MeCOO^-$
$10^3k$ ( $l \cdot m^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	121	36	27	4.5	0.34
$pK_a$	~19	10.8	9.94	6.65	4.76

This order also suggests that the transition state structure is similar to that of the corresponding pentavalent intermediate, although it must be noted that in this case,<sup>42</sup> in contrast to acylation, no  $^{18}O$  exchange of the phosphoryl oxygen atom has been observed in the hydrolysis of several phosphoryl compounds. This may possibly be due to the weaker  $pd$  bond energies of the axial bonds which form the reaction coordinate,<sup>43</sup> viz.



The high reactivity of certain weakly basic oxy-anions, e.g.  $NO_2^-$  and  $ClO^-$ , may also be attributed in part to the high P—O bond energy ( $\sim 100$  kcal/mole), although other structural factors probably enhance the reactivity.<sup>44,45</sup> This effect has recently been discussed in detail

<sup>41</sup> MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 403.

<sup>42</sup> HALMANN, *J. Chem. Soc.* 1959, 305; DOSTROVSKY and HALMANN, *ibid.* 1956, 1004; BUNTON, SILVER, OLDHAM and VERNON, *ibid.* 1958, 3574; WESTHEIMER, *Chem. Soc. Special Publications* 8 (1957) 1.

<sup>43</sup> GILLESPIE, *J. Chem. Soc.* 1952, 1002; CRAIG, MACCOLL, NYHOLM, ORGEL and SUTTON, *ibid.* 1954, 332.

<sup>44</sup> GREEN, SAVILLE, SAINSBURY and STANSFIELD, *J. Chem. Soc.* 1958, 1583.

<sup>45</sup> EPSTEIN, ROSENBLATT and DEMEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 341.

by PEARSON and EDWARDS,<sup>22</sup> who have drawn attention to the fact that this enhanced reactivity is always exhibited by ions containing a lone pair of electrons on the atom adjacent to the nucleophilic atom. They then explained the reactivity by conjugation of this lone pair with the orbitals of the partial bonds in the transition state. This subject and possible explanations will be discussed further in a subsequent section, when the validity of the Brönsted law is discussed.

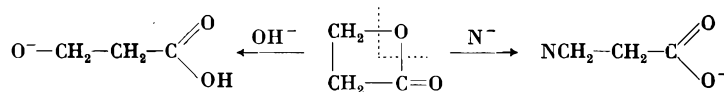
The systems discussed in the previous sections show that the increasing influence of the bond-forming energy in the transition state as the electron density, and consequently electron repulsion at the reaction centre decreases, modifies the nucleophilic reactivity in a regular way. In the following section, reference will be made to reactions at other centres, e.g. hydrogen and sulphur, in a discussion of the use of nucleophilic orders in the prediction of the course of reactions and the nature of the reaction products where several alternative paths are possible.

Nucleophilic reactivity orders for other inorganic molecules have been discussed recently by PEARSON and EDWARDS,<sup>22</sup> and will therefore not be considered further here.

## VI. Applications of nucleophilic orders

(a) *The position of bond fission.* The recognition of different nucleophilic orders for a particular type of electrophilic centre, and an appreciation of the factors determining and influencing such orders, may be ex-

remely useful in predicting the reaction centre in molecules containing several electrophilic atoms. Thus it is well known that many ions react at the saturated carbon atom of  $\beta$ -lactones,<sup>46</sup> the rate constants following the Swain nucleophilic constant closely, as follows,



The hydroxide ion however gives the same products by alkyloxygen and by acyl-oxygen fission, but in this case the latter has been established by <sup>18</sup>O analysis.<sup>47</sup> The rate of reaction is considerably greater than that predicted by the Swain equation. If, as discussed in a previous section, the Swain order is characteristic of a bimolecular S<sub>N</sub>2 reaction at a saturated carbon atom, the abnormally high reactivity of a basic ion may be attributed to reaction at a more electron-deficient atom. Similar considerations explain the reaction of alkoxide ions at the carbonyl centre of  $\alpha$ -halo ketones<sup>48</sup> and similar centres. On this basis, HUDSON and HARPER<sup>49</sup> concluded that the alkaline hydrolysis of esters of penta-covalent phosphorus proceeds exclusively with P—O fission, a conclusion recently verified by <sup>18</sup>O analysis.<sup>50</sup>

This, and similar generalisations have numerous potential applications in synthetic chemistry, e.g. as illustrated by the elegant method of anionic debenzoylation of pyrophosphates and phosphate esters developed by CLARK and TODD<sup>51</sup> for use in nucleotide synthesis.

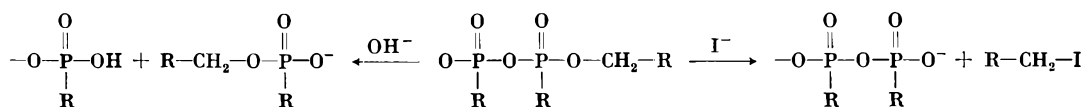


Table 11: Reactions of 2-4 dinitrophenyl *p*-toluenesulphonate with nucleophilic reagents

Reagent	Conditions	Yields (%) of Products	
		S—O fission	C—O fission
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	60% dioxan, 27°, 2 hrs.	0	92
CH <sub>3</sub> COCHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Tetrahydrofuran, 27°, 10 min.	0	93
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	60% dioxan, 27°, 3.5 hrs.	8	88
Piperidine	67% acetone, 33% methanol, 0°, 2 hrs.	23	72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	60% dioxan, 27°, 2 hrs.	67	32
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	67% acetone, 33% methanol, 0°, 5 min.	87	12

<sup>46</sup> BARTLETT and SMALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4867.

<sup>47</sup> OLSEN and HYDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2459.

<sup>48</sup> STEVENS, MALIK and PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4758.

<sup>49</sup> HARPER and HUDSON, *J. Chem. Soc.* 1958, 1356.

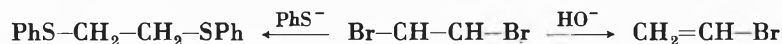
<sup>50</sup> BARNARD, BUNTON, LLEWELLYN and WELCH, *J. Chem. Soc.* 1961, 2670.

<sup>51</sup> CLARK and TODD, *J. Chem. Soc.* 1950, 2030.

Sulphonate esters, which are widely used in preparative chemistry, behave similarly. Thus BUNNETT and BASSETT<sup>26</sup> have shown that the position of bond fission varies with the nature of the nucleophile (Table 11) as predicted by the general rule developed on p. 178.

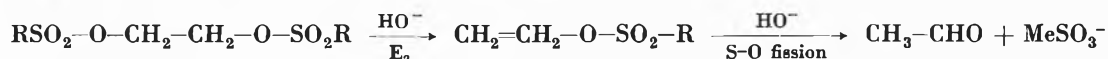
Similarly, BORDWELL and co-workers<sup>52</sup> have shown that neopentyl *p*-toluenesulphonate undergoes C—O fission with mercaptide ions, iodide ions and with morpholine, and S—O fission with methoxide ions.

Finally, the relative rates of substitution and  $\beta$ -elimination of alkylating agents may be rationalised in a similar manner. Thus HINE<sup>53</sup> has shown that thiophenylate ions give 100% substitution of ethylene dihalides, whereas hydroxide ions give  $\sim 100\%$  elimination,



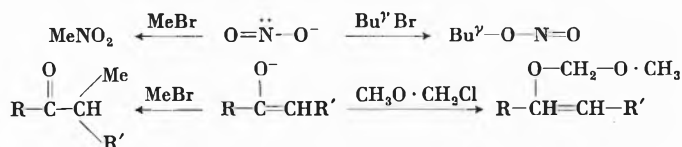
This and similar observations can be explained if the  $\beta$ -proton is assumed to be more electrophilic than the saturated carbon atom, since the force field of a proton is more intense than that of a carbonium ion. This is by no means self-evident, and as will be shown in a later section, the field of the proton in the transition state (and hence the extent of elimination) is very sensitive to substitution, particularly at the  $\beta$ -carbon atom.

The above considerations lead to the following reaction mechanism for the alkaline hydrolysis of  $\beta$ -disulphonates<sup>54</sup> which give an almost quantitative yield of the aldehyde.



The general principles discussed in this section are particularly useful in interpreting the reactions of polyfunctional compounds containing several hetero-atoms, e.g. the specific removal of protecting groups, and in the reactions of organo-metalloid compounds, and many other examples can be found in the literature.

(b) *Ambident ions.* The relative reactivity of different nucleophilic atoms in a given molecule towards an electrophilic centre may also be interpreted on the same basis. According to KORNBLUM and his co-workers,<sup>55</sup> the most electronegative atom of the nucleophile tends to react at the more electron-deficient centre, following the increased importance of the bond-forming energy. The alternative reactions may be illustrated by the following examples.

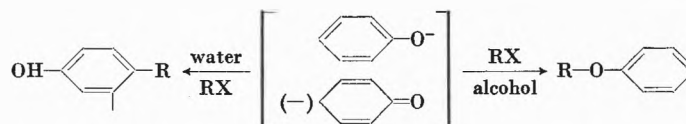


It is noted that in an  $S_N2$  displacement of a primary halide the atom with the lowest electron density (hence lowest solvation energy) is the more reactive, whereas the highly charged oxygen atom is the more reactive

towards incipient carbonium ions (owing to the high  $\text{C}^+\text{O}^-$  interaction energy).

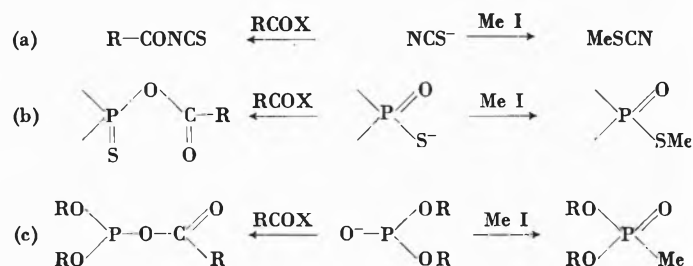
Recent studies<sup>56</sup> have shown however that the detailed explanation of these and similar results is highly complex and various specific effects have to be taken into account. These complications will not be discussed further here, although it is pointed out that the change in the reaction with changes in the solvent follow the general rule discussed on p. 179 (note c). Thus an in-

crease in solvation energy, produced for example by a change from ethanol to water,<sup>32</sup> promotes the reaction at the least solvated centre, e. g.



In solvents of low polarity however additional specific effects caused by ionic association modify the product composition.<sup>57</sup>

The principles of ambident reactivity may also be used to explain the reactivity of such ions at saturated and unsaturated centres. Thus again the more electronegative ion tends to react at the most electrophilic centre, as shown by the following examples.



Although this concept provides a rational interpretation, it should be pointed out that few of these reactions have been studied mechanistically. It is quite possible that the products finally isolated are determined by thermodynamic factors, and that the rate-determining stage involves the alternative atom. Thus it is well known, with reference to reaction (b), that thiono-esters are readily converted to thiolates in the presence of alkyl halides,<sup>58</sup> viz.

<sup>52</sup> BORDWELL, PITT and KNELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5004.

<sup>53</sup> HINE and LANGFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5002.

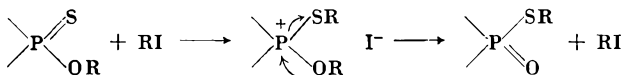
<sup>54</sup> FOSTER and HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946), 1736. ROSEN, Ph. D. Thesis, London 1958.

<sup>55</sup> KORNBLUM, SMILEY, BLACKWOOD and IFFLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6269.

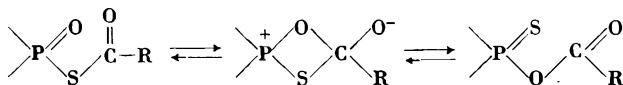
<sup>56</sup> KORNBLUM and WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4333; KORNBLUM, PINK and YOBKA, *ibid.* 83 (1961) 2779.

<sup>57</sup> KORNBLUM and LURIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2705; CURTIN, CRAWFORD and WILHELM, *ibid.* 80 (1958) 1391.

<sup>58</sup> FUKUTO and METCALF, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5103.



Moreover, re-arrangements of carboxylate derivatives via four-membered cyclic intermediates<sup>59</sup> are frequently observed and the following re-arrangement is possible.

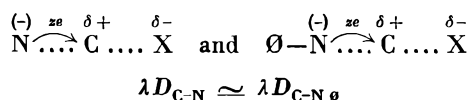


The above interpretation should therefore be regarded as mainly speculative, although it does provide a useful working hypothesis for further investigations of these and similar reactions.

### VII. The effect on the reactivity of substitution in the nucleophile

As a further simplification of the general equation (5), the effect of substitution in the nucleophile on the rate of reaction will be considered. According to the simplified model used in section III, bonding is produced by the transfer of charge  $ze$  from the nucleophile to the reaction centre, so that for a given nucleophilic atom,  $\lambda D_{\text{C-N}}$  may be assumed to be constant, the localisation energy being incorporated in  $E_{\text{N}}$ .

Thus, if the following two substitutions are compared,



so that  $\Delta E = \alpha(\Delta H_{\text{N}} + E_{\text{N}}) + C_1$ .

Under these conditions, therefore, the nucleophilic order is a function of the nucleophile only, and a common nucleophilic order is predicted for all substitutions.

Similarly, a comparison of the equilibria



gives  $\Delta H = \Delta H_{\text{N}} + E_{\text{N}} + C_2$  when  $D_{\text{H-N}} \sim D_{\text{H-N O}}$

and combination of the two equations leads to

$$\Delta E = \alpha \Delta H + \text{constant}$$

or if entropy differences are neglected,

$$\log k = \alpha p K_a + \text{constant.} \quad (7)$$

This equation, first proposed by BRÖNSTED in the form of the general catalysis law,<sup>60</sup> leads directly to the more general Hammett relation,<sup>61</sup>

$$\log k = \log k_0 + \rho \sigma \quad (8)$$

and similar free energy relationships.

<sup>59</sup> AL-KAZIMI, TARBELL and PLANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2479.

<sup>60</sup> BRÖNSTED and PEDERSEN, *Z. physik. Chem.* 108 (1924) 185.

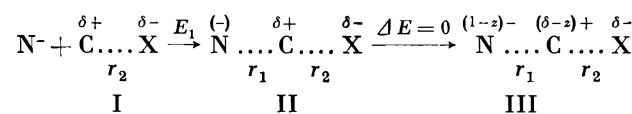
<sup>61</sup> HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, 1940, p. 186.

These equations may be derived in several ways depending on the model of the reaction which is taken. In particular the Brönsted relation is usually interpreted by considering potential energy profiles and by assuming a regular variation, with substitution in N, of one of the energy factors used to compute the profiles.<sup>62</sup> More recently, attempts have been made to interpret the Hammett parameters in terms of localisation energies.<sup>63</sup> All these treatments are however mainly empirical, leading to the same generalisation that the change in reactivity with the substituent, represented by the reaction constant,  $\alpha$  or  $\rho$ , will decrease with electron density at the electrophilic centre.<sup>64</sup>

Surprisingly, very few systematic studies, apart from general base catalysis,<sup>65</sup> of the relationship between the reaction constant obtained by variation of the nucleophile, and the structure of the electrophile have been made. The many applications of the Hammett equation<sup>61</sup> have been largely confined to changes in substitution at the reaction centre. It should be noted that the Brönsted equation is more useful in representing changes in reactivity produced by changes in the nucleophile than the Hammett equation, which is restricted to aromatic systems.

Representative values of the coefficient  $\alpha$  for the various types of reaction may be calculated from a simple electrostatic treatment, based on an original calculation by RI and EYRING<sup>66</sup> of the isomer distribution in electrophilic substitution, and used by PRICE<sup>67</sup> to interpret the Hammett equation.

The interaction energy between the nucleophile and electrophilic centre at the separation distance characteristic of the transition state is assumed to be entirely electrostatic, and the reaction imagined to proceed as follows.



In reality  $E_{\text{III}} < E_{\text{II}}$  owing to the polarisation  $\text{N} \cdots \text{C}$  leading to covalent bond formation. It is reasonable to assume however that the greater the field at  $\text{C}^+$ , the greater the interaction energy with  $\text{N}^-$ , and to use the electrostatic energy as a measure of this. In this connection, it is noted that recent studies<sup>68</sup> have shown that for a polar molecule, e.g. LiH, the force constant and bond length may be calculated fairly accurately by assuming the wavefunctions for the electrons of the

<sup>62</sup> BELL, *Proc. Roy. Soc. A* 154 (1936) 414. HORIUTI and POLANYI, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 2 (1935) 505.

<sup>63</sup> SIXMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 72 (1953) 673; JAFFE, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 279, 778, 1554, 21 (1953) 415.

<sup>64</sup> JAFFE, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.

<sup>65</sup> BELL, *The Proton in Chemistry*, Methuen, 1959, p. 155.

<sup>66</sup> RI and EYRING, *J. Chem. Physics* 8 (1940) 433.

<sup>67</sup> PRICE, *Chem. Rev.* 29 (1941) 60.

<sup>68</sup> PLATT, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 932. GASPARD *et al.*, *Acta Physica Hung.* 7 (1957) 151, 10 (1959) 149; *Ann. Physik* 2 (1958) 208.

anion to be essentially unaltered by the positive ion embedded in the charge cloud of the anion.

If  $z'$  is the charge on the nucleophile,

$$\Delta E = z' \cdot \delta / r_1 + E_2.$$


Similarly for combination with a proton  $\Delta H = z'/r_1 + \text{constant}$ , so that

$$\Delta E = \left( \frac{r_0}{r_1} \cdot \delta \right) \Delta H + \text{constant},$$

or 
$$\log k = \left( \frac{r_0}{r_1} \cdot \delta \right) pK_a + \text{constant}. \quad (9)$$

It follows therefore that  $\alpha \equiv \frac{r_0}{r_1} \cdot \delta$ , where  $\delta$  is the effective charge on the electrophilic centre in the transition state which results in polarisation of the nucleophile and bond formation.

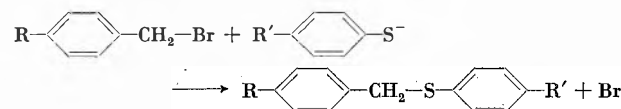
It should be noted that the removal of charge in the ground state of an ion from the nucleophilic atom to the

conjugating group, e.g.  is related to the

conjugation energy, which changes the electron affinity of the nucleophile.<sup>69</sup> Thus the treatments calculating the electrostatic N—C interaction energy, and the energy required to remove a charge  $ze$  from the nucleophile, measure the same effect.

In order to investigate the relationships given in equations 7 and 9 we have performed several systematic investigations of the variation of  $\alpha$  (or  $\rho$ ) with structure.

(a) The changes in reactivity produced by changing  $R'$  for a given value of  $R$  in the following reaction have been measured in methanol solvent.<sup>70</sup>



In this case, the Brønsted relation is not accurately obeyed, the sensitivity increasing with the  $pK_a$  of the thiophenol. It is this kind of deviation which has led BROWN,<sup>71</sup> TAFT<sup>72</sup> and others to define substituent constants (e. g.  $\sigma^*$ ) in terms of a reference reaction. Since the deviations observed in the present case are of the same form for each bromide, linear relations of the Hammett kind were obtained by plotting the  $\log k$  values for the various substituents  $R$  against the value with the same nucleophile, for the unsubstituted bromide. The slope of each line,  $\rho_N$ , is found to be proportional to the substituent constant of  $R$ ,  $\sigma_R$ . Since  $\sigma_R$  represents the change in charge density at the electrophilic centre produced by  $R$ , this relation provides a quantitative demonstration of equation 9.

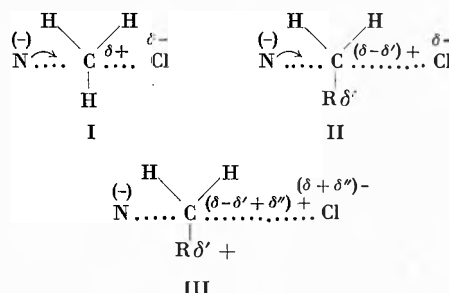
<sup>69</sup> COULSON and DAUDEL, *Dictionary of Values of Molecular Constants*, 1959; see also ref. 25.

<sup>70</sup> KLOPMAN and HUDSON, *J. Chem. Soc.* 1962, 1062.

<sup>71</sup> BROWN and OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1913.

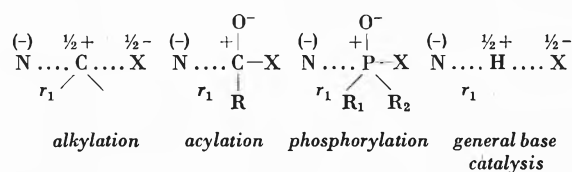
<sup>72</sup> TAFT, *J. Physic. Chem.* 64 (1960) 1812.

This principle is widely used in the interpretation of the mechanism of substitution and was first advanced by HUGHES and INGOLD<sup>73</sup> in a qualitative form in the famous concept of duality of mechanism. It is of some interest to interpret the original postulate in terms of the above view. If the electronic distribution in the transition state for the reaction of a methyl halide is represented by structure I below,



substitution of an electron-releasing group, e.g.  $\text{CH}_3$  reduces  $\delta +$  to  $(\delta - \delta') +$ , thus reducing the interaction with the nucleophile (II). The transition state is reached by a further extension of the C—X bond giving an increased charge  $\delta''$  (smaller than  $\delta'$ ) on the carbon atom which now carries the charge  $(\delta - \delta' + \delta'')$ . The net effect is that although the charge on the central carbon atom  $(\delta - \delta' + \delta'')$  of the substituted compound, and hence the selectivity, is less than that on the methyl carbon atom  $(\delta)$ , the charge on the group as a whole  $(\delta + \delta'')$  is greater than that on the methyl group, i. e. the ionisation tendency is increased. This gives an alternative interpretation of the gradual change in mechanism<sup>21</sup> ( $S_N2 \rightarrow S_N1$ ).

(b) By assuming characteristic transition state structures for substitution at various centres as follows,



and assuming the electronegativities of  $N$  and  $X$  to be similar, values of  $\alpha$ , calculated according to equation (9), may be compared with experimentally determined values<sup>74</sup> in Table 12, for reactions in a common solvent. (In this treatment, changes in nucleophilic reactivity produced by changes in solvent would have to be treated by introducing a factor for the changes in the electronegativities of  $N$  and  $X$ .)

The available data, collected in Table 13, show that the value of  $\alpha$  increases regularly with the electron deficiency at the electrophilic centre, and the agreement

<sup>73</sup> HUGHES, INGOLD and PATEL, *J. Chem. Soc.* 1933, 526; HUGHES and INGOLD, *ibid.* 1571; see ref. 1, p. 310.

<sup>74</sup> HUDSON and LOVEDAY, *J. Chem. Soc.* 1962, 1068.

Table 12

Reaction	$r_1$ (Å)	$\alpha$ (calc.)	$\alpha$ (obs.)
(1) Alkylation ( $S_N2$ )	1.83	0.26	0.22
(2) General base catalysis	1.36	0.37	0.47 *
(3) Acylation	1.42	0.70	0.78
(4) Phosphorylation	1.76	0.55	0.5 to 0.7 **

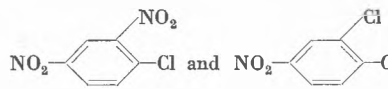
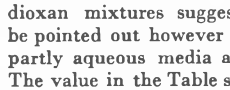
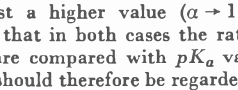
\* Value given for the general base catalysed hydrolysis of an ester.<sup>75</sup> Values of  $\alpha$  for the rate-determining ionisation of pseudo-acids<sup>65</sup> are not considered owing to the high electronegativity of the leaving groups. These reactions are considered separately in the next column.

\*\* Values for  $(EtO)_2P(=O)-O-P(=O)(OEt)_2$  and  $EtO(Me)P(O)CN$  are given in Table 13. The values for the fluorides are not considered in view of the high electronegativity of fluorine.

Table 13: Values of the Brönsted coefficient  $\alpha$  for reactions of nucleophiles with alkylating, acylating and phosphorylating agents

Compound	Nucleophiles	$\alpha$	Reference
$MeOSO_3^-$	$R \cdot C_6H_4O^-$	0.16	(a)
$Cl \cdot CH_2 \cdot COO^-$	$R \cdot COO^-$	0.20	(b)
$Br \cdot (CH_2)_3 \cdot OH$	$R \cdot C_6H_4O^-$	0.22	(c)
$CH_2 \cdot CH_2$	$R \cdot C_6H_4O^-$	0.32	(d)
$2.4(NO_2)_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl$	$R \cdot C_6H_4O^-$	(0.50) *	(e)
$EtO \cdot COCl$	$R \cdot C_6H_4O^-$	0.78	(c)
$p \cdot NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$	$R \cdot C_6H_4O^-$ ; $R \cdot C_2H_4N$	0.80	(f)
$(CH_3CO)_2 \cdot O$	$R \cdot C_6H_4N$	0.92	(g)
$Et_2N(OEt)P(O)CN$	$R_2CNO^-$	0.50	(h)
$(EtO)_2P(O)OP(O)(OEt)_2$	$R_2CNO^-$	0.70	(h)
$Pr^tO \cdot (Me) \cdot POF$	$R \cdot CO NHO^-$	0.82	(h)
$Pr^tO \cdot (Me) \cdot POF$	$R \cdot C_6H_3(OH)O^-$	0.90	(i)

\* Recent results by KNOWLES, NORMAN and PROSSER<sup>76</sup> for

  $NO_2$ --Cl and  $NO_2$ --Cl in 20% water- 80% dioxan mixtures suggest a higher value ( $\alpha \rightarrow 1.0$ ). It should be pointed out however that in both cases the rates obtained in partly aqueous media are compared with  $pK_a$  values in water. The value in the Table should therefore be regarded as an approximate one.

(a) GREEN and KENYON, *J. Chem. Soc.* 1950, 1595; (b) SMITH, *J. Chem. Soc.* 1943, 521; (c) HUDSON and LOVEDAY, *J. Chem. Soc.* 1962, 1068; (d) GOLDSWORTHY, *J. Chem. Soc.* 1926, 1254; (e) MILLER, LEAKY, LIVERIS and PARKER, *Australian J. Chem.* 1956, 382; (f) BRUCE and LAPINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2265; (g) GOLD and JEFFERSON, *J. Chem. Soc.* 1953, 1409; (h) GREEN, SAVILLE, SAINSBURY and STANSFIELD, *J. Chem. Soc.* 1958, 1583; (i) EPSTEIN *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 341.

between the calculated and experimental values of  $\alpha$  (Table 12) is very good bearing in mind the simplicity of the treatment.

<sup>75</sup> JENCKS and CARRIUOLO, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1743.

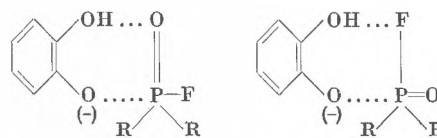
<sup>76</sup> KNOWLES, NORMAN and PROSSER, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 341.

The value of  $\alpha$  also varies with the nature of the leaving group, although the data of SMITH<sup>77</sup> for the reactions of  $\alpha$  halogeno acetate ions show that a change from the chloride to the bromide has little effect. This is probably due to the small change in electronegativity ( $x_y$ ), and relatively large variations in  $\alpha$  have been observed<sup>44</sup> in the reactions of certain phosphoryl compounds (see Table 14), when larger changes in the electronegativity of the displaced group are made.

Table 14: Change in the value of  $\alpha$  with the leaving group in phosphorylation reactions

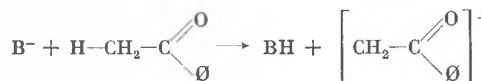
	$Et_2N(OEt)POCN$	$[(EtO)_2PO]_2O$	$Pr^tO(Me)POF$
$x_y$	2.5	3.5	4.0
$\alpha$	0.5	0.7	0.8

The value of  $\alpha$  is further increased when the charge transfer from the nucleophile is assisted by hydrogen bonding to the phosphoryl group, as in the reaction of fluoridates with catechol,<sup>45</sup>



This change in  $\alpha$  is brought about in these cases by a decrease in the electron density at the reaction centre in the ground state, thus increasing the polarisation of the nucleophile and hence the charge transfer in the transition state.

A different effect is observed when the leaving group is highly conjugated in the transition state, but not in the ground state. Here a change in the leaving group has little effect on the electronic distribution in the ground state. This situation has been examined very carefully by BELL and his collaborators<sup>65</sup> in the rate-determining ionisation of pseudo-acids, e.g.



It is found (Table 15) that the coefficient  $\alpha$  decreases regularly with the  $pK_a$  of the conjugate acid of the displaced group (i.e. with the electronegativity of the displaced group which appears at first sight to be at variance with the change discussed above (see Table 14).

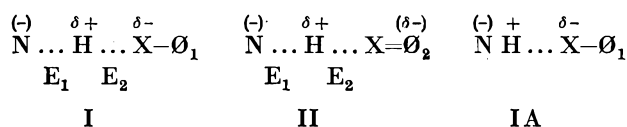
In this case, the change is due to the regular variation in the transition state structure with changes in conjugation in the displaced groups and may be interpreted as follows.

<sup>77</sup> SMITH, *J. Chem. Soc.* 1943, 521.

Table 15: The change in the Brönsted exponent  $\alpha$  with structure of the ketone in the base-catalysed bromination of ketones<sup>65</sup>

Ketone	$\alpha$	$pK_a$
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>3</sub>	0.88	20.0
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CO·CH <sub>3</sub>	0.89	18.7
CH <sub>3</sub> ·COCH <sub>2</sub> ·Cl	0.82	16.5
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·Br	0.82	16.1
CH <sub>3</sub> ·CO·CH·Cl <sub>2</sub>	0.82	14.9
CH <sub>2</sub> ·CO·CHCO <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> └(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ┘	0.64	13.1
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.59	10.5
CH <sub>2</sub> ·CO·CH·CO <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> └(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ┘	0.58	10.0
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.52	9.7
CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CO·CH <sub>3</sub>	0.48	9.3
CH <sub>3</sub> ·CO·CHBr·CO·CH <sub>3</sub>	0.42	8.3

Two reactions will be compared, producing a non-conjugated group (I) and a highly conjugated group respectively, (II) as follows,



In the first case,  $E_2 > E_1$ , and hence the configuration of the transition state has not been reached. Thus an increase in the bondforming energy represented by a closer approach of N to H is necessary in order to reach the energy barrier. This structure is represented by IA where  $\overset{\delta+}{\text{N}}\overset{\delta-}{\text{H}}$  represents almost complete bond formation in terms of the electrostatic model discussed above. In the second case,  $E_2 < E_1$ , i.e. the transition state has already been reached. Since the perturbation of the nucleophile by the field of the incipient proton is greater in IA than in II, the value of  $\alpha$  is greater for the ketone giving the less conjugated anion. It is interesting to note that the value of  $\alpha$  for a nitroparaffin<sup>78</sup> is greater than that predicted from the corresponding  $pK_a$  and the series given in Table 15. This may be due to the inductive effect of the NO<sub>2</sub> group in the ground state.

BENDER<sup>79</sup> has also given data for the reaction between pyridines and *p*-substituted phenyl acetates showing that the value of  $\alpha$  increases with conjugation in the displaced ion although the changes here are relatively small, probably because the transition state structure is close to that of the intermediate.

### VIII. $\beta$ -Elimination and substitution

The change in the value of  $\alpha$  with the nature of the reaction centre may be used to interpret, and in some cases to predict, the product composition. In kinetic studies of competing substitution and  $\beta$ -elimination

<sup>78</sup> BELL and SPENCER, *Proc. Roy. Soc. A* 251 (1959) 41.

<sup>79</sup> BENDER, ref. 10, p. 33.

reactions of alkyl halides in methanol solution,<sup>80</sup> the following values have been found for the coefficients  $\alpha_S$  and  $\alpha_E$ .

Table 16

	<i>n</i> -BuBr	Ph·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·Br	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Br
$\alpha_S$	(0.39)*	0.38	-
$\alpha_E$	(0.35)*	0.56	0.83

The value of  $\alpha_E$  is slightly less than the value of  $\alpha_S$  in the case of *n*-butyl bromide\*, although according to the calculated values in Table 12,  $\alpha_E$  should be somewhat greater than  $\alpha_S$ . The differences are however small, and the main conclusion can be drawn that in the absence of strong additional conjugation effects,  $\alpha_S \sim \alpha_E$ , and the yield of olefin is not very sensitive to changes in the nucleophile, as shown by the data in Table 17. This is also shown by data obtained by SEGALLER<sup>81</sup> for the % elimination of *t*-amyl iodide. This reaction presumably proceeds via an incipient carbonium ion.

Table 17: Yield of olefin (%) in the reactions of alkylating agents with various basic reagents

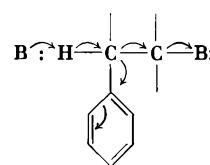
Nucleophile	OEt <sup>-</sup>	OPh <sup>-</sup>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sup>-</sup>
<i>n</i> -butyl bromide <sup>80</sup>	6.4		
<i>t</i> -amyl iodide* <sup>81</sup>	50	40	33
$\beta$ -phenyl ethyl bromide <sup>80</sup>	~98	47	17
<i>n</i> -propyl trimethyl ammonium salts <sup>82</sup>	81	15	~0**

\* Relative values.

\*\* *m*-nitrophenylate.

The selectivity is considerably greater in the corresponding reactions of *n*-propyl trimethyl ammonium salts, as shown by the data of INGOLD and HANHART<sup>82</sup> in Table 17.

Substitution at the  $\beta$ -carbon atom of electron-attracting groups usually increases  $\alpha_E$  considerably by the withdrawal of electrons from the nucleophile to the alternative electronegative centre, viz.



Under these conditions, the yield of olefin increases rapidly with the basicity of the nucleophile, as shown by the data for  $\beta$ -phenyl ethyl bromide in Table 1.7

\* These are approximate values.

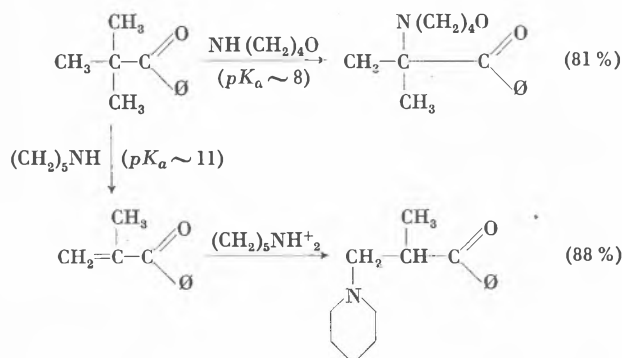
<sup>80</sup> HUDSON and KLOPMAN, unpublished results.

<sup>81</sup> SEGALLER, *J. Chem. Soc.* 1913, 1431.

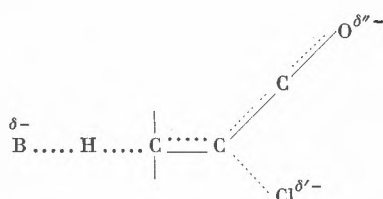
<sup>82</sup> INGOLD and HANHART, *J. Chem. Soc.* 1927, 997.

When  $\alpha = 1.0$ , the reaction becomes specific base-catalysed leading to an intermediate carbanion. Such intermediates have been recognised recently,<sup>83</sup> although the kinetic method, which has been applied extensively to studies of other rate-determining proton transfers,<sup>65</sup> does not seem to have been applied to  $\beta$ -elimination.\*

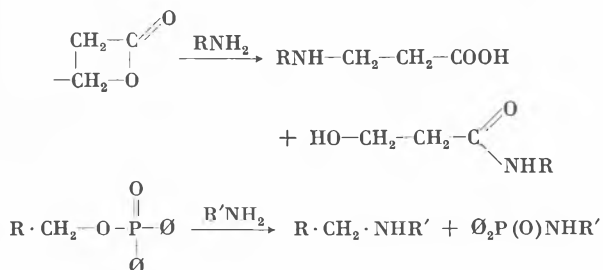
The relatively large value of  $\alpha_E$  in a molecule where conjugation promotes further charge transfer from the nucleophile may also explain the recent observations of CROMWELL and HESS,<sup>84</sup> that piperidine gives predominant elimination and morpholine predominant substitution in an  $\alpha$ -bromo ketone.



The above products would be obtained for a value of  $\alpha_E - \alpha_S \sim 0.5$  using the  $pK_a$  values for the amines in water. The value of  $\alpha_S$  would be less than the value given in Table 13, since the substitution occurs at a tertiary carbon atom, and the value of  $\alpha_E$  may be increased by the conjugation represented as follows.



Similarly, the product compositions of reactions of bases with other reagents with competing electrophilic centres should vary regularly with the nucleophile, e.g.



\* See however WEINSTOCK, PEARSON and BORDWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3473.

<sup>83</sup> HINE, WIESBOECK and RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1222. LEITCH and BERNSTEIN, *Canad. J. Res.* 28 B (1950) 35.

<sup>84</sup> CROMWELL and HESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1237.

## IX. The influence of the nucleophile on $\alpha$

In discussing the reactions listed in Table 13, it was assumed that the value of  $\alpha$  is the same for the various series of nucleophiles used. Recent studies have shown that this is the case for the reactions of *p*-nitrophenyl acetate<sup>85</sup> with phenols, anilines, pyridines and oximes, oxamates and phenols. In these cases, bond formation is almost complete in the transition state and it is therefore reasonable that the magnitude of the charge transfer is insensitive to changes in the nucleophile.

When the bond in the transition state is weak however,  $\alpha$  may vary significantly with the type of nucleophile. The reaction between various substituted pyridines and ethyl methanesulphonate, a molecule which hydrolyses by a mechanism bordering on an  $S_N1$  ionisation with weak interaction between the nucleophile and the carbon atom,<sup>86</sup> has been followed in water.<sup>87</sup> The relation between  $\log k$  and  $pK_a$  gives a series of parallel lines depending on the number of  $\alpha$ -substituents (Fig. 3). The separation of the lines is attributed to steric interaction between the  $\alpha$ -methyl groups and the ethyl group, although it may be partly due to steric restriction of solvation<sup>88</sup> of the incipient quaternary ammonium ion.

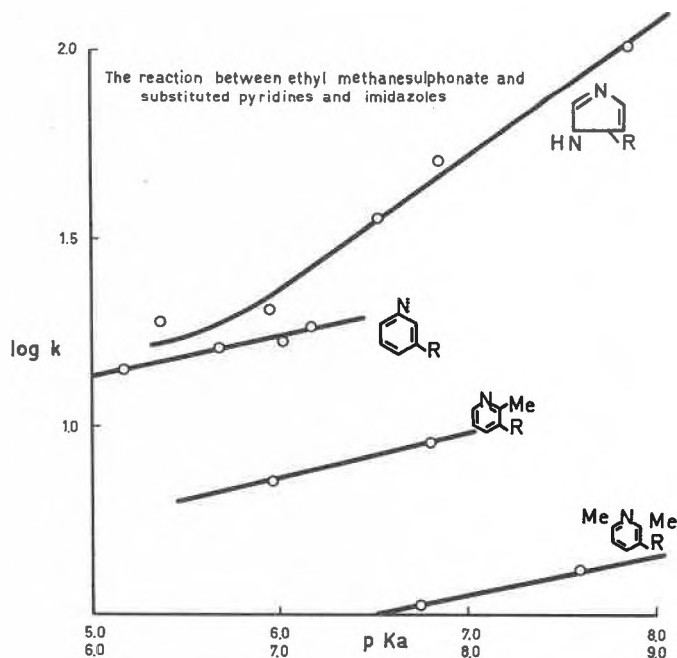


Fig. 3

The slope of the lines (0.16) is very low, in agreement with the weak bonding in the transition state. With

<sup>85</sup> BRUCE and LAPINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2265.

<sup>86</sup> GRUNWALD, WINSTEIN and JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2700. ROBERTSON, *Canad. J. Chem.* 31 (1953) 589, 33 (1955) 1536, 35 (1957) 1319.

<sup>87</sup> WITHEY, Ph.D. Thesis, London 1960.

<sup>88</sup> EVANS and HAMANN, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 42.

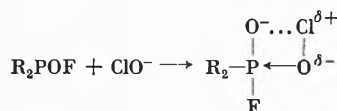
substituted imidazoles, however, only one line is obtained, owing to the reduced steric hindrance for the increased C—N—C angle. In this case, the slope is considerably greater than for the pyridines ( $\alpha \sim 0.3$ ), which may be due to increased electron release from the nucleophile assisted by conjugation, viz.



This is in agreement with the general conclusion drawn on p. 177 that the extent of bond formation tends to increase with the decrease in the effective electronegativity of the nucleophile.

### X. Reactivity of oxy-anions

Reference has already been made to the fact that many oxy-anions are considerably more active than predicted by the  $pK_a$ 's of their corresponding conjugate acids. Within recent years, accurate data have been obtained for acylation<sup>65</sup> and phosphorylation,<sup>44</sup> (Table 18) and similar data are available for rate-determining proton transfers.<sup>65</sup> Various explanations of the "abnormally" high reactivities have been given, including bifunctional catalysis<sup>69</sup> of the following kind.

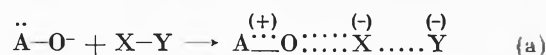


This is not very probable in view of the high electron density around the Cl-atom, and it is difficult to see how such a catalysis could operate in rate-determining proton transfers.<sup>65</sup>

Table 18: The reactivity of nucleophiles towards isopropyl methylphosphorofluoridate (B) and tetraethyl pyrophosphate (A)<sup>44</sup>

Nucleophile	$k_{(A)}$	$k_{(B)}$	$pK_a$	$k_A/k_B$
H <sub>2</sub> O	0.0017	0.0001	0	17
NH <sub>2</sub> OH	26	2.6	6	10
ClO <sup>-</sup>	267	600	7.4	0.45
Ac <sub>2</sub> C : NO <sup>-</sup>	35	73	7.4	0.48
Ac CH : NO <sup>-</sup>	59	240	8.3	0.24
B <sub>3</sub> NHO <sup>-</sup>	160	1,020	8.8	0.16
Ac CMe : NO <sup>-</sup>	16	380	9.3	0.043
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,180	94,000	11.8	0.023
HO <sup>-</sup>	21	2,000	14	0.011

Recently, PEARSON and EDWARDS<sup>22</sup> have suggested that the lone-pair electrons (or  $\pi$ -electrons) on the atom adjacent to the nucleophilic atom may conjugate with the reacting bonds, by a process which may be represented schematically as follows,



by analogy with the process,



Here the lone-pair electrons can enter the vacant orbital left by the electrons in the leaving group X. It is not clear, on the other hand, which orbitals are supposed to contain the lone-pair electrons in the transition state of (a). In view of the high electronegativity of the oxygen atom, the energy of the antibonding orbital of the O—X bond is probably too high to assist in the stabilisation of the transition state.

A more plausible, but less specific, explanation is that the approximations and proportionalities between the various energy factors which lead to the Brönsted equation do not hold when the structure of the nucleophile is changed, even though the nucleophilic atom is unchanged.<sup>70</sup> This suggestion may be represented by the following treatment. Suppose that the conjugation energy in the ion  $\overset{\cdot\cdot}{O}-O^-$  is  $E_C$ , then the electron distribution is related to  $E_C$ . Thus the greater  $E_C$ , the smaller the formal charge on the oxygen atom (and hence the smaller the solvation energy of the ion). Using the same treatment as on page 176, we may write

$$RT \ln k = -\alpha E_r - \kappa \beta E_r + C,$$

where  $\kappa E_r$  is the difference in solvation energy produced by the conjugation.

Since  $\beta = 0$  when  $\alpha = 0$  and  $\beta = 1$  when  $\alpha = 1$ , we may write

$$RT \ln k = -\alpha E_r + \kappa \alpha^m E_r + C_1.$$

For the combination of the nucleophile with a proton,

$$RT \ln K_a = \kappa E_r - E_r + C_2.$$

Combination of these equations gives

$$\ln k = \alpha pK_a + \frac{\kappa}{RT} (\alpha^m - \alpha) E_r + \text{constant.}$$

If we assume that for a given series of nucleophiles (e.g. a series of substituted phenols or amines),  $m = 1$ , the rate follows the Brönsted equation. If however  $m \neq 1$  when different kinds of nucleophiles are compared (e.g. phenolate and carboxylate ions), the rates do not obey the Brönsted equation. Although this kind of interpretation is a very general one, the author believes that it is more reasonable than interpretations involving highly specific effects. Further investigation of this interesting problem is necessary before a satisfactory interpretation can be given.

In concluding this brief review of the rate data on some nucleophilic reactions, the author points out the surprising lack of systematic data on some of the simplest reactions. This is mainly due to the fact that physical-organic chemistry has been concerned primarily with

<sup>69</sup> EPSTEIN, BAUER, SAXE and DEMEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4068.

the structure and reactivity of the organic partner of the reaction, and has been less concerned with the nature of the interaction between the reactants, partly because of the intractability of this problem. For this reason, the interpretations given here are largely speculative and will have to be modified in the light of subsequent investigations. An attempt has been made, however, to present a simple and coherent interpretation of the reactivity of nucleophiles to provide a general basis for the discussion of a wide range of displacement reactions.

#### General summary

In view of the wide application of the interpretations and principles discussed in this review, it might be useful to summarise the main points which have emerged as follows.

- (1) Electronegative ions (or molecules) tend to react at the more positive centres. The nucleophilic order is therefore related to the transition state structure.
- (2) A polar solvent reduces the nucleophilic reactivity of a highly solvated ion (usually a highly electronegative ion) more than that of a weakly solvated ion. The nucleophilic order may therefore change with the solvent.
- (3) For a series of nucleophiles with the same basic structure, the Brønsted catalysis law ( $\log k = a pK_a + \text{constant}$ ) usually holds. The magnitude of  $a$  increases with a decrease in electron density at the reaction centre. Hence there is a relationship between the selectivity given by  $a$ , and the nucleophilic order given by (1).
- (4) The coefficient  $a$  decreases with conjugation in the displaced group.
- (5) The coefficient  $a$  decreases with an increase in the solvating power of the solvent.
- (6) The coefficient  $a$  tends to increase with the nucleophilic reactivity of the atom. The increase will be the greater the weaker the bond formed in the transition state.
- (7) In the case of oxy-anions with different basic structures, the increase in reactivity above that predicted by the  $pK_a$  of the conjugate acid tends to increase with conjugation energy in the ion (i. e. with decrease in  $pK_a$ ).

## Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff<sup>1</sup>

Von S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

#### Summary

Reactions between organic compounds and molecular oxygen are usually, unless specifically catalysed, rather slow. In the respiratory chain, where electron transport has to proceed very rapidly, cytochrome  $a_3$  is supposed to be in direct contact with the oxygen molecule. A bimolecular mechanism has been doubted on the basis of known autoxidation rates of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -salts.

However a careful study of autoxidation reactions with various  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -chelates shows that bimolecular rate constants greatly vary depending on the structure of the ligand groups. Coordinated carboxyl-groups, for instance, greatly favour autoxidation to the corresponding  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -chelate, whereas N-ligands have little or no influence on the reaction rate. From these results it can be concluded, that—in principle—a bimolecular mechanism is possible for the cytochromeoxydase-reaction. Moreover a carboxyl group coordinated to the heme-iron might cause the high rate of autoxidation.

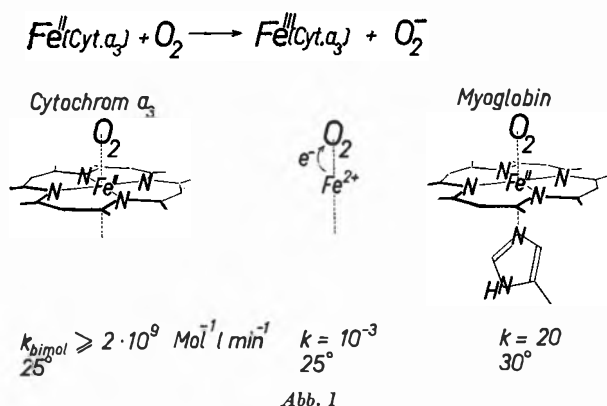
A tentative explanation for these marked differences in reactivity towards molecular oxygen can be given on the basis of electronic structures of the reacting species. The existence of an intermediate  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})\cdot\text{O}_2$  is made probable by thermodynamic considerations. In this complex electron transfer could occur from a  $d_z$ -orbital of the iron to a  $\pi^* 2p$  antibonding orbital of the oxygen molecule. Oxygen donor groups X which in addition to  $\sigma$ -bonding have strong  $\pi$ -donor properties, could thus increase the rate of electron transfer. On the other hand N-ligands bound to  $\text{Fe}^{\text{II}}$  by pure  $\sigma$ -donor bonding have no direct influence on the  $d_z$ -orbitals.

Reaktionen zwischen molekularem Sauerstoff und oxydierbaren organischen Stoffen verlaufen im allgemeinen in Abwesenheit von Katalysatoren sehr träge. Auf dieser wichtigen Tatsache beruht unter anderem die Existenz organischen Lebens an der Erdoberfläche. Auf der anderen Seite aber ist die Natur in eng begrenzten Bezirken gezwungen, vom hohen Oxydationspotential des Sauerstoffs Gebrauch zu machen. Die Reaktions-trägheit muß dann mit ganz selektiv arbeitenden Katalysatoren überwunden werden. Von einigen dieser «Bio-katalysatoren» wissen wir mit Bestimmtheit, daß ihr aktives Zentrum aus einem Metall besteht, meist Eisen oder Kupfer, in einem Falle Molybdän und Vanadium. Es scheint also, daß immer dann, wenn das Organische in Beziehung zum Sauerstoffmolekül zu treten wünscht, es sich eines Metalls bedient, und zwar eines Schwermetalls der 3d- oder der 4d-Übergangsperioden, sei es als Reaktionsbeschleuniger oder bloß als Transportmittel.

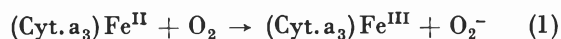
Im folgenden soll der Mechanismus eines solchen biochemischen Systems erörtert werden, dessen Aufgabe in der Überwindung der Reaktionsträgheit des Sauerstoffmoleküls besteht und das daher für den Energiehaushalt der Zelle von entscheidender Bedeutung ist. Die Übertragung des Oxydationspotentials auf rein organische Substrate erfolgt in der Zelle stufenweise in der sogenannten Atmungskette. Am einen Ende dieser Atmungs-

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 8. März 1962.

kette muß schließlich ein Elektronendonator stehen, der in direkten Kontakt mit dem  $O_2$ -Molekül gerät. Dieser Donor wird heute als Cytochrom  $a_3$  oder Cytochromoxydase bezeichnet. Wir wissen, daß das Eisen, das im Zentrum eines makrozyklischen Gerüsts sitzt (schematisch dargestellt in Abb. 1), der Träger der abtauschbaren elektrischen Ladung ist<sup>2</sup>, und man kann daher



versuchswise dieses Ende der Atmungskette mit einer simplen Redoxgleichung (1) wiedergeben. Es ist aber



durchaus nicht sicher, ob der chemische Mechanismus, den man normalerweise mit dieser Reaktionsgleichung verknüpft, auch wirklich für das biochemische System zutrifft. Verschiedene andere Mechanismen sind vorgeschlagen worden. GEORGE und GRIFFITH<sup>3</sup> gelangen auf Grund thermodynamischer Betrachtungen zur Hypothese, daß das Eisen im reduzierten Cytochrom  $a_3$  durch den Sauerstoff zunächst zu einer ungewöhnlich hohen Oxydationsstufe oxydiert wird. Eine solche Annahme scheint gerechtfertigt, da das Normalpotential für das Paar  $O_2/O_2^-$  mit  $E_1 = -0,74^4$  sehr niedrig und mit der experimentell ermittelten, hohen Geschwindigkeit von (1) kaum vereinbar ist. Das Oxydationspotential des Sauerstoffmoleküls kann nur in einem 2- bzw. in einem 4-Elektronen-Schritt ( $E_{1-2} = 0,68$ ,  $E_{1-4} = 1,23$  Volt)<sup>4</sup> nutzbar gemacht werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die relativ hohe Geschwindigkeit von (1) besteht in der Annahme, daß der Elektronentransport von Cytochrom  $a_3\text{Fe}^{II}$  auf  $O_2$  durch ein weiteres dazwischenliegendes Redoxsystem besorgt wird. Diese Funktion wird von verschiedenen Autoren<sup>5</sup> den in allen Cytochrom-Oxydase-Präparationen vorhandenen Kupferproteinen zugeschrieben<sup>6</sup>. Einen ganz anderen

Mechanismus schlagen WANG und BRINIGAR<sup>7</sup> vor. Diese Autoren nehmen an, daß die Hämenteile der Cytochromoxydase in sandwichartiger Struktur so geschichtet sind, daß die Eisenatome auf einer Achse senkrecht zu den parallelen Ebenen der Häme zu liegen kommen und so in einem 4-Elektronen-Schritt das  $O_2$ -Molekül reduziert werden kann.

Der Haupteinwand gegen einen bimolekularen Mechanismus (1) beruht – bei genauerer Prüfung wohl zu Unrecht – auf dem Vergleich der Autoxydationsgeschwindigkeiten von Cytochrom  $a_3$  in neutraler Lösung und  $Fe^{2+}$  in saurer Lösung<sup>3</sup>. CHANCE hat an der intakten, atmenden Zelle die Geschwindigkeit des Elektronenabtausches (1) messen können<sup>8</sup>. Einen bimolekularen Mechanismus vorausgesetzt, ergibt sich aus den experimentellen Resultaten die Geschwindigkeitskonstante  $k \geq 2 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  (vgl. Abb. 1). Gleichen Mechanismus vorausgesetzt, mißt man für die Oxydation von  $Fe^{2+}$  die Geschwindigkeitskonstante  $k \cong 10^{-3} \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ .<sup>9</sup> Die beiden Eisenpartikel dürften aber in ihrer Elektronenstruktur völlig verschieden sein, so daß es nicht ganz gerechtfertigt erscheint, auf Grund dieses Vergleichs Rückschlüsse auf den Mechanismus der Cytochromoxydase zu machen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit anderer Hämoproteine, wie Myoglobin und Hämoglobin (schematisch dargestellt in Abb. 1), mit teilweise gleicher Ligandenstruktur wie im Cytochrom  $a_3$  ebenfalls sehr niedrig ist<sup>10</sup>. Noch ein auffälliger Reaktivitätsunterschied ist hier zu erwähnen: Hämoproteine dieser Art bilden erstaunlich stabile Addukte mit  $O_2$ , in denen während langer Zeit kein irreversibler Ladungsübergang stattfindet. Wir haben statt dessen ein leicht spielendes Gleichgewicht. Das  $O_2$ -Molekül wird unter leicht veränderten  $O_2$ -Druck wieder abgegeben. Weder Cytochrom  $a_3$  noch das  $Fe^{2+}$  zeigen diese Eigenschaft.

Im folgenden sollen zunächst einige neue kinetische Versuche mit Modellsystemen beschrieben werden, die – wie wir glauben – die großen Reaktivitätsunterschiede der verschiedenen Eisen(II)-Partikeln gegenüber  $O_2$  plausibel erscheinen lassen und die damit prinzipiell die Möglichkeit offen lassen, den Mechanismus der Cytochromoxydase-Reaktion doch als bimolekularen Elektronenabtausch (1) zu formulieren. Ein direkter Elektronenabtausch (2) setzt voraus, daß das  $O_2$ -Molekül



in die innerste Koordinationssphäre der  $Fe^{II}$ -Partikel eindringt (siehe Abb. 2), eine Annahme, die später besser begründet wird. Die Geschwindigkeit des Elektronen-

<sup>2</sup> A. EHRENBURG und T. YONETANI, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 1071.

<sup>3</sup> P. GEORGE und J. S. GRIFFITH, *The Enzymes*, Vol. I, Academic Press, New York 1959, S. 386.

<sup>4</sup> M. G. EVANS, N. S. HUSH und N. URI, *Quart. Rev.* 6 (1952) 186.

<sup>5</sup> R. LEMBERG, *Advances Enzymol.* 23 (1961) 305.

<sup>6</sup> Nach neueren Untersuchungen von EHRENBURG und YONETANI<sup>2</sup> über magnetische Eigenschaften von Eisen und Kupfer in der

Cytochromoxydase kommt dieser Hypothese heute wenig Wahrscheinlichkeit zu.

<sup>7</sup> JUI H. WANG und W. S. BRINIGAR, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 46 (1960) 958.

<sup>8</sup> BRITTON CHANCE, *Disc. Faraday Soc.* 20 (1955) 205.

<sup>9</sup> TH. KADEN, D. WALZ und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1639.

<sup>10</sup> P. GEORGE, *Biochem. J.* 51 (1952) 418.

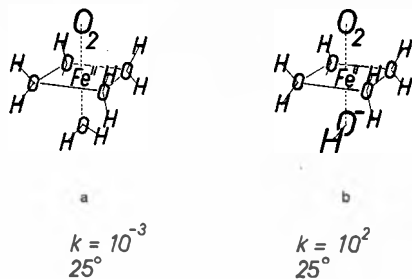


Abb. 2

abtausches dürfte dann in erster Linie durch die weiteren, in der Koordinationssphäre befindlichen Liganden bzw. Ligandatome X bestimmt sein. In stark saurer Lösung liegen praktisch nur vollständig hydratisierte  $\text{Fe}^{2+}$  vor. Die Wassermoleküle, die sich in der innersten Koordinationssphäre befinden, weisen – statistisch gesehen – eine gewisse räumliche Ordnung auf, und wir haben gute Anhaltspunkte für die Annahme, daß, wie in stabileren Komplexen, eine oktaedrische Anordnung vorliegt. Die Autoxydationsgeschwindigkeit dieser Partikel ist, wie schon erwähnt, außerordentlich klein. Die Geschwindigkeitskonstante für den bimolekularen Vorgang beträgt bei 25° etwa  $10^{-3} \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ .<sup>11</sup> In verdünnter wäßriger Lösung, unter normalem Sauerstoffpartialdruck, entspricht das einer Halbwertszeit von  $4 \cdot 10^6 \text{ min}$ . In schwach saurer bis neutraler Lösung steigt die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der  $[\text{OH}^-]$ . Das bedeutet, daß  $\text{FeOH}^+$  die reaktive Partikel ist, für deren Reaktion mit dem  $\text{O}_2$ -Molekül (Abb. 2b) – immer den bimolekularen Mechanismus vorausgesetzt – die Geschwindigkeitskonstante  $k = 10^2 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  erhalten wird.<sup>9</sup> Ein Ersatz eines Wassermoleküls durch ein Hydroxylion bewirkt also bereits eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor  $10^5$ .

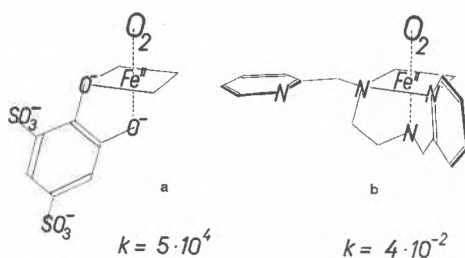
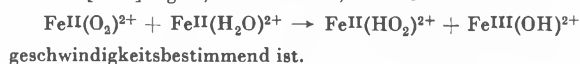


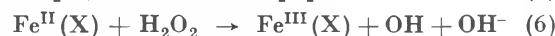
Abb. 3

<sup>11</sup> Über den genauen Mechanismus der Autoxydation von  $\text{Fe}^{2+}$  in stark saurer Lösung, die bereits von verschiedenen andern Autoren untersucht worden ist (siehe z.B. J. WEISS, *Experientia* 9 [1953] 61; A. LAMB und L. W. ELDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 [1931] 137; R. E. HUFFMANN und N. DAVIDSON, *ibid.* 78 [1956] 4836), herrscht noch keine Klarheit. P. GEORGE (*J. Chem. Soc.* 1954, 4349) kommt auf Grund seiner kinetischen Versuche, aus denen sich eine quadratische Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der  $[\text{Fe}^{2+}]$  ergibt, zum Resultat, daß die Reaktion



Die Einführung eines zweiten O-Liganden mit negativer Ladung anstelle eines Wassermoleküls hat noch einmal eine starke Erhöhung der Reaktivität gegenüber  $\text{O}_2$  zur Folge. Dieses Strukturprinzip ist z. B. in Chelaten mit aromatischen *o*-Dihydroxyverbindungen verwirklicht (Abb. 3 a). Die Geschwindigkeitskonstante beträgt in diesem Falle  $5 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ . Das entspricht in verdünnter Lösung unter normalem Sauerstoffpartialdruck einer Halbwertszeit von nur noch 4 sec. Wir haben eine größere Anzahl solcher Komplexbildner in ihrer Wirkung auf die Autoxydationsgeschwindigkeit untersucht<sup>12</sup>. Immer dann, wenn in der Koordinationssphäre Hydratwassermoleküle durch negativ geladenen Sauerstoff ersetzt sind, ist die Tendenz für den Elektronenabtausch stark erhöht. Die Autoxydationsgeschwindigkeit bleibt aber niedrig in Komplexen, in denen wir N-Liganden an das  $\text{Fe}^{2+}$  gebunden finden. Für den Komplexbildner N,N'-Di-(2-picolyl)-äthylendiamin z. B. läßt sich für die Geschwindigkeitskonstante die obere Grenze von  $4 \cdot 10^{-2}$  angeben (Abb. 3 b).

In allen diesen Fällen wird nach einem stufenweisen Mechanismus<sup>13</sup> das  $\text{O}_2$ -Molekül schließlich zu  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert, siehe Gleichungen (2) bis (7):



Die beiden Säuren-Basen-Gleichgewichte (3) und (5) dürften sich praktisch momentan einstellen. Von den vier eigentlichen Oxydationsstufen sind (4), (6) und (7) sicher rasch im Vergleich zur ersten Stufe, so daß die Reaktion mit  $\text{O}_2$  unter Bildung eines  $\text{O}_2^-$  (2) für den ganzen Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies kann leicht verifiziert werden. Die Geschwindigkeit der Zunahme an Eisen(III)-Partikeln muß während der ganzen Reaktionsdauer proportional der noch vorhandenen  $[\text{Fe}^{2+}]$  bleiben.

Da die Möglichkeit gegeben scheint, daß im Cytochrom  $a_3$  die 6. Koordinationsstelle (siehe Abb. 1) durch eine aus einem Proteinzweig stammende Carboxylatgruppe besetzt ist, interessierten wir uns für die Wirkung einer Carboxyl-Gruppe auf die Autoxydationstendenz von Eisen(II)-Partikeln im allgemeinen. Als Modellverbindungen wählten wir die aus der analytischen Chemie bekannten Komplexe. In diesen Komplexbildnern haben wir eine oder zwei stark basische Aminogruppen, die mit Essigsäureresten substituiert sind. Abstände und Winkel erlauben in diesen Molekülen eine räumliche Anordnung, die für das Metall-Oktaeder

<sup>12</sup> TH. KADEN und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 714.

<sup>13</sup> In Übereinstimmung mit dem zuerst von F. HABER und J. WEISS, *Proc. Roy. Soc. A* 147 (1934) 332, vorgeschlagenen Mechanismus.

eine gute Paßform darstellt. Als erstes stellten wir jeweils fest, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Autoxydation dieser Komplexe proportional der Anfangskonzentration der Eisen(II)-Partikel und proportional der  $[O_2]$  ist. Eine polarographische Meßmethode erlaubte uns, mit verschiedenen  $N_2/O_2$ -Gemischen zu arbeiten und so diese wichtige kinetische Beziehung zu testen. Die genaue kinetische Analyse ist im allgemeinen dadurch erschwert, daß in der Lösung nicht nur eine bestimmte komplexe Partikel vorliegt. Meist hat man Gleichgewichte zwischen verschiedenen protonierten Komplexen, die alle gleichzeitig mit Sauerstoff reagieren können und so zur totalen Autoxydationsgeschwindigkeit beitragen. Die gemessene Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  ergibt sich dann als Summe derartiger Beiträge (8).

$$v_0 = k_1[Fe^{II}(X_1)][O_2] + k_2[Fe^{II}(X_2)][O_2] + \dots \quad (8)$$

$$v_0 = k_1'/[H^+] + k_2'/[H^+]^2 + \dots \quad (9)$$

Wenn  $X_1$  einen Ligand darstellt, der unter Abspaltung eines Protons gebunden wird,  $X_2$  einen Ligand, dem zwei Protonen fehlen usw., dann ergibt sich für die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der  $[H^+]$  der Ausdruck (9). Ein exaktes Studium der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit macht es daher möglich, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_2$  usw. zu ermitteln.

Bei der Verfolgung dieser Reaktionen über eine längere Zeit zeigt sich, daß im Gegensatz zu den früheren Versuchen mit Komplexen von aromatischen Hydroxyverbindungen die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der noch verbleibenden  $[Fe^{II}(X)]$  nicht gewahrt bleibt. Nach einer relativ hohen Anfangsgeschwindigkeit scheint die Reaktion nach wenigen Minuten abgebremst, und die Geschwindigkeit wird dann für längere Zeit stationär. Dieses Verhalten läßt sich zwanglos so interpretieren, daß bei diesen Komplexen die Geschwindigkeit der Rückreaktionen ebenfalls ins Gewicht fällt. Sobald nach Reaktionsbeginn sich eine gewisse Konzentration an  $Fe^{III}(X)$  aufgebaut hat (2a), beginnt die Rückreaktion (2b), die Reduktion von  $Fe^{III}(X)$  durch  $O_2^-$  mit der Geschwindigkeit  $v_-$ . Die  $[O_2^-]$



wird dadurch niedrig und angenähert konstant gehalten, und die Geschwindigkeit  $v_{2+}$  der zweiten Oxydationsstufe (4a) wird dementsprechend klein und stationär. Eine einfache und angenäherte Berechnung<sup>14</sup> der uns interessierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_+$  der ersten Oxydationsstufe ist möglich unter Berücksichtigung der Reaktionen (2a), (2b) und (4a).  $v_{2-}$  kann in

erster Näherung als vernachlässigbar klein vorausgesetzt werden. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit  $H_2O_2$  (6) und mit dem OH-Radikal (7) sind sehr rasch, so daß sie die Kinetik nicht störend beeinflussen. Der experimentell gefundene Konzentrationsverlauf deckt sich mit den Resultaten dieser Berechnungen. Überdies wurde gefunden, daß in Versuchen, in denen von vornherein eine gewisse Menge an Eisen(III)-Komplex zugesetzt wird, eine der  $[Fe^{III}(X)]$  entsprechende Erniedrigung der Anfangsgeschwindigkeit erfolgt. Der Reaktionsmechanismus scheint daher hinreichend gesichert. Die Resultate solcher Versuche mit verschiedenen Komplexen ergeben eindeutig, daß die Autoxydationstendenz in erster Linie durch die Anzahl und die räumliche Anordnung der Carboxylatgruppen bestimmt ist. Im folgenden wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_+$  (in  $Mol^{-1} l \min^{-1}$ ) des bimolekularen Elektronenabtausches (2a) für verschiedene in Lösung existierende komplexe Partikel  $Fe^{II}(X)$  diskutiert. In Abb. 4 werden zunächst

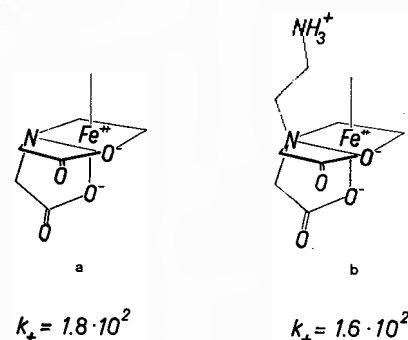


Abb. 4

zwei Eisen(II)-Chelate in ihrer Autoxydationsfreudigkeit verglichen, in denen zwei Carboxylatgruppen an das zentrale Eisen gebunden sind. Wie zu erwarten ist, reagieren die beiden Partikel ungefähr gleich rasch mit Sauerstoff. Der Wert von  $1,8 \cdot 10^2$  ist zunächst wiederum mit der Geschwindigkeitskonstanten für das freie, hydratisierte  $Fe^{2+}$  (Abb. 2) zu vergleichen. Bezogen auf jene geringe Reaktionsgeschwindigkeit, zeigt das Chelat der Iminodiessigsäure (Abb. 4a) eine um einen Faktor  $10^5$  erhöhte Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff. Die zusätzliche Bindung einer Aminogruppe (Abb. 5a) führt nur zu einer insignifikanten Erhöhung von  $k_+$ , die kaum auf einen spezifischen Bindungseffekt zurückgeführt werden kann. Der neu hinzukommende Chelatingring dürfte auch einen Einfluß auf die räumliche Stellung der andern Donorgruppen haben und könnte somit in indirekter Weise die Bindungseffekte der Carboxylatgruppen beeinflussen. Interessant ist der Vergleich der Reaktivitäten der Chelate von Äthylendiamin-N,N-diessigsäure und 2-Picolylamin-N,N-diessigsäure (Abb. 5). Der Ersatz der 2-Aminoäthylgruppe durch die 2-Picolylgruppe hat ein Absinken des  $k_+$ -Wertes um etwa einen Faktor 5 zur Folge. Der Unterschied scheint signifikant und könnte auf die spezifische Wirkung des

<sup>14</sup> TH. KADEN und S. FALLAB, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, MacMillan, New York 1961, S. 654.

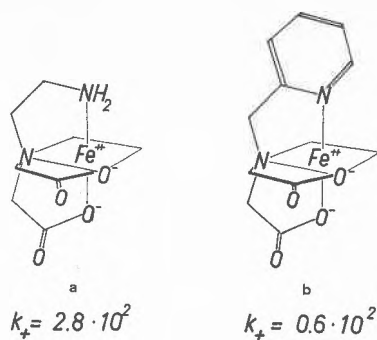


Abb. 5

Pyridinstickstoffs zurückzuführen sein, die demnach derjenigen des negativ geladenen Sauerstoffs als Ligandatome gerade entgegengesetzt wäre. Ein Ersatz des 2-Aminoäthylrestes (Abb. 5a) durch einen Acetatrest führt zu einer signifikanten Erhöhung von  $k_+$ . Das Chelat der Nitrilotriessigsäure (Abb. 6a) reagiert mit Sauerstoff rund 10 mal rascher als das Chelat der Imino-diessigsäure (Abb. 4a). Noch stärker aber wirkt die Einführung einer dritten Carboxylat-Donorgruppe im Chelat der Äthylendiamintetraessigsäure (Abb. 6b)<sup>15</sup>. Die Reaktivität dieses Komplexes ist, verglichen mit derjenigen von Eisen-Äthylendiamindiacetat, um einen Faktor von etwa 80 erhöht. Der Unterschied in den Reaktivitäten dieser beiden Komplexe (Abb. 6a und 6b), in denen gleich viele Carboxylatgruppen an das Eisen gebunden sind, dürfte wohl auf die verschiedene räumliche Anordnung der Essigsäurereste zurückzuführen sein. Im Chelat der Äthylendiamintetraessigsäure können alle drei Sauerstoffligandatome in *cis*-Stellung stehen. Im Chelat der Nitrilotriessigsäure hingegen müssen sich notwendigerweise zwei der Sauerstoffligandatome in *trans*-Stellung befinden.

Mit diesen Modellversuchen ist gezeigt, daß relativ geringfügige Änderungen in der innersten Koordinations-

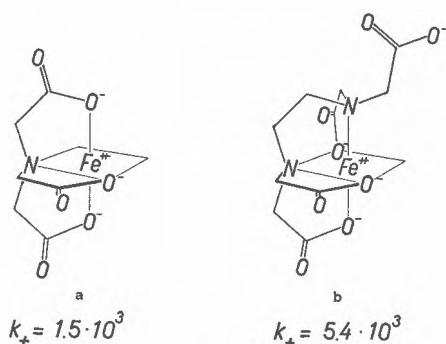


Abb. 6

<sup>15</sup>  $\text{Fe}^{2+}$  bildet mit Äthylendiamintetraessigsäure in schwach saurer Lösung zunächst einen protonierten Komplex, in dem eine Koordinationsstelle frei bleibt. Auch die bei höherem pH-Wert eintretende Deprotonierung führt nicht zu einer stabilen koordinativen Bindung der vierten Carboxylatgruppe an das zentrale Eisen (G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 [1950] 947; A. K. STAVELY und T. RANDALL, *Disc. Faraday Soc.* 26 [1958] 157). Die genaue Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit dieses Komplexes ist an anderer Stelle beschrieben worden (siehe Zitat<sup>14</sup>).

sphäre des Eisens genügen, um die Geschwindigkeit der Redoxreaktion mit dem Sauerstoffmolekül (2) über einen Bereich von acht Zehnerpotenzen zu variieren. Ein bimolekularer Mechanismus scheint daher für die Cytochromoxydase prinzipiell möglich. Die Versuche machen überdies wahrscheinlich, daß in *trans*-Stellung zum  $\text{O}_2$ -Molekül (Abb. 1) eine aus dem Protein stammende Carboxylatgruppe an das Eisen gebunden ist und daß diese Ligandengruppe für die relativ hohe Autoxydationsgeschwindigkeit verantwortlich ist.

Auf Grund der kinetischen Resultate allein ist es vorerst für Reaktionen vom Typ (2) nicht möglich, zu entscheiden, ob beim aktivierten Zusammenstoß der Reaktionspartner wirklich direkt der Elektronenabtausch erfolgt. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß zunächst in geringer Konzentration ein instabiles Addukt mit dem noch intakten  $\text{O}_2$ -Molekül entsteht (10). Alsdann würde in einer zweiten Reaktionsstufe eine Elektronenverschiebung innerhalb des Sauerstoffaddukts und der Zerfall in die Produkte stattfinden (11). Wenn die Einstellung des Gleichgewichts (10) rasch ist im



Vergleich zur Reaktion (11), dann ist die Geschwindigkeit der Autoxydation durch eine monomolekulare Zerfallsreaktion bestimmt, die von der Stabilität des gebildeten Adduktes mit  $\text{O}_2$  abhängig ist. Daß ein solcher Mechanismus eher zutrifft als der rein bimolekulare Elektronenabtausch, geht aus der Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit hervor, die in einigen Fällen untersucht worden ist<sup>9</sup>. Die scheinbare Aktivierungsenergie dieser Reaktionen beträgt etwa 5000 bis 6000 cal/Mol. Auf Grund der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich daraus, wenn wir einen normalen Frequenzfaktor von etwa  $10^{11}$  voraussetzen<sup>16</sup>, eine Aktivierungsentropie von etwa  $-30$  cal/Grad/Mol. Dieser Wert ist eigentlich unverständlich, da es sich um die Reaktion von Ionen mit einem Neutralkörper ohne Dipolmoment handelt, bei der eine erhebliche Einbuße an Translationsentropie nicht denkbar ist<sup>17</sup>. Die Unstimmigkeit weist somit auf die Existenz von reversibel gebildeten  $\text{O}_2$ -Addukten hin, die indessen bei keiner der bisher untersuchten Reaktionen nachgewiesen werden konnten, da vermutlich die Gleichgewichtskonstanten von (10) zu klein sind.

Für die hohe Stabilität der  $\text{O}_2$ -Addukte von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Porphyrinverbindungen, wie Myoglobin und Hämoglobin, konnte bis heute keine befriedigende Erklärung gefunden werden<sup>18</sup>. Pferdehämoglobin z. B. zeigt bei 25°

<sup>16</sup> A. A. FROST und R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, New York 1953, S. 92.

<sup>17</sup> J. LEWIS und R. G. WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, New York 1960, S. 100.

<sup>18</sup> Vgl. L. MICHAELIS, *Fed. Proc.* 7 (1948) 509; J. H. WANG, A. N. NAKAHARA und E. B. FLEISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1109.

und pH 6,1 ein Sauerstoffbindungsvermögen, das mit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten von  $3 \cdot 10^4$  wiedergegeben werden kann<sup>19</sup>. Das ist eine erstaunlich hohe Stabilität, und es ist bisher nicht gelungen, diese Eigenschaft des Hämoglobins mit Modellverbindungen wiederzugeben. Die Stabilität des entsprechenden Komplexes mit  $\text{CN}^-$ , einem Liganden, der andererseits gegenüber den freien Metallionen ein viel größeres Komplexbildungsvermögen zeigt als  $\text{O}_2$ , ist um einen Faktor  $10^4$  geringer<sup>19</sup>. Modellversuche mit dem System  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Porphyrin-CO<sup>20</sup> belegen, daß koordinativ gebundene heterozyklische Basen die Stabilität solcher Addukte erhöhen. Im Myoglobin wie im Hämoglobin ist der Imidazolkern eines Histidinrestes koordinativ gebunden (siehe Abb. 1), was demnach die Stabilität der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{O}_2$ -Bindung erhöhen und gleichzeitig den irreversiblen Elektronenübergang hemmen könnte. Dennoch können solche Bindungseffekte für die hohe Stabilität der  $\text{O}_2$ -Komplexe nur zu einem geringen Teil verantwortlich gemacht werden, da, wie leicht im Experiment zu zeigen ist, der Proteinteil entscheidend zur Stabilität beiträgt. Bei einem Gleichgewicht wie (10) muß berücksichtigt werden, daß es sich eigentlich nicht bloß um eine Komplexbildungsreaktion im Sinne einer Addition, sondern um eine Liganden-Austauschreaktion handelt. Die freien Koordinationsstellen sind in wäßriger Lösung immer durch Wassermoleküle besetzt. Wenn nun in der Umgebung des Eisenchelats die Wasserkonzentration sinkt, dann müßte das zu einer Verschiebung des Austauschgleichgewichts führen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß eine der Funktionen des Proteinteils, des Globins, darin besteht, einen wasserarmen Raum zu schaffen und so die Bildung von Oxyhämoglobin zu begünstigen.

Die Resultate der oben beschriebenen Modellversuche drängen zur Frage, ob eine Deutung der enormen Reaktivitätsunterschiede, die verschiedene  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Chelate gegenüber dem Sauerstoffmolekül zeigen, auf Grund elementarster Strukturmerkmale der reagierenden Partikeln gegeben werden kann. Im folgenden soll, vorerst mehr im Sinne einer Arbeitshypothese als einer feststehenden Theorie, ein solcher Deutungsversuch beschrieben werden. Die Quantenchemie vermag ein detailliertes Bild von der Elektronenstruktur der beiden Reaktionspartner zu geben. Das  $\text{Fe}^{2+}$  hat auf der äußersten Schale sechs Elektronen. Für die Redoxreaktivität spielen nur diese sechs energetisch labilsten Elektronen eine Rolle. Ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, oder in anderer Interpretation ihre räumliche Ladungsverteilung, wird durch fünf entartete  $\Psi(3d)$ -Funktionen beschrieben. (In Abb. 7 sind zwei dieser Funktionen in Form von Konturdiagrammen räumlich, perspektivisch dargestellt. Die Konturen umschreiben die Orte hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit.) Innerhalb der fünf  $3d$ -Orbi-

tale muß eine bedeutsame Unterscheidung gemacht werden zwischen Orbitalen, die hohe Ladungsdichte zwischen den Koordinatenachsen haben (Abb. 7 a), und solchen, die ein Maximum an Ladungsdichte auf den Achsen aufweisen (Abb. 7 b). Letztere bilden starke  $\sigma$ -Bindungen, und mit den ersteren ist  $\pi$ -Bindung möglich<sup>21</sup>. Im gasförmig gedachten  $\text{Fe}^{2+}$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen für alle fünf Orbitale gleich groß. Im oktaedrischen Komplex hingegen, z. B. im Eisen (II)-hexahydrat, findet eine Aufspaltung in drei energetisch günstigere Orbitale, die man gewöhnlich zusammenfassend mit  $d_e$  bezeichnet, und in zwei energetisch weniger günstige Orbitale statt, die man mit  $d_y$  bezeichnet.

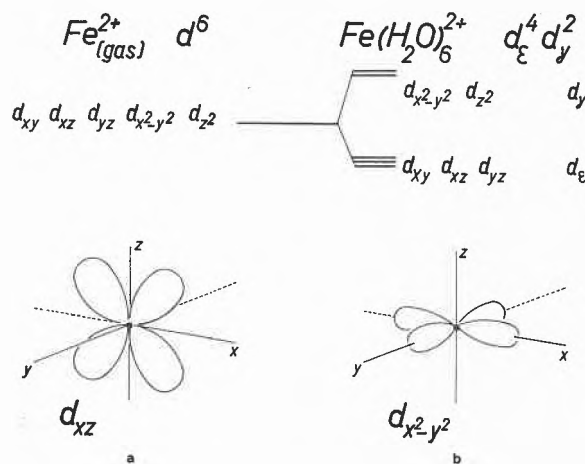


Abb. 7

Die Elektronenstruktur des  $\text{O}_2$ -Moleküls kann auf relativ simple Art mit Hilfe der von LENNARD-JONES und MULLIKEN für zwei-atomige Moleküle entwickelten Theorie der Molekülorbitale beschrieben werden<sup>22</sup>. Nach diesen Vorstellungen besetzen die 16 Elektronen paarweise die zur Verfügung stehenden Molekülorbitale (in Abb. 8 nach steigender Energie geordnet). Für Bindung und Redoxreaktivität spielen zunächst nur die energetisch labilsten, die äußeren Elektronen eine Rolle.

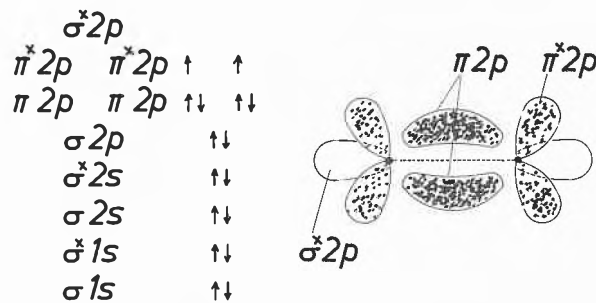


Abb. 8

<sup>19</sup> C. D. CORYELL, *Chemical Specificity in Biological Interactions*, New York 1954, S. 90.

<sup>20</sup> A. NAKAHARA und J. H. WANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6526.

<sup>21</sup> L. E. ORGEL, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, 1960, S. 36.

<sup>22</sup> C. A. COULSON, *Valence*, Oxford University Press, 1961, S. 91.

Die  $\sigma 2p$ -Elektronen sitzen relativ dicht auf der Molekülachse zwischen den Atomkernen (in Abb. 8 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet). Es folgen die etwas lockerer gebundenen  $\pi 2p$ -Elektronen, die sich ebenfalls zwischen den Atomkernen, aber oberhalb und unterhalb bzw. vor und hinter der Molekülachse befinden und bindenden Charakter haben. Schließlich folgen die  $\pi$ -Antibindungsorbitale, eines in der Tafelenebene und eines senkrecht zur Tafelenebene, die nur halbbesetzt sind (in Abb. 8 schwach punktiert), und das energetisch labilste  $\sigma^* 2p$ -Antibindungsorbital, das unbesetzt ist. Das  $O_2$ -Molekül hat also sowohl Donor- wie Akzeptoreigenschaften. Es könnte als  $\sigma$ -Donor in der Vertikalen oder als  $\pi$ -Akzeptor in der Horizontalen, aber auch in der Vertikalen wirken. Aus diesen Elektronenstrukturen ergibt sich ohne weiteres, daß für einen Komplex zwischen  $Fe^{2+}$  und  $O_2$  zwei räumlich verschiedene Strukturen in Frage kommen: eine lineare Struktur, in der eine mögliche schwache  $\sigma$ -Bindung durch  $d_{\pi p \pi}$ -Überlappung verstärkt ist (Abb. 9b), und eine zweite Struktur, in der das  $O_2$ -Molekül quer zur Vertikalachse steht (Abb. 9a). In dieser Anordnung ist eine  $\sigma$ -Donorbindung und eine  $\pi$ -Akzeptorbindung möglich.

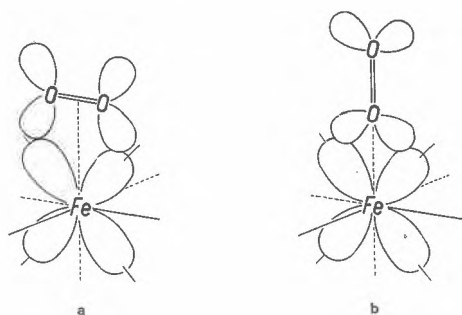


Abb. 9. Mögliche Strukturen von  $Fe^{2+} \cdots O_2$   
 $d_{\pi p \pi}$ -Bindung

Für den Elektronenabtausch ergibt sich als naheliegendste Annahme, daß bei der Redoxreaktion, bei der das  $O_2$ -Molekül als Elektronenempfänger wirkt, das Elek-

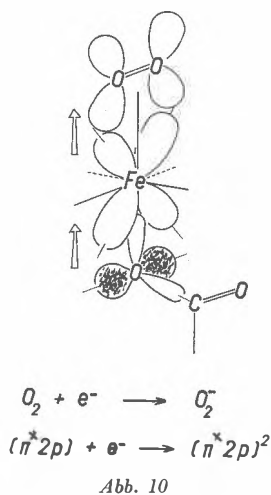


Abb. 10

tron in das niedrigste nicht vollbesetzte Orbital, in das  $\pi^* 2p$ -Antibindungsorbital, eintritt. Die Frage lautet jetzt, wie die übrige koordinative Umgebung des Eisens einen solchen Elektronenabzug beeinflussen kann. Im Falle einer Carboxylatgruppe, die in *trans*-Stellung zum  $O_2$ -Molekül koordinativ an das Eisen gebunden ist, haben wir ein völlig freies  $p$ -Elektronenpaar, das quer zur Bindungsrichtung steht und somit eine  $\pi$ -Donorwirkung auf ein  $d_{\pi}$ -Orbital des Eisens ausübt (Abb. 10). Die  $d_{\pi}$ -Orbitale werden dadurch deformiert, und es kann so die Überlappung mit den  $\pi$ -Antibindungsorbitalen des Sauerstoffmoleküls verstärkt und der Elektronenübergang erleichtert werden. Die Wirkung des Liganden würde sich demnach durch die  $\pi$ -Elektronenwolke des Koordinationsverbands fortpflanzen.

Eine derartige  $\pi$ -Donorwirkung des Ligandatoms auf das Eisen ist bei koordinativ gebundenem Aminstickstoff nicht möglich (Abb. 11a). Wir haben eine angenä-

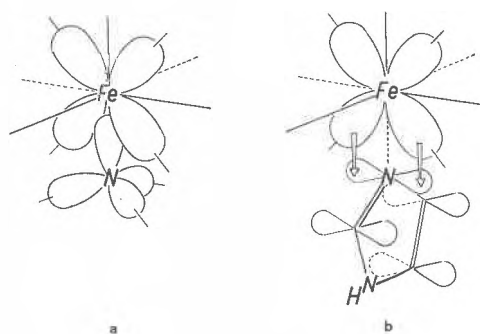


Abb. 11

hert tetraedrische Anordnung der vier Bindungsfunktionen des Stickstoffs, und die koordinative Bindung ist demnach eine reine  $\sigma$ -Bindung. Die unteren drei  $sp^3$ -Hybridorbitale sind durch Bindung an Kohlenstoff oder Wasserstoff vollkommen beansprucht. Aus der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte der  $d_{\pi}$ -Orbitale des Eisens ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Bindung keinen direkten Einfluß auf den Elektronenübergang auf das Sauerstoffmolekül haben kann. Ein drittes Bild dieser Art veranschaulicht die mögliche Wirkung eines aromatisch gebundenen Stickstoffs als Ligandatom (Abb. 11b). Ein Elektron des Stickstoffs befindet sich in den stark delokalisierten  $\pi$ -Bindungszuständen des Rings<sup>23</sup>. In diesem Falle ist es aber denkbar, daß energetisch günstig gelegene delokalisierte  $\pi$ -Antibindungsorbitale eine  $\pi$ -Akzeptorwirkung auf das Eisen ausüben. Dieser Effekt muß sich hemmend auf den Elektronenübergang auswirken und könnte zugleich der Grund für die stabilisierende Wirkung auf das Addukt mit dem Sauerstoffmolekül sein.

Diese Überlegungen sollen, wie schon erwähnt, vorerst bloß mögliche Wege der Deutung eröffnen, die noch

<sup>23</sup> Siehe Zitat<sup>22</sup>, S. 256.

einer weiteren Bestätigung sowohl durch experimentelle Befunde als auch durch quantitative Berechnungen bedürfen. Da von keinerlei Voraussetzung über die Anzahl der nichtbindenden Elektronen im Metallion ausgegangen wurde, muß die Hypothese allgemeine Gültigkeit für Metallionen mit unvollständig besetzter *d*-Schale haben.

Innerhalb der 3*d*- und der 4*d*-Übergangsperioden müßten, um nur einige leicht im Experiment überprüfbare Reaktionen zu nennen, die Autoxydationen:  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ ,  $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$ ,  $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ ,  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ ,  $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$  und  $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{4+}$  ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, wie die  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ -Reaktionen.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## Halogenobenzaldehydes

### Part IV\*

#### Zusammenfassung

Die Methode, die BEECH für die Überführung primärer aromatischer Amine in die zugehörigen Aldehyde entwickelt hat und die von uns auf Halogenaniline ausgedehnt wurde, wird in ihrer Anwendung zur glatten Synthese einiger Halogenbenzaldehyde beschrieben.

It has been reported earlier by us<sup>1</sup> that halogenobenzaldehydes can be conveniently prepared from the corresponding halogen substituted anilines by adopting the reaction due to BEECH,<sup>2</sup> viz. interaction of the diazonium salt of the amine with formaldoxime followed by hydrolysis. 2-methyl-5-chlorobenzaldehyde and 2-methyl-5-bromobenzaldehyde were required in connection with the preparation of 4-methyl-7-chloro- and 4-methyl-7-bromohydrindone needed for other work in progress in these laboratories. These two aldehydes have now been prepared for the first time starting with the appropriate aniline and subjecting them to the Beech reaction outlined above.

It may be pointed out that the easy availability of these aldehydes by the above synthesis and their facile conversion into the corresponding hydrocinnamic acid through Knoevenagel reaction and subsequent reduction constitute a convenient route for the unambiguous synthesis of the appropriate hydrindones.<sup>3</sup>

On the contrary the methods adopted by FIESER and SELIGMAN<sup>4</sup> for the preparation of such hydrindones e.g. 4-chloro-7-methylhydrindone involves a wasteful process of separation by fractional distillation of this compound from the isomeric 4-methyl-7-chlorohydrindone simultaneously formed besides loss in yield due to the formation of biindanones during such distillation.

The aldehydes now prepared have been characterised by the preparation of 2,4-dinitrophenylhydrazones and the corresponding cinnamic acids.

#### Experimental

**2-Methyl-5-chlorobenzaldehyde:** Ten per cent solution of formaldoxime for use in conjunction with the diazonium salt (0.25 mole) was made by heating paraformaldehyde (11.5 g) with hydroxylamine hydrochloride (26.3 g in 170 ml water) until a clear solution was obtained. Sodium acetate (51 g) was added and the mixture boiled gently under reflux for 15 minutes.

In the meanwhile a solution of 2-methyl-5-chloro benzene diazonium chloride was prepared from 2-methyl-5-chloroaniline<sup>5</sup> (36.0 g, 0.25 mole) at 0 to 5°C and employing concentrated hydrochloric acid (57 ml), water (50 ml), ice (100 g) and a solution of sodium nitrite (17.5 g in 25 ml water). This was made neutral to congo-red by the addition of hydrated sodium acetate (22 g) in water (35 ml). The neutral diazonium-chloride solution was then introduced below the surface of 10 per cent aqueous formaldoxime to which had been added copper sulphate (6.25 g), sodium sulphite (1 g) and hydrated sodium acetate (160 g) in water (180 ml) at 10 to 15° with vigorous stirring. Stirring was then continued for another hour. The mixture was then rendered acidic to congo-red and after addition of more acid (230 ml) it was boiled under reflux for 2 hrs. and subjected to steam distillation. The distillate was neutralised with sodium bicarbonate and extracted with ether.

The crude product obtained by distilling off ether was shaken with aqueous sodium metabisulphite (90 ml, 40%) at 60°. The addition product was filtered and washed twice with ether to remove any non-aldehydic material. After regeneration from aqueous layer by boiling with aqueous sulphuric acid the aldehyde was extracted with ether. The ether extract was dried over anhydrous magnesium sulphate. When distilled under reduced pressure 2-methyl-5-chlorobenzaldehyde was obtained as a colourless oil, b.p. 103 to 104°/8 mm;  $n_D^{25}$  1.562; yield: 46% [found: Cl, 22.42,  $C_8H_7ClO$  requires Cl, 22.98%]. The 2,4-dinitrophenylhydrazone crystallised from acetic acid as orange needles, m.p. 246 to 247°.

The cinnamic acid prepared by heating the above aldehyde (0.5 g), malonic acid (0.5 g), pyridine (1 ml) and piperidine (1 drop) under reflux crystallised from aq. alcohol as colourless shining needles, m.p. 185° [found: C 60.83, H 4.26,  $C_{10}H_9O_2Cl$  (196.5); requires C 61.06, H 4.58; equivalent weight: found 198, calc. 196.5].

<sup>5</sup> H. GOLDSCHMIDT and M. HONIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19 (1886) 2438.

\* Received April 30, 1962.

<sup>1</sup> S. D. JOLAD and S. RAJAGOPAL, *J. Sci. Ind. Res. (India)* 21B (1961) 359; id., *Naturwiss.* 48 (1961) 645. N. GUDI, S. HIREMATH, V. BADIGER and S. RAJAGOPAL, *Arch. Pharm.* 295 (1962) 16. S. D. JOLAD, S. S. VERNEKAR and S. RAJAGOPAL, *Mh. Chem.* 93 (1962) 271.

<sup>2</sup> W. F. BEECH, *J. Chem. Soc.* 1954, 1297.

<sup>3</sup> S. D. JOLAD and S. RAJAGOPAL, under publication.

<sup>4</sup> L. F. FIESER and A. M. SELIGMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 942, 58 (1936) 2482.

2-Methyl-5-bromobenzaldehyde was prepared from 2-methyl-5-bromoaniline<sup>6</sup> following the same procedure as described above for the other aldehyde. It was obtained as a colourless oil, b.p. 171 to 172°/85 mm; m.p. 43.5°; yield 41% (found: Br 39.5, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO requires Br 40.2%).

The 2,4-dinitrophenylhydrazone was obtained as red shining needles, m.p. 253°.

<sup>6</sup> N. W. JANNEY, *Liebig's Ann. Chem.* 398 (1913) 354.

The corresponding cinnamic acid melted at 173 to 174° [found: C 49.57, H 3.36; C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (241.0) requires C 49.79, H 3.74; equivalent weight: found 239, calc. 241].

S. D. JOLAD and S. RAJAGOPAL

Department of Chemistry, Karnatak University,  
Dharwar (South India)

## Chemie-Dissertationen 1961

### Universität Basel

#### Institut für anorganische Chemie

BAMBERG PETER: *Zur Kenntnis der 4-Deoxyflavine und der Struktur von Flavin Metallkomplexen* (H. ERLNMEYER\*).

#### Institut für organische Chemie

BHARUCHA MEHROO: I. *Die Bufogenine des Paratoidensekrets von Bufo regularis Reuss.* – II. *Die Dehydrierung von Ushardin mit Selen.* – III. *Selendehydrierung von Strophantidin und Pregnendiol* (T. REICHSTEIN\*).

BRAUCHLI PETER: *Die Cardenolide von Castilla elastica Cerv.* (T. REICHSTEIN\*).

BURCKHARDT URS: *Die Solvolyse von 3-Aminocyclohexyl-p-toluolsulfonaten* (C. GROB\*).

CSAPILLA JOSEF: *Decarboxylierung von β-Halogen-acrylsäuren* (C. GROB\*).

JUHASZ GABOR: *Substitutions- und Eliminationsreaktionen an aktiviertem Aluminiumoxyd sowie mikrobiologische Umwandlungen in der Steroidreihe* (CH. TAMM\*).

MÄUSEZAHN DIETER: *Modellversuche zur Synthese von Eufadienoliden* (C. GROB\*).

VON MUTZENBECHER GERHARD: *Fragmentierung und Ring-schluß diastomerer γ-Amino-alkohol-derivate* (C. GROB\*).

WILD ROLF: *Synthesen von substituierten Bicyclo(2,2,2)octan-carbonsäuren* (C. GROB\*).

#### Physikalisch-chemisches Institut

HOFER ARNOLD AUGUST: *Zur Aufnahmetechnik von Sorptionsisothermen und ihre Anwendung in der Lebensmittelindustrie* (H. MOHLER\*).

LAEUGER PETER: *Der Selbstdiffusionskoeffizient in dampfförmigem Tetrachlorkohlenstoff* (W. KUHN\*).

REGENASS WILLI: *Die Trenneigenschaften von leeren Rohren bei niedrigen Drucken* (W. KUHN\*).

TSCHICHOLD PETER: *Chemische Dosimetrie von Gammastrahlen und Strahlenempfindlichkeit von gechlorten Kohlenwasserstoffen in wäßriger Lösung* (H. MOHLER\*).

#### Institut für Farbenchemie

ARNDT HORST: *Beiträge zum Verteilungssatz der Auxochrome* (R. WIZINGER\*).

AUERBACH GÜNTHER: *Beitrag zur Kenntnis der Formazane und deren Komplexe* (R. WIZINGER\*).

CHRISTEN MARIO: *Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte bei der Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure* (H. ZOLLINGER\*).

\* Dissertationsleiter.

DÜRR DIETER: *Über Dithiylumcyanine und Oxathiylumcyanine* (R. WIZINGER\*).

KELEMEN JOSZEF: *Beitrag zur Kenntnis der Pyrone, Pyryliumsalze und Pyrylocyanine* (R. WIZINGER\*).

ZENHÄUSERN ANTON: *Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten in Azofarbstoffen* (H. ZOLLINGER\*).

#### Physiologisch-Chemisches Institut

BOLLAC HANS JAKOB: *Die Auswirkung der Mehl-Revitaminierung auf die Vitamin-B-Versorgung durch das Brot* (K. BERNHARD\*).

HANY ADOLF: *Beitrag zur Isolierung von Cerebrosiden* (K. BERNHARD\*).

SCHWED PIERRE: *Das Verhalten der Leberlipide, insbesondere der essentiellen Fettsäuren bei der Ratte nach Vergiftung mit Tetrachlorkohlenstoff und Phosphor* (K. BERNHARD\*).

#### Pharmazeutisches Institut

BERNOULLI FRANZ: I. *Über die basischen Inhaltsstoffe von Solanum paniculatum L.* – II. *Konstitution des Cinobufotalins.* – III. *Konstitution des Alkaloids Discretin* (K. MEYER\*).

TRANOW GISELA: *Beitrag zum qualitativen Nachweis einiger Sulfonamide auf fluoreszenzmikroskopischem Wege* (I. TSCHUDI-STEINER\*).

### Universität Bern

#### Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

EGGER KURT: *Zur Oxydation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* (W. FEITKNECHT\*).

NEUENSCHWANDER ERNST: *Physikalisch-chemische Messungen an tantalhaltigen Alkalichlorid/Alkalifluorid-Schmelzen* (K. HUBER\*).

#### Institut für organische Chemie

GAL STEFAN: *Untersuchungen über die Wasserdampf-Sorption von Casein* (R. SIGNER\*).

NAEF KARL MICHAEL: *Synthese von Enaminen und Amidinen 3-substituierter Pyridin-Derivate* (H. SCHALTEGGER\*).

SCHLUNEGGER URS PETER: *Anreicherung von humanem Plasminogen aus einer Plasmaglobulinfraktion* (H. NITSCHMANN\*).

STUDER MARTIN: *Untersuchung über Chlorierungsreagentien zur Einführung von Chlor in Allylstellung olefinischer Verbindungen* (H. SCHALTEGGER\*).

#### Medizinisch-Chemisches Institut

JEUNET FRANCIS: *Répartition du B-PAS-C<sup>14</sup> dans le sang et les organes de la souris, et son excrétion dans l'urine et la bile* (H. AEBI\*).

- HERRMANN ANNEMARIE: *Experimenteller Beitrag zur Biologie des schweren Wassers* (H. AEBI\*).
- LAUBER EDGAR: *Analyse der Metaboliten von B-PAS unter Verwendung verschiedener Signierungsarten* (H. AEBI\*).
- RÖTHLISBERGER MARTIN: *Wechselwirkungen zwischen Äthanol, Methanol und Fuselölen* (H. AEBI\*).
- SCHMID URS-BEAT: *Das Verhalten von PAS und B-PAS in Kulturen von Mycobacterium tuberculosis* (H. AEBI\*).

## Pharmazentisches Institut

- FEHLMANN KARL: *Catgut und andere chirurgische Nahtmaterialien. Prüfung und Normierung* (E. STEINEGGER\*).
- FURTWÄNGLER RUDOLF: *Die Dosierungsgenauigkeit von Tabletten unter spezieller Berücksichtigung der Variabilität der Tablettengewichte* (H. MÜHLEMANN\*).
- KÜTTNER KLAUS: *Ionenaustausch biologisch wichtiger Amine an synthetischen und natürlichen Austauschern als Modell für die pharmakologische Histaminliberation* (T. GORDONOFF\*).
- SONANINI DOMENICO: *Botanische und chemische Untersuchungen einer Datura-Art der Sectio Brugmansia Pers* (E. STEINEGGER\*).
- ZBINDEN FRANZ: *Röntgenmutation und Wirkstoffgehalt bei Datura* (E. STEINEGGER\*).

## Universität de Fribourg

## Institut de chimie inorganique et analytique

- BITSCH SERGE: *Synthèses dans le domaine de l'endo-cis-fluorénaphène et du trans-fluorénacène* (L. CHARDONNENS\*).

## Institut de chimie organique

- PILLER BERNARD: *Spektrometrische Untersuchungen von induktiven, mesomeren und sterischen Effekten in Malachitgrün-Derivaten* (E. GIOVANNINI\*).

## Universität de Genève

## Laboratoire de chimie minérale, de chimie analytique et de microchimie

- GHALIOUNGHI YOUSSEF: *Etude analytique et dosage de la vitamine B<sub>12</sub>. - Applications aux produits pharmaceutiques* (D. MONNIER\*).
- KELLER HANS: *Dosage simultané de la diiodo-3,5-tyrosine, de la diiodo-3,5-thyronine et de la thyroxine par nitration suivie d'une réduction polarographique et par détermination colorimétrique de l'iode libéré* (D. MONNIER\*).

## Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique

- GALLAY JEAN-JAQUES: *Synthèse de substances nouvelles présentant des propriétés sédatives et anesthésiques: N-(aminoalcoylamino-aryl)-phénothiazines* (E. FROMMEL\* et E. CHERBULIEZ\*).
- PROBST HANS MARTIN: *Phosphorylation et phosphorolyse par des acides polyphosphoriques* (E. CHERBULIEZ\*).
- SUSSMANN RAOUL ALEXANDRE: *Etude de structures peptidiques à l'aide du phénylthiocyanate-<sup>35</sup>S* (E. CHERBULIEZ\*).
- TOÏA TIBERIUS: *Recherches sur les alcaloïdes de Withania somnifera* (E. CHERBULIEZ\*).
- YAZGI ALFRED WADII: *Recherches sur les amino-alcools et leurs esters (phosphoriques en particulier)* (E. CHERBULIEZ\*).

## Institut de pharmacognosie et pharmacie galénique

- IBANEZ-MARTIN MARIA LUZ: *Contribution à l'étude de l'Achras Sapota L.* (A. MIRIMANOFF\*).

## Université de Lausanne

## Laboratoire de chimie minérale et analytique

- BOCHERENS PIERRE: *Contribution à l'étude du système quaternaire Ca<sup>++</sup>-K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O* (R. FLATT\*).
- MONNIER JEAN: *Dosage du cuivre sérique sur gélose et par spectrophotométrie* (D. MONNIER, Genève\*).
- NOZARI MANOUTCHER: *Contribution à l'étude des systèmes de solubilité des chlorures et des sulfates des terres cériques* (G. BRUNISHOLZ\*).
- QUINCHE JEAN-PIERRE: *Contribution à l'étude des systèmes de solubilités des nitrates des terres cériques* (G. BRUNISHOLZ\*).
- RAMUZ HENRI: *Contribution à l'étude du système quaternaire Ca<sup>++</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O. Le diagramme de solubilité à 25°* (R. FLATT\*).

## Laboratoire de recherches nucléaires

- PINTO-HESPANHOL LUIS: *Corrosion des traces nucléaires dans les émulsions photographiques* (CH. HAENNY\*).

## Universität Zürich

## Organisch-Chemisches Institut

- HUBMANN MAX: *Beiträge zum Problem der sterischen Hinderung und der Reduktion von N-Oxyden cyclischer Basen* (P. KARRER\*).
- MUTH REINHARD: *I. Zur Kenntnis der Carotinoide. - II. Versuche zu ihrer Konfigurationsaufklärung* (P. KARRER\*).
- PENNINGER HEINZ ARTHUR: *Über Pyrrolo 2, 1-a Isoindole* (M. VISCONTINI\*).
- SURBECK-WEGMANN ELISABETH: *Synthese von Asparaginyln- und Glutaminylopeptiden. - Synthese des offenkettigen Dekapeptids von Tyrocidin A* (R. SCHWYZER\*).
- VECCHI-KUSS LORE: *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Dihydro-Pyridin-Verbindungen* (P. KARRER\*).

## Eidgenössische Technische Hochschule

## Laboratorium für anorganische Chemie

- LANINI SERGIO: *Über die Abtrennung von Bor (III)-Chlorid-Spuren aus Silizium (IV)-Chlorid durch Oberflächenreaktion* (W. EPPRECHT\* und G. SCHWARZENBACH\*).
- SZILARD IMRE: *Protonierte Chelatkomplexe* (G. SCHWARZENBACH\*).
- URECH PETER: *Polynukleare  $\mu$ -Hydroxokomplexe dreiwertiger Metallionen* (G. SCHWARZENBACH\*).

## Laboratorium für organische Chemie

- BILAND HANS RUDOLF: *Untersuchungen über Welkstoffe* (E. HARDEGGER\*).
- CEREGETTI MARCO: *I. Belichtung von 20-Keto-Steroiden. - II. Orientierende Versuche zur Herstellung von 10- $\alpha$ -Steroiden* (O. JEGER\*).
- FITZI KONRAD OTTO: *Über die Herstellung von 2,3,4-Trimethoxybenzuberan-Derivaten als Vorstufe zur Totalsynthese des Colchicins* (E. HARDEGGER\*).
- GÖTZ HANS: *Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften nichtalternierender aromatischer Systeme der Benzotropon- und Dibenzazepin-Reihe* (E. HEILBRONNER\*).
- HUBER-BUSER EFFI: *Röntgenstrukturanalyse des 1,6-trans-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids* (J. D. DUNITZ\*).
- KOC SIS KAROLY: *Photochemische Umwandlungen von Steroid-Ketonen* (O. JEGER\*).

- LAUG PAUL: *Über die Bildung hochgliedriger Kohlenstoff-Ringe in wässriger Lösung* (A. ESCHENMOSER\*).
- MEZ HANS-CHRISTIAN: *Röntgenstrukturanalysen von Derivaten des Cyclobutadiens und des Cyclooctans* (J. D. DUNITZ\*).
- NAEGELI PETER: *Zur Kenntnis des Pleuromutilins* (O. JEGER\*).
- PETER HEINRICH: I. *Versuche zu einer neuen Peptidsynthese.* – II. *Eine neue Methode zur Herstellung von N-Methyl-Aminosäuren* (A. ESCHENMOSER\*).
- RYF HUGO: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen gekreuzt konjugierter Dienone* (O. JEGER\*).
- SCHOTT EMILIO: *Die Konstitution der Photosantoninsäure* (O. JEGER\*).
- SERDAREVIC BOGDAN: *Studien über mikrobiologische und enzymatische Reduktionen von gewissen alicyclischen Ketonen* (V. PRELOG\*).
- STORNI ANGELO: *Stereochemische Untersuchungen an  $\alpha$ -Aminolol und -Iron* (A. ESCHENMOSER\*).
- TOMLJENOVIC TOMISLAV: *Über die Acetolyse von Cyclohexyl-p-toluolsulfonat* (V. PRELOG\*).
- WARSAWSKI ROMAN: I. *On the Photochemistry of Cross-Conjugated Dienones.* – II. *11-Amino-Steroids* (O. JEGER\*).
- ZANETTI GUIDO: *Hydrolyse des Kanamycins und Versuche zur präparativen Synthese der Spaltprodukte* (E. HARDEGGER\*).

#### Laboratorium für physikalische Chemie

- ARNDT ROLF: *Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen einiger Cyclane im festen Zustand* (HS. H. GÜNTARD\*).
- BAUDER ALFRED: *Mikrowellenspektrum und Struktur von Cyclobutanon* (HS. H. GÜNTARD\*).
- RAYROUX JEAN MARIE: *Diphényle deutérié comme agent de refroidissement d'une pile nucléaire* (HS. H. GÜNTARD\*).

#### Technisch-Chemisches Laboratorium

- ALLISSON SERGE: *Beitrag zur Kenntnis der Methylenmalonsäureester* (H. HOPFF\*).
- DIETHELM HERMANN: *Über die Darstellung von Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Natrium-natrium-acetat und Halogenverbindungen* (H. HOPFF\*).
- HEGAR GERT: *Beitrag zur Chemie des Kohlenoxyds* (H. HOPFF\*).
- KAWARA MASAO: *Beitrag zur Herstellung von Cyclohexanonoxim und Caprolactam* (H. HOPFF\*).
- KLEINER EDUARD: *Beitrag zur Chemie des Styrolglykols* (H. HOPFF\*).
- KRIEGER ALEX: *Über Polyamide aus heterocyclischen Dicarbonsäuren* (H. HOPFF\*).
- LIENHARD PAUL: *Über epoxygruppenhaltige synthetische Farbstoffe* (H. HOPFF\*).
- LÜTHY WILLY: *Über die Diffusion von Weichmachern in Polyvinylchlorid im Ultraschall- und elektrischen Hochfrequenz-*

- feld und Beitrag zur Weichmachung von Emulsions- und Suspensions-PVC in wässriger Dispersion* (H. HOPFF\*).
- MAGGI ALESSIO: *Über Nitroderivate der Cumidin- und Pyromellitsäuren* (H. HOPFF\*).
- MAURER JÜRIG: *Beitrag zur Niederdruck-Polymerisation von Äthylen* (H. HOPFF\*).
- METZGER KARL: *Studien in der Reihe der substituierten Lactame* (H. HOPFF\*).
- METZLER HERMANN: *Beitrag zur Kenntnis der Formaldehyd-Polymerisation* (H. HOPFF\*).
- NIKLAUS ULRICH: *Über die Polymerisation und Copolymerisation von Verbindungen mit wenig reaktiver Doppelbindung* (H. HOPFF\*).
- DE LA PORTE ANDRÉ W.: *Über das Isatosäureanhydrid als Komponente für reaktive Azofarbstoffe. Kondensationsversuche von Vinylaminen mit Aminoanthrachinonen* (H. HOPFF\*).
- STARCK DIETER: *Zur Polymerisation der Fumarester und deren Copolymerisation mit Olefinen* (H. HOPFF\*).
- WANDELER ROLF: *Über schwefelhaltige und andere, aromatisch substituierte Mono- und Diepoxyde* (H. HOPFF\*).

#### Laboratorium für Biochemie

- BILLETER MARTIN: *Über die Umwandlung von K-Vitaminen pflanzlichen und bakteriellen Ursprungs in 2-Methyl-3-(geranyl-geranyl)-1,4-naphtochinon im Tierkörper* (C. MARTIUS\*).
- KIEFFER FELIX: *Über eine Chinonreduktase aus Spinat* (C. MARTIUS\*).
- RÜST PETER: *Stoffwechseluntersuchungen mit Tritium-markiertem Vitamin A* (C. MARTIUS\*).
- SCHERRER KLAUS: I. *Carnosin und energiereiches Phosphat.* – II. *Biosynthese von Vitamin K<sub>2</sub> aus Methylnaphtochinon und Mevalonsäure* (C. MARTIUS\*).

#### Agrikulturchemisches Institut

- HERI WALTER: *Chromatographische Fraktionierung von Pektinstoffen an Diäthylaminoäthyl-Cellulose* (H. DEUEL\*).
- MEYER WALTER: *Die Bestimmung funktioneller Gruppen an Huminstoffen aus Böden* (H. DEUEL\*).
- RUCHTI JÜRIG: *Fraktionierung von organischen Substanzen aus dem B-Horizont eines Podsoles* (H. DEUEL\*).

#### Pharmazeutisches Institut

- GYI KO KO: *The syntheses of a few curare-like bis-ammonium derivatives with ester, ketone and alcohol functions* (J. BÜCHI\*).
- KÜLLING EMIL: *Über die Identitäts-, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung einiger oberflächenaktiver, quaternärer Ammoniumverbindungen (Desinfektionsmittel)* (J. BÜCHI\*).
- MÜHLE HERBERT: *Synthese einiger substituierter Glutarimide* (J. BÜCHI\*).

### Chronique Chronik Cronaca

#### Zur Einweihung des Instituts für exakte Wissenschaften der Universität Bern

Am 25. April fand in Bern in festlichem Rahmen vor zahlreichen Behördemitgliedern und geladenen Gästen die offizielle Übergabe und Einweihung des neuen Instituts für exakte Naturwissenschaften der Universität statt. Prof. Dr. V. WEISSKOPF, CERN, Genf, hielt den Festvortrag: «Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft.» Das neue Institut ist dem Andenken der beiden Gelehrten ALBERT EINSTEIN (1879–1955), Nobelpreis für Physik, und LUDWIG SCHLÄFLI (1814–1895),

Professor für Mathematik, in Würdigung ihrer hervorragenden Tätigkeit an der Berner Universität gewidmet.

Der kubische, vierstöckige Neubau neben dem Hauptgebäude der Universität beherbergt sieben verschiedene Institute und die Räume der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät. Es ist sicher eine glückliche Lösung, die sogenannten exakten Wissenschaften Mathematik, Astronomie und Physik in einem Zentralinstitut zusammenzufassen. Gerade diese drei Fächer arbeiteten während ihrer ganzen Geschichte eng zusammen und verliehen sich wechselseitig stets neue Impulse.

Das *mathematische Institut* wird von den Professoren SCHERER und HADWIGER geleitet. In seinen Hörsälen erhalten neben den Mathematikern viele angehende Naturwissenschaftler, Gymnasial- und Sekundarlehrer das Rüstzeug für ihren späteren Beruf. Die wichtigsten Veröffentlichungen aus diesem Institut befassen sich mit Problemen der Differentialgeometrie, mit feldtheoretischen Fragen aus dem Grenzgebiet zwischen Mathematik und theoretischer Physik, mit Untersuchungen aus der kombinatorischen Geometrie und der Integralgeometrie, deren Anwendungen eng mit Arbeiten des physikalischen Instituts über die Radioaktivität verknüpft sind und z. B. die Berechnung der mittleren Austrittsweglänge und der Energie bei Selbstabsorption gestatten.

Die Direktoren des *Instituts für Versicherungslehre und mathematische Statistik*, die Professoren ALDER und WEGMÜLLER, vermitteln ihr Wissen Hörern der verschiedensten Wissenschaften, da sich die mathematisch-statistischen Methoden immer weitere Anwendungsgebiete erobern. Für die neuzeitliche Forschung in der Biologie, Medizin, Physik, Chemie, in Wirtschafts- und Sozialwissenschaften usw. sind diese Hilfsmittel unentbehrlicher denn je.

Die Räume des *Instituts für angewandte Mathematik* unter der Leitung von Professor NEF beherbergen den elektronischen Rechenautomaten der Universität, der auch von andern Hochschulinstituten zur Lösung ihrer wissenschaftlichen Fragen rege benützt wird, da für viele Probleme mathematische Methoden existieren, die nur mit Hilfe eines leistungsfähigen Rechenautomaten ausgeschöpft werden können (z. B. die sogenannte Monte-Carlo-Methode). Von den insgesamt dreizehn Instituten der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät haben bisher deren elf die Anlage für Forschungszwecke verwendet. Außerdem machen das betriebswirtschaftliche, das psychologische, das soziologische Institut, das Institut für Fremdenverkehr und verschiedene medizinische Institute davon Gebrauch.

Das *astronomische Institut* unter der Leitung von Professor SCHÜRER hat eine besondere historische Verbundenheit mit dem jetzigen Standort, an dem sich früher die alte Sternwarte erhob und der von General DUFOUR einst als Nullpunkt der schweizerischen Landesvermessung gewählt wurde. Das neue Gebäude enthält Büroräume, Photolabor, Archiv und Werkstätte, während sich die eigentliche Sternwarte mit einem modernen Teleskop auf dem Längenberg bei Zimmerwald befindet. Die Beobachtung extragalaktischer Nebel und die Suche nach Supernovae steht im Rahmen einer weltweiten Katalogisierung dieser Forschungsergebnisse und war im verflossenen Jahr für Bern äußerst erfolgreich. Im Zeitalter der künstlichen Satelliten gewinnen die himmelsmechanischen Arbeiten über kleine Planeten eine größere Beachtung.

Das *Institut für theoretische Physik* unter der Leitung von Professor MERCIER pflegt regen Kontakt mit Instituten auf der ganzen Welt und gibt den Studenten Gelegenheit, Vorlesungen von Gastdozenten aus den verschiedensten Ländern zu belegen. Neben den zum Unterricht gehörenden klassischen Theorien liegt das Hauptgewicht auf Arbeiten über die Relativitätstheorie und die Quantenfeldtheorie. Die Berechnungen über Elementarteilchen werden durch Diskussionen mit den Experimentalphysikern des physikalischen Instituts und des CERN befruchtet.

Das *physikalische Institut* (Direktor: Professor HOUTERMANS) beansprucht am meisten Raum im neuen Gebäude. Es hat aber auch das größte Unterrichtspensum zu erledigen, besuchen doch außer der Großzahl der Naturwissenschaftler alle Medizinstudenten und viele Gymnasiallehrer- und Sekundarlehrerkandidaten die Vorlesungen und Praktika.

Das Institut gliedert sich – was Forschung anbelangt – in drei Hauptabteilungen, deren Untersuchungen der Bestimmung von Absolutaltern dienen und die die Kenntnisse über

hochenergetische Teilchen, insbesondere der kosmischen Strahlung, fördern sollen.

Mit fünf Massenspektrometern ist die Abteilung für Massenspektrometrie unter der Leitung von Professor GEISS eine der größten Forschungsstätten Europas auf diesem Gebiet. Diese Instrumente dienen zur Messung der relativen Häufigkeit stabiler und radiogener Isotope der verschiedenen Elemente wie Argon, Strontium, Osmium und Blei und zur Bestimmung des absoluten Alters von Mineralien. Dabei wird eine enge Zusammenarbeit mit den mineralogischen Instituten der Universitäten Bern und Zürich wie mit den Universitäten Brüssel und Pisa gepflegt.

Wichtige Untersuchungsobjekte der Massenspektrometrie und der Abteilung zur Messung kleinster Aktivitäten (*low level counting*) sind Meteorite. Hier berührt das Arbeitsgebiet des physikalischen Instituts die Probleme der Erforschung des interplanetarischen Raumes. Mit den K/A-, Rb/Sr- und Pb/Pb-Methoden läßt sich das Alter der Entstehung der Steinkometeore und mit der Os/Re-Methode dasjenige der Eisenmeteore ermitteln. Diese Entstehungsalter sind alle ungefähr gleich wie dasjenige der Erdkruste und liegen zwischen vier und fünf Milliarden Jahren. Die Untersuchungen ergeben auch, wie lange die Meteorite der kosmischen Strahlung des Welt-raumes ausgesetzt waren und ob die Intensität der kosmischen Strahlung sich zeitlich änderte.

Die Abteilung zur Messung kleinster Aktivitäten entwickelte eine Anzahl Zählrohrtypen, die einen sehr niedrigen Nulleffekt aufweisen und besonders die Messung der  $^{14}\text{C}$ - und Tritium-Aktivität gestatten. Die  $^{14}\text{C}$ -Methode gestattet die Absolutdatierung von Gegenständen, die organischen Kohlenstoff enthalten. Wegen des niedrigen Nulleffekts ist die Berner Anlage eine der wenigen, die bis zu Altern von 50000 Jahren vordringen kann.

Die dritte große Abteilung befaßt sich mit den Teilchen höchster Energie (mehr als 1 MeV). Sie betreibt mit vielen ausländischen Gruppen gemeinsame Forschungen und pflegt eine intensive Zusammenarbeit mit dem CERN in Genf. Seit 1952 studiert sie die hochenergetischen Kernwechselwirkungen in sogenannten Kernspurplatten, die zurzeit durch Blaskammeraufnahmen ergänzt werden. Daneben wird weiterhin dauernd die Nucleonenkomponente der kosmischen Strahlung auf dem Jungfraujoch registriert, deren Daten laufend an die vier Weltzentren der internationalen geophysikalischen Kooperation versandt werden, nachdem auf der elektronischen Rechenmaschine die notwendigen Korrekturen für den Barometerstand vorgenommen worden sind.

Das *Institut für angewandte Physik* unter der Leitung von Professor K. P. MEYER ist im Aufbau begriffen, da es erst seit Vollendung des Neubaus als selbständiges Institut existiert. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeit wird folgende Projekte umfassen: Absolutmessung radioaktiver Quellstärken nach der Koinzidenzmethode, Elektronik als Hilfsmittel für andere Arbeiten und elektrotechnische Anwendung der Supraleitung.

Es ist zu hoffen, daß durch die Zentralisation der exakten Wissenschaften in einem Gebäude das Wechselspiel zwischen Mathematik, Astronomie und Physik erleichtert wird und eine gesteigerte Zusammenarbeit den Weg zu neuen Erkenntnissen öffnet.

J. Feitknecht

60<sup>e</sup> anniversaire de M. le professeur  
Antoine van der Wyk

Le 3 juillet 1962, le professeur ANTOINE J. A. VAN DER WYK, fête son 60<sup>e</sup> anniversaire. A cette occasion, nous sommes particulièrement heureux de pouvoir lui présenter nos vœux les plus sincères pour une carrière encore longue et prospère et de le remercier non seulement de son intense activité scientifique mais également de son fidèle attachement à notre Université.

Né le 3 juillet 1902 à Amsterdam, M. VAN DER WYK a fait ses études à l'Université de Genève, où sa famille est venue s'établir dès 1920; il obtint le diplôme d'Ingénieur-chimiste en 1926 et le grade de D<sup>r</sup> ès Sciences physiques et chimiques, en 1927, en présentant une thèse réalisée sous la direction de M. le professeur E. BRINER: *Sur la formation de l'ammoniac dans l'effluve électrique en présence de mercure*. Premier assistant aux Laboratoires de Chimie Technique, Théorie et d'Electrochimie, auprès du Professeur BRINER, il fut agrégé comme privat-docent en 1928 et enseigna la spectrochimie.

M. VAN DER WYK se rendit ensuite à Cologne, dans les Laboratoires de recherches d'une importante maison fabriquant de la soie artificielle; il y resta jusqu'en 1931. Il rejoignit alors le Kaiser-Wilhelm-Institut à Berlin-Dahlem, où il rencontra les Professeurs K. H. MEYER et H. MARK.

Revenu à Genève en 1932 avec le Professeur K. H. MEYER, M. VAN DER WYK reprit ses cours de privat-docent en 1939; nommé chargé de cours pour l'enseignement de la Chimie des Colloïdes en 1947, il reçut, en 1953, le titre de professeur associé. Nommé professeur extraordinaire, il est chargé, dès 1958, d'enseigner la Chimie des Colloïdes et la Thermodynamique chimique.

Une grande activité scientifique se reflète dans ses nombreuses publications (environs une cinquantaine) parues dans divers périodiques anglais, allemands, américains et suisses. Ses contributions à divers ouvrages ont marqué des étapes importantes dans la physicochimie des macromolécules. Relevons notamment sa participation au *Handbuch der Biochemie* de C. OPPENHEIMER et à l'ouvrage si connu: *Makromolekulare Chemie* de K. H. MEYER et H. MARK, où il décrit la structure des macromolécules, leur étude aux rayons X, les comportements des hauts polymères en solution, ainsi que leurs propriétés mécaniques (élasticité, plasticité et viscosité).

Bien qu'un grand nombre de ses recherches se rapportent à l'étude des hauts polymères – ses travaux sur les propriétés et la configuration de la cellulose et des caoutchoucs lui ont valu une grande renommée – d'autres communications et articles montrent toute l'étendue de son intérêt portant sur les domaines les plus variés de la chimie et de la physique, de la thermodynamique chimique en particulier. Néanmoins, ce n'est pas seulement un savant, auteur de travaux empreints d'une originalité toute particulière, associée à un sévère esprit critique, que nous sommes heureux de pouvoir fêter, mais également un homme qui, doué d'un caractère charmant – allié à un humour qu'il sait rendre parfois mordant – a su se faire de nombreux amis dans l'Université, dans les milieux industriels et dans son entourage.

E. Cherbuliez et S. Fliszár

#### Ehrungen

Die amerikanische Akademie der Künste und Wissenschaften hat Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich, zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. V. PRELOC, Vorstand des Laboratoriums für organische Chemie der ETH, Zürich, ist von der Royal Society, London, in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung der modernen Stereochemie zum auswärtigen Mitglied gewählt worden.

Dem ehemaligen Vorstand des Laboratoriums für organische Chemie der ETH, Prof. Dr. L. RUZICKA, wurde von der amerikanischen Society of Biological Chemists für seine Beiträge auf dem Gebiet der Biochemie und von der American Society of Perfumers für seine Arbeiten auf dem Gebiet der natürlichen Riechstoffe die Ehrenmitgliedschaft verliehen.

*Schweizerische Naturforschende Gesellschaft.* Der Senat der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft stimmte der

Aufnahme der Naturforschenden Gesellschaft Biel und des Schweizerischen Vereins für Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie als neue Sektionen der SNG zu. Ferner ernannte er Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, und Prof. Dr. L. RUZICKA, Zürich, sowie den Vulkanologen Professor A. RITTMANN, Catania, in Anerkennung ihrer wissenschaftlichen Leistungen zu Ehrenmitgliedern.

*Fresenius-Preis.* Der neu gestiftete Fresenius-Preis für besondere Verdienste um die analytische Chemie (vgl. *Chimia* 16 [1962] 88) wurde an Prof. Dr. W. GEILMANN, *Ordinarius em.* für analytische Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, verliehen, in Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die Entwicklung neuer analytischer Methoden.

*Universität Bern.* Dr. PIERRE KOCH vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht hat sich für das Gebiet der angewandten Physik habilitiert.

*Universität Freiburg.* Der Freiburger Staatsrat hat Dr. HELLMUT SCHNEIDER, bisher Lehrbeauftragter, in seiner Eigenschaft als Leiter der physikalischen Abteilung für Plasma, zum Titularprofessor ernannt. Ferner wurde JÜRGEN VON RAUMER aus Bielefeld zum Laborleiter der mineralogischen Abteilung berufen.

*Universität Genf.* Dr. ALBERT E. RENOLD wurde als ordentlicher Professor *ad personam* für klinische Biochemie an die medizinische Fakultät berufen.

*Universität Lausanne.* Dr. ROGER BENOIT, bisher Lehrbeauftragter, wurde zum *professeur associé* und PD Dr. PIERRE HAAB zum Lehrbeauftragten für Pharmazie ernannt. – An Stelle des an die Universität Genf berufenen Professors MARC VUAGNAT übernimmt Dr. ROBERT-ALFRED WOODTLI den Posten eines außerordentlichen Professors für Mineralogie.

*Universität Neuenburg.* Privatdozent Dr. CHARLES BÉGUIN wurde zum *professeur associé* ernannt und erhielt einen Lehrauftrag für Einführung in die praktische Pharmazie.

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Der Bundesrat hat Dr. DUILIO ARIGONI, bisher Privatdozent für organische Chemie an der ETH, zum außerordentlichen Professor *ad personam* für spezielle organische Chemie gewählt und Titularprofessor Dr. RAYMUND SÄNGER zum außerordentlichen Professor *ad personam* für Atmosphärenphysik. – Es haben sich habilitiert: Dr. JOHANN NEUKOM für das Gebiet der Chemie landwirtschaftlicher Produkte und Dr. DAVID RUELLE für das Gebiet der theoretischen Physik.

*Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke.* Es wurden ernannt: Dr. ERICH SIEVERS, bisher Direktor, zum Generaldirektor; HEINRICH BRINER, bisher Vizedirektor, zum stellvertretenden Generaldirektor; Dr. MARTIN STUDER, bisher Vizedirektor, zum DIREKTOR; Dr. FLORENT DROEVEN und EDUARD H. SCHOCH zu Vizedirektoren.

#### Verstorben

† *Professor Paul Wenger.* In Genf ist Professor Dr. PAUL WENGER, seit 1933 Inhaber des ordentlichen Lehrstuhls für anorganische und analytische Chemie der Universität Genf, im Alter von 74 Jahren plötzlich verstorben. Ein Nachruf wird im nächsten Heft folgen.

† *Professor Mirko Roš.* Im 83. Lebensjahr ist Professor Dr. Ing. Dr. h. c. MIRKO ROŠ, ehemaliger Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) und Professor für Baukunde und Materialprüfung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, gestorben. Von 1926 bis 1949 stand Professor Roš außerdem an der Spitze des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT), den er hatte gründen helfen,

**Informations Informationen Notizie**

*Vorträge*

*Basler Chemische Gesellschaft.* 21. Juni: Professor G. SMETS (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Louvain, France), Transformations chimiques de hauts polymères. – 5. Juli: Professor Lord ALEXANDER R. TODD (University of Cambridge, England), Titel noch unbekannt.

*Berner Chemische Gesellschaft.* PD Dr. O. SCHINDLER (Dr. A. Wander AG, Bern), Isolierung und Konstitutionsermittlung von Inhaltstoffen der Bienenkönigin. – 6. Juli: Prof. Dr. D. ARIGONI (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), Die Struktur des Pleuromutins.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 20. Juni: Dr. W. I. TAYLOR (Ciba Pharmaceutical Company, Summit, New Jersey, USA), Thema aus der Alkaloidchemie. – 4. Juli: Professor Lord ALEXANDER R. TODD (University of Cambridge, England), Paul-Karrer-Vorlesung, Thema noch unbekannt. – 11. Juli: Prof. Dr. G. SCHRAMM (Direktor der Biochemischen Abteilung, Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen, Deutschland), Thema aus der Chemie und Biochemie der Nucleinsäuren.

*Photographisches Kolloquium der ETH.* 28. Juni: Prof. Dr. A. BOUWERS (N. V. Optische Industrie De Oude Delft, Delft), Kinematographie bei Mond- und Sternenlicht durch elektronische Bildverstärkung. – 12. Juli: Prof. Dr. med. H. HASELMANN (Carl Zeiß, Oberkochen/Württemberg), Neuere Probleme, Methoden und Apparaturen der Mikrophotographie.

*Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie.* Am Freitag und Samstag, den 31. August/1. September 1962, findet in Interlaken die 74. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie statt. Prof. Dr. D. HÖGGER, Zürich, wird das Hauptreferat halten über «Die Verunreinigung der Atmosphäre und ihre hygienische Bedeutung». Anschließend folgt eine Jubiläumssitzung «75 Jahre Schweizerischer Verein analytischer Chemiker – Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie». Für den Samstag sind Kurzvorträge mit freiem Thema vorgesehen. Anmeldungen von Kurzreferaten sind bis zum 12. Juli 1962 dem Präsidenten der Gesellschaft, Dr. E. JAAG, c/o Seifenfabrik Gebrüder Schnyder & Co. AG, Biel, einzureichen. Gäste sind für diese Tagung herzlich willkommen.

*Die Generalversammlung des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (SVMT)* findet am 6. Juli 1962 in Dübendorf statt und ist verbunden mit einer Besichtigung der neuen EMPA.

*Die neue Adresse der EMPA* lautet: Überlandstraße 129, Dübendorf.

*5. Internationaler Kongress über Elektronenmikroskopie.* Dieser Kongress findet vom 29. August bis 5. September 1962 in Philadelphia statt und wird veranstaltet von der Electron Microscope Society of America und der International Federation of Electron Microscope Societies. Auskunft erteilt Mr. T. F. ANDERSEN, International Federation of Electron Microscope Societies, Institute for Cancer Research, Philadelphia 11 (Pa., USA).

*Internationaler Kongress für Chemie-Ingenieur-Wesen in Brünn.* Unmittelbar vor der IV. Internationalen Maschinenbaumesse in Brünn (9. bis 23. September) findet vom 3. bis 8. September 1962 der I. Internationale Kongress für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemiemaschinenbau und Automatisierung statt. Veranstalter sind die Tschechoslowakische Wissenschaftlich-Technische Gesellschaft und die Königsfelder Maschinenfabrik. Es sollen über hundert wissenschaftliche Vorträge gehalten werden.

*Tagung über physiologische Chemie und Biochemie in Wien.* Vom 26. bis 29. September 1962 tagen in Wien gemeinsam die Deutsche Gesellschaft für Physiologische Chemie, die Österreichische Biochemische Gesellschaft und die Deutsche Pharmakologische Gesellschaft. Besonders werden die Themen «Biologisch aktive Polypeptide», «Stoffwechsel in Mitochondrien und Mikrosomen» und «Klinische Chemie» berücksichtigt werden. Kurzvorträge können bis zum 31. August 1962 angemeldet werden. Bis zu diesem Termin sind auch die Teilnehmeranmeldungen erbeten. Nähere Auskunft erteilt die Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Karlstraße 21, Frankfurt am Main.

*Internationaler Kältekongress 1963.* Vom 27. August bis 4. September 1963 findet in München der XI. Internationale Kältekongress statt. Näheres ist zu erfahren durch Refricongress, Pfeuferstraße 2, München 25.

*Internationale abgekürzte Sachbezeichnungen für Arzneistoffe.* In Nummer 102 des *Schweizerischen Handelsamtsblattes* vom 3. Mai 1962 ist Liste 4 der empfohlenen internationalen abgekürzten Sachbezeichnungen für Arzneistoffe erschienen. Die darin aufgeführten Kurzbezeichnungen sind in der *Chronique OMS 16* (1962) Nr. 3, Seite 112, veröffentlicht worden.

*Internationale Expertenvereinigung.* In Paris wurde kürzlich eine internationale Expertenvereinigung (Ordre International des Experts et Experts Conseil, ORDINEX) gegründet. Diese Vereinigung verfolgt den Zweck, einerseits die Satzungen für den Beruf eines Experten festzulegen und andererseits durch die Heranziehung junger Elemente die Zukunft zu sichern. Die ORDINEX besteht aus fünf Sektionen, darunter einer wissenschaftlichen Sektion umfassend Medizin, Chirurgie, Flugwesen, Elektronik, Radiotechnik, Physik, Atomenergie, Chemie, Kunst, wissenschaftliche Polizei. Die Vereinigung ist bestrebt, an der Weiterbildung ihrer Mitglieder durch folgende Mittel beizutragen: Verbreitung von technischen Veröffentlichungen, welche mit der Expertentätigkeit im allgemeinen und in Spezialfällen in Beziehung stehen; Meinungs-austausch zwischen Mitgliedern für Fragen, an denen sie speziell interessiert sind; regelmäßige Information über wissenschaftliche und technische Neuerscheinungen. Das provisorische Sekretariat für die Schweiz befindet sich bei CHARLES ROULLER, 6, rue des Condamines, Genf, Tel. (022) 240298.

*Vakuum-Messung und andere Probleme aus der Vakuum-praxis.* Die zu diesem Thema anlässlich des Jahrestreffens 1962 des Deutschen Arbeitskreises Vakuum (Frankfurt am Main) gehaltenen Vorträge werden zum größten Teil in den nächsten Heften der Zeitschrift *Vakuum-Technik* zur Veröffentlichung gelangen.

*Kronos-Informationen.* Unter diesem Titel gibt die Titangesellschaft mbH, Leverkusen, jetzt eine weitere Informationsserie heraus. Die ansprechend aufgemachten Hefte enthalten im Gegensatz zu den *Kronos-Blättern* jeweils eine in sich abgeschlossene Arbeit über ein bestimmtes Gebiet, verfaßt von Mitarbeitern der wissenschaftlichen oder anwendungstechnischen Abteilung der Titangesellschaft. Bisher sind herausgekommen: *Kronos-Information 1* unter dem Titel «Zur Kornverteilung in Titandioxyd-Pigmentsuspensionen», *Kronos-Information 2* mit dem Titel «Ein Verfahren zur Bestimmung der Dispergierbarkeit von Titandioxyd-Pigmenten in Kugelmöhlen» und *Kronos-Information 3* mit dem Titel «Zur Messung optischer Eigenschaften von Weißpigmenten». Exemplare der *Kronos-Informationen* können bei der Kronos-Redaktion der Titangesellschaft mbH, Leverkusen 1, Postfach 80/90, angefordert werden.

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

Anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie

## I L M A C

vom 15. bis 20. Oktober 1962 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel werden im Kongreßsaal der Schweizer Mustermesse

### Fachtagungen

durchgeführt, gemeinsam veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband und der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik. Diese sind zugleich 45. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

#### Programm der Fachtagung über Automatik

13. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik

*Montag, den 15. Oktober 1962*

##### *Höhere Operationen der Automatik*

Kurze Einleitung

Professor ED. GERECKE, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

The Chronological Development of Optimum and Self-Adjusting Systems

M. HAMZA, Institut für Automatik und Industrielle Elektronik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Übersicht über die Optimierung von Regelungssystemen  
 DIETER LIPS, dipl. Ing. ETH, Institut für Automatik und Industrielle Elektronik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Analyse des systèmes de commandes optimalisants à l'aide de concepts fondamentaux de l'adaptation

LUCAS PUN, ing.-docteur, assistant scientifique de la Cie Hispano-Suiza, Genève

Quantifizierte Abtastsysteme für Regelungen mit Digitalrechner

S. MITTER, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Battelle Memorial Institute, Genf

Lernende Automaten

Prof. Dr. K. STEINBUCH, Karlsruhe

Übersicht über die Probleme der Bionik [Biologie und Elektronik]

Dr. ULRICH A. CORTI, Viterra Elektronische Geräte, Wallisellen/Zürich

*Elektronische, automatische und digitale Methoden beim Messen, Zählen, Wägen, Dosieren und Prüfen mit Anwendungen in der Chemie*

*Dienstag, den 16. Oktober 1962*

Einführungsvortrag: Die Begriffe der Automatik in Anwendung auf die Meßvorgänge

Professor ED. GERECKE, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Stand der Anwendung der elektrischen Meßtechnik in der chemischen Industrie

Dr. OTTO WINKLER, Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland)

Automatisches, elektronisches Wägen und Dosieren

J. EMANUEL, Ing., Spezialist für elektrisches Wägen der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland)

Automatische Waagen

E. GRUNDER, dipl. Ing. ETH, Leiter der Entwicklungsabteilung der Mettler Analysen- und Präzisionswaagen, Stäfa

Digitale Erfassung von Meßwerten

Dr.-Ing. ROLF METZGER, Standard Telephon und Radio AG, Zürich

Einheitsstromsystem-Rechenschaltungen in der chemischen Industrie, ihre Methoden und Geräte

FRANZ RAUFENBARTH, dipl. Phys., Firma Joens & Co. GmbH, Düsseldorf

*Mittwoch, den 17. Oktober 1962*

Durchflußmeßtechnik in der chemischen Industrie

Dr. W. SANNER, Leiter der Abteilung Meßgeräte, Bopp & Reuther, Mannheim

Verarbeitung von Meßdaten zur automatischen Bilanzierung des Stoffmengenstroms

HERBERT DOMINIK, dipl. Ing., Hartmann & Braun, Frankfurt am Main

Viskositätsmessung und -regelung in der Industrie

R. ZANGGER, Contraves AG, Zürich

Messung und Regelung der Feuchtigkeit und des Flächengewichtes von Papier

HANS MÜLLER, Direktor der Firma Müller-Barbieri AG, Wettswil am Albis

Automatische Steuerungen mit Lochkarten für Mischprozesse im Chargenverfahren

ROBERT G. BISCHOF, dipl. Ing. ETH, Werkzeugmaschinenfabrik Bürhle & Co., Oerlikon-Zürich

Neuere Methoden der automatischen Gasanalyse

Dr. phil. HEINZ ENGELHARDT, Hartmann & Braun, Frankfurt am Main

## Programm der Fachtagung über Laboratoriums- und Meßtechnik

Schweizerischer Chemiker-Verband

Donnerstag, den 18. Oktober 1962

### Trennverfahren

Entwicklung und Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie

Prof. Dr. E. STAHL, Institut für Pharmakognosie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Dünnschicht-Chromatographie:  $R_f$ -Wert und chemische Struktur

Prof. Dr. M. BRENNER, Institut für organische Chemie der Universität Basel

Die Dünnschicht-Chromatographie der Vitamine

Dr. H. R. BOLLIGER, Hoffmann-La Roche AG, Basel

Präparative Gas-Chromatographie

Dozent Dr. E. BAYER, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Quantitative Aspects of Gas-Chromatography

R. S. EVANS, Firma Pye & Co. Ltd., Cambridge (England)

Zonenschmelzen und Kolonnen-Kristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen

PD Dr. H. SCHILDKNECHT, Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Freitag, den 19. Oktober 1962

### Teilchengrößenbestimmung

Rheologische Methoden zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekülen in Lösung

Prof. Dr. A. PETERLIN, Research Triangle Institute, Camille Dreyfus Laboratory, Durham (N. C., USA)

Optische Methoden zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekülen in Lösung

Prof. Dr. J. SADRON, Centre de Recherche sur les Macromolécules, Strasbourg

Änderungen in den Programmen der Tagungen bleiben vorbehalten. – Vorträge und Diskussionen werden durch eine Simultanübersetzungsanlage in deutscher, französischer und englischer Sprache wiedergegeben.

### Kosten

- Für Mitglieder des SchV und der SGA sowie Angehörige der Mitgliedervereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen: Fr. 15.– für einen Tag, zuzüglich einmal Fr. 4.– für Tagungsheft, Katalog der Fachmesse und Versandspesen.
- Für Nichtmitglieder: Fr. 30.– für einen Tag, zuzüglich Fr. 4.– wie für Mitglieder.

Die Tagungskarte berechtigt zum Eintritt in die Fachmesse. Die ganze Tagungskarte kostet demnach für Mitglieder Fr. 94.– und für Nichtmitglieder Fr. 184.–.

### Anmeldung

Anmeldungen sind bis spätestens am 1. August 1962 einzusenden. Anmeldeformulare in deutscher, englischer oder französischer Sprache sind erhältlich beim Sekretariat der ILMAC, Basel 21, Telephon (061) 32 38 50. Auskünfte erteilt die gleiche Stelle.

### Neues Mitgliederverzeichnis

Es ist beabsichtigt, im Laufe des Jahres ein neues Mitgliederverzeichnis für die Mitglieder des SchV herauszugeben. Wir bitten alle Mitglieder, kontrollieren zu wollen, ob ihre derzeitige Adresse mit derjenigen auf dem Zustellkuvert dieser *Chimia*-

### Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung

The Determination of Molecular Structure by X-Ray Methods

Prof. Dr. J. D. DUNITZ, Institut für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

X-Ray Methods in Protein Chemistry

Dr. J. C. KENDREW, Laboratory of Molecular Biology, University Post Graduate Medical School, Cambridge (England)

The Application of High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry

Dr. J. D. WALDRON, Associated Electrical Industries Ltd., Urmston, Manchester (England)

Neuere Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie

Dr. R. F. ZÜRCHER, Physikalische Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Samstag, den 20. Oktober 1962

Recent Applications of Electron-Spin-Resonance in Chemistry  
Dr. A. HORSFIELD, VARIAN AG, Zürich

Konstitutionsermittlung mit Hilfe der Rotationsdispersion  
Dr. H. G. LEEMANN, Analytische Laboratorien der pharmazeutischen Abteilung der SANDOZ AG, Basel

Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe

Dr. B. BOEHLEN und Dr. A. GUYER, Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

### Neuere analytische Verfahren

Thermochemical Titrations

Prof. Dr. J. JORDAN, Pennsylvania State University, University Park (Pennsylvania, USA)

Analyse par fluorescence X, applications et limites

Dr. CH. WAKKER, Analix S. A., Genève

Das Beta-Gamma-Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von organischen Substanzen und Lösungen

Dr. K. H. WAECHTER, Frieseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck

Ausgabe übereinstimmt, und notwendige Korrekturen und auch weitere Änderungen (wie z. B. noch nicht gemeldete neue Berufstitel) bis Ende Juli 1962 dem Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, Zürich 8, schriftlich mitzuteilen.

### Neue Mitglieder

Gerber Hans, dipl. Ing.-Chem., Birkenweg 2, Romanshorn  
 Merkle Robert, dipl. Ing.-Chem., Parkstraße 14, St. Gallen  
 Schläpfer Kurt, dipl. Ing.-Chem., Hauptstraße 39, Rorschach  
 Schmid Helmut Dr., Barfüßergasse 28, Solothurn  
 Wyrsh Dieter, stud. chem., Sekundarschulhaus, Nänikon ZH

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

### Protokoll der 43. Generalversammlung

Samstag, den 3. Februar 1962, 18.25 Uhr  
 im großen Hörsaal des Instituts für organische Chemie  
 der Universität Basel

Zur unmittelbar an die Wintertagung anschließenden Generalversammlung 1962 fanden sich laut Präsenzliste 27 Mitglieder ein. Unter der speditiven Leitung des Präsidenten Dr. MAX LÜTHI, wurden die Geschäfte wie folgt abgewickelt:

1. Protokoll der 42. Generalversammlung 1961: Dasselbe (siehe *Chimia* 15 [1961] 319) wird genehmigt.
2. Berichte des Verbandes, der Geschäftsstelle und der *Chimia*: Alle drei Berichte (siehe *Chimia* 16 [1962] 18) werden ohne Diskussion angenommen.
3. Rechnungsablage: Auf Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H.R. WAHLI) wird die als Beilage zu *Chimia* 16 (1962) Januarheft vorgelegte Jahresrechnung 1961 unter Déchargeerteilung an den Quästor, W. BURRI, dipl. Chem., einstimmig genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1962: Das Budget pro 1962, mit der Rechnungsablage publiziert, wird mitsamt dem Antrag des Vorstandes auf Belassung des Jahresbeitrages in der bisherigen Höhe (ordentliche Mitglieder Fr. 30.–, Studentenmitglieder Fr. 15.– und Firmenmitglieder Fr. 100.–) ohne Gegenstimme gutgeheißen.
5. Statutenrevision: Diese wird entsprechend den auf der Rückseite der Einladung zur Generalversammlung 1962 rubrizierten Anträgen des Vorstandes zum Beschluß erhoben.
6. Statutarische Wahlen: Da keine Rücktritte vorliegen, werden von der Generalversammlung sämtliche bisherigen Mitglieder *in globo* wiedergewählt, nachdem vorerst der verdiente Präsident, Dr. MAX LÜTHI, mit Akklamation für die neue Amtsdauer bestätigt wurde:

6.1 Vorstand: F. BARFUSS, dipl. Chem., Basel  
 W. BURRI, dipl. Chem., Luzern  
 P. CASTAN, Dr., Genf  
 A. FERRERO, Dr., Genf  
 A. GUYER, Dr., Zürich  
 W. JENNY, PD Dr., Basel  
 P. KOLLER, dipl. Chem., St. Gallen  
 MAX LÜTHI, Dr., Burgdorf  
 E. REY, Dr., Aarau  
 M. RUTISHAUSER, Dr., Attisholz-Riedholz SO

### 6.2 Rechnungsrevisoren:

E. STILLI, dipl. Chem., Basel  
 H. R. WAHLI, Dr., Muri-Bern

### 6.3 Kammer:

#### Hochschulchemiker:

A. FERRERO, Dr., Genf  
 K. FREY, Dr., Binningen  
 R. GUNST, Dr., Basel  
 H. GUYER, Dr., Schaffhausen  
 G. SCHWARZENBACH, Prof. Dr., Zürich  
 E. ZIEGLER, Dr., Zollikerberg

#### Technikumschemiker:

P. BÜHLER, dipl. Chem. Thun  
 W. EDINGER, dipl. Chem., Aarau  
 F. SCHMID, dipl. Chem., Muralto-Locarno  
 A. SCHWEIZER, dipl. Chem., Muttenz

### 7. Tätigkeit 1962: Hierüber orientiert der Vorsitzende der wissenschaftlichen Kommission, PD Dr. W. JENNY:

- 7.1 Wintertagung: Diese gelangte vorgängig der heutigen Generalversammlung zur Durchführung. Das Thema «Chemie und Technologie der Silikone» interessierte weit über hundert die Tagung besuchende Kollegen.
- 7.2 Sommertagung, Exkursion: Mit Rücksicht auf die 2. ILMAC 1962 wird im laufenden Jahr auf die Durchführung sowohl einer Sommertagung als auch einer Exkursion verzichtet. Im Schoße des Vorstandes werden Vorsondierungen für eine im Jahr 1963 zu planende Exkursion gepflogen.
- 7.3 2. ILMAC 1962: Wie ihre Vorgängerin im Jahr 1959 wird die 2. ILMAC wiederum als Großveranstaltung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik, veranstaltet werden. Die Durchführung der Fachmesse liegt in den Händen der Schweizer Mustermesse. Fachmesse und Fachtagungen werden in der Zeit von Montag, den 15., bis Samstag, den 20. Oktober 1962, in den Räumen der Mustermesse in Basel stattfinden. Das dreitägige Programm der Fachtagung des SchV behandelt folgende Themata: Trennverfahren, Teilchengrößenbestimmung, Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung, Neuere analytische Verfahren.

Die Generalversammlung stimmt dem vorgelegten Jahresprogramm in allen Teilen vorbehaltlos zu.

8. Verschiedenes: Der Vorsitzende gibt Kenntnis von einem Schreiben einer «Studiengruppe für Gesundheitsschutz in Industrie und Gewerbe». Die Generalversammlung befürwortet einen engeren Kontakt mit dieser Institution.

Schluß der Generalversammlung 1962: 18.40 Uhr.

Gäste und Mitglieder des SchV, erfreulicherweise in großer Zahl mit Damenbegleitung, leisteten der besonderen Einladung zum Jahresessen im Stadt-Casino in Basel Folge und erfreuten sich – der räumlichen Enge zum Trotz – eines gelungenen, für viele Unentwegte bis in den frühen Sonntagmorgen hinein dauernden fröhlichen Anlasses.

Für das Protokoll: P. Koller

Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi

**Tagung über Abwasserreinigung**

Der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute hielt am 23. März 1962 in Zürich eine Mitgliederversammlung ab, an der drei Referate über Abwasserreinigungsfragen gehalten wurden. Ing. A. HÖRLER, Zürich, sprach über «Einige abwassertechnische Probleme Norwegens» und beschrieb neuartige Kläranlagen, die er anlässlich einer Reise nach Norwegen besichtigt hatte. Als Beispiel einer Kleinanlage, bei der sämtliche Bauteile, d. h. Rechen, Absetz-, Belüftungs- und Nachklärbecken, in einem einzigen Bauwerk vereinigt sind, wurden die Pläne und Bilder eines Klärwerkes für eine militärische Station mit rund 100 Mann Besatzung vorgeführt. – Bemerkenswert ist ferner die Anlage «Bekkelaget», die zur Reinigung eines Teiles der Abwässer der Stadt Oslo dient und bei welcher darauf geachtet werden mußte, daß im Oslofjord nach Erstellung der Anlage keine Eutrophierungserscheinungen als Folge der einzuleitenden gereinigten Abwässer auftreten werden. Der Kläranlageabfluß wird nun mit Meerwasser gemischt, damit das in den Fjord einzuleitende Abwasser, das gegenüber dem Wasser an der Oberfläche ein höheres spezifisches Gewicht aufweist, in der Tiefe bleibe. – Ein völlig neuartiges Reinigungsprinzip wurde in einer für 400 Liter Abwasser pro Stunde ausgebauten Anlage in Oslo erstmals angewandt. Bei dem von Dr. FØYN entwickelten Verfahren wird das Abwasser mit Meerwasser gemischt und der Elektrolyse unterworfen. An der nur mit Meerwasser in Berührung stehenden Graphitanode entwickelt sich Chlorgas. An der sich im Abwasser-Meerwasser-Gemisch befindlichen Eisenkathode bilden sich Wasserstoff, Natronlauge und Magnesiumhydroxyd. Das letztere reagiert mit den im Abwasser enthaltenen Phosphat- und Ammoniumionen zum schwerlöslichen Magnesiumammoniumphosphat, das zusammen mit den suspendierten Stoffen des Abwassers durch die Wasserstoffbläschen an die Flüssigkeitsoberfläche befördert wird, wo der sich ansammelnde Schlamm abgestreift wird. Bei diesem Verfahren sollen etwa gleiche Reinigungsleistungen wie bei einem mechanisch-biologischen Verfahren erzielt werden. Zudem werde aber auch das Phosphat in ziemlich hohen Grad eliminiert, was im Hinblick auf die Eutrophierung des Vorfluters von großer Bedeutung ist. Mit Bezug auf die Erstellungskosten liege das neue Verfahren wesentlich niedriger als die biologische Reinigung. Das neue Reinigungsprinzip könnte, sofern sich die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse in der Praxis bestätigen lassen, an Orten, wo Meerwasser zur Verfügung steht, recht gute Dienste leisten.

Ing. G. KUBAT, Chef des Gewässerschutzamtes des Kantons Basel-Stadt, berichtete über «Studien zur Festsetzung des Standortes der Abwasserreinigungsanlage der Stadt Basel». Auch die Basler haben ihre Abwasserschwierigkeiten und suchen seit längerer Zeit nach einer zweckmäßigen Lösung zur Beseitigung der Abwässer unter Berücksichtigung der neueren Auffassungen über den Gewässerschutz. Die Stadt Basel leidet jedoch unter Raumnot und findet auf städtischem Gebiet keinen Platz für eine Kläranlage. Der Standort muß deshalb auf elsässischem oder badischem Boden in der Nähe des Rheins gesucht werden. Zudem ist zu berücksichtigen, daß mehrere benachbarte, im Kanton Basel-Land, im Elsaß und in Baden

liegende Gemeinden nach Möglichkeit an die zu projektierende Anlage angeschlossen werden sollten. Bei den vom Kanalisationsbureau der Stadt Basel vorgenommenen Studien war somit zu prüfen, auf welche Weise möglichst viel Abwasser der Region Basel mit möglichst geringen Kosten zusammengefaßt und gereinigt werden kann. Unter Berücksichtigung der Bevölkerungszahlen und der topographischen Verhältnisse gelangte man zu drei Projektvarianten, die einer näheren Prüfung unterzogen wurden. Der Standort der ersten Variante liegt unterhalb Village-Neuf am Canal de Huningue auf elsässischem Gebiet. Diese Lösung hat den Vorteil, daß die Pumpkosten relativ niedrig sind. Dagegen könnten die Abwässer der badischen Gemeinden nicht zu tragbaren Kosten mitbehandelt werden. Der Standort der zweiten Variante liegt bei Haltingen auf badischem Gebiet. Es ist mit relativ hohen Pumpkosten zu rechnen, sowohl für das unbehandelte als auch für das gereinigte Abwasser. Der Kläranlagenabfluß müßte nämlich auf die Höhe des Grand Canal d'Alsace oberhalb des Kembser Kraftwerkes gehoben werden. In Haltingen wäre es nicht möglich, die elsässischen Abwässer mitzubehandeln. Bei der dritten Variante ist vorgesehen, eine Anlage bei Village-Neuf und eine zweite bei Haltingen zu erstellen, so daß die gesamten Abwässer der Region Basel gereinigt werden könnten. – Der Kostenvergleich, hinsichtlich der Gesamtkosten und der spezifischen, pro angeschlossenen Einwohner gerechneten Kosten, ergab, daß Variante I den geringsten, Variante III dagegen den größten Aufwand benötigen würde. Variante II liegt kostenmäßig in der Mitte. Das Baudepartement empfahl deshalb, sich für Variante I zu entscheiden, was vom Regierungsrat mit Beschluß vom 29. Mai 1961 gutgeheißen wurde. Somit kann am Entwurf I weitergearbeitet werden. Die badischen Ortschaften werden ihr eigenes Klärwerk erstellen. Die Stadt Basel wird die Planung unter Führungnahme mit den Behörden des Kantons Basel-Land und der elsässischen Gemeinden fortsetzen.

Dr. SONTHEIMER, Mitarbeiter der Lurgi, Gesellschaft für Chemotechnik, Frankfurt am Main, sprach über «Erfahrungen beim Betrieb von chemischen und biologischen Verfahren sowie von Schlammaufbereitungseinrichtungen unter besonderer Berücksichtigung der industriellen Abwässer». Der Referent berichtete über mehrere neuerstellte Abwasserreinigungsanlagen. Er konnte zeigen, wie sowohl bei vorwiegend häuslichen als auch bei industriellen Abwässern durch sinngemäße Anwendung und Kombination bereits bekannter Reinigungsprinzipien gute Abbau- und Eliminationsleistungen erreicht werden. Dabei wurden neuartige Anlagentypen und Maschinen, der Bioaccelator, der Cyclator und ein von der Lurgi entwickelter Belüfter mit Erfolg eingesetzt. Der Abbau der organischen Stoffe und die Elimination des Phosphats gelang durch Kombination eines biologischen Verfahrens und der chemischen Fällung mit Aluminiumsulfat. Günstige Wirkungen wurden bei der Reinigung von Abwässern aus einer Papierfabrik, einem Textilwerk und einer Erdölraffinerie erzielt. Zur Entwässerung der Schlämme wird eine Zentrifuge in Kombination mit einem Vakuumfilter verwendet. F. Zehender

**Economie Wirtschaft Economia**

*Uruguay*

Am 1. Januar 1962 wurde die Verkaufssteuer, die auch auf eingeführten Waren erhoben wird, von 7% auf 8% erhöht. Grundlage für die Berechnung dieser Steuer ist der cif-Preis zuzüglich aller Einfuhrabgaben sowie ein Gewinnzuschlag von nicht mehr als 30% dieser Kosten.

*Venezuela*

Gemäß Dekret Nr. 724 vom 3. April 1962 hat Venezuela die Liste jener Waren, die zum Vorzugskurs von 3,35 vB pro US-\$ eingeführt werden, auf einige wenige Positionen reduziert.

*Thailand*

Die Nationalversammlung hat einen Gesetzesentwurf genehmigt, der die Bestimmungen über Verkauf und Werbung von Pharmazeutika verschärft. So müssen alle Medikamente in ein Register eingetragen und auf der Verpackung die Registernummer sowie die wichtigsten Bestandteile der Präparate vermerkt werden. Die Zulassung von Medikamenten

wird verweigert, wenn ein Präparat als schädlich befunden wird oder einen irreführenden Namen trägt. Bereits registrierte Pharmazeutika müssen erst nach einem Jahr zur Neueintragung angemeldet werden.

*Spanien*

Am 12. April 1962 hat das spanische Parlament die Gesetzesvorlage über die Verstaatlichung der Bank von Spanien und die Neuorganisation des spanischen Bankwesens verabschiedet. Darnach erwirbt der spanische Staat die privaten Anteile der Bank, die inskünftig die Funktionen eines staatlichen Noteninstitutes übernimmt.

*Vietnam*

Das Wirtschaftsministerium hat die Devisenzuteilungen für die Einfuhr von Druckfarben gesperrt, um die einheimische Produktion zu schützen, die sich auf jährlich 500 000 kg beläuft und damit den Eigenbedarf weit überschreitet. Ferner wurde beschlossen, inskünftig keine Genehmigungen zur Errichtung neuer Druckfarbenfabriken mehr zu erteilen.

**Schweizerische chemische Industrie**

**Export / Import**

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1962, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Kapitel	Beträge in 1000 Franken							
		März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1961	Total Jan.-März 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2593	6867	2537	6777	12081	32280	10287	28849
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	52134	134407	37871	111682	29756	90554	30156	93515
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	36074	100389	32294	89122	5985	17454	4706	13302
Düngemittel .....	31 a	136	460	88	261	2443	8356	3319	8557
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	41584	118804	40830	114559	7095	19625	6735	19246
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5707	15176	5733	13663	3181	8417	2929	7284
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3956	11163	3628	10238	2616	7079	2475	5952
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	793	1956	537	1918	1146	3230	1131	3102
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	367	1175	340	1089	208	716	196	463
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	24	39	7	41	215	704	223	544
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	11814	30494	11339	32821	6445	15429	5658	13727
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	9421	26576	8641	23519	17885	49169	15541	43262
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3101	8236	3310	8284	16245	40527	13757	32740
<b>Total</b>		<b>167704</b>	<b>455742</b>	<b>147155</b>	<b>413974</b>	<b>105301</b>	<b>293540</b>	<b>97113</b>	<b>270543</b>

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen für den Monat März 1962, kumulativ für Januar bis März 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1961	Total Jan.-März 1961	März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1961	Total Jan.-März 1961
Maschinen und Apparate .....	180 867	513 434	173 253	491 642	141 005	380 560	110 132	275 707
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	43 850	123 493	41 618	116 293	45 850	129 445	40 952	105 895
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	33 204	92 385	28 567	78 444	18 411	51 650	15 612	40 172
Diverse Fahrzeuge .....	4 003	19 012	4 013	11 358	119 151	417 912	128 072	323 307
Diverse Metalle .....	45 290	115 096	41 476	109 663	162 136	465 579	148 297	404 819
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	25 142	72 308	20 935	55 793	25 028	78 497	29 486	79 808
Uhren .....	126 982	312 163	103 860	269 821	3 671	9 808	3 622	8 628
Chemische Erzeugnisse .....	167 704	455 742	147 155	413 974	105 301	293 540	97 113	270 543
Textilien .....	105 798	286 375	100 891	269 276	106 239	313 536	107 303	294 178
Erzeugnisse übriger Industrien .....	103 199	264 282	87 651	240 368	397 105	1 130 292	354 561	976 359
<b>Total</b>	<b>836 039</b>	<b>2 254 290</b>	<b>749 419</b>	<b>2 056 632</b>	<b>1 123 897</b>	<b>3 270 819</b>	<b>1 035 150</b>	<b>2 779 416</b>

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*The Chemistry of Heterocyclic Compounds.* Von G. M. BADGER. Vol. 5 of *Organic and Biological Chemistry*. Herausgegeben von L. F. FIESER und MARY FIESER. 498 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 12.00. – Das vorliegende Buch ist für Studenten geschrieben. Zur Vorbereitung der Examina wird es ausgezeichnete Dienste leisten. Dem promovierten Chemiker kann es wenig Neues bieten. BADGER verzichtet auf alle ausgefallenen Reaktionen, die meisten synthetischen Arzneimittel und Farbstoffe; kaum daß einige der längst eingebürgerten Heterozyklen, wie Pyrimidin, Demerol, Nikethamid, erwähnt werden. Von den Sulfadrogen ist kein Sulfathiazol, keines der neueren Sulfapyrimidine oder Sulfapyridazine erwähnt, nur einige alte, kaum mehr gebrauchte Sulfapyridin- und Sulfapyrimidin-Derivate fanden Eingang. – Besser kommen die Naturstoffe weg. Dort finden sich bei jedem Heterozyklus einige instruktive Beispiele. – In erster Linie gilt die Besprechung den Grundtypen und Grundreaktionen. Dabei gelingt es BADGER, ein zuverlässiges Bild über die Eigenschaften, wie Resonanzstrukturen, Elektronendichten, und die Reaktionsweisen zu entwerfen. Wenn hier einige Wünsche offen sind, dann nur diese: Nicht nur das Literaturzitat ist von Interesse, sondern auch die Angabe wichtiger Reaktionsbedingungen (vgl. z. B. die durchaus nicht selbstverständliche Methoxylierung von Furan, bei der der Leser gerne wissen möchte, wie sie sich durchführen läßt, S. 23/24), ferner ist das Kapitel über Imidazole recht dürftig ausgefallen, die gebräuchlichen Imidazolinsynthesen fehlen fast völlig, und beim Imidazolidin fehlen die Eigenschaften, z. B. der Hinweis auf die extreme Unbeständigkeit gegen Säuren. Trotz dieser bestehenden Mängel möchten wir bei der eingangs geäußerten Empfehlung für Studenten als Ergänzung zur Vorlesung bleiben.

A. Marxer

*Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse.* Von I. KÖSSLER. VI + 227 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1961. Gebunden DM 33.–. – Das in der DDR erschienene Buch ist aus dem Tschechischen übersetzt. Nach einer kurzen Einführung über die Entstehung der IR-Spektren und der Infrarotgeräte werden die zahlreichen Methoden der Präparation der Proben beschrieben. Das II. Kapitel, die qualitative Analyse, bringt die Identifikation von Stoffen und ihre Konstitutionsbestimmung, wobei für die eingehendere Interpretation von IR-Spektren auf andere Werke verwiesen wird. Das IV. Kapitel ist der quantitativen Analyse gewidmet. Es umfaßt etwa einen Drittel des ganzen

Bandes. Die quantitativen Analysenmethoden sind sehr eingehend behandelt. Den Abschluß bildet eine Übersicht über die Dokumentation von Infrarotspektren und ein Verzeichnis der über 200 zitierten Arbeiten. Das Buch ist wegen der ausführlichen Besprechung der quantitativen Methoden nützlich, die an zahlreichen praktischen Beispielen erläutert sind.

P. von Tavel

*Rechnen in der Chemie.* 1. Teil: *Grundoperationen – Stöchiometrie.* Von W. WITTENBERGER. 5., verbesserte Auflage. IX + 330 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1961. Gebunden Fr. 21.30. – Wenn von einem Buche anderthalb Jahrzehnte nach der ersten Auflage schon die fünfte notwendig wird, dann hat die Leserschaft ihrer Beurteilung so deutlich Ausdruck verliehen, daß es dem Rezensenten nur noch obliegt, die jüngste Auflage anzuzeigen, zumal wenn wie hier zwar Detailverbesserungen, aber keine prinzipiellen Änderungen vorgenommen worden sind. Es sei lediglich daran erinnert, daß das Niveau auf Laboranten und Chemotechniker ausgerichtet ist, von Studenten aber schon in den ersten Semestern überwunden werden sollte. Die IUPAC-Konvention von Montreal 1961 bezüglich der Atomgewichte ( $^{12}\text{C} = 12,0000$ ) ist noch nicht berücksichtigt, was für die Praxis jedoch von geringer Bedeutung bleibt.

K. Huber

*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl).* 4., völlig neugestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band XIV/1: *Makromolekulare Stoffe.* Thieme-Verlag, Stuttgart 1961. Gebunden DM 287.–. – Der langerwartete Band 14 dieses Standardwerkes wird wegen der Fülle des Stoffes in zwei Teilbänden erscheinen. Der vorliegende 1. Teil enthält: «Nomenklatur und Terminologie auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe» (23 Seiten), «Allgemeines zur Polymerisation von Vinyl- und Divinylverbindungen und deren Ausführung in Substanz und in Lösung» (108 Seiten), «Allgemeines zur Polymerisation von Vinyl- und Divinylverbindungen in heterogener Phase» (427 Seiten) und «Spezielle Polymerisationsverfahren für die wichtigsten Monomeren», nämlich die Unipolymerisation von Monoolefinen, Divinyl-, Vinyl- und Vinylidenverbindungen sowie deren Copolymerisation untereinander und mit Kohlenmonoxid und Schwefeldioxyd (621 Seiten). Daran schließt sich eine Bibliographie, die auf 18 Seiten sämtliche einschlägigen Fachzeitschriften sowie wohl praktisch alle in der westlichen Hemisphäre je erschienenen Bücher dieses Gebietes aufzählt. Polykondensationen und Reaktionen an makromolekularen Substanzen sollen erst im zweiten Teilband behandelt werden. – Der Zielsetzung des «Houben-Weyl» ent-

sprechend werden überwiegend Laboratoriumsmethoden zur Herstellung makromolekularer Stoffe beschrieben, doch wurden in einigen Abschnitten auch technologische Verfahren aufgenommen. Diese Beschreibungen und die dabei angeführten Zitate (mindestens 20000!) sind eine Fundgrube, da man nicht nur viele bislang unveröffentlichte Vorschriften findet, sondern auch recht vollständige Literaturangaben. Man kann sich diesen Band nur auf den Tisch jedes einzelnen Fachmannes wünschen. – Einige kleinere Wünsche bleiben offen. Sie hätten vielleicht erfüllt werden können, da meist die entsprechenden Zitate vermerkt sind: Bei der Beschreibung der Verfahren für die einzelnen Monomeren fehlen in manchen Abschnitten die Copolymerisationsparameter. Numerische Werte der kinetischen Konstanten (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien, Übertragungskonstanten usw.) sind kaum angegeben. Ihre Angabe hätte das Buch noch wertvoller gemacht, da von diesen Werten nicht nur die Reaktionslenkung, sondern auch die Konstitution der Polymeren abhängt (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigung, Anteil taktischer Strukturen usw.). Im übrigen kann das Buch als ein Standardwerk der Makromolekularen Chemie bezeichnet werden.

H.-G. Elias

*Lexikon alchemistisch-pharmazeutischer Symbole.* Von W. SCHNEIDER. 140 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 14.–. – Wie TITUS BURCKHARDT in seinem gediegenen, wesentliche Teile des tiefen Sinngehalts der *Alchemie* enthüllenden Buch (S. 205 ff.) ausführt, ist neben der Dreiteilung nach den Farben und der Zweiteilung in «kleines» und «großes» Werk die Abstufung «nach den Herrschaften der Planeten und nach den Eigenschaften der Metalle» für die Ordnung dieses Geheimwissens als grundlegend zu betrachten. Will man daher, sei es von der geistes- oder stoffgeschichtlichen Seite, in die Geheimnisse der hermetischen Kunst eindringen, so ist eine Kenntnis der Symbole der Alchemisten unerlässlich. Es ist deshalb ein besonderes Verdienst des an der Technischen Hochschule Braunschweig lehrenden Pharmazie-Historikers W. SCHNEIDER, daß er in dem vorliegenden kleinen Werk dem Fachmann seine nicht immer leichte Aufgabe erleichtert hat. Gewissermaßen als «Wasserscheide» der älteren, großenteils mystisch orientierten Alchemie und der jüngeren, großenteils realiter orientierten alchemistischen Pharmazie darf das 18. Jahrhundert gelten, in dem neben vielen anderen hieher gehörenden Werken (z. B. der *Bibliothèque des Philosophes Chimique*, Paris 1741) auch ein *Medicinish-Chymisch und Alchemistisches Oraculum* (Ulm 1755) erschienen ist. – Es darf als glücklicher Einfall bezeichnet werden, daß der erste Teil dieses anonymen Büchleins als Faksimiledruck im vorliegenden Werk neu herausgegeben wird, was bei der Schwierigkeit der alchemistischen Zeichen eine hervorragende druckerische Leistung darstellt (Buchdruckerei Dr. A. Krebs, Homburg v. d. H.). Den 2. Teil des Buches bildet das Lexikon der pharmazeutisch-alchemistischen Termini, den 3. Teil das «Generalregister und Synonymenverzeichnis», die zusammen mit der einleitenden Bibliographie und der abschließenden «Benutzungsanweisung» eine wertvolle Einführung in die so verwirrende formale Welt der «spagyrischen» Wissenschaft bilden. Verfasser und Verlag dürfen des Dankes vieler nicht oder nicht genügend «Eingeweihter» versichert sein.

H. Bueß

*Atomic-Absorption Spectrophotometry.* Von W. T. ELWELL und J. A. F. GIDLEY. International Series of Monographs on Analytical Chemistry. VIII + 102 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 30 s. – Wenn ein atomarer Dampf von einem Strahlenbündel geeigneter Wellenlänge durchsetzt wird, führt der äußere Photoeffekt zu einer Strahlungsabsorption, d. h. die Intensität der einfallenden Strahlung wird beim Durchsetzen des Dampfes verringert. Da die Flammentemperatur wesentlich geringer ist als bei der klassischen Flammenphotometrie, befindet sich die Mehrzahl der Atome im Grundzustand, und die Absorption ist fast ausschließlich dem Elektronenübergang vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau zuzuschreiben. In dieser Tatsache liegt der Umstand begründet, daß die Absorption praktisch ein absolutes Maß für die Anzahl der in der Flamme versprühten Atome und ebenso für die Konzentration des fraglichen Elementes in der zu analysierenden Probe darstellt. Meßtechnisch kann diese Absorption unter geeigneten Voraussetzungen mittels eines Spektralphotometers gemessen werden. – ELWELL und GIDLEY haben versucht, diese neue Technik der Spektrophotometrie, die 1955 von A. WALSH (*Spectrochim. Acta* 7 [1955] 108–17) begründet wurde, in einer 112 Seiten umfassenden Monographie darzustellen. – Das Werk umfaßt 16 Kapitel. Kapitel 1 ist eine kurze Einleitung, Kapitel 2 die theoretischen Betrachtungen, Kapitel 3 die Ausrüstung, Kapitel 4 allgemeine Betrachtungen und Vergleiche mit anderen Methoden, Kapitel 5 spezielle Betrachtungen. Kapitel 6 bis 16 umfassen der Reihe nach die

Bestimmung der Elemente Zn, Pb, Mg, Mn, Fe, Ca, Na, K, Cu, Cd und andere Elemente. Zum Schluß enthält das Büchlein ein Literaturverzeichnis. – Jedem Analytiker, der sich mit der atomaren Absorptionsspektroskopie befassen will, kann dieses kleine, aber gute Büchlein empfohlen werden.

P. Urech

*Chemische Technologie, Band 5: Metallurgie/Allgemeines.* Von K. WINNACKER und L. KÜCHLER. 2., neubearbeitete Auflage. XXIV + 1068 Seiten. Verlag Hanser, München 1961. Gebunden DM 120.–. – Dieses große Sammelwerk der chemischen Technologie ist mit der Herausgabe des Bandes V in seiner zweiten Auflage nunmehr abgeschlossen. Alle Kapitel wurden neu bearbeitet und dem Stand der Verfahrenstechnik und Forschung angepaßt. Der fünfte Band ist in 17 Kapitel eingeteilt. Das erste Kapitel befaßt sich mit einer Übersicht über die Eigenschaften, Vorkommen und wichtigsten Gewinnungsverfahren sowie die technische und wirtschaftliche Gewinnung der Metalle. – Im zweiten Kapitel wird die Erzaufbereitung behandelt. Vor allem sind in diesem Kapitel die modernen Typen der für dieses Verfahren entwickelten Maschinen berücksichtigt. In Kapitel 3 werden Gewinnung und technische Bedeutung der Alkali- und Erdalkalimetalle zusammengefaßt. Im nächsten Kapitel wird eingehend über die Gewinnung und Verwendung des Magnesiums berichtet, wobei auch die silicothermischen Gewinnungsverfahren beschrieben werden. Im 5. Kapitel wird als Beitrag «Aluminium» behandelt und den beträchtlichen Fortschritten hinsichtlich Rationalisierung, Wirtschaftlichkeit und Qualität Rechnung getragen. Sehr umfangreich und völlig neu bearbeitet ist das 6. Kapitel über «Die Nichteisen-Schwermetalle». Im 7. Kapitel über Eisen und Stahl nebst Ferro- und Desoxydationslegierungen wurde das Hauptgewicht auf die Gewinnung von Eisen und Stahl gelegt. Die Darstellung der metallurgischen Grundlagen wurde in der Neuauflage erweitert, auch fand das Vergießen von Stahl unter Vakuum Berücksichtigung. Im 8. Kapitel «Stahlveredler und metall-keramische Werkstoffe» sind die Abschnitte über Niob und Tantal völlig neu bearbeitet. Ebenso wurden die metall-keramischen Vorstoffe und die Pulvermetallurgie gründlich überarbeitet. Im 9. Kapitel werden die «Edelmetalle», deren Gewinnung und Verwendung beschrieben. Kapitel 10 befaßt sich mit den «Seltenen Metallen», die im Laufe der letzten Jahre immer mehr Bedeutung erlangten. Das 11. Kapitel befaßt sich mit dem Schutz metallischer Oberflächen inklusive Korrosion und Korrosionsschutz. Dabei wurde auch die Aufbringung schützender anorganischer und organischer chemischer Deckschichten berücksichtigt. Neu wurden die stromlose Vernickelung und Pulvermetallüberzüge im Kaltauftrag usw. aufgenommen. Kapitel 12, chemisch-technologische Probleme der Kerntechnik, ist ein völlig neuer Beitrag innerhalb der chemischen Technologie. Es behandelt die verschiedenartigen Probleme, die sich dem Chemiker beim Bau und Betrieb kerntechnischer Anlagen stellen. Neu ist ebenfalls Kapitel 13, «Werkstoffe in der chemischen Industrie», wobei auf ihr mechanisch-chemisches Verhalten eingegangen wird. Im 14. Kapitel, Meß- und Regelungstechnik, ebenfalls neu, wird die fortschreitende Automatisierung berücksichtigt: In der Betriebsmeßtechnik sind neuere Meßverfahren, wie Gaschromatographie, Massenspektrometer usw., hinzugekommen sowie die Verarbeitung von Meßwerten usw. Das 15. Kapitel, «Allgemeine Fabrikplanung, Versorgungs- und Verkehrsbetriebe», ist neu geschrieben und enthält die Darstellung der Fabrikplanung und Energieversorgung. Die beiden letzten Kapitel, 16 und 17, über Arbeitsschutz und Grundzüge des gewerblichen Rechtsschutzes und des Erfinderrechtes betrifft die diesbezüglichen, zum Teil neuen Gesetze und Verordnungen und Vorschriften in der Bundesrepublik. – Die Neuauflage dieses 5. Bandes wurde wieder durch hervorragende Fachleute redigiert, die Gewähr bieten, daß die Angaben zuverlässig und dem Fortschritt entsprechend sind.

P. Urech

*Haematin Enzymes.* A Symposium of the International Union of Biochemistry, Canberra 1959. Redigiert von J. E. FALK, R. LEMBERG und R. K. MORTON. International Union of Biochemistry: Symposium Series, Vol. 19, 1. Band: XXII + Seiten 1–362, 2. Band: XVIII + Seiten 363–666. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden, beide Bände zusammen £ 8. – Daß die Referate und Diskussionsbeiträge dieses von rund 50 Forschern besuchten Symposiums in Buchform herausgekommen sind, ist sehr zu begrüßen, besonders weil nur vereinzelte Forscher aus Europa (gar keine in der Schweiz tätigen Forscher!) Gelegenheit hatten, daran teilzunehmen. Es handelt sich durchwegs um Referate von hohem Niveau, aber auch von meist sehr spezieller Fragestellung. Besonders weil sie durchwegs ausgezeichnet illustriert und reichlich mit Zitaten dokumentiert sind, dürfte dieser Symposiumsbericht für die nächsten paar Jahre als Standardwerk für Häm-in-Enzyme gelten

und wohl am besten über den heutigen Stand der Forschung auf diesen Gebieten Auskunft geben. Der erste Band-Teil ist vorwiegend drei Eisenverbindungen gewidmet, denen heute sowohl vom Physiko-Chemiker als auch vom Biologen besonders großes Interesse entgegengebracht wird, nämlich Hämoglobin, Katalase und Cytochromoxydase. Dabei ruht das Schwergewicht auf chemischen und physiko-chemischen Untersuchungen. Es dürften dabei den Biologen vor allem diejenigen Beiträge interessieren, welche geeignet sind, für die paradoxe Stabilität des Oxyhämoglobins eine auf strukturanalytischen Untersuchungen beruhende Erklärung zu geben. Auch die Untersuchungen über primitive Vorläufer eisenbindender Substanzen bei niederen Lebewesen, wie z. B. der 2-3-Dihydroxyhippursäure, sind von beträchtlichem entwicklungsgeschichtlichem Interesse. – Im 2. Band sind die den Cytochromen gewidmeten Referate zusammengefaßt. Bei dieser Stoffklasse wird einerseits auf physiko-chemische Fragen eingegangen, andererseits kommen hier nun biochemische Betrachtungen vermehrt zu ihrem Recht. Dabei wurden alle möglichen Aspekte berührt, so auch die Funktion von Cytochromen als Elektronenüberträger bei Nitrat- und Sulfatatmung. Je besser die in der Warmblüterzelle vorhandenen Cytochrome durch Fraktionierung getrennt werden können, um so mehr Fraktionen müssen unterschieden werden. Daß die Anschauungen zum Teil divergieren, kommt nicht nur in verschiedenen Referaten, sondern sogar auch in einem am Schlusse abgedruckten Gedicht zum Ausdruck. Vom Standpunkt des Biochemikers dürfen die Referate von E. SLATER, B. CHANCE und F. DICKENS, welche die heute vertretenen Anschauungen über Bau und Funktion der Atmungskette zum Ausdruck bringen, als die aufschlußreichsten bezeichnet werden. Mit diesem Symposium haben die Organisatoren des Symposiums, nämlich die International Union of Biochemistry und die Australian Academy of Science, eine überaus wertvolle Informationsquelle geschaffen, welche von allen, die sich für dieses Spezialgebiet interessieren, sehr geschätzt werden wird.

H. Aebi

*The Chromatography of Steroids.* Von I. E. BUSH. International Series of Monographs on Pure and Applied Biology. Biochemistry Division, Vol. 2. XXII + 437 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 80 s. – Die enorme Leistungsfähigkeit chromatographischer Methoden ist unbestritten. Jeder Chemiker kommt früher oder später mit ihnen in Berührung. Insbesondere sind Fortschritte in der Biochemie ohne chromatographische Trennungen undenkbar. Trotzdem viele allgemein gültige Prinzipien erkannt worden sind, ist für jedes Spezialgebiet die Arbeitsweise zu modifizieren. Angesichts der weitgespannten biologischen Bedeutung der Steroide ist es nicht verwunderlich, daß über sie allein eine umfangreiche Monographie geschrieben werden kann. Dennoch stellt BUSH dem eigentlichen Thema ein Kapitel über Theorie und Grundlagen der Chromatographie voran, das allgemeine Beachtung verdient. Bei der Behandlung der Steroide legt der Autor, seinen eigenen Neigungen entsprechend, das Hauptgewicht auf die Trennungen in der Östran-, Androstan- und Pregnan-Reihe; Steroide pflanzlicher Herkunft (z. B. Saponine, Herzglykoside und Steroidalkaloide) werden nur am Rande oder gar nicht erwähnt. Die Kapitel über Technik und Apparate sowie über die quantitative Chromatographie sind wieder allgemeiner Natur und dürften wertvolle Anregungen für jedes Gebiet der Chemie vermitteln. Außerordentlich nützlich für den Praktiker ist der Anhang, in welchem z. B. die Reinigung der Reagenzien und Materialien, oder die gebräuchlichsten mikrochemischen Reaktionen für Steroide mit genauen Vorschriften behandelt werden. – Alle Kapitel sind mit instruktiven Tabellen und zahlreichen Zeichnungen versehen. Allerdings ist es zu bedauern, daß BUSH die Dünnschichtchromatographie und ihre Weiterentwicklungen, die heute eine so große Bedeutung erlangt haben, ignoriert. Dennoch wird das Werk, das ausgezeichnet konzipiert und originell geschrieben ist, nicht nur für den Spezialisten unerlässlich sein, sondern auch den allgemein Interessierten wertvolle Dienste leisten. Druck und Ausstattung sind gleichermaßen vorbildlich.

Ch. Tamm

*A Modern Introduction to Organic Chemistry.* Von W. B. SMITH. VI + 266 Seiten. Charles E. Merrill Books, Columbus (Ohio) 1961. Gebunden. – Das Angebot an Lehrbüchern der organischen Chemie ist gegenwärtig sehr groß. Man kann sich deshalb fragen, ob die Herausgabe des vorliegenden Buches, selbst in den USA, einem dringenden Bedürfnis entsprechen hat. Für den Chemiestudenten unserer Hochschulen, auch für den Anfänger, genügen unseres Erachtens Umfang und wissenschaftliches Niveau dieser Einführung nicht. In der Schweiz dürfte es am besten für die Studierenden anderer naturwissenschaftlicher Fächer mit Chemie als Nebenfach und für die Absolventen eines Technikums in Frage kommen. Auf-

bau und Darstellung sind eher unkonventionell, indem z. B. nach den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen die aromatischen Kohlenwasserstoffe besprochen und die Phenole zusammen mit den Alkoholen behandelt werden. Jedes Kapitel wird mit einer Zusammenfassung und mit einer Liste von Aufgaben abgeschlossen. Der Verfasser legt mit Recht besonderen Wert auf die Beschreibung der experimentellen Technik. Immer wieder versucht er, von den trockenen wissenschaftlichen Tatsachen die Brücke zur industriellen Praxis zu schlagen. Zu diesem Zweck sind auch eine Reihe von sehr anschaulichen, zum Teil farbigen Photographien beigegeben; sie lockern den Text etwas auf. Leider haben sich einige grobe Druckfehler eingeschlichen. In der Überschrift des 3. Kapitels steht «Alkanes» statt «Alkenes» und in der des 6. Kapitels «Phenola» statt «Phenols». Diese Fehler wiederholen sich sogar im Inhaltsverzeichnis, was eine unbegreifliche redaktionelle Nachlässigkeit ist. Auf den Seiten 204 und 206 sind die Strukturformeln umgekippt. Die Konformationsformel von Cholestan auf Seite 234 präsentiert sich etwas ungewöhnlich. Trotz diesen Mängeln kann das Buch den bereits genannten Kreisen nützliche Dienste leisten. Ch. Tamm

*Lehrbuch der Kern- und Radiochemie.* Von G. FRIEDLÄNDER und J. KENNEDY. Deutsche Übersetzung. VIII + 415 Seiten. Verlag Tiemig, München 1962. Gebunden DM 56.–. – En un peu plus de dix ans, le précis *Nuclear and Radiochemistry* de FRIEDLÄNDER et KENNEDY en est à sa quatrième édition anglaise. Ainsi, malgré le nombre des ouvrages publiés dans ce domaine, il s'est acquis une solide réputation et conserve une grande faveur, dont il est possible de repérer quelques unes des premières raisons: large éventail des matières traitées, choix le plus souvent judicieux de l'importance donnée à chacune d'elles. Il apparaît maintenant dans sa première version allemande, dans une traduction du premier des auteurs. Nul doute que sous cette nouvelle forme, cet ouvrage ne rencontre un succès renouvelé auprès des étudiants avancés en chimie et en sciences naturelles. – Le premier chapitre présente les notions fondamentales de la radioactivité; le second est consacré aux éléments principaux des structures de l'atome et du noyau et des propriétés de ce dernier. L'étude des réactions nucléaires est développée dans le troisième chapitre, alors que le quatrième présente plusieurs aspects expérimentaux et relatifs: accélérateurs de particules, sources de radiations, traitements chimiques des cibles irradiées. L'exposé détaillé de la cinétique de la radioactivité constitue le cinquième chapitre. Le chapitre suivant traite des processus radioactifs eux-mêmes et de leurs rapports avec la stabilité et la structure nucléaires. Le septième chapitre est consacré à l'étude des interactions physiques entre les radiations ionisantes et la matière; il présente en outre deux brefs exposés sur la chimie des radiations et les doses maxima admissibles. – Les trois chapitres suivants concernent le problème de la mesure de la radioactivité: le premier présente les différents types d'instruments de mesure des activités ou de contrôle de radioprotection; le second expose avec clarté et concision la statistique radioactive; enfin le dernier passe en revue méthodes et dispositifs de mesure particuliers. – Les trois chapitres suivants traitent des applications: dans le premier sont exposées les utilisations chimiques: méthode des indicateurs radioactifs, études de diffusion, réactions d'échange, applications analytiques, chimie des traces, chimie des réactions et des désintégrations nucléaires, chimie des éléments artificiels et notamment des transuraniens; le deuxième est consacré à la libération de l'énergie nucléaire dans les réacteurs d'abord, dans les emplois militaires ensuite; enfin le dernier présente plusieurs problèmes d'ordre cosmique en rapport direct avec la radioactivité: production d'énergie dans les étoiles, rayonnement cosmique, mesures d'âges et formation des éléments chimiques. – L'ouvrage se termine par un appendice important (60 p.) comprenant plusieurs tables de constantes, un index des auteurs cités et un index des matières.

P. Lerch

*Borax to Boranes.* A collection of papers comprising the Symposium «From Borax to Boranes», presented before the Division of Inorganic Chemistry at the 133rd National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco (California) 1958, together with three papers from the 135th ACS Meeting, Boston 1959. Number 32 of *Advances in Chemistry Series*. VIII + 244 Seiten. American Chemical Society, Washington 1961. Broschiert. – Das amerikanische Verteidigungsdepartement ergriff im Jahre 1952 die Initiative (Projekt ZIP) zur Stimulierung der Forschung auf dem Gebiete der Borchemie. Was Treibstoffe auf Boranbasis anbetrifft, so scheinen die Erwartungen nicht ganz erfüllt worden zu sein, hingegen hat die Borchemie einen Aufschwung erlebt und Fortschritte gemacht, die ohne dieses Projekt vielleicht Jahrzehnte benötigt hätten. Viele neue Kenntnisse präsentieren sich nun in dieser Sammlung von Symposiumsbeiträgen

quasi als Nebenprodukte der zweckgerichteten Forschung. Man kann die 26 Beiträge in vier Gruppen gliedern: Die erste umfaßt einen geschichtlichen Rückblick und eine Serie zusammenfassender Artikel über Entwicklung und Stand der Boraxchemie, Darstellung und Chemie des elementaren Bors, Darstellungen von Diboran und Tetra-boran, und über Kinetik und Mechanismus der Säure-Basen-Reaktionen der Borhydride. – In einer zweiten Gruppe wird über neuere Ergebnisse der anorganischen Borchemie berichtet, so über die Produktion von Bortrioxid ausgehend von Borax ohne Verwendung von Schwefelsäure, Hochtemperaturchemie binärer Borverbindungen mit hauptsächlich Übergangsmetallen, explosive Oxydation von Borhydriden, katalysierte Umwandlung niedriger Borhydride in höhere und über Metallborhydride und von Borhydriden abgeleitete Salze. – Zu einer dritten Gruppe darf man Resultate physikalisch-chemischer Untersuchungen zusammenfassen. Die Struktur und die Polymorphie des elementaren Bors werden eingehend erläutert, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Arbeiten über die rhomboedrische  $\beta$ -Form zurzeit des Symposiums noch im Gange waren. Die Massenspektren aller bekannten Borhydride liegen vor, und die Massenspektroskopie zusammen mit IR-Spektroskopie ermöglichten auch die Aufklärung der Deuterium-Wasserstoff-Austauschkinetik in dieser Verbindungsklasse. Die Pyrolyse von Diboran wurde eingehend mit IR- und tensiometrischen Messungen verfolgt, und man erfährt, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit auf große Relativkonzentrationen an  $BH_3$  im Anfangsstadium dieser Reaktionsfolge geschlossen werden kann. – Schließlich ist auch die Organoborchemie mit einer ganzen Reihe von Grundlagenstudien vertreten: Die bekannte Alkylierung von Diboran (Reaktion von Diboran mit Trimethylboran) hat man gaschromatographisch verfolgt, die Mechanismen der Reaktionen von Alkylboraten mit Aryl-Grignard-Verbindungen sind untersucht worden, ferner die Umsetzungen von aliphatischen und aromatischen Borsäureestern mit wasserfreien Metallhalogeniden, Synthesen von Bor-Kohlenstoff-Ringverbindungen sowie Substitutionen an Borazin und ihre Folgereaktionen. Die Synthese hitzebeständiger semianorganischer Polymere scheint noch außer Reichweite zu liegen. Das Treibstoffproblem tritt also (im Buch) ganz in den Hintergrund; die Literatur ist mit insgesamt etwa 500 Zitaten bis 1958 repräsentativ vertreten.

W. Schneider

**Kern- und Radiochemie.** Grundlagen, praktische Methoden und technische Anwendung. Von R. LINDNER. XII + 369 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 49.80. – Das vorliegende Lehrbuch der Radio- und Kernchemie umfaßt im wesentlichen den Vorlesungsstoff für höhere Studierende aller technischen Wissenschaften, die der Spezialausbildung auf dem Gebiet der Kerntechnik obliegen. Das Schwergewicht liegt auf der Behandlung der kernphysikalischen Grundlagen und einer Einführung in die chemischen Probleme der Anwendung radioaktiver Isotope in der chemischen Forschung und Verfahrenstechnik und der Reaktortechnik. – In 82 Abschnitten, die in zehn Kapitel zusammengefaßt sind, wird der umfangreiche Lehrstoff, beginnend mit dem Aufbau der Atomkerne und ihrer Eigenschaften, dem Kernzerfall und der radioaktiven Strahlungen sowie der Beschreibung der wichtigsten Kernreaktionen, in vorzüglicher Gliederung vermittelt. Das Kapitel über Kernreaktoren beschreibt in Kürze den allgemeinen Aufbau und das Arbeitsprinzip der Mehrzahl gegenwärtig im Betrieb oder im Versuchsstadium stehender Reaktortypen. Die etwas summarische Behandlung des Strahlenschutzes, wobei die Arbeitstechnik und die Schutzvorrichtungen zur gefahrlosen Handhabung radioaktiver Materialien leider auf mehrere Kapitel verstreut beschrieben werden, leitet zum praktischen Teil über, der den Methoden und Apparaten radioaktiver Messungen und den hauptsächlichsten Laborverfahren, u. a. Mitfällung, Adsorption, Ionenaustausch, Extraktion, sowie den Radioisotopen eigenen Rückstoffeffekten und Radio-kolloidbildungen gewidmet ist. Es folgt die Behandlung der Produktion von Radionucliden, der chemischen Eigenschaften der Transuranelemente und die Beschreibung wesentlicher Aspekte der Aufbereitungsprozesse verbrauchter Kernbrennstoffe. Das letzte Kapitel, das von einem Tabellenanhang der wichtigsten kernphysikalischen Konstanten und ausgewählter Daten der gebräuchlichen radioaktiven Nuclide und von einem Verzeichnis der Lehr- und Übersichtsliteratur auf dem Gebiet der Kernforschung und Nucleartechnik gefolgt wird, ist einer Anzahl Anwendungsbeispiele von Radioisotopen in der chemischen Forschung, Medizin und Technik gewidmet.

P. Graf

**Einführung in die Ramanspektroskopie.** Von J. BRANDMÜLLER und H. MOSER. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 79. XXV + 515 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962. Gebunden DM 94.–.

Schon lange erwartete man auf diesem Gebiete ein Buch, das den Anschluß an die Neuzeit bringt. Das vorliegende Werk vermag nun diesem Wunsche voll und ganz gerecht zu werden. Sowohl der Fachmann wie der Nichtfachmann können diesem Buche nützliche Anregungen entnehmen. Dem Aufbau und der Darstellung nach ist das Buch eher als Hand- – denn als Lehrbuch gedacht. – Diese Einführung ist in drei Hauptabschnitte gegliedert: Im ersten Teil geben die Verfasser eine kurze Übersicht über die Theorie des Raman-effektes. Um den Rahmen dieses Werkes nicht zu sprengen, sehen sich die Autoren gezwungen, die Theorie nur zu skizzieren. Trotzdem haben sie es nicht unterlassen, einige kleinere Rechnungen voll durchzuführen, um das Verständnis der theoretischen Originalarbeiten zu erleichtern. Besonders begrüßenswert ist die übersichtliche Darstellung der Originalliteratur. Im Literaturverzeichnis sind wohl alle nennenswerten Publikationen und Bücher über die Ramanspektroskopie bis zum Jahre 1960 aufgeführt. Schon allein dieses Originalzitatverzeichnis macht das vorliegende Werk für den Ramanspektroskopiker begehrenswert. – Im Abschnitt B wird die experimentelle Technik und die Untersuchungsmethoden besprochen. Da auf dem Gebiete der Ramanspektroskopie eigentlich bis heute keine großangelegte Produktion von Spektrographen ange-laufen ist, sind in den einzelnen Laboratorien die verschiedensten Apparate anzutreffen. BRANDMÜLLER hat nun versucht, eine Übersicht über das bis jetzt vorhandene Material zu geben. Auch die verschiedenen Untersuchungsmethoden werden in diesem Buche aufgezählt, und dabei wird gleichzeitig auf die vorhandenen Originalarbeiten verwiesen. – Im Teil C werden schließlich die Anwendungsmöglichkeiten der Ramanspektroskopie erwähnt. Bewußt hat der Verfasser diesen Abschnitt etwas kurz gehalten, da er lediglich einen Querschnitt anstrebt. – Im Anhang sind die für den praktischen Ramanspektroskopiker unentbehrlichen Tabellen zusammengestellt. Ganz besonders nützlich ist die Tabelle der charakteristischen Wellenzahlen. Das Werk kann sowohl dem Ramanspektroskopiker als auch dem an Molekularspektroskopie im allgemeinen Interessierten bestens empfohlen werden.

H. Fuhrer

**Modern Very High Pressure Techniques.** Von R. H. WENTORF. XIV + 233 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 60s. – Dieses Buch über moderne Hochdrucktechnik umfaßt elf unabhängige Kapitel, in denen Spezialisten aus verschiedenen Forschungslaboratorien über die apparative Seite und die Methoden sowie die Meßtechnik bei Versuchen unter Drücken von 10000 bis 50000 und mehr Atmosphären berichten. Die wenigen aufgeführten Versuchsergebnisse sind mehr zur Illustration der Möglichkeiten und der Leistungsfähigkeiten der verschiedenen Methoden und Apparate gedacht. Dem Nachteil der starken Uneinheitlichkeit und teilweisen Überschneidung der Kapitel steht der Vorzug gegenüber, die unabhängigen Ansichten und Erfahrung verschiedener Forscher in einem in Entwicklung begriffenen Gebiet zu vernehmen, das einen starken Impuls erfahren hat, nachdem es gelungen ist, verschiedene Mineralien teils von speziell geologischer und teils von wirtschaftlicher Wichtigkeit, wie Diamanten und gewisse Granate, unter extrem hohen Drücken und gleichzeitig hohen Temperaturen zu synthetisieren. Das Buch stellt somit eine große Hilfe für jegliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Hochdrücke dar.

P. Guyer

**$\alpha$ -Amino-alkylierung. Darstellung und Eigenschaften der Kondensationsprodukte H-acider Stoffe mit Carbonylverbindungen und Aminen.** Von H. HELLMANN und G. OPITZ. XII + 336 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1960. Gebunden DM 36.–. – Die Mannich-Reaktion ist in den letzten zweieinhalb Jahrzehnten außerordentlich breit untersucht und abgewandelt worden. Nicht nur wurden der Formaldehyd durch viele andere Carbonylsysteme ergänzt und verschiedenste Amine herangezogen, vor allem jedoch wurde der Kreis der CH-aciden Komponenten weit über seine ursprüngliche Konzeption ausgedehnt. Bei diesen Untersuchungen waren HELLMANN und OPITZ, die Autoren des vorliegenden Buches, maßgebend beteiligt. Von ihnen stammt auch der Begriff der  $\alpha$ -Aminoalkylierung für diese erweiterte Mannich-Reaktion. Wenn sie sich daher entschlossen haben, ihre Ergebnisse wie auch diejenigen weiter Forscherkreise in Buchform herauszugeben, so kann an der Kompetenz der Autoren zu diesem Unterfangen nicht gezweifelt werden. Was herauskam, ist denn auch ein 300seitiges Musterbeispiel eines Übersichtsreferates – mitunter derart knapp, insbesondere in den Tabellen, daß der Anfänger Mühe haben wird, über die Art der Reaktionsprodukte Klarheit zu gewinnen, der fortgeschrittene Leser jedoch wird den Gewinn an Übersicht zu schätzen wissen.

A. Marxer

## Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Advances in Cancer Research*, Vol. 6. Von A. HADDOW und S. WEINHOUSE. X + 524 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 13.00.
- Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*. Von G. BRIEGLEB. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von G. BRIEGLEB, F. CRAMER, H. HARTMANN und H. H. SCHLÄGER. X + 279 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 48.-.
- Catalysis by Metals*. Von G. C. BOND. X + 519 Seiten. Academic Press, London/New York 1962. Gebunden 100s.
- Progress in Stereochemistry*, Vol. 3. Von P. B. D. DE LA MARE und W. KLYNE. VIII + 368 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 75s.
- Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Bearbeitet von G. JANDER und E. BLASIUS. 4., neubearbeitete Auflage. XXIV + 435 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1962. Plastikband DM 23.-.
- Ion Association*. Von C. W. DAVIES. VIII + 190 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 40s.
- Theory of Molecular Excitations*. Von A. S. DAVYDOV. Translated from the first Russian Edition by M. KASHA and M. OPPENHEIMER jr. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. X + 174 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden 62s.
- L'industrie chimique en Europe 1960-61*. Publié par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique, Paris 1962.
- Advances in Chemical Engineering*, Vol. 3. Von T. B. DREW, J. W. HOOPES jr. und T. VERMEULEN. X + 345 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 12.00.
- Anorganische Chemie*, 2. Band. Von I. NÁRAY-SCARÓ. 813 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1962. Gebunden.
- Ion Production by Electron Impact*. Von R. I. REED. XII + 242 Seiten. Academic Press, London/New York 1962. Gebunden 45s.
- The Chemistry of Flavonoid Compounds*. Von T. A. GEISSMAN. VIII + 666 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden £ 7 10s.
- Natural Organic Macromolecules*. Von B. JIRGENSONS. X + 464 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 63s.
- Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Von C. K. JØRGENSEN. XII + 352 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 70s.
- Einfärben von Kunststoffen*. Von D. HAYER. Kunststoff-Verarbeitung, Folge 8. 128 Seiten. Verlag Hanser, München 1962. Kartiert DM 19.80.
- Mikroskopische Technik*. Von B. ROMEIS. 15., verbesserte Auflage. Neudruck. XII + 696 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1948. Gebunden DM 44.-.
- Nuclear Science Series*. Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington. Broschiert.
- Nr. 3051: *The Radiochemistry of Nickel*. Von L. J. KIRBY. 52 Seiten. \$ 0.50.
- Nr. 3053: *The Radiochemistry of Rubidium*. Von G. W. LEDDICOTTE. 34 Seiten. \$ 0.50.
- Nr. 3054: *The Radiochemistry of Sulfur*. Von G. W. LEDDICOTTE. 30 Seiten. \$ 0.50.
- Nr. 3055: *The Radiochemistry of Sodium*. Von W. T. MULLINS und G. W. LEDDICOTTE. 44 Seiten. \$ 0.50.
- Nr. 3056: *The Radiochemistry of Phosphorus*. Von W. T. MULLINS und G. W. LEDDICOTTE. 32 Seiten. \$ 0.50.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

## Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronrubin 2RP*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt reine, etwas bläuliche Rubintöne von praktisch gleichen Echtheiten wie Cibacronrubin R. Der Farbstoff wird für alle Foulard-Färbeverfahren – einschließlich Kaltverweilverfahren – für das Auszieh-Färbeverfahren auf regenerierte Cellulosefasern sowie für den Druck auf nativen und regenerierten Cellulosefasern, Wolle und Naturseide empfohlen. Für das Färben von natürlichen Cellulosefaserstoffen nach dem Ausziehverfahren ist der Farbstoff nicht geeignet. Der Farbstoff besitzt eine ausgezeichnete Löslichkeit; die Färbungen und Drucke lassen sich leicht auswaschen und weisen in laugenalkalischen Medien eine gute Faser-Farbstoff-Bindung auf und sind unempfindlich gegen Komplexsalzbildner im Färbebad. Zum Färben von Wolle und Naturseide eignet sich der Farbstoff nicht.

® *Cibacronbrillantrot 3BD*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein spezifischer Druckfarbstoff, der auf natürlichen und regenerierten Cellulosefaserstoffen sehr brillante, bläuliche Rottöne ergibt. Der Farbstoff ist sehr gut löslich, gibt beständige Druckpasten, baut gut auf und ist sehr ausgiebig. Ein wesentlicher Vorteil dieser Marke liegt in der guten Auswaschbarkeit des nichtfixierten Farbstoffanteils, wobei Weißpartien nicht angeschmutzt werden. Die Drucke weisen gute Allgemeinechtheiten auf. Sie sind trockenreinigungs- und trubenizing-echt, für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzappreturen geeignet. Cibacronbrillantrot 3BD läßt sich im Direktdruck, für Buntreserven unter ® Cibantin-Klotzfärbungen, unter Anilinschwarz und unter Naphtholblau mit Blausalz CIBA V anwenden.

Cibacronbrillantrot 3BD eignet sich auch sehr gut zum Färben von Wolle, wobei die gute Ausgiebigkeit und das gute Egalisieren von besonderem Interesse sind.

® Registrierte Marke.

® *Coprantin-Farbstoffe auf Baumwolle. Viscosekunstseide und -zelle in Garn und Stück*. Diese Neuauflage der vergriffenen Ausgabe Nr. 2115/54 stellt – in grundlegend neuer Überarbeitung und Gestaltung – eine vollkommene Dokumentation über die Coprantin-Farbstoffe dar. Ein ausführlicher Text orientiert über die verschiedenen Färbeverfahren und über besondere Eigenschaften und Anwendungsgebiete. Im Gegensatz zur früheren Karte ist jeder Farbstoff auf einem separaten Blatt illustriert. Die Entwicklung der Färbungen erfolgte mit Kupfersulfat/Essigsäure, ® Coprantex B oder Coprantinsalz II. Die ausführlichen Echtheitstabellen, Zeit-Temperatur-Kurven und -Tabellen orientieren über Echtheiten und färbische Eigenschaften. Die Reserveigenschaften sind auf einem besonderen, die verschiedensten Materialien enthaltenden Reserveband illustriert. In einem Nachtrag sind die neuen Normen der Schweißechtheit (SNV 95824) berücksichtigt, die leider erst nach dem Druck der Karte zur Verfügung standen.

*Modenuancen auf Wolle und Halbwolle*. Diese Musterkarte bildet im derzeitigen Umfang die Grundlage für eine umfassende Dokumentation über die Herstellung von Kombinationsfärbungen auf Wolle und Halbwolle. Die Rezepturen für die illustrierten Nuancen sind je nach Eignung mit ® Cibalan-, ® Neolan-, sauren Woll-, ® Cibacron-, ® Cibacrolan- oder Halbwollecht-Farbstoffen eingestellt. In der als Ringbuch gestalteten Karte sind pro Blatt ähnliche Nuancen zusammengefaßt, so daß mit der Zeit eine für den Färber äußerst wertvolle Standard-Rezeptursammlung erreicht wird. Es ist beabsichtigt, die Nuancenskala durch Nachträge, die an geeigneter Stelle eingesetzt werden können, ständig zu erweitern, wobei jeweils die zurzeit herrschende Modetendenz berücksichtigt werden soll. Die Karte ist dreisprachig. Modische Photos und Zeichnungen tragen dazu bei, ihr ein gefälliges Aussehen zu verleihen.

## Chemie und Technologie der Silicone

An der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 3. Februar 1962 in Basel wurde ein Symposium über «Chemie und Technologie der Silicone» abgehalten. Die bei diesem Anlaß gehaltenen Vorträge kommen in der vorliegenden Juli- und in der darauffolgenden August-Nummer der *Chimia* zum Abdruck. Das erste Sonderheft enthält drei Arbeiten über die Chemie der organischen Siliciumverbindungen (das Manuskript des Vortrages von H. W. KOHLSCHÜTTER «Über Organo-Silicagel» konnte nicht termingerecht fertiggestellt werden; es wird später abgedruckt werden). Das zweite Sonderheft wird drei Arbeiten über die Technologie der Silicone enthalten.

### I. CHEMIE DER SILICONE

## Zur Chemie der siliciumorganischen Verbindungen\*

Von G. FRITZ

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster (Westfalen)\*\*

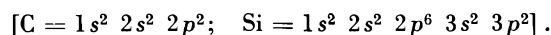
#### Summary

After briefly outlining the history of the chemistry of organo-silicon compounds this paper reports the formation of cyclic siliconmethylene compounds. These products are obtained when  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  and methyl-chlorosilanes are submitted to pyrolysis. Subsequently investigations of the cleavage of silicon-carbon bonds are recorded, carried out on certain compounds by reaction with alkali, hydrogen halides or halogens, respectively and designed to extend the possibilities of analytical and preparative work in silicon chemistry. Detailed studies on the pyrolysis products of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  have furnished results that make understandable the favoured formation of cyclic silicon-methylene compounds. The last part of this paper deals with organometallic reactions of  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  and the stepwise organometallic synthesis of cyclic silicon-methylene compounds, e.g. the eight-membered ring  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2]_4$ .

Wenn man heute vor die Aufgabe gestellt wird, etwa eine Stunde über siliciumorganische Verbindungen zu sprechen, so erfordert dies Einschränkungen im Stoffgebiet; denn es ist nicht möglich, neben einem allgemeinen Überblick auf alle im Fluß befindlichen Entwicklungen einzugehen. Ich hoffe deshalb, Ihr Einverständnis zu finden, wenn ich versuche, neben einer Einführung einen Einblick in Untersuchungen zu geben, die ich in den letzten Jahren mit meinen Mitarbeitern durchführen konnte.

#### I

Unter siliciumorganischen Verbindungen wollen wir Verbindungen mit Si-C-Bindungen verstehen. Damit steht die siliciumorganische Chemie in der Chemie der Element-Kohlenstoff-Verbindungen, und da das Silicium ein Halbmetall ist und in den metallorganischen Verbindungen die Metalleigenschaften des betreffenden Elementes zurücktreten, haben wir die siliciumorganische Chemie in Nachbarschaft zur metallorganischen Chemie einzuordnen. Das Silicium steht im Periodensystem direkt unter dem Kohlenstoff, und man hat deshalb lange eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und Siliciums und damit erst recht zwischen den Kohlenstoff- und den Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen erwartet. Diese Ähnlichkeit ist aber nur gering, und die Ursache dafür liegt im Aufbau der beiden Elemente



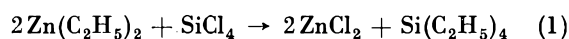
Das Silicium verfügt über ein freies 3d-Niveau, und es kann die Koordinationszahl 6 ausbilden, wodurch es sich vom Kohlenstoff unterscheidet.

Die Chemie des Siliciums hat in den letzten dreißig Jahren eine starke Belebung erfahren, die in diesem Ausmaß durch die Entdeckung der technisch interessanten Eigenschaften der Organosiloxane (Silicone genannt) ausgelöst wurde. Die Entwicklung begann aber viel früher und ist engstens mit der Chemie der metallorganischen Verbindungen verbunden.

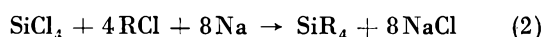
\* Vortrag, gehalten am 3. Februar 1962 in Basel am Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über «Chemie und Technologie der Silikone».

\*\* Neue Anschrift des Autors: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen (Deutschland).

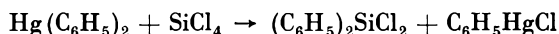
Um die Mitte des 19. Jahrhunderts war die Radikaltheorie stark in Diskussion und dadurch angeregt führte FRANKLAND 1849 im BUNSENSCHEN Laboratorium in Marburg an der Lahn Umsetzungen zwischen  $C_2H_5J$  und Zn durch mit dem Ziel, dem  $C_2H_5J$  mit Hilfe des Zinks das Jod zu entziehen und das freie  $C_2H_5$ -Radikal zu erhalten. Das Umsetzungsprodukt war eine selbstzündliche reaktionsfähige Flüssigkeit, eine zinkorganische Verbindung. Diese ermöglicht die Übertragung der organischen Gruppe auf andere Elemente, wenn die Reaktion durch eine Salzbildung begünstigt wird. Die Entdeckung der ersten siliciumorganischen Verbindungen geht auf FRIEDEL und CRAFTS<sup>1</sup> zurück, gemäß Gl. (1)



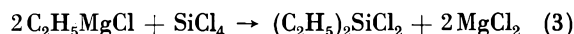
In der gleichen Zeitspanne wurde von POLIS 1885 die der Wurzschenschen Reaktion entsprechende Umsetzung zur Bildung der Si-C-Bindung herangezogen, gemäß Gl. (2)



Daß diese Umsetzungen nicht so glatt laufen, wie die Gleichungen den Anschein geben könnten, brauche ich kaum hervorzuheben, und die Erfolge dieser Autoren sprechen für ihre experimentelle Meisterschaft. Die enge Verbundenheit der siliciumorganischen Chemie mit der metallorganischen geht auch aus der von LADENBURG (1874) angegebenen Reaktion



hervor<sup>1</sup> und wird besonders deutlich mit dem Einfluß der von GRIGNARD um die Jahrhundertwende entdeckten und nach ihm benannten magnesiumorganischen Verbindungen. Es ist vor allem das große Verdienst von KIPPING, mit Hilfe der damals entdeckten magnesiumorganischen Verbindungen systematische Untersuchungen über Bildung und Eigenschaften siliciumorganischer Verbindungen gemäß Gl. (3) durchgeführt zu haben.



Nach dieser Reaktion sind zahlreiche Siliciumverbindungen hergestellt worden, und sie hat heute noch große Bedeutung. KIPPING suchte nach der Ähnlichkeit der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen, und in den Schriften des älteren, so erfolgreichen Forschers klingt die Enttäuschung durch, daß die Mannigfaltigkeit der Siliciumverbindungen doch relativ klein und das Reaktionsvermögen recht beschränkt sei, so daß er die weitere Entwicklung dieses Gebietes zu pessimistisch beurteilte. KIPPING war von den Vorstellungen der organischen Chemie so beeinflusst, daß er die für die heutige technische Verwendung der siliciumorganischen Verbindungen so wichtige Bildung der Siloxanbindung

<sup>1</sup> E. G. ROCHOW, *Einführung in die Chemie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1952; W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

aus den Halogensilanen in ihrer Bedeutung übersehen hat.

Mit der Entwicklung der alkaliorganischen Verbindungen, insbesondere der Li-Verbindungen, fanden auch diese Anwendung bei der Bildung von Si-C-Bindungen, nach Gl. (4)

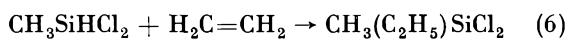
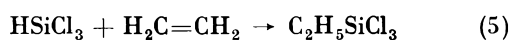


Wenn man die Darstellung der siliciumorganischen Verbindungen mit Hilfe der Mg- und Li-Verbindungen so einfach wiedergibt, so entspricht das nur teilweise den Tatsachen. Bei mehreren reaktionsfähigen Gruppen am Si-Atom, z. B. im  $C_2H_5SiCl_3$ , läßt sich die Umsetzung nicht so lenken, daß ausschließlich das gewünschte Substitutionsprodukt entsteht, sondern es erfolgen alle denkbaren Substitutionen nebeneinander, und man muß sich damit begnügen, die Ausbeute der gewünschten Verbindung durch Wahl der Versuchsbedingungen zu begünstigen.

Die Si-C-Bindung ist im allgemeinen reaktionsträge. Das Si-Atom ist etwas positiver als das C-Atom (der polare Bindungsanteil in der Si-C-Bindung beträgt etwa 12%), womit natürlich sofort die Möglichkeit der Beeinflussung der Eigenschaften dieser Bindung durch geeignete Substitution zu erkennen ist. Als Si-funktionelle Gruppen, über die weitere Umsetzungen durchzuführen sind, haben wir die Si-Halogen-, Si-OR- und SiH-Gruppe anzusehen. Diese sind auf Grund ihres teilweise polaren Charakters reaktionsfähig, wie wir bei den metallorganischen Synthesen schon sehen konnten. Die Si-Halogen-Gruppe ist leicht zu hydrolysieren, wobei über das Silanol ( $\triangleright Si-OH$ ) durch Wasseraustritt in vielen Fällen die Siloxanbindung ( $\triangleright Si-O-Si \leftarrow$ ) ausgebildet wird. Die SiH-Gruppe ist relativ leicht zu oxydieren. Mit Alkalien entwickelt sie  $H_2$ , und sie läßt sich mit Halogenen umsetzen, wobei die Elektronegativität der übrigen Substituenten von Einfluß ist.

In engem Zusammenhang mit der technischen Entwicklung der siliciumorganischen Chemie steht die direkte Synthese von Alkyl- und Arylsilanen. Man versteht darunter die Bildung von Organohalogensilanen bei der Umsetzung von Alkyl- oder Arylhalogeniden mit elementarem Silicium in Anwesenheit von Katalysatoren bei höherer Temperatur. Diese Umsetzung, die 1941 von ROCHOW und wenig später davon unabhängig von R. MÜLLER gefunden wurde<sup>1</sup>, führt zu einem Gemisch verschiedener Siliciumverbindungen, wie  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $CH_3SiCl_3$ ,  $(CH_3)_3SiCl$ ,  $SiCl_4$ ,  $(CH_3)_4Si$ ,  $CH_3SiHCl_2$ ,  $(CH_3)_2SiHCl$ ,  $SiHCl_3$ . Die Reaktion läuft über Radikale, und die Lenkung auf bestimmte Endprodukte ist praktisch von großer Bedeutung. Da diese Reaktion von der CCl-Gruppe ausgeht, lassen sich die verschiedensten Alkylhalogenide einsetzen, womit auch komplizierter gebaute Verbindungen entstehen, wie vor allem aus den Arbeitskreisen von PETROW und R. MÜLLER bekannt ist.

Neben der Bildung von siliciumorganischen Verbindungen über metallorganische Reaktionen und über die direkte Synthese ist die Möglichkeit der Addition SiH-haltiger Verbindungen an Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen zu erwähnen, für die die Gleichungen (5) und (6) als typisch anzusehen sind.



Diese Additionsreaktion wird durch Peroxyde und UV-Bestrahlung katalysiert oder unter Druck bei höherer Temperatur durchgeführt. Als Nebenreaktion läuft mehr oder minder ausgeprägt die Eigenpolymerisation des Olefins. Die Reaktion hat gegenüber der direkten Synthese und der metallorganischen Bildungsreaktion den Vorzug, daß bei einer SiH-Gruppe außer der erwarteten keine weiteren Siliciumverbindungen entstehen.

Diese Additionsreaktion unterscheidet sich grundsätzlich von den Umsetzungen SiH-haltiger Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur der Si-H-Bindung in der Gasphase ablaufen. So bilden sich aus SiH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> drei verschiedene Gruppen von Verbindungen, von denen sich die erste von SiH<sub>4</sub> durch Ersatz von H-Atomen durch organische Gruppen ableitet. Die Verbindungen der zweiten bauen sich aus mehr oder minder langen Si-Si-Ketten auf (restliche Si-Valenzen durch R oder H abgesättigt) und die dritte wird durch die Verbindung [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] vertreten, in der jedes Si-Atom über Si-Si-Bindung mit drei weiteren Si-Atomen verbunden ist (restliche freie Valenz durch die CH<sub>3</sub>-Gruppe besetzt)<sup>2</sup>. Die Bildung dieser Verbindungen wird durch den thermischen Zerfall des Siliciumwasserstoffs ausgelöst, bei dem zunächst bevorzugt SiH<sub>3</sub>-Radikale und H-Atome entstehen, wie aus der Isolierung des Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> beim thermischen Zerfall des SiH<sub>4</sub> im strömenden System durch Abschrecken anzunehmen ist.

## II

Das allgemeine Interesse der Siliciumchemie hat sich in den vergangenen Jahren bevorzugt auf die einfachen Alkyl- und Arylhalogensilane gerichtet, da sich von diesen aus durch Hydrolyse und Kondensation die verschiedenen Typen von Organosiloxanen aufbauen lassen, in denen die Si-Atome (ähnlich wie in den Silicaten) über je ein O-Atom verbunden sind. Im Gegensatz zu den Organosiloxanen gehören Siliciumverbindungen, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind, noch keineswegs zum langjährigen Bestand der Siliciumchemie. Ansätze zum Aufbau der linearen Reihe liegen seit einigen Jahren mit der Darstellung der ersten Glieder der Kette durch metallorganische Synthesen<sup>3</sup> und Variationen der Rochow-Synthese<sup>4</sup> vor.

<sup>2</sup> G. FRITZ, *Z. Naturforsch.* 7b (1952) 207, 379, sowie *IUPAC-Colloquium, Münster (Westfalen) 1954*, Verlag Chemie, Weinheim, S. 53.

Fragen zum Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung von SiH<sub>4</sub> und Äthylsilanen mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> veranlaßten zur Untersuchung der thermischen Stabilität von SiH-haltigen und vollmethylierten Silanen, wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-SiH<sub>3</sub> und Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.<sup>5</sup> Dabei zeigte sich, daß die SiH-haltigen Silane um 400°C zerfallen und bei dieser Temperatur mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reagieren, daß aber beim Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> erst oberhalb 700°C die Zersetzung mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Bei diesem Zerfall tritt aber keine völlige Zerlegung der Molekel ein, sondern es vollzieht sich ein Aufbau von Verbindungen, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind und die zu einem großen Teil ringförmige Struktur haben<sup>5</sup>. Die präparative Darstellung dieser Pyrolyseprodukte des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wird möglich, wenn in ein evakuiertes Kreislaufsystem Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> verdampft und der Dampf mit einer Umlaufpumpe kontinuierlich durch eine erhitzte Reaktionszone getrieben wird. Die gebildeten höhermolekularen Verbindungen schieben sich unterhalb des Reaktionsgefäßes ab, während die nicht umgesetzten Anteile zusammen mit den flüchtigen Reaktionsprodukten erneut durch die Reaktionszone gehen. Die Summenformeln isolierter Verbindungen enthalten 1 bis 9 Si-Atome in der Molekel, und es bilden sich noch höhere Silicium-Kohlenwasserstoffe. Als Beispiele seien die ringförmigen Verbindungen Si<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Si<sub>4</sub>C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>, Si<sub>7</sub>C<sub>18</sub>H<sub>46</sub>, Si<sub>8</sub>C<sub>20</sub>H<sub>50</sub> angegeben<sup>6</sup>.

Diese und die entstehenden höhermolekularen Verbindungen sind reaktionsträge. Für weitere Untersuchungen zur Konstitution bemühten wir uns um die Darstellung von Verbindungen mit gleichem Grundgerüst und reaktionsfähigen Gruppen (z. B. Si-Cl-Gruppe). Eine Darstellungsmöglichkeit fand sich in der Pyrolyse der Methylchlorsilane, als wir feststellten, daß die drei Methylchlorsilane bei der Zersetzung oberhalb 700°C eine Anzahl von Verbindungen bilden, die weitgehend das gleiche Grundgerüst besitzen wie die obengenannten Verbindungen aus Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aber reaktionsfähige SiCl-Gruppen enthalten<sup>7</sup>.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wurde immer deutlicher, daß eine Klärung zahlreicher Fragen nur möglich ist, wenn die Arbeiten auf einer breiteren Basis weitergeführt werden. So sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der Si-C-Bindungen relativ gering, und vor allem fehlt es der Siliciumchemie und besonders der Chemie der Si-Methylen-Verbindungen an systematischen Untersuchungen, aus denen sich übersichtliche

<sup>3</sup> L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, J. GOLD und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 980, 71 (1949) 2746.

<sup>4</sup> W. J. PATNODE und R. W. SCHIESSLER, *Amer. Pat.* 2381002 und 238100 (1945). N. S. NAMETKIN, A. V. TOPCHIEV und V. J. ZETKIN, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 93 (1953) 1045, *Chem. Abstr.* 1955, 842.

<sup>5</sup> G. FRITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 273 (1953) 275. G. FRITZ und B. RAABE, *Z. anorg. allg. Chem.* 286 (1956) 149, 299 (1959) 232.

<sup>6</sup> G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 299 (1959) 302.

<sup>7</sup> G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMMER und G. TEICHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 302 (1959) 60.

Abbaureaktionen ergeben, die zur Klärung vieler Fragen unerlässlich sind. Auch der Bestand an geeigneten analytischen Methoden ist zu gering.

Fast alle Reaktionen, die eine Darstellung von Siliciumverbindungen ermöglichen, führen zu Gemischen verwandter Verbindungen, die meist schwer zu trennen sind und sich noch schwieriger nebeneinander quantitativ bestimmen lassen, wenn sie in kleinen Mengen vorliegen. Das gilt besonders für die durch Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  und der Methylchlorosilane gewonnenen Gemische. Diese veranlaßte uns vor Jahren zur Ausarbeitung gaschromatographischer Trennverfahren für reaktionsfähige Siliciumverbindungen<sup>8</sup>, die heute als praktisch verwendbare Analysenmethoden verfügbar sind.

Von Wichtigkeit für die Weiterentwicklung der Chemie der Si-Methylen-Verbindungen ist die Kenntnis geeigneter Spaltungsreaktionen, die wir für analytische und präparative Untersuchungen benötigen und die bei systematischer Untersuchung auch einen Einblick in die Bindungsverhältnisse ermöglichen.

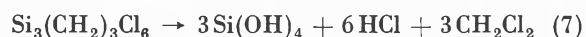
Die Si-C-Bindung in den Methylsilanen und Si-Methylen-Verbindungen ist so beständig, daß sie einem übersichtlichen alkalischen Abbau nicht zugänglich ist. Die Si-C-Bindung ist aber schwach polar, und so ist es verständlich, daß die Hydrolysebeständigkeit der Si-C-Bindung in einfachen Methylsilanen zurückgeht, wenn man in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe H durch Cl ersetzt. Angelsächsische Autoren<sup>9</sup> beobachteten, daß in C-chlorierten Methylsilanen eine alkalische Spaltung der Si-C-Bindung möglich ist und daß dabei ein Chlormethan entsteht, das der Chlorierungsstufe der Si- $\text{CH}_3$ -Gruppe entspricht. Auf dieser Beobachtung fußend sollte die Ausarbeitung einer quantitativen Gruppenbestimmung möglich sein, wenn die Bedingungen bekannt sind, unter denen die Spaltung quantitativ erfolgt und ausschließlich das Methanderivat der Chlorierungsstufe der Siliciumverbindung entsteht. Wir haben deshalb die Hydrolyse verschieden chlorierter Methylsilane bei wechselnder Alkalität durchgeführt und die gebildeten Chlormethane quantitativ gaschromatographisch bestimmt<sup>10</sup>. Aus der Si- $\text{CHCl}_2$ - und Si- $\text{CCl}_3$ -Gruppe entstehen bei bestimmter Alkalität nur  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{HCCl}_3$ . Die Si- $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe ist erheblich beständiger, und hier spaltet sich neben der Si-C- auch teilweise die C-Cl-Bindung, so daß  $\text{CH}_3\text{Cl}$ - und Cl-Ionen nebeneinander auftreten. Da aber unter diesen Bedingungen nur diese Gruppe aus der C-Cl-Bindung Cl-Ionen bildet, ist die quantitative Bestimmung aller Gruppen nebeneinander möglich, wenn man neben der gaschromatographischen Bestimmung auch die Cl-Ionen-Konzentration in der

Lösung vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Um eine Grundlage für die Bestimmung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen zwei Si-Atomen zu erhalten, wurde die Photochlorierung des  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$  zum  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$  untersucht, die sich praktisch ohne Spaltung der Molekel vollzieht. Aus  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  bildet sich bei der Hydrolyse ein Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach



Hier wird bereits der Unterschied zwischen der Si- $\text{CCl}_2\text{H}$ - (I) und Si- $\text{CCl}_2$ -Si-Gruppe (II) sichtbar. Während (I) in schwach saurer Lösung beständig ist und in neutraler Lösung nur teilweise zum  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gespalten wird, ist (II) bereits im schwach sauren Milieu nicht mehr vollständig beständig und wird im neutralen bereits quantitativ gespalten.

Diese Untersuchungen über die Hydrolyse der Si-C-Bindung hatten wir unternommen, um u. a. über die Abbaureaktionen einen Beweis für die ringförmigen Silicium-Methylen-Verbindungen zu erhalten, wie ein Beispiel zeigen soll. Bei der Pyrolyse des  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  entsteht neben anderen Siliciumverbindungen das kristalline  $\text{Si}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_6$ , dessen ringförmige Struktur bereits aus den IR-Spektren über das Fehlen der  $\text{CH}_3$ -Banden nachgewiesen wurde. Bei der Photochlorierung konnten wir zur vollständigen Chlorierung aller CH-Gruppen kommen und das  $\text{Si}_3(\text{CCl}_2)_3\text{Cl}_6$  isolieren<sup>11</sup>. Wenn in der Ausgangsverbindung wirklich nur  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Ring und keine  $\text{CH}_3$ -Gruppen als Substituenten vorkommen, sollte bei der hydrolytischen Spaltung die berechnete Menge  $\text{CH}_2\text{H}_2$  entstehen nach Gl. (7)



Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein, so daß über den quantitativen chemischen Abbau die Strukturformel bestätigt ist. Diese Methode der Gruppenbestimmung nach einer Chlorierung bis zur Endstufe hat sich auch bei der Untersuchung anderer ringförmiger Silicium-Methylen-Verbindungen mit 4 und 7 Si-Atomen in der Molekel bewährt.

### III

So vorteilhaft diese alkalische Spaltungsreaktion in vielen Fällen auch ist, so hat sie den großen Nachteil, daß die Si-haltige Komponente des Spaltproduktes nicht faßbar ist, da sie zunächst die SiOH-Gruppe erhält und dann in höhermolekulare Produkte übergeht. Es war deshalb beabsichtigt, in bestimmten Fällen die Spaltungen der Si-C-Bindungen so durchzuführen, daß definierte Siliciumverbindungen entstehen. Das wäre möglich, wenn die Spaltung mit Halogen oder HX durchzuführen ist, da dabei die Si-X-Gruppe zu erwarten ist.

<sup>8</sup> G. FRITZ und D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 241. G. FRITZ und D. KSINSIK, noch unveröffentlicht.

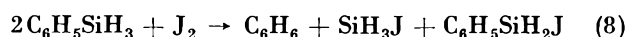
<sup>9</sup> R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1870, 68 (1946) 2291. Ph. A. Di GIORGIO, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3512.

<sup>10</sup> G. FRITZ, J. GROBE und D. KSINSIK, *Z. anorg. allg. Chem.* 302 (1961) 175.

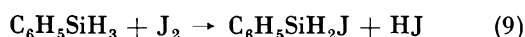
<sup>11</sup> G. FRITZ, D. HABEL und G. TEICHMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 303 (1960) 85.

Es sind in der Literatur einige Arbeiten<sup>12</sup> bekannt, die solche Spaltungen mit Metallhalogeniden beschreiben, aber zu keinem für unsere Ziele ermutigenden Ergebnis führen, da meist unübersichtliche Disproportionierungen auftreten. Nachdem die Bedingungen zur gaschromatographischen Trennung Si-H- und SiCl-haltiger Verbindungen vorlagen, konnte die Umsetzung verschiedenster Organosilane mit Halogen und Halogenwasserstoffen erneut in Angriff genommen werden, da nun sehr kleine Mengen präparativ aufgearbeitet werden können und der Ablauf der Umsetzung sich durch gaschromatographische Untersuchung kleiner Proben laufend kontrollieren läßt. Diese Untersuchungen führten nicht in allen Fällen zu einem befriedigenden Abschluß, aber bei den verschieden substituierten Phenylsilanen wurden übersichtliche Ergebnisse erhalten.

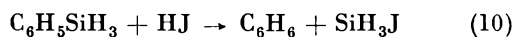
Bei der Einwirkung von  $J_2$  auf  $C_6H_5SiH_3$  ist eine exotherme Reaktion zu beobachten, bei der niedrigsiedende Substanzen entstehen, so daß eine alleinige Jodierung der SiH-Gruppen des Phenylsilans auszuschließen ist. Die flüchtige Fraktion enthält zu gleichen Teilen Benzol und  $SiH_3J$ , und das eingesetzte  $C_6H_5SiH_3$  wird völlig verbraucht<sup>13</sup>. Als höhersiedendes Reaktionsprodukt ist das  $C_6H_5SiH_2J$  zu isolieren, so daß die Beobachtungen durch folgende Gleichung



wiedergegeben wird. Es ist auffallend, daß bei der Umsetzung Benzol entsteht, das nicht durch eine direkte Spaltung der Si-C-Bindung mit  $J_2$  gebildet werden kann. Das neben dem  $SiH_3J$  zunächst zu erwartende Jodbenzol tritt auch nicht in Spuren auf, wie die gaschromatographische Untersuchung ergab. Die Bildung von  $C_6H_5SiH_2J$  bei der Umsetzung von  $C_6H_5SiH_3$  mit  $J_2$  schließt das Auftreten von HJ ein nach



Mit Gl. (9) beginnt offenbar die Umsetzung, und der gebildete HJ reagiert weiter nach



Dies veranlaßte die nähere Untersuchung der Umsetzung zwischen  $C_6H_5SiH_3$  und HJ. Leitet man oberhalb Raumtemperatur HJ in Phenylsilan ein, so beobachtet man die Bildung von Benzol und  $SiH_3J$ , aber daneben entsteht auch  $C_6H_5SiH_2J$ . Die Bildung muß nach Gl. (11)



erfolgen<sup>14</sup>. Diese Jodierung mit HJ tritt bei tiefen Temperaturen zugunsten der Spaltungsreaktion völlig zurück. Kondensiert man HJ auf  $C_6H_5SiH_3$  und läßt das

flüssige Gemisch bei  $-40^\circ C$  einige Stunden stehen, so entstehen nur Benzol und  $SiH_3J$ .<sup>15</sup>

Aus den geschilderten Reaktionen ist zu erkennen, daß ein erheblicher Unterschied im Verhalten des  $C_6H_5SiH_3$  und  $C_6H_5SiH_2J$  gegen  $J_2$  und HJ bestehen muß. Beim  $C_6H_5SiH_2J$  erfolgt zwar noch die Spaltung der Si-Phenyl-Gruppe mit HJ unter Bildung von Benzol und  $SiH_2J_2$ , aber diese Umsetzung verläuft erheblich langsamer als die Spaltung des  $C_6H_5SiH_3$ .<sup>16</sup> Diese Beobachtung führte zu der Frage, ob die Spaltungsreaktion der Si-Phenyl-Gruppe eine Eigenschaft aller Phenylsilane ist, oder ob sie auf ganz bestimmte Typen von Phenylsilanen beschränkt bleibt und welche Gesetzmäßigkeiten sich für das Eintreten bzw. Ausbleiben dieser Reaktion ergeben. Betrachtet man die SiH-Gruppe im  $C_6H_5SiH_3$ , so hat der Wasserstoff den Charakter eines schwach negativen Substituenten am Silicium, und wenn wir ihn durch Jod ersetzen, haben wir einen stärker negativen eingeführt. Bezogen auf die Umsetzung des  $C_6H_5SiH_3$  und  $C_6H_5SiH_2J$  mit HJ bedeutet dies, daß mit Einführung eines negativeren Substituenten die Spaltungsreaktion schwerer erfolgt. Um diese Frage zu klären, haben wir eine Reihe von Derivaten des  $C_6H_5SiH_3$  dargestellt, in denen der Wasserstoff der SiH-Gruppen durch jeweils stärker negative Gruppen ersetzt ist, und deren Verhalten gegen HJ bzw. den anderen Halogenwasserstoffen untersucht<sup>16</sup>.

In diesen Verbindungen erfolgt die Phenylspaltung immer langsamer, je negativer die Substituenten am Si-Atom werden. Sie bleibt schließlich ganz aus. Es ist daraus zu schließen, daß in den Derivaten des  $C_6H_5SiH_3$  mit der negativen Substitution der SiH-Gruppen eine höhere Beständigkeit der Si-C-Bindung in der Si-Phenyl-Gruppe erreicht wird. Man kann diese Erscheinung damit erklären, daß mit zunehmend negativem Charakter der Substituenten am Silicium infolge des Induktionseffektes der polare Anteil der Si-Phenyl-Gruppe vermindert wird. In gleichem Maße sollte die Spaltung mit HX schwerer erfolgen. Auch aus spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß stark elektronegative Substituenten am Silicium benachbarte Bindungen verstärken<sup>17</sup>. Auch bei der Umsetzung der Phenylsilane mit Halogenen macht sich dieser Effekt bemerkbar<sup>16</sup>.

#### IV

Wir wollen nun die Frage stellen, welche Anwendungen sich aus diesen Untersuchungen für die präparative und analytische Seite ergeben. Es ist naheliegend, daß man so einfach durchzuführende Reaktionen für präparative Zwecke auszunutzen versucht, zumal es sich bei den Reaktionsprodukten um Si-Verbindungen handelt, die sonst nur sehr umständlich darzustellen sind.

<sup>12</sup> B. O. PRAY, L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, G. T. KERR, PH. A. DI GIORGIO und F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 433. C. EABORN, *J. Chem. Soc. [London]* 1949, 2755.

<sup>13</sup> G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 191.

<sup>14</sup> M. G. WORONKOW und JU. I. CHUDOBIN, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR [Abt. chem. Wiss.]* 1956, 805.

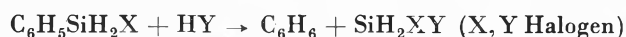
<sup>15</sup> G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 306 (1960) 191.

<sup>16</sup> G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 105.

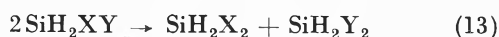
<sup>17</sup> J. GOUBEAU, *IUPAC-Colloquium, Münster (Westfalen) 1954*, Verlag Chemie, Weinheim, S. 69. H. KRIEGSMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 299 (1959) 138.

Die SiH-haltigen Br- und Jodsilane waren bisher z. B. vom SiH<sub>4</sub> aus durch Umsetzung mit HX bei höherer Temperatur in Anwesenheit von Al-halogenid zugänglich, wobei schwer zu trennende Substanzgemische entstehen<sup>18</sup>.

Einige dieser Verbindungen, SiH<sub>3</sub>J, SiH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>Br, SiH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>2</sub>Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>2</sub>Cl, lassen sich nun durch einfaches Aufkondensieren von HBr oder HCl auf C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>3</sub> oder (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> gewinnen, wobei keine schwer zu entfernenden Nebenprodukte entstehen<sup>18a</sup>. Da für die Spaltung die Elektronegativität der Substituenten entscheidend ist, lassen sich substituierte Phenylsilane auch mit einem Halogenwasserstoff spalten, der ein von Phenylhalogeniden verschiedenes Halogenatom enthält<sup>19</sup>.



Dabei sind SiH-haltige Halogensilane mit verschiedenen Halogenatomen in der Molekel zu erwarten. Solche Verbindungen waren bisher weitgehend unbekannt. Man hat über diese Spaltungen die Möglichkeit, etwas über ihre Eigenschaften zu erfahren. Verbindungen dieses Typs SiH<sub>2</sub>XY disproportionieren leicht nach



Dazu ist meist bei der Spaltung ein Austausch des Halogens des Halogenwasserstoffs mit dem der Si-X-Gruppe zu beobachten, der lediglich bei Verwendung von HJ ausbleibt.

Die Kenntnisse über die Spaltung der Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in Derivaten des Phenylsilans ermöglichte die Ausarbeitung einer einfachen quantitativen Bestimmung der Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- und Si-H-Gruppe. Diese lassen sich durch Umsetzung mit einer bekannten Lösung von Brom in Eisessig quantitativ spalten, und die Rücktitration des überschüssigen Broms ermöglicht die Bestimmung. Dabei erfolgt die Spaltung der Si-H-Gruppe leichter als die der Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe, so daß auch beide nebeneinander in der gleichen Molekel erfaßt werden können<sup>20</sup>.

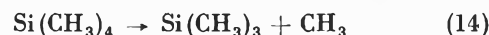
## V

Trotz der geschilderten Spaltungsreaktionen fehlen bei der Untersuchung der Silicium-Methylen-Verbindungen noch geeignete Abbaureaktionen zur Strukturbestimmung. Es wird damit die Anwendung von Methoden erforderlich, die von der rein chemischen Arbeitsweise unabhängig sind und diese ergänzen. Wir haben deshalb an linearen und ringförmigen Silicium-Methylen-Verbindungen massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, um die charakterlichen Eigenschaften dieser Typen im Massenspektrum zu er-

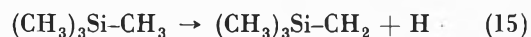
mitteln<sup>21</sup>. Es wurden die Spektren einfacher Silicium-methylene untersucht, die am C-Atom zwischen den beiden Si-Atomen verschieden substituiert sind. Danach lassen sich im Massenspektrum lineare und ringförmige Siliciummethylene leicht unterscheiden, und in den am Brücken-C-Atom substituierten Siliciummethylenen erfolgt die Spaltung unter gleichen Bedingungen im Massenspektrometer um so leichter, je weiter substituiert ist.

## VI

Wie anfangs erwähnt, beobachten wir bei der Pyrolyse des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> eine Reihe von Si-Methylen-Verbindungen, von denen einige isoliert und untersucht werden konnten. Diese bilden sich bei kurzen Verweilzeiten in der Reaktionszone. HELM und MACK<sup>22</sup>, die sich von einer anderen Problemstellung aus mit dem thermischen Zerfall des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> unter statischen Bedingungen beschäftigten, stellten einen Zerfall in Silicium, Kohlenstoff, SiC, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und niedere Kohlenwasserstoffe fest und geben den Primärschritt der Zerfallsreaktion nach Gl. (14)



an. Diese Reaktion genügt aber nicht zur Erklärung der von uns beobachteten Verbindungen. Wir nehmen zusätzlich einen Zerfall nach Gl. (15)



an, womit die Radikale verfügbar sind, die zur Bildung der einfachsten Silicium-Methylen-Verbindung



benötigt werden. Die Annahme der Spaltung der CH-Gruppe ist sicher berechtigt, denn die Reaktionen erfolgen um 700 °C. Diese beiden Reaktionen erklären zwar die Bildung des Grundkörpers, lassen aber die bevorzugte Bildung der ringförmigen Verbindungen nicht ohne weiteres verstehen. Um eine fundiertere Vorstellung von den Vorgängen zu erhalten, haben wir mit den vorher kurz geschilderten gaschromatographischen und massenspektrometrischen Voraussetzungen die Pyrolyseprodukte des Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> erneut untersucht<sup>23</sup>. Es war das Ziel, nach Darstellung größerer Mengen von Pyrolyseprodukten zunächst alle gasförmigen und bei Normaldruck destillierbaren Verbindungen mit Hilfe gaschromatographischer und chemischer Untersuchungsmethoden zu erfassen, den Anteil einer jeden Verbindung am gesamten Reaktionsprodukt zu bestimmen und die Strukturformeln aller häufiger auftretenden Verbindungen zu sichern, um damit die Kenntnisse über Si-Methylen-Verbindungen zu erweitern und einen Einblick in den Bildungsmechanismus zu erhalten.

<sup>18</sup> A. STOCK und C. SOMIESKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 51 (1918) 989, 50 (1917) 1739. H. J. EMELÉUS, A. S. MADDOCK und C. REID, *J. Chem. Soc. [London]* 1941, 353.

<sup>18a</sup> G. FRITZ und D. KUMMER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1143.

<sup>19</sup> G. FRITZ und D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 310 (1961) 327.

<sup>20</sup> G. FRITZ und H. BURDT, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

<sup>21</sup> G. FRITZ, H. BUHL, J. GROBE, F. AULINGER und W. REERING, *Z. anorg. allg. Chem.* 312 (1961) 201.

<sup>22</sup> D. F. HELM und E. MACK jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 60.

<sup>23</sup> G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 315 (1962) 157.

Die experimentellen Einzelheiten darf ich weitgehend übergehen. Es wurden im Bereich von 54°C (760 mm Hg) bis 280°C (1 mm Hg) 28 Fraktionen abgetrennt und davon die ersten 22 gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigte sich, wie zu erwarten war, daß alle Fraktionen mehr oder minder starke Gemische darstellten und darin insgesamt 45 verschiedene Verbindungen vorliegen. Der Anteil der einzelnen Verbindungen am gesamten Reaktionsprodukt liegt zwischen 0,001 und 11%, und zwar kommen:

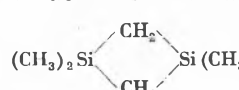
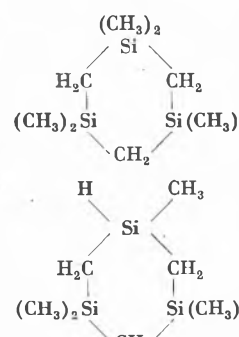
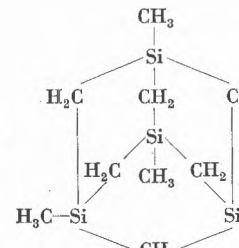
15 Verbindungen	1% ;
9 „	1 bis 0,5% ;
11 „	0,5 bis 0,1% ;
13 „	0,1% ;

das sind 52,9% (1590 ml) des gesamten Reaktionsproduktes. Der Rest besteht aus höhermolekularen, in Benzol löslichen Silicium-Kohlenwasserstoffen.

Eine unter diesen Verbindungen verdient bezüglich des Bildungsmechanismus ganz besonderes Interesse. In der Fraktion der Verbindungen mit zwei Si-Atomen in der Molekel fanden wir im Gaschromatogramm zwischen den Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  eine weitere Substanz, für die wir nach gaschromatographischer Abtrennung einer kleinen Menge die Summenformel  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$  (144) fanden. Die Verbindung zeigte reduzierende Eigenschaften und addiert Brom, aber im IR-Spektrum war keine Si-H-Gruppe zu sehen. Das Additionsprodukt mit Brom enthält eine Si-Br- und eine C-Br-Gruppe, deren Bildung durch Addition des Broms an eine Si-C-Doppelbindung in der Ausgangsverbindung erklärt werden könnte, so daß die Strukturformel  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  in Betracht gezogen wurde<sup>24</sup>. Für das  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$  ist aber auch die Möglichkeit eines Vierrings, des 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutans zu diskutieren. Im Rahmen der weiteren Untersuchung haben wir jetzt diesen Vierring über metallorganische Zwischenglieder synthetisiert und gaschromatographisch mit dem  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$  aus der Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  verglichen<sup>25</sup>. Danach sind beide Verbindungen identisch. Auch die ramanspektroskopische und Kernresonanz-Untersuchung<sup>25</sup> am  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$  aus der Pyrolyse bestätigen die Ringstruktur\*. In Tabelle 1 sind die im Hydrolyseprodukt des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  häufiger vorkommenden Verbindungen zusammengestellt, wobei der Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt angegeben ist. Die Formel des  $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$  (urotropinähnliche Strukturformel) ist aus den chemischen Eigenschaften und dem Massenspektrum gesichert. Kristallographische Strukturuntersuchungen sind im Gange.

Während also der Anteil der Kohlenwasserstoffe vom Methan zum Hexan hin abnimmt, steigt der Anteil der

Tabelle 1: Verbindungen aus der Hypolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 

Verbindung	Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt (Vol.%)
1. Benzol	0,9
2. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	2,4
3. 	3,2
4. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	6,9
5. $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{18}$	0,7
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5,6
7.  und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	zusammen 7,5
8. 	10,1

Si-haltigen Verbindungen vom  $\text{SiH}_4$  zu den höheren stark an.

Schon vorher wurde betont, daß die von HELM und MACK aus dem statisch geführten thermischen Zerfall des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  abgeleitete Zerfallsreaktion, Gl. (14), zur Erklärung der bei kurzer Zersetzungsarbeit von uns beobachteten Silicium-Methylen-Verbindungen nicht ausreicht und durch die Reaktion, Gl. (15), ergänzt werden muß, um die Bildung des Grundkörpers nach

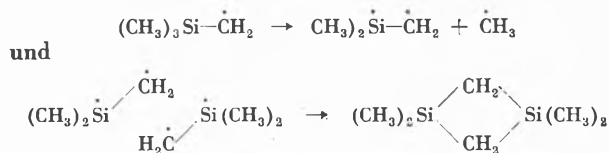


zu verstehen. Die bevorzugte Bildung der höheren, ringförmig gebauten Silicium-methylen-Verbindungen, z. B. des Silicium-hexamethyl-cyclocarbosilans, blieb schwer zu deuten. Von besonderem Interesse erscheint uns daher die Isolierung des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans. Die Verbindung gibt einen weiteren Einblick in diese Reaktionen<sup>23</sup>. Ihre Bildung ist im Anschluß an Gl. (15) denkbar nach

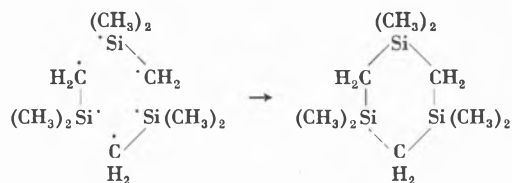
\* Angefügt bei Abfassung des Manuskriptes.

<sup>24</sup> G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 311 (1961) 325.

<sup>25</sup> G. FRITZ, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH, J. GROBE, W. KEMMERLING und G. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.



Über das Radikal  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\text{C}\dot{\text{H}}_2$  wird die Bildung des Sechsrings verständlich nach



Wie weit über das Radikal  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\text{C}\dot{\text{H}}_2$  als Zwischenverbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{C}\dot{\text{H}}_2$  auftreten kann, ist noch nicht zu übersehen.

Für die Bildung der höheren Silicium-Methylen-Verbindungen, wie  $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$  (Tabelle 1, Nr. 8) oder  $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ , sind noch weitere Annahmen erforderlich.

## VII

In der Einleitung habe ich in Übersicht metallorganische Reaktionen zur Bildung von Si-C-Bindungen dargelegt, die einfach und übersichtlich erscheinen, da es sich um eine Übertragung der organischen Gruppe auf das Si-Atom unter Bildung des Alkali- oder Mg-Halogenids handelt. Diese metallorganische Synthese wird aber komplizierter, wenn wir zu Si-Methylenen übergehen, die am C-Atom halogeniert sind. Wir sind auf diese Erscheinungen aufmerksam geworden, als wir uns für die schrittweise Synthese von ringförmigen Si-Methylenen interessierten.

Für Synthesen höherer Silicium-Methylene erschien uns das  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$  eine interessante Ausgangssubstanz<sup>26</sup>, da nach den Erfahrungen bei der Umsetzung der Si-Cl-Gruppe mit  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  oder  $\text{LiCH}_3$  eine Methylierung zum  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  erwartet werden konnte. Daß aber Verbindungen mit einem vollchlorierten C-Atom zwischen zwei Si-Atomen besondere Eigenschaften haben, konnten wir bereits beim ringförmigen  $(\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2)_3$ <sup>11</sup> und besonders beim Vergleich des  $(\text{SiH}_3)_2\text{CCl}_2$ <sup>27</sup> mit dem  $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$  beobachten. Während die reine H-Verbindung leicht zu handhaben ist, ist die C-chlorierte Verbindung unbeständig und neigt zu unangenehmen Explosionen. Die Umsetzung des  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  oder  $\text{LiCH}_3$  brachte nicht das  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CCl}_2$ . Unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen bilden sich direkt aus den Komponenten ohne Hydrolyse eventuell vorhandener Mg- oder Li-haltiger Zwischenprodukte die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> G. FRITZ und J. GROBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 77.

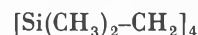
<sup>27</sup> G. FRITZ, G. TEICHMANN und H. THEILKING, *Angew. Chem.* 72 (1960) 209.

Tabelle 2: Umsetzung des  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$

	mit $\text{CH}_3\text{MgCl}$	mit $\text{LiCH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,5 %	5 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,1 %	23 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{CH}_2$	84,6 %	3 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,3 %	25 %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,2 %	28 %

Sie entstehen in beiden Umsetzungen in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen (Tabelle 2). Auf den Bildungsmechanismus kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Umsetzung verdeutlicht aber, welche Komplikationen bei metallorganischen Umsetzungen an Siliciumverbindungen auftreten können. Änderungen im Gerüst sind bei der Methylierung auch zu beobachten, wenn das die beiden Si-Atome verbindende C-Atom nicht chloriert ist. So zeigte sich bei der Methylierung des  $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SiCl}_3$  mit  $\text{CH}_3\text{MgX}$ , daß neben  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (80%) zu etwa 20% die 1,2-Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  entsteht<sup>28</sup>. Die Umlagerung erfolgt im Zusammenhang mit der Methylierung der SiCl-Gruppen, denn die methylierten Verbindungen zeigen unter sonst gleichen Bedingungen keine Änderung.

Von erheblicher Bedeutung für die weitere Entwicklung der ringförmigen Silicium-Methylene, wie sie über die Pyrolyse des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  und der Methylchlorsilane zugänglich wurden, ist die übersichtliche metallorganische Synthese solcher Ringsysteme. Diese setzt Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen, sowohl am Silicium- als auch am Kohlenstoffatom, voraus, aus denen sich Si-Methylen-Verbindungen mit mehreren Si-Atomen aufbauen lassen, die an ausgewählten Atomen funktionelle Gruppen tragen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten liegen sowohl in der Gewinnung entsprechender metallorganischer Verbindungen als auch im Vermeiden von unerwünschten Nebenreaktionen der funktionellen Gruppen. Die Synthese des Achtrings



gibt zu erkennen<sup>29</sup>, daß diese Schwierigkeiten überwindbar sind.

Die Chemie des Siliciums ist heute auf einer breiten Basis in voller Entwicklung, und wir werden in den kommenden Jahren mit weiteren Ergebnissen rechnen können.

<sup>28</sup> G. FRITZ und G. SONNTAG, *Z. anorg. allg. Chem.*, in Vorbereitung.

<sup>29</sup> G. FRITZ und H. BUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* 314 (1962) 35.

## Aus der Chemie der Silikone\*

Von H. STAMM

Forschungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG, Essen (Ruhr)

### Summary

Silicones or organopolysiloxanes are defined as being substances which on the one hand are containing Si-C linkages and on the other hand Si-O-Si bridges. It is easy to obtain Si-O-Si bridges by intermolecular condensation of organosilanoles, which therefore are applied as monomeric intermediate products for the synthesis of silicones. The functionality of the organosilanoles applied and their reciprocal proportion during the condensation reaction are determinative for the structure and state of the resulting organopolysiloxanes (silicone oils, silicone rubber, silicone resins, etc.).

In general the organosilanoles are not isolated in the course of a silicone synthesis, in most cases they are rather formed by reaction of water on hydrolysable silicon-functional organo-Si-compounds, especially organosiliconchlorides, and introduced immediately into the condensation reaction. The organosiliconchlorides are the real initial products of a silicone synthesis which are to be prepared in as pure a form as possible; of the methods for producing organosilicon-chlorides there are discussed the "direct synthesis", the Grignard synthesis and the synthesis by reaction of carbon compounds with Si-H groups.

The organopolysiloxane mixtures obtained by hydrolysis of organosiliconchlorides and subsequent condensation of organosilanoles frequently are reaching the end stage necessary for their practical application only by an aftertreatment ("equilibration" of silicone oils, curing of silicone resins).

Nach Aufbau und Verhalten sind die Silikone einerseits als Derivate der Kieselsäure und der Silikatgläser, andererseits als Verwandte der Kohlenwasserstoffe zu betrachten. Sie sind also Träger einer ganz eigenartigen Kombination von Eigenschaften, und das hat zur Folge gehabt, daß sie sich innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte als wertvolle Werkstoffe für die verschiedensten Verwendungsgebiete haben durchsetzen können. Von dem, was die Silikone technologisch so interessant macht, soll aber im wesentlichen erst in den anschließenden Vorträgen gesprochen werden; mir ist im Rahmen unserer Tagung die Aufgabe zugefallen, Ihnen einen kurzen Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Chemie der Silikone und besonders ihrer Herstellung zu geben.

Da der Begriff «Silikone» mit wechselnder Bedeutung verwendet wird, ist es zweckmäßig, zunächst zu definieren, was hier darunter verstanden werden soll. Wir wollen als Silikone solche Substanzen bezeichnen, die die beiden folgenden Merkmale aufweisen:

1. sie enthalten organische Reste, wie z. B. Methyl-, Phenyl- oder Vinylgruppen, die mit einem ihrer C-Atome direkt an Si gebunden sind, d. h. sie sind echte Organosiliciumverbindungen;

2. sie enthalten zwei oder mehr Si-Atome, die durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind, im einfachsten Falle also  $\text{—Si—O—Si—}$ . Diese Gruppierung

bezeichnet man nach der auf ALFRED STOCK zurückgehenden Nomenklatur für Derivate des Silans,  $\text{SiH}_4$ , als Siloxanbindung. Stoffe, die diese Bindung enthalten, heißen Siloxane, und zwar spricht man je nach der Anzahl von Si-Atomen, die in der einzelnen Molekel über  $\text{—O—}$  miteinander verknüpft sind, von Di-, Tri-, Tetrasiloxanen bzw. ganz allgemein von Polysiloxanen.

Nach unserer Definition sind Silikone also *Organopolysiloxane*.

Es sei daran erinnert, daß es Verbindungstypen gibt, bei denen Si-Atome durch  $\text{—S—}$ ,  $\text{—NH—}$ ,  $\text{—CH}_2\text{—}$  oder andere Brücken analog der Siloxanbindung miteinander verknüpft sind. Von diesen Silthianen, Silazanen, Silmethylenen usw. soll hier aber nicht die Rede sein.

Eine der einfachsten Substanzen, die unserer Definition für die Klasse der Silikone genügt, ist das Hexamethyldisiloxan



eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit («Silikonöl 0,65»). Daß aber auch verhältnismäßig hochpolymere und gegebenenfalls stark vernetzte Organopolysiloxane existieren können, ergibt sich einerseits schon aus der Vierwertigkeit des Siliciums, andererseits aus der Analogie zwischen Silikon- und Silikatstrukturen, einer Analogie, die sich auch bei der Entstehung dieser Strukturen zeigt.

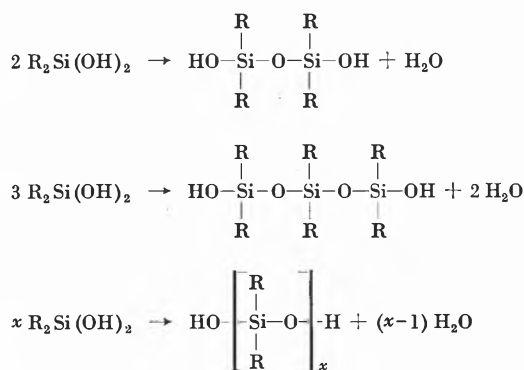
Man weiß seit langem, daß es unter Beachtung besonderer experimenteller Bedingungen zwar möglich ist, sehr verdünnte wäßrige Lösungen der monomeren Kieselsäure,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , herzustellen, daß solche Lösungen aber sehr rasch «altern», wobei das  $\text{Si}(\text{OH})_4$  unter fortschreitender Wasserabspaltung in zunächst kolloidal gelöste, später unlöslich werdende Polykieselsäuren übergeht. Im Gegensatz zur Kohlensäure, die ihr Wasser intramolekular abspaltet, kann die Kieselsäure, da es Mehrfachbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff normalerweise nicht gibt (vgl. aber die Existenz von monomeren  $\text{SiO}$  als Dampf) nur durch intermolekulare Kondensation und unter Ausbildung von Siloxanbindungen wasserärmer werden. Die Tendenz zu dieser Art von spontan verlaufender Kondensation bleibt erhalten, wenn man einen Teil der OH-Gruppen in der Monokieselsäure durch organische Reste ersetzt, d. h. wenn man zu den Organosilanolten übergeht:

\* Vorgetragen am 3. Februar 1962 an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Basel.

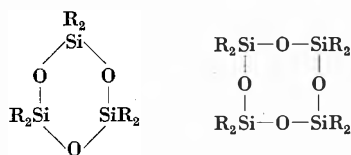
$\text{Si(OH)}_4$	Orthokieselsäure («Silantetrol»), tetrafunktionell
$\text{RSi(OH)}_3$	Organosilantriol, trifunktionell
$\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$	Diorganosilandioldiol, difunktionell
$\text{R}_3\text{SiOH}$	Triorganosilanol, monofunktionell

Solche Organosilanole (R meist Methyl, häufig auch Phenyl, seltener ein sonstiger Kohlenwasserstoffrest) spielen denn auch bei der Herstellung von Silikonen die Rolle der monomeren Bausteine. Man sieht ohne weiteres, daß man mit diesen wenigen Typen von Bausteinen recht verschiedenartige Polysiloxanstrukturen aufbauen kann. Die Kombinationsmöglichkeiten, die diese Bausteine bieten, sind durch ihre Funktionalität, d.h. die Anzahl der kondensationsfähigen OH-Gruppen an ihrem Si-Atom, gegeben. Wie bei anderen Polykondensationsreaktionen auch liefern die difunktionellen Monomeren ketten- oder ringartige Strukturen, wobei man die monofunktionellen als Kettenstopper bzw. Kettenlängenregler benutzen kann, während die trifunktionellen Monomeren als Vernetzer wirken. Gelegentlich macht man bei der Herstellung von Silikonen auch von der besonders stark vernetzenden Wirkung der tetrafunktionellen Orthokieselsäure Gebrauch.

Läßt man beispielsweise Diorganosilandioldiolmolekeln unter Ausbildung von Siloxanbrücken miteinander reagieren, so erhält man nach den folgenden Reaktionsgleichungen ein Gemisch von  $\alpha, \omega$ -Dihydroxyorganopolysiloxanen verschiedener Kettenlänge:



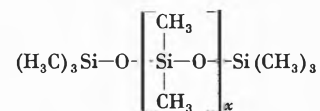
Die beiden endständigen Hydroxylgruppen dieser Art von Polysiloxanmolekeln sind natürlich zu weiterer Kondensation fähig. Diese kann intermolekular, aber auch intramolekular erfolgen. Im letzteren Falle bilden sich Polysiloxanringe, wie z. B.



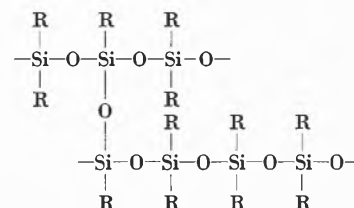
Solche zyklischen Siloxane entstehen leicht und sind relativ stabil. Mit der Tatsache, daß sie in ihrer Bruttoformel  $[\text{R}_2\text{SiO}]_x$  an die Ketone  $\text{R}_2\text{CO}$  erinnern (ohne

nach ihrer Struktur und ihrem Verhalten deren echte Siliciumanaloge zu sein), hängt die Namensgebung «Silikone» für die ganze Stoffgruppe zusammen.

Ein anderes und für die Silikonchemie besonders wichtiges Mittel, um die beiden endständigen OH-Gruppen der kettenförmigen Kondensationsprodukte aus Diorganosilandioldiol zu blockieren (und die Kettenlänge damit zu stabilisieren), besteht darin, daß man diese OH-Gruppen mit monofunktionellem Triorganosilanol kondensiert. Ist R = Methyl, so erhält man auf diese Weise die technisch bedeutungsvollen Methylsilikonöle



Polysiloxanketten lassen sich verzweigen oder miteinander vernetzen, indem man bei der Kondensation einen Teil der difunktionellen Baueinheiten durch trifunktionelle (oder tetrafunktionelle) ersetzt. Eine solche Vernetzungsstelle kann etwa folgendermaßen aussehen:



Geht man mit dem Anteil der trifunktionellen Einheiten mehr und mehr in die Höhe, so erhält man infolge zunehmender Verminderung der inneren Beweglichkeit der Polysiloxanmolekeln harzartige Produkte von mehr oder weniger großer Sprödigkeit.

Den hier angedeuteten Strukturmöglichkeiten entspricht die Variabilität in den Erscheinungsformen der Silikone (die folgende Zusammenstellung gilt speziell für Methylsilikone):

Raumnetzstruktur:	Silikonharze (auch als Lackfilm auf Trägeroberflächen)
extrem lange Ketten:	Silikonkautschuk
kürzere Ketten:	Silikonöle
Ringstruktur:	Silikonöle

Eine weitere Variationsmöglichkeit ist dadurch gegeben, daß man bei gegebener Struktur des Siloxanskelettes in einem Silikon verschiedenartige organische Substituenten an das Silicium binden kann. Bei den Methylsilikonen mit ihren relativ kleinen organischen Gruppen überwiegt der «anorganische Charakter»; sie haben beispielsweise keine allzu große Tendenz, sich mit organischen Materialien zu mischen. Sie lassen sich deshalb als Formtrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie verwenden. Es werden aber gelegentlich anstelle

von Methyl größere aliphatische Reste oder auch Phenylgruppen eingebaut; dadurch werden die Silikone dann u. a. leichter in organischen Medien löslich.

Eine zusätzliche Strukturvariante läßt sich schließlich dadurch erzielen, daß man in die organischen Substituenten eines Silikons (oder wenigstens in einen Teil dieser Substituenten) reaktionsfähige Gruppen einbaut; über diese «organofunktionellen Silikone», die in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden haben, wird Herr Dr. ROSSMY in seinem Vortrage berichten.

Im Rahmen einer Silikonsynthese ist die Herstellung der Siloxanbindungen durch Kondensation von Silanolen der letzte und, im ganzen gesehen, der einfachste Verfahrensschritt. Es sei hier noch erwähnt, daß die Entstehung der Siloxanbrücken aus Silanolgruppen wie im Falle der Polykieselsäuren so auch in dem der Silikone eine umkehrbare Reaktion ist, die sowohl durch H-Ionen als auch durch OH-Ionen katalysiert wird. Den von der Kieselsäure her bekannten Verhältnissen überlagert sich bei der Kondensation der Organosilanole noch ein sterischer Einfluß der verschiedenen Alkyl- und Arylgruppen, die an das Silicium gebunden sein können. Während beispielsweise die Kondensation von Dimethylsilandiol so rasch vor sich geht, daß man die monomere Verbindung nur unter erheblichen experimentellen Schwierigkeiten isolieren kann, muß man beim Diphenylsilandiol auf eine Temperatur von etwa 100°C gehen, um die Kondensation in Gang zu bringen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Silanole verwendet man meist die entsprechenden Organosiliciumchloride



die sämtlich durch Hydrolyse mit Leichtigkeit in die entsprechenden Silanole übergehen (analog der Hydrolyse von  $SiCl_4$ ). Ebenso gut wie diese Chloride kann man auch andere siliciumfunktionelle Verbindungen, die sich leicht hydrolysieren lassen, einsetzen, beispielsweise Äthoxy-Silicium-Verbindungen. Im allgemeinen kann man bei der Herstellung von Silikonprodukten darauf verzichten, die Silanole vor ihrer Kondensation zu isolieren. Meist läßt man vielmehr die Hydrolyse der Organosiliciumchloride und die Polykondensation bzw. Mischkondensation der dabei entstehenden Organosilanole zu den Organopolysiloxanen nebeneinander ablaufen.

Von den drei Teilreaktionen, die wir bei einer Silikonsynthese unterscheiden können, nämlich

1. Herstellung von Organohalogensilanen,
2. Hydrolyse der Organohalogensilane zu den entsprechenden Organosilanolen,
3. Polykondensation bzw. Mischkondensation der Organosilanole zu Organopolysiloxanen (Silikonen),

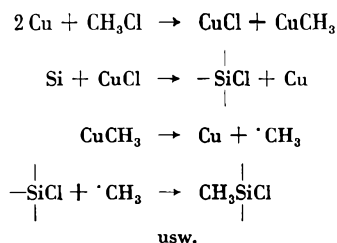
ist die erste, bei der es um die Bindung von Organogruppen an das Silicium geht, entschieden diffiziler als die zweite und die dritte. Von den nicht wenigen Möglich-

keiten, die man im Laboratorium für die Herstellung von Organo-Silicium-Monomeren hat, sind für die Technik drei besonders interessant, und zwar

- a) die direkte Synthese aus Silicium und Kohlenwasserstoffhalogeniden,
- b) die Grignard-Synthese aus Siliciumtetrachlorid und Organomagnesiumverbindungen,
- c) die Anlagerung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Halogensilane wie  $HSiCl_3$ .

Davon hat die auf Arbeiten vor allem von E. G. ROCHOW zurückgehende direkte Synthese zurzeit die größte Bedeutung, weil man mit ihrer Hilfe die Vorprodukte für die wichtigste Gruppe von Silikonen, nämlich die Methylsilikone, besonders bequem und in guter Ausbeute gewinnen kann.

Bei der direkten Synthese von Methylsiliciumchloriden wird Chlormethyl bei einer Temperatur von 280°C (oder wenig mehr) unter normalem Druck mit feinkörnigem Silicium zur Reaktion gebracht, dem man metallisches Kupfer als Katalysator beigemischt oder einlegiert hat. Wie das Kupfer dabei in die Umsetzung von Silicium und Chlormethyl eingreift, ist bisher noch nicht mit aller Sicherheit zu sagen. HURD und ROCHOW gaben 1945 dafür das folgende durch spezielle Versuche begründete Schema an:



Die Autoren konnten u. a. zeigen, daß aus einem auf Glas niedergeschlagenen dünnen Kupferspiegel schon bei 250°C innerhalb von 24 Stunden beim Überleiten eines Chlormethylstromes etwa die Hälfte des Kupfers verflüchtigt wird, während der Rest an der ursprünglichen Stelle in weißes Kupfer(I)-Chlorid übergeht (was von H. W. KOHLSCHÜTTER später durch eigene Versuche bestätigt worden ist), ferner daß Chlormethyl, das bei 250°C über Kupfer streicht, einen sich anschließenden Bleispiegel auflöst (Nachweis für freie Radikale im Gasraum nach PANETH). Auch die zweite Teilreaktion (Bildung eines sogenannten Oberflächenchlorids auf dem Silicium) ist als solche sicher reell; diese exotherme Umsetzung ist im übrigen vor einigen Jahren von H. W. KOHLSCHÜTTER und Mitarbeitern ebenfalls sehr gründlich untersucht worden. Meines Erachtens sollte man aber trotz dieser und anderer experimenteller Belege für die Möglichkeit des obigen Schemas weiter über diese Dinge nachdenken, vor allem deshalb, weil sich auch bei der Umsetzung von Silicium mit anderen gasförmigen Reaktionspartnern Kupfer als Katalysator bewährt. So

haben bereits CH. COMBES (1896) sowie O. RUFF und K. ALBERT (1905) empfohlen, für die Darstellung von «Siliciumchloroform» aus HCl und Silicium Kupfersilicid zu verwenden. Ferner katalysiert Kupfer die Umsetzung von niederen Alkoholen mit Silicium (zu Tetraalkoxysilanen und Wasserstoff) oder die von Phenol mit Silicium (zu Teträphenoxysilan und Wasserstoff). Diese Beobachtungen sollten einen Anreiz dazu bilden, eine Theorie der Katalyse durch Kupfer zu suchen, die in jedem Falle verwendbar ist.

Wie weit es gelingt, die Einwirkung von Chlormethyl auf Silicium unter den Bedingungen der Rochow-Synthese im Sinne einer stöchiometrischen Umsetzung nach



zu leiten, hängt von verschiedenen Umständen ab, insbesondere von der Temperaturführung und, damit im Zusammenhang, dem Bau der Reaktionsapparatur sowie von dem Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien. Die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärmemenge ist nicht unbedeutend; es könnte daher in der Reaktionszone zu Wärmestauungen kommen, die zur Ursache eines von der obigen Formulierung wesentlich verschiedenen Reaktionsverlaufes werden würden. Deshalb sind die für die Rochow-Synthese heute verwendeten technischen Apparaturen so eingerichtet, daß das feste Reaktionsgut mit Hilfe einer Rührvorrichtung oder durch Herstellung einer Wirbelschicht bewegt wird. Steigt die Temperatur in der Reaktionszone wesentlich über das Optimum von 280 bis 300°C hinaus, so muß man mit einer Disproportionierung des Reaktionsproduktes und mit einer Crackung von Methylgruppen rechnen; diese Crackung führt u. a. zur Abscheidung von feinstverteiltem Kohlenstoff an der Oberfläche des Siliciums und damit zu einer u. U. erheblichen Erschwerung der Hauptreaktion. Das verwendete Silicium soll beispielsweise möglichst wenig Aluminium enthalten, da aus diesem während der Rochow-Synthese Aluminiumchlorid entsteht, das ebenfalls Anlaß zu Disproportionierungen gibt, etwa nach:



Auch die Zusammensetzung der Gasphase ist von Bedeutung für das Auftreten bestimmter Reaktionsprodukte.

In der Technik ist man übrigens meist nicht daran interessiert, die Rochow-Synthese so zu leiten, daß sie annähernd quantitativ Dimethyldichlorsilan liefert. Einige der Nebenprodukte, die man üblicherweise erhält, sind ja für die Herstellung von Silikonprodukten ebenfalls sehr erwünscht bzw. erforderlich, insbesondere das Trimethylchlorsilan, das Methyltrichlorsilan und das Methyldichlorsilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}_2$ . Die Synthese liefert alle diese Substanzen im Gemisch nebeneinander. Um aus diesen Produkten in gezielter Weise Silikonöle, Silikonkautschuk, Silikonharze usw. machen zu können, muß man sie durch eine Feindestillation möglichst

quantitativ voneinander trennen. Diese Trennoperation erfordert einen verhältnismäßig hohen apparativen Aufwand und insbesondere sehr gut wirkende Destillationskolonnen, weil die Siedepunkte der verschiedenen Methylsiliciumchloride zum Teil sehr nahe beieinander liegen.

Die direkte Synthese nach ROCHOW ist besonders gut geeignet für die Herstellung der Methylsiliciumverbindungen. Sie läßt sich durch Variation der Versuchsbedingungen (höhere Temperatur, Silber als Katalysator) auch für die Herstellung von Phenylhalogensilanen einsetzen. Organosiliciumhalogenide mit höheren Alkylgruppen dagegen lassen sich nicht gut auf dem Wege der direkten Synthese gewinnen. Für solche Fälle sind metallorganische Synthesen, insbesondere solche nach GRIGNARD, besser geeignet. Auch bei der Reaktion von Organomagnesiumhalogeniden mit Siliciumtetrachlorid erhält man Gemische verwandter Reaktionsprodukte, die man dann durch entsprechende Trennoperationen auf Reinprodukte verarbeiten muß. Trotz ihrer relativ großen Vielseitigkeit wird die Grignard-Synthese in der Technik nicht allzu gern eingesetzt, weil sie durch den Verbrauch von Magnesiummetall und die Verwendung von Lösemitteln einen wesentlich höheren Aufwand als die direkte Synthese erfordert.

Neben der direkten Synthese und der Grignard-Synthese spielt als Gewinnungsverfahren für Organosilicium-Monomere noch die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Silanen eine Rolle. Dabei kann es sich um Additions- oder um Substitutionsreaktionen handeln. Läßt man beispielsweise bei einer Temperatur in der Gegend von 425°C und bei einem Druck von etwa 17 atü in Gegenwart eines Katalysators Acetylen auf Trichlorsilan einwirken, so erhält man als Hauptprodukt Vinyltrichlorsilan. Als Katalysatoren für diese Reaktion eignen sich besonders gut Platin auf Kohle sowie Hexachloroplatinsäure. Auch Peroxyde sowie UV-Licht wirken katalytisch, beschleunigen aber gleichzeitig die Eigenpolymerisation des ungesättigten Reaktionspartners.

Als Beispiel für eine Substitutionsreaktion der oben erwähnten Art sei die Umsetzung von Benzol mit Trichlorsilan genannt, die ebenfalls im Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysators (Aluminiumchlorid, Raney-Nickel) durchgeführt wird und u. a. Phenyltrichlorsilan liefert.

Zu Beginn dieses Vortrages wurde das Vorhandensein von Siloxanbindungen und von echten Organosiliciumbindungen als charakteristisch für die Stoffklasse der Silikone bezeichnet. Über die wichtigsten Synthesewege für diese beiden Bindungsarten haben wir uns einen Überblick verschafft. Es müssen nun noch ein paar ergänzende Bemerkungen zur Herstellung bestimmter Silikone und zu ihrer «Konfektionierung» gemacht werden.

Silikonöle, die ja einen großen Anwendungsbereich gefunden haben, werden in sehr unterschiedlichen Viskosi-

täten benötigt. Nun ist die Viskosität eines Silikonöles – ebenso wie viele seiner sonstigen physikalischen Eigenschaften – eine Funktion der mittleren Kettenlänge der linearpolymeren Molekeln, aus denen es zusammengesetzt ist. Diese mittlere Kettenlänge läßt sich im Prinzip dadurch erzielen, daß man bei der Herstellung des Öles die difunktionellen (Ketten aufbauenden) und die monofunktionellen (Kettenenden blockierenden) Baueinheiten in einem bestimmten Mengenverhältnis einsetzt. Mischt man beispielsweise 2 Mol Trimethylsiliciumchlorid einmal mit 8 Mol, ein anderes Mal mit 18 Mol Dimethylsiliciumdichlorid, hydrolysiert beide Gemische zu den Silanolen und überläßt diese der Kondensation, so müssen offenbar, wenn keine Komplikationen eintreten, die Dimethylpolysiloxanmolekeln, die aus dem ersten Gemisch entstanden sind, im Mittel 10 Si-Atome enthalten, die aus dem zweiten Gemisch dagegen 20 Si-Atome.

Dies theoretisch zu erwartende Ergebnis wird aber bei der praktischen Durchführung einer solchen Synthese gewöhnlich nicht unmittelbar erreicht. Wenn es sich etwa, wie im eben erwähnten Beispiel, um die Cokondensation eines Triorganosilanols mit einem Diorganosilandiold handelt, so ist schon rein statistisch das Eintreten einer Kondensationsreaktion bei dem Silandiold mit seinen 2 OH-Gruppen an 1 Si-Atom leichter möglich als bei dem monofunktionellen Silanol. So kommt es, daß man auch da, wo – wie im obigen Falle – sterische Hinderung durch die Organogruppen am Si keine Rolle spielt, ein Rohprodukt erhält, bei dem die nebeneinander entstandenen Kettenlängen sehr stark streuen und in dem dazu noch zyklische Polysiloxane vorhanden sind. Ein solches Rohprodukt weicht in seinen Eigenschaften von einem strukturell einheitlicheren Produkt gleicher Elementaranalyse in anwendungstechnisch ungünstigem Sinne ab.

Es gibt einige Möglichkeiten, die Cokondensation verschiedener Silanole günstig zu beeinflussen, indem man das Medium verändert, worin man die Hydrolyse der Organohalogenosilane und die Kondensation der dabei entstehenden Silanole vornimmt. Statt mit Wasser allein zu arbeiten (das dann halogenwasserstoffsauer wird), kann man die Umsetzung in Gegenwart von organischen Lösemitteln vornehmen, die nicht oder nur teilweise mit der wäßrigen Phase mischbar sind; auch kann man die wäßrige Phase alkalisch machen, oder man kann das Wasser in Form von festen Salzhydraten anbieten.

Besonders wichtig, auch für die technische Gewinnung von Silikonölen, ist aber die Möglichkeit, ein strukturell uneinheitliches Rohprodukt durch eine Nachbehandlung, beispielsweise durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, derart umzukondensieren, daß die Streuung der Kettenlängen vermindert wird und Ringpolymere verschwinden. Diese als «Äquilibration» bezeichnete Operation läuft chemisch darauf hinaus, daß unter der Einwirkung von Katalysatoren (Schwefelsäure oder andere Säuren; Kationenaustau-

scher; Komplexbildner wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ ) Siloxanbindungen durch eine Adduktbildung am Sauerstoffatom zunächst gelockert und dann gespalten werden und daß daran anschließend neue Si–O–Si-Verknüpfungen zustande kommen. Über die thermodynamischen Verhältnisse, die diesen Vorgang in der gewünschten Richtung ablaufen lassen, ist noch nichts bekannt. Gelegentlich bedient man sich zur Äquilibration auch alkalischer Katalysatoren; es wird angenommen, daß hierbei das Öffnen von Siloxanbindungen eingeleitet wird durch Anlagerung von OH' an eines der beiden Si-Atome.

Silikonharze enthalten, da an ihrem Aufbau trifunktionelle Monomere beteiligt sind, im Vergleich zu den Silikonölen mehr Polysiloxanverknüpfungen. Während bei den Silikonölen im Durchschnitt 2 Organogruppen (die zum Teil auch ersetzt sein können durch H-Atome, die an Si gebunden sind) je Si-Atom vorhanden sind, kommen bei den Silikonharzen rein rechnerisch auf jedes Si-Atom etwa 1,1 bis 1,7 Organogruppen. Die Beschaffenheit eines Silikonharzes hängt mit seinem Vernetzungsgrad eng zusammen. Methylsilikonharze sind beim Vorhandensein von durchschnittlich

etwa 1,7 $\text{CH}_3$ je Si-Atom	weich bis gel-artig,
etwa 1,5 $\text{CH}_3$ je Si-Atom	elastisch,
< 1,2 $\text{CH}_3$ je Si-Atom	hart und spröde.

Bei der Herstellung von Silikonharzen hat man es durch Wahl des Molverhältnisses zwischen difunktionellen und trifunktionellen silanolischen Kondensationspartnern in der Hand, den gewünschten Vernetzungsgrad anzu-steuern. Im übrigen kann man gerade bei den Harzen besondere anwendungstechnische Effekte dadurch erzielen, daß man anstelle der üblichen Methylgruppen in gewissem Umfange z. B. Phenylgruppen (als «Weichmacher» oder zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit) oder Vinylgruppen (Vernetzbarkeit mit rein organischen Kunstharzen) an das Silicium bindet.

Silikonharze werden häufig zur Herstellung von Schutzfilmen auf irgendwelchen Oberflächen benutzt. Man kann solche Silikonharzfilme am einfachsten nach den üblichen Verfahren der Anstrichtechnik aufbringen. Zu diesem Zweck verwendet man Lösungen von Silikonharz-Vorkondensaten in organischen Lösemitteln. Solche Vorkondensate entstehen zunächst bei jeder Cokondensation von difunktionellen mit trifunktionellen Organosilanolen, weil infolge der Versteifung, die die Kondensatmolekeln durch ihre Vernetzung erfahren, also aus sterischen Gründen, bei Zimmertemperatur nicht alle SiOH-Gruppen die Möglichkeit haben, eine andere SiOH-Gruppe zu erreichen, mit der sie eine Si–O–Si-Brücke bilden könnten. Diese nicht auskondensierten Harze (Polysiloxanole) lösen sich relativ leicht in manchen organischen Medien; beim Verdunsten des Lösemittels – beispielsweise aus einem mit einer solchen Silikonharzlösung hergestellten Anstrich – bleibt ein Silikonharzfilm zurück, der durch Erwärmen – etwa auf 120 bis

180°C – ausgehärtet und vielfach außerdem auf seinem Untergrund verankert werden kann, weil in der Hitze die freien SiOH-Gruppen des ursprünglichen Harzes wirksam werden und sich miteinander bzw. mit reaktionsfähigen Stellen des Untergrundes kondensieren. Verträgt das Material des Untergrundes eine Erhitzung auf die oben angegebenen Temperaturen nicht, kann man die Aushärtung des Silikonharzes oft durch Zusatz von organischen Metallverbindungen so beschleunigen, daß man ohne starke Temperaturerhöhung auskommt.

Silikonharzfilme spielen auch im Bautenschutz eine große Rolle; sie können auf dem Untergrund, etwa der Wand eines Gebäudes, natürlich nicht durch Erwärmen ausgehärtet werden; wenn der Untergrund aber vorwiegend silikatischer Natur ist, kommt es auch beim bloßen Auftrocknen eines Filmes meist zu einer genügend haltbaren Verankerung. Im Bautenschutz werden vielfach wäßrig-alkalische Lösungen von Methylsilantriol (sogenannte Natrium-methylsilikonat-Lösungen) verwendet. Aus dem Rückstand, der nach dem Auftrocknen einer solchen Lösung auf dem Putz oder dem Mauerwerk verbleibt, setzt das Kohlendioxyd der Luft unter

Bildung von Natriumcarbonat Methylsilantriol in Freiheit, dessen Molekeln sich alsbald mit dem Untergrund und miteinander zu einem festhaftenden Silikonfilm vernetzen.

Reine Silikonharze haften nicht gut auf manchen Metallen, wie z. B. Kupfer. Verknüpft man sie mit Hilfe ihrer SiOH-Gruppen, also über Sauerstoffbrücken, mit rein organischen Harzen, beispielsweise mit Alkydharzen oder Epoxydharzen, so kann man Mischharze erhalten, in denen Eigenschaften der Silikonharze mit solchen der organischen Komponente – etwa deren größerem Haftvermögen – kombiniert sind.

Hiermit wollen wir unsere Betrachtungen über ein paar allgemeine Grundlagen der Silikonchemie beenden. Wir können uns mit diesem kurzen Überblick begnügen, da Herr NOLL über die Zusammenhänge zwischen der physikalischen bzw. chemischen Natur von Silikonem und ihren technologischen Eigenschaften noch ausführlich berichtet wird. Was das von mir übergangene große und wichtige Gebiet des Silikonkautschuks betrifft, so darf ich auf den Vortrag der Herren RICHARD und BOREL verweisen.

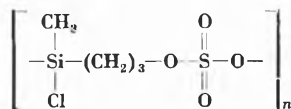
## Organofunktionelle Silikone\*

Von G. ROSSMY

Forschungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG, Essen (Ruhr)

### Summary

The introduction of electronegative substituents into the alkylgroups of the organopolysiloxanes generally affects the properties being in principal the basis for the technical use of silicones. Therefore the organofunctional silicon compounds are found mainly in fields of application being quite unusual for silicones. In the conventional range of application for silicones they can be made useful by inserting the organofunctional units, statistically distributed to a relative small extent, into a methyl siloxane system. In this way it is possible to change the properties of the methyl siloxanes in a directed manner. As the most important case there is discussed the synthesis of organofunctional silicon compounds by addition of substituted olefines to Si-H linkages. Various transformations at the organofunctional groups are frequently following this base synthesis, so that one silicon compound may become the clue for a whole family of novel compounds. This is made clear by the example of the  $\beta$ -cyanoethyl-methyldichlorosilane, with reference to the various possibilities of application.—Further examples are selected from the research work of Th. Goldschmidt AG:  $\gamma$ -acetoxypropylmethyldichlorosilane can react with chlorosulphonic acid forming a polymeric sulphuric acid ester having the structure



\* Vorgetragen am 3. Februar 1962 an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Basel.

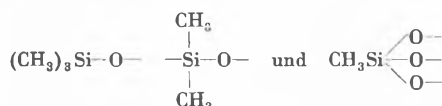
By acid saponification of this ester one obtains aqueous solutions of the  $\gamma$ -oxypropylmethylsilandiol which in a certain range of concentration is found on equilibrium conditions in the monomeric state. The silanol can be used—especially in combinations with unsaturated acids, e.g. maleic acid—as coupling agent for glass fiber reinforced plastics. The reaction of the polymeric sulphuric acid ester with alcohol and amines results in the production of wetting agents which can be easily destroyed by hydrolytic cleavage of the Si-O-C linkages. If an equilibration with dimethylsiloxanes is preceding this reaction Si-organic emulsifiers are obtained which, for example, are particularly suitable for the production of emulsions of water-repellents.

Zunächst bedarf der Begriff «organofunktionelle Siliciumverbindungen» wohl einer Erläuterung. Es sollen damit Verbindungen bezeichnet werden, die eine für weitere Umsetzungen geeignete Gruppe, z. B. eine Halogen-, Amino-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, über Kohlenstoff an Silicium gebunden enthalten. Bei diesem Versuch, einen Überblick über die Chemie dieser Verbindungen zu geben, soll der Kreis allerdings auf organofunktionelle Siloxane – also Verbindungen mit Si-O-Si-Bindungen – und entsprechende Silane, die durch Hydrolyse und Kondensation in Siloxane umgewandelt werden können, beschränkt bleiben. Diese Beschränkung konzentriert die Betrachtung auf eine Auswahl von Substanzen, die auf Grund ihrer wirt-

schaftlichen Verwertbarkeit, aber auch wegen der besonderen präparativen Schwierigkeiten auf dem Wege ihrer Darstellung größeres Interesse beanspruchen dürfen.

Bei der Herstellung organofunktionaler Halogen- oder Alkoxysilane sind dem Chemiker viele Wege, die ihm aus der rein organischen Chemie, aber auch von der konventionellen Silikonchemie her vertraut sind, versperrt. Die Schwierigkeiten beruhen vorwiegend auf der großen Reaktionsfähigkeit der an Silicium gebundenen Halogen- oder Alkoxyreste, die in sehr vielen Fällen die Einführung einer funktionellen Gruppe in den an Silicium unmittelbar gebundenen Kohlenwasserstoffrest erschwert oder unmöglich macht. Eine Ausnahme bilden in vieler Hinsicht die Fluorsilane, die allerdings wiederum andere, besonders hohe präparative Schwierigkeiten mit sich bringen. Die funktionelle Gruppe muß daher bei ihrer Einführung vielfach und oft in ungewohnter Weise maskiert werden. Eine weitere grundsätzliche Schwierigkeit liegt in der Beeinflussung der Si-C-Bindung durch elektronegative Substituenten des Kohlenwasserstoffrestes. Durch den Elektronensog, den eine solche Gruppe in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zum Si ausübt, wird die Si-C-Bindung vor allem gegenüber nucleophilen Angriffen geschwächt; sie wird sehr leicht hydrolytisch gespalten, zeigt aber auch eine deutlich verringerte thermische Stabilität. Der Einfluß elektronegativer Substituenten ist aus bisher nicht klar erfaßbaren Gründen in  $\beta$ -Stellung sehr viel stärker ausgeprägt als in  $\alpha$ -Stellung. Substitution in  $\gamma$ -Stellung macht sich erwartungsgemäß nur noch schwach bemerkbar. Eine Substitution in weiter entfernter Position ist in den meisten Fällen nicht erwünscht, weil man den organischen Charakter der Verbindungen nicht unnötig durch Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette verstärken möchte; außerdem sind die hierfür erforderlichen Ausgangsverbindungen weit schwerer verfügbar. Aus diesen Gründen tragen fast alle industriell hergestellten organofunktionalen Siliciumverbindungen eine elektronegative Gruppierung in  $\gamma$ -Stellung zum Silicium. Eine Sonderstellung nehmen die Vinylsilylverbindungen ein. Sie sollen, da sie meist ausführlich bei den konventionellen Silikon abgehandelt werden, hier jedoch nicht näher erläutert werden.

Vor einer Erläuterung der Synthese organofunktionaler Siloxane soll noch die Frage aufgeworfen werden, welche Ziele man überhaupt in der Silikonindustrie mit der Einführung organofunktionaler Gruppen verfolgt. Aus den vorangegangenen Vorträgen wurde ersichtlich, daß die augenscheinliche Vielfalt der technischen Silikonprodukte auf erstaunlich wenigen Struktureinheiten beruht. Die mannigfaltig variierte Verknüpfung der Bausteine



sowie – in schon viel geringfügigerem Umfang – entsprechender Phenyl- oder Vinylsiloxy-Strukturen bil-

det die Grundlage des weitaus überwiegenden Teiles der heutigen Silikontechnik. Diese konventionellen Silikone verdanken ihre wirtschaftliche Verbreitung hauptsächlich vier charakteristischen Merkmalen:

1. Hohe Wärmebeständigkeit, verbunden mit relativ kleinen Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften bei Temperaturschwankungen.
2. Geringe zwischenmolekulare Kräfte, die sich z.B. in niedriger Oberflächenspannung kundtun und für die Trennwirkung der Silikone verantwortlich sind.
3. Ausgeprägte Hydrophobie.
4. Gute elektrische Isolierung.

Alle diese Eigenschaften können durch die Einführung elektronegativer Substituenten in den Alkylsilylrest – sieht man von vereinzelt Ausnahmen ab – nur verschlechtert werden. Man kann nun aus dieser Not eine Tugend machen und für organofunktionelle Silikone grundsätzlich neue Anwendungsgebiete suchen; und tatsächlich findet man die organofunktionalen Verbindungen oft in Anwendungsbereichen, die im krassen Gegensatz zu denen stehen, für die sich die konventionellen Silikone bewährt haben: So dienen viele organofunktionelle Silane z.B. als Haftmittel zur Verbesserung der Bindung organischer Harze an Glasfasern, wo doch die Dimethylsiloxanöle als Trennmittel bekannt sind. Gewisse organofunktionelle Siloxane eignen sich als ausgesprochene Schaumstabilisatoren im Gegensatz zu Dimethylsiloxanen, die zur Schaumverhütung eingesetzt werden. Und schließlich lassen sich mit organofunktionalen Siloxanen ausgesprochen hydrophile Filme erzeugen, wo doch Silikonöle und Silikonharze gerade wegen ihrer Hydrophobie geschätzt werden.

Derartige organofunktionelle Silikone haben also oft in ihren äußeren Merkmalen kaum noch etwas mit den gewohnten Silikon zu tun. Eine gewisse Einheitlichkeit, die dennoch besteht, gründet sich auf das allen gemeinsame Grundgerüst der Si-O-Si-Bindungen. Diese Siloxanbindung besitzt für den Aufbau polymerer Substanzen einige besonders charakteristische und bedeutsame Merkmale. Ihre leichte, reversible Spaltbarkeit ist ein solches Kennzeichen. Sie ermöglicht es, die hochmolekularen Verbindungen in bezug auf die Polymerenverteilung ins Gleichgewicht zu setzen. Dieser Vorgang ist bei den Silikonölen als Äquilibrierung bekannt. Diese Äquilibrierung gestattet es nun aber auch, verschiedene Organosiloxaneinheiten statistisch gleichmäßig in einem Siloxangerüst zu verteilen. Dies ist die Grundlage einer ganz anderen Anwendungsrichtung für organofunktionelle Silikone: Hierbei ist man beispielsweise bemüht, in einem konventionellen Dimethylsiloxansystem nur relativ wenige organofunktionelle Siloxaneinheiten «verdünnt» einzubauen: gerade so viel, wie nötig sind, um gewisse neuartige Eigenschaften des Silikonöls oder Silikongummis hervorzubringen, ohne jedoch die gewohnten und bewährten Merkmale stark zu beeinträchtigen. Auf diese Weise erhält man z.B. Silikonöle mit erhöhter

Schmierfähigkeit, selbstemulgierende und in Alkohol lösliche Öle, die in bezug auf Hydrophobie und Temperaturbeständigkeit kaum hinter den normalen Silikonölen zurückstehen.

Es kann hier nicht versucht werden, die Herstellungsverfahren für organofunktionelle Silane und Siloxane auch nur annähernd vollständig darzustellen. Da die hier betrachteten Silane mindestens eine hydrolysierbare Gruppe enthalten, fallen ohnehin die typisch metallorganischen Synthesen fort.

In der Frühzeit der Entwicklung spielte die Chlorierung von an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffresten eine sehr große Rolle. Von den Halogenalkylsilylverbindungen ausgehend, führte der Weg dann nach bekannten Methoden zu vielen anderen Systemen. Die Chlorierung befriedigt bei aliphatischen Derivaten aber höchstens im Falle der Methylsilylverbindungen einigermaßen. So beschränkt sich hier die Methode auf die Einführung von Substituenten in  $\alpha$ -Stellung zum Silicium und somit auf Siloxane mit relativ leicht spaltbaren Si-C-Bindungen. Vielseitige Möglichkeiten eröffnet die Anlagerung von reaktionsfähigen organischen oder anorganischen Verbindungen an die C-C-Doppelbindung von Alkenylsilylverbindungen. Technisch verfügbar sind hier aber nur Vinylsilylverbindungen, so daß auch dieser Weg nur zu Substanzen mit empfindlichen Si-C-Bindungen führt.

Die flexibelste und auch von der Verfügbarkeit geeigneter Ausgangsverbindungen am meisten begünstigte Methode besteht in der Addition olefinisch ungesättigter Verbindungen an die SiH-Bindung von Silanen oder Siloxanen. Die Reaktion kann durch Radikalbildner, durch tertiäre Amine, vor allem aber durch Edelmetallkatalysatoren, z. B. in Form von Hexachloroplatinsäure, die von den SiH-Gruppen zu besonders wirksamem, fein verteiltem Platin reduziert wird, katalysiert werden und ergibt hohe Ausbeuten. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man lagert die olefinische Verbindung – meist eine substituierte Allylverbindung – an das monomere Silan an (z. B.  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  und  $\text{SiHCl}_3$ , beides technische Produkte) und hydrolysiert das häufig destillierbare Anlagerungsprodukt zum organofunktionellen Siloxan; oder aber man hydrolysiert das Si-H-haltige Chlorsilan, u. U. unter Mitverwendung von Chlorsilanen, die keine SiH-Gruppen enthalten, zum entsprechenden Siloxan und führt erst dann die Anlagerung durch.

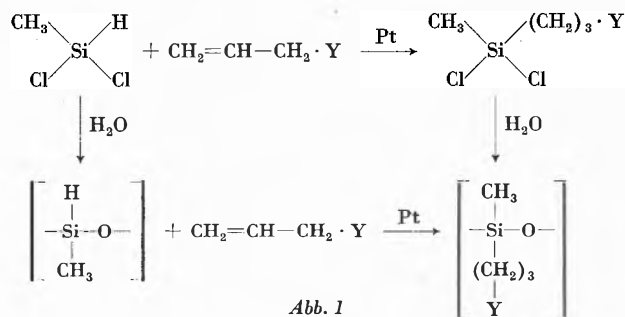
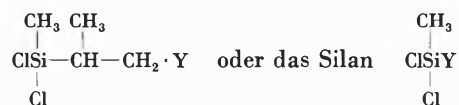
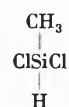


Abb. 1

Beide Wege haben gewisse Vorteile. Der erste wird meist bevorzugt, weil die Anlagerung nie quantitativ im Sinne der gezeigten Gleichungen erfolgt. Somit können Nebenprodukte, wie z. B. die entsprechende  $\beta$ -Verbindung



das aus dem zuerst genannten Produkt durch  $\beta$ -Eliminierung entsteht, durch Destillation abgetrennt werden. Die Anlagerung an polymere SiH-Siloxane bietet dagegen den Vorteil, daß der Substituent Y aus einem größeren Kreis ausgewählt werden kann. So wird z. B. die Anlagerung von Allylalkohol an das Chlorsilan



durch überwiegende Nebenreaktionen, vor allem die Umsetzung der SiCl-Bindung mit der Hydroxylgruppe des Alkohols, unübersichtlich gestört. Jedoch erfolgt die Anlagerung leicht am Hydrolyseprodukt des Methyl-dichlorsilans:  $[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n$ . Außerdem kann die Äquilibrierung der  $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ -Einheiten mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten vor der Anlagerung mit dem bestbekanntesten und am einfachsten zu handhabenden Katalysator Schwefelsäure erfolgen, während die Anwesenheit von organofunktionellen Gruppen die Entwicklung neuartiger Äquilibrierungsverfahren notwendig machen kann.

An diesen ersten Schritt der Anlagerung der substituierten Allylverbindungen schließen sich oft viele Stufen weiterer Umsetzungen an der funktionellen Gruppe Y an, so daß ein organofunktionelles Silan Schlüssel zu einer ganzen Familie neuartiger Verbindungen werden kann. Dies soll an einem Beispiel belegt werden, das Arbeiten amerikanischer Autoren entnommen ist, wie überhaupt die Entwicklung organofunktioneller Siliciumverbindungen bisher vorwiegend in den USA, in den Laboratorien der Dow Corning Corporation, der General Electric Company und der Union Carbide Corporation, erfolgreich betrieben wurde (Abb. 2).

Ein ganz analoges Schema besitzt als Schlüsselfigur das  $\beta$ -Cyanoäthyltrichlorsilan. Der Bereich der Anwendungen ist sehr weit gestreut: Lineare Siloxane mit verschiedenen Gehalten an  $\beta$ -Cyanoäthylsilyl-Gruppen finden als Öle von hoher DK Interesse, die Elastomeren auf dieser Grundlage zeichnen sich durch hohe Quellfestigkeiten aus. Freie Carboxylgruppen können den Einbau eines Silikonharzes in ein organisches Harzsystem erleichtern, mit Polyalkylenglykolgruppen verestert ermöglichen sie den Aufbau siliciumorganischer Emulgatoren. Aminoalkylsilylverbindungen finden Verwendung als Haftmittel für glasfaserverstärkte Epoxy- oder Phenolharze; mit ihrer Hilfe lassen sich Methoden

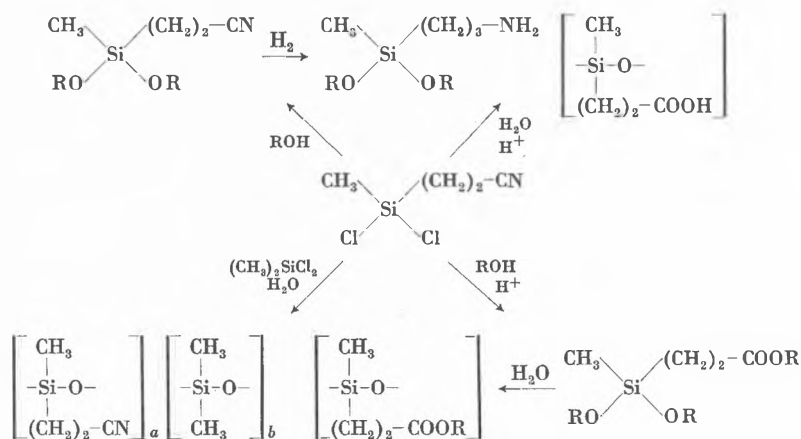


Abb. 2

zur Anfärbung von Glasfasern entwickeln und auch besondere Metallschutzprobleme lösen. Die Herstellung derartiger Verbindungen beschränkt sich nicht auf die Verfahren, die Abb. 2 zeigt\*. Das Reaktionsschema soll nur an einem besonders eindrucksvollen Beispiel zeigen, wie ein und dieselbe organofunktionelle Siliciumverbindung zum Ausgangspunkt verschiedenartigster Zielsetzungen werden kann.

Es bleiben als typische Beispiele noch zu erwähnen: chlorierte Phenylsiloxane, die sich als Schmiermittel bei hohen Temperaturen bewährt haben, und Fluoralkylsilylverbindungen als Basis eines besonders quellbeständigen Kautschuks und von Schmierölen. Die Anlagerung von Allylglycidäther an SiH-haltige Alkoxysilane oder Siloxane führt zu siliciumorganischen Epoxydverbindungen, die vielseitige Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

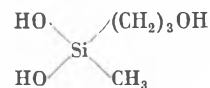
So reagieren sie z. B. leicht mit Diaminen und führen somit wieder zu Verbindungen, die als Haftmittel bei der Glasfaserimprägnierung tauglich sind.

Im Rahmen dieses Referates kann jedoch nicht der Versuch einer auch nur annähernd vollständigen Aufzählung solcher organofunktioneller Verbindungen und ihrer Anwendungen unternommen werden. Eine Wertung der zahlreichen Vorschläge der Patentliteratur in wirtschaftlicher Sicht jedoch ist außerordentlich schwer. Es ist offensichtlich, daß bis heute dem sehr großen Aufwand an Phantasie und systematischen Untersuchungen, den das interessante Arbeitsgebiet in den vergangenen zehn Jahren erforderlich machte, verhältnismäßig bescheidene wirtschaftliche Erfolge gegenüberstehen. Gerade in den letzten Jahren zeichnen sich jedoch viele hoffnungsvolle Entwicklungen ab.

\* Die Anlagerung von Acrylsäureestern bzw. N-Trimethylsilyl-Allylamin führt beispielsweise unmittelbar, wenn auch nicht unbedingt wirtschaftlicher, zu den  $\beta$ -Carbalkoxyäthyl- bzw.  $\gamma$ -Aminopropylsilylverbindungen.

Es mag uns die Aufgabe dieses Referates, Arbeitstechnik und Zielrichtung der organofunktionellen Silikonchemie darzustellen, erleichtern, wenn im letzten Teil über einen Ausschnitt unserer eigenen Arbeiten bei der Th. Goldschmidt AG berichtet wird.

Unsere Experimente nahmen ihren Ausgang von dem Versuch, das  $\gamma$ -Oxypropylmethylsilandiol



oder seine niedrigmolekularen und noch wasserlöslichen Kondensationsprodukte herzustellen. Diese Verbindung schien es uns wert zu sein, als Haftmittel für die Glasfaserausüstung untersucht zu werden. Als Ausgangsverbindung stand das Methylchlorosilan zur Verfügung. Eine direkte Anlagerung von Allylalkohol mußte wegen der Reaktionsfähigkeit der SiCl-Gruppen ausscheiden. So wählten wir als erste Stufe einen in der Literatur bereits beschriebenen Weg, indem wir Allylacetat an Methylchlorosilan anlagerten.

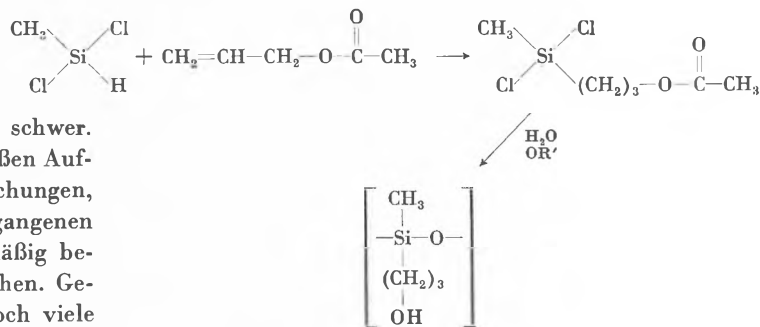


Abb. 3

Diese Verbindung läßt sich nun zum Siloxan hydrolysisieren, wobei die veresterten  $\gamma$ -Oxypropylgruppen durch alkalische Umesterung in Freiheit gesetzt werden

können. Dieses Kondensationsprodukt des gewünschten Silandiols ist nun aber eine hochviskose, durch Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-Si-Brücken vernetzte Substanz. Für eine erfolgreiche Glasfaserimprägnierung fehlen ihr zwei wichtige Voraussetzungen: genügende Anzahl an Silanolgruppen und Wasserlöslichkeit. Die Synthese des monomeren Silanols gelang dann durch einen etwas überraschenden Umweg. Es zeigte sich, daß sich das  $\gamma$ -Acetoxypropylmethylchlorosilan glatt und nahezu quantitativ mit Chlorsulfonsäure zu einem polymeren Schwefelsäureester umsetzen läßt:

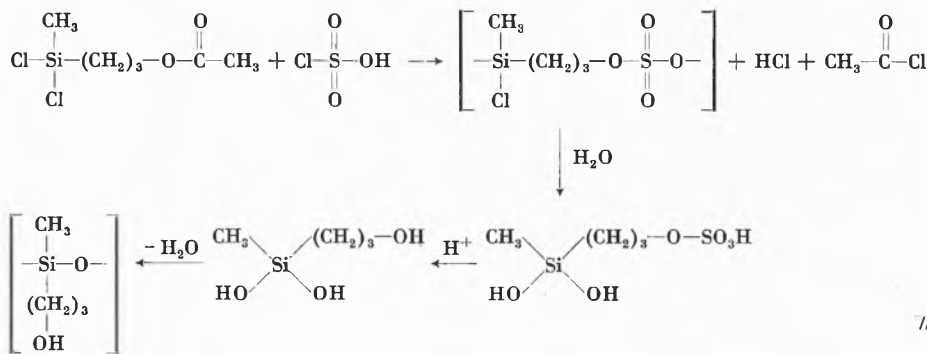


Abb. 4

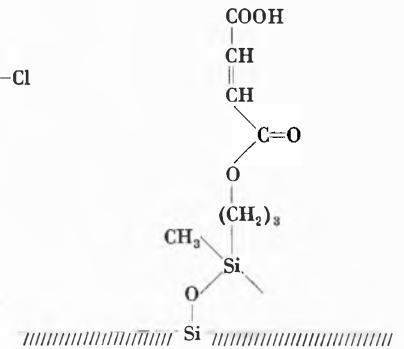


Abb. 5

Das hochviskose Reaktionsprodukt löst sich in Wasser unter Hydrolyse zu dem sauren Schwefelsäureester des gewünschten Silandiols, der beim Kochen in 3- bis 4-prozentiger Lösung ohne wesentliche Kondensation zu der  $\gamma$ -Hydroxypropylverbindung verseift wird\*. Dies ist unseres Wissens der erste bekanntgewordene Fall, daß ein Silanol unter Gleichgewichtsbedingungen in Wasser monomer vorgefunden wurde. Beim Eindampfen scheidet sich dann das organofunktionelle Siloxan aus, das sich infolge der beim Erhitzen entstehenden Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-Si-Brücken bis zu einer spröden Masse aushärten läßt.

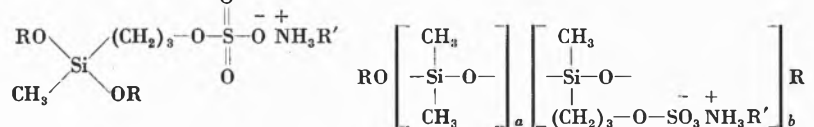


Abb. 6

Die wäßrige Lösung des Silanols erwies sich nun tatsächlich als ein wirksames Mittel zur Glasfaserimprägnierung, indem es die Haftfähigkeit von Polyesterharzen an dem Glasfasergerüst bei feuchter Lagerung verbessert. Im Lichte der noch etwas umstrittenen Theorie, die die Wirksamkeit der Silanhaftmittel in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Si-OH-Gruppen des Glases einerseits und mit funktionellen Gruppen des organischen Harzes auf der anderen Seite sieht, läßt sich dieser Befund so deuten, daß sich die Silanolgruppen des beim Auftrocknen auf der Faser entstandenen Siloxanfilms unter Kondensation zu Siloxanbindungen an das Glas binden, während die  $\gamma$ -Oxypropyl-Gruppen sich unter

Veresterung oder auch nur mittels Wasserstoffbrücken mit reaktionsfähigen Gruppen des Harzes verknüpfen. Die Bindungsmöglichkeiten und die Spezifität dieses Haftmittels lassen sich aber durch weitere Umsetzungen der  $\gamma$ -Oxypropylsilyl-Gruppe, die auf der Glasfaser selbst erfolgen können, noch weiter erhöhen. So erfolgt beispielsweise mit Maleinsäure Umsetzung zu Siloxanfilmen, die als reaktionsfähige funktionelle Gruppen nunmehr Carboxylgruppen und olefinische Doppelbindungen aufweisen:

In der polymeren Schwefelsäureesterverbindung hatten wir nun aber darüber hinaus eine Substanz von vielseitiger Verwendungsmöglichkeit gefunden.

So führt z.B. die Umsetzung mit Alkoholen, wie z.B. Hexanol oder Oktanol, und Aminen zu monomeren Verbindungen mit ausgesprochenem Netzmittelcharakter. Diese Netzmittel haben den besonderen Vorteil, daß die oberflächenaktive Verbindung durch hydrolytische Spaltung der Si-O-C-Bindungen außerordentlich leicht zu zerstören ist, was z.B. bei Hydrophobierungsemissionen sehr wichtig ist. Daß der hydrophile Teil der Spaltprodukte dabei die siliciumorganische Komponente ist, zeigt wohl besonders deutlich, wie weit wir uns hier von den Aufgabenstellungen der gewohnten Silikonchemie entfernt haben. Das Siliciumatom ist hierbei sozusagen die Kupplung, die nach Baukastenart mannigfache Variationen zuläßt. Schon sehr hydrophile Alkohole, wie

\* Bei einer Verseifung in stark alkalischer Lösung macht sich übrigens noch die Beeinflussung der Si-C-Bindung durch den stark elektronegativen Substituenten in  $\gamma$ -Stellung bemerkbar: Es entwickeln sich dabei erhebliche Mengen an Cyclopropan.

z. B. Propanol, sind zum Aufbau des hydrophoben Teiles der oberflächenaktiven Verbindung gut zu gebrauchen; das Siliciumatom kuppelt ja zwei Alkoholmoleküle zusammen und verdoppelt so die Kohlenwasserstoffkette.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den organofunktionellen siliciumorganischen Schwefelsäureester in eine Dimethylsiloxankette einzubauen; auch hierbei kann sich eine Umsetzung mit Alkohol und Amin anschließen. Man erhält dabei Silikonöle mit einem beliebig variierbaren Gehalt an stark polaren und hydrophilen Gruppen. Bei relativ hohem Gehalt an hydrophilen Gruppen sind diese Öle wasserlöslich und eignen sich zur Erzielung ausgesprochen hydrophiler Filme; bei geringerem Gehalt liegen Öle vor, die selbstemulgierbar sind und ausgezeichnete Emulgatoren darstellen. Besonders für Hydrophobierungsemissionen auf Silikonbasis sind diese Emulgatoren hervorragend geeignet, wozu ihre nahe Verwandtschaft mit dem zu emulgierenden Gut und der außerordentlich geringe Anteil an hydrophilen Gruppen, der erforderlich ist, entscheidend mit beiträgt. Derart hergestellte Emulsionen sind nicht nur besonders leicht – z. B. selbstemulgierend – herzustellen und ungewöhnlich stabil, sie zeichnen sich auch durch einen mit ihrer Hilfe erzielbaren besonders hohen Hydrophobierungsgrad aus. Dazu trägt neben dem geringen Anteil an hydrophilen Gruppen im Emulgatormolekül sicherlich auch bei, daß das modifizierte Siloxan bei der Fixierung des Silikons – z. B. auf einer Textilfaser – in den eigentlichen Siloxanfilm mit einkonden-

siert wird. Man darf damit rechnen, daß sich hierbei die hydrophile Gruppe teilweise zur Faser orientiert und somit die Haftung des Silikonfilms verbessert. Die Verwendung auf ganz anderen Gebieten erscheint ebenfalls aussichtsreich. Schon die reinen Dimethylsiloxane zeichnen sich ja durch eine hohe, auf ihrer besonderen räumlichen Wendelstruktur beruhende, Oberflächenaktivität aus. Die zusätzliche Möglichkeit, mit hydrophilen Gruppen den ausgesprochen hydrophoben Dimethylsiloxan-Teil in beliebiger Weise zu «verstimmen» und auszuwägen, muß die Vielseitigkeit ihrer Anwendbarkeit stark vergrößern.

Auch dieser Abriss unserer eigenen Arbeiten blieb notwendigerweise auf wenige Beispiele beschränkt. Natürlich sind vielfältige Erweiterungen möglich. Es sollte vielleicht noch erwähnt werden, daß alle Reaktionen sich anstatt auf Methylchlorosilan auch auf dem trifunktionellen Silikochloroform,  $\text{SiHCl}_3$ , aufbauen lassen. Man erhält so z. B. verzweigte modifizierte Siloxane. Darüber hinaus bestehen in verstärktem Ausmaß all die unzähligen Variationsmöglichkeiten, die das Erscheinungsbild der Silikonchemie so bunt und das Lesen der damit verbundenen Patentliteratur so qualvoll machen. Doch kam es hier vor allem darauf an, eine Einführung in die Prinzipien der organofunktionellen Silikonchemie und ihrer Anwendung zu geben, nicht zuletzt aus der Überlegung heraus, daß ein verbreitetes Verständnis hierfür die besten Voraussetzungen für die Erschließung ganz neuer Anwendungsbereiche bietet.

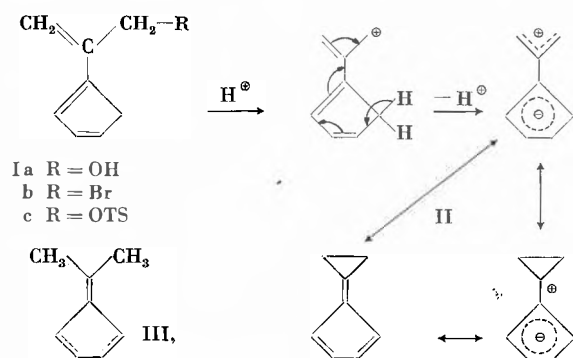
## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Über ein rotes $\text{C}_8$ -Fulven\*

Bei der säurekatalytischen Wasserabspaltung<sup>1</sup> aus 2-Cyclopentadienyl-allylalkohol<sup>2</sup> Ia, oder Säureabspaltung aus dessen Ester b + c erhält man neben anderen Produkten einen Kohlenwasserstoff, der seinen bemerkenswerten Eigenschaften zufolge ein stark polarisiertes Fulven II sein könnte<sup>3</sup>.

Der Kohlenwasserstoff ist ein bei Raumtemperatur rubinrotes Öl vom Schmelzpunkt  $-41$  bis  $-38^\circ$  und Siedepunkt etwa  $45^\circ/12$  Torr. Die Reinigung ist wegen der relativ leichten Polymerisierbarkeit schwierig<sup>4</sup>. Der im Gaschromatogramm (Dinonylphthalat als stationäre Phase) einheitlich erscheinende Kohlenwasserstoff weist eine Retentionszeit von 30,6 Min. (Dimethylfulven III:



Der Kohlenwasserstoff ist ein bei Raumtemperatur rubinrotes Öl vom Schmelzpunkt  $-41$  bis  $-38^\circ$  und Siedepunkt etwa  $45^\circ/12$  Torr. Die Reinigung ist wegen der relativ leichten Polymerisierbarkeit schwierig<sup>4</sup>. Der im Gaschromatogramm (Dinonylphthalat als stationäre Phase) einheitlich erscheinende Kohlenwasserstoff weist eine Retentionszeit von 30,6 Min. (Dimethylfulven III:

\* Eingegangen am 4. Juni 1962

<sup>1</sup> Fulvene werden im allgemeinen durch alkalische Kondensation von Carbonylverbindungen mit Cyclopentadien erhalten.

<sup>2</sup> H. SCHALTEGGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) im Druck.

<sup>3</sup> Auch ein 6-Vinylfulven wäre diskutierbar.

<sup>4</sup> Die vorläufige Analyse ergibt ein CH-Verhältnis von 1 : 1,184. Siedepunkt und gaschromatographisches Verhalten deuten auf einen  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoff hin.

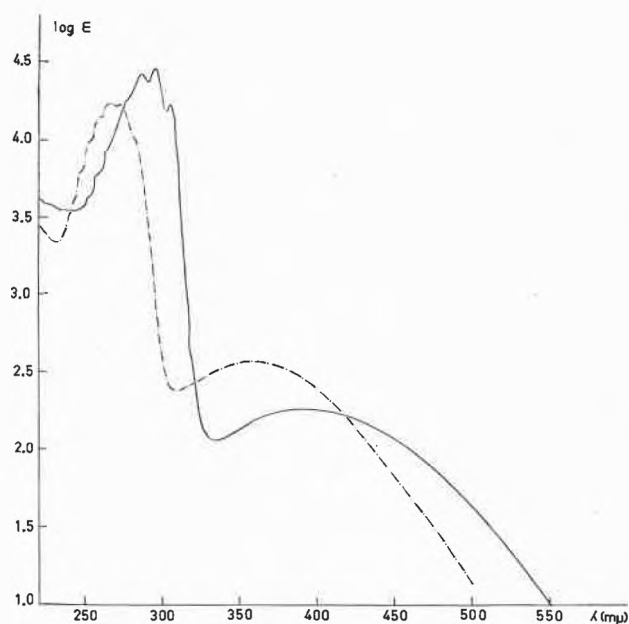


Abb. 1. Absorptionsspektrum des roten Kohlenwasserstoffes (—) und 6,6-Dimethylfulvens (---) (Lösungsmittel: Cyclohexan)

Tr. = 32 Min.) auf. Das Absorptionsspektrum ist demjenigen des Dimethylfulvens sehr ähnlich, Abb. 1, zeigt aber gegenüber letzterem eine bemerkenswerte bathochrome Verschiebung:

Subst.	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
II	285,5	(4,420)	295,3	(4,457)	304,0	(4,228)	396,0	(2,278)
III	265,0	(4,234)	272,5	(4,224)			359,0	(2,565)

Die ausgeprägtere Differenzierung des Spektrums des roten Kohlenwasserstoffes weist auf eine Molekel mit größerer Starrheit und stärkerem aromatischen Charakter hin. Ein approximativer Vergleich mit anderen Fulvenen zeigt, daß keines der bei BERGMANN<sup>5</sup> erwähnten Fulvene ein solch langwelliges Absorptionsmaximum aufweist wie der rote C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff.

H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER<sup>6</sup>

Institut für organische Chemie der Universität Bern

<sup>5</sup> Monographie «The Fulvens» von E. D. BERGMANN, in J. W. COOK, *Progress in Organic Chemistry*, vol. 3, Butterworth Scientific Publication, London 1955, Tabelle S. 103.

<sup>6</sup> Teil der in Arbeit befindlichen Dissertation.

### Chronique Chronik Cronaca

† Paul-E. Wenger

Monsieur le professeur P.-E. WENGER, directeur des laboratoires de chimie minérale, de chimie analytique et de microchimie de l'Université de Genève, est mort subitement le jeudi 10 mai 1962. Cette brusque disparition a été cruellement ressentie par ses collègues, ses collaborateurs et ses élèves, car il possédait de grandes qualités de cœur, un sens inné de la justice et un rare courage moral.

Nommé professeur extraordinaire en 1918, il enseigne pendant plus de 44 ans à l'Université de Genève la chimie analytique et depuis 1952, la chimie minérale. Parallèlement, il développe avec ses collaborateurs, les techniques analytiques nouvelles et crée, en 1930, un laboratoire de microchimie muni des appareils les plus modernes, où il effectue un grand nombre de travaux et met au point des méthodes nouvelles d'analyses, telles que les microdosages du zinc, du potassium, du cuivre, du glucose dans l'urine et de l'acide urique.

Le professeur WENGER s'est aussi intéressé à l'application, pour l'analyse, des réactifs organiques. Une étude systématique a été faite, elle est résumée dans le 2<sup>e</sup> et le 4<sup>e</sup> rapport de la Commission des réactifs et réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de chimie.

L'auteur a rédigé plusieurs ouvrages didactiques avec divers collaborateurs: un manuel de volumétrie; un manuel de chimie analytique qualitative minérale, en 1933; deux traités de chimie analytique qualitative minérale, en 1946 et 1948.

Au cours de sa carrière, le professeur WENGER a effectué un nombre considérable de travaux, plus de 170, ayant pour objet l'identification, la séparation et le dosage, tant macro que micro, de substances variées, par les méthodes les plus diverses: gravimétrie, volumétrie, colorimétrie, spectrophotométrie, électrophorèse, potentiométrie. A titre d'exemple,

citons: Etude de la solubilité des chloroplatinates de potassium, séparation du platine et de l'iridium, dosage des nitrates par Dewarda, microdosage du cobalt par l'acide anthranilique, étude critique du réactif qualitatif des cations, dosage colorimétrique du fluor, contribution à l'étude d'une méthode d'analyse inorganique semi quantitative, à propos du masquage du magnésium par le zinc; une méthode polarographique de dosage du magnésium, dosage physico-chimique de la nicotine...

De nombreuses distinctions sont venu récompenser l'activité du professeur P.-E. WENGER, dont nous ne citerons que les principales: Médaille de Lavoisier; médaille des Universités de Liège, de Gand et de Bruxelles; doctorat Honoris Causa de l'Université de São Paulo. Il est nommé Chevalier de la Légion d'honneur pour les services rendus à la France au cours de la guerre. De plus, il a été rédacteur en chef, pendant plusieurs années, de la revue *Analitica Chimica Acta*, qu'il a fondée.

Extrêmement dévoué à notre Alma Mater, il lui a rendu de grands services, tout d'abord comme doyen de la faculté des sciences, dès 1947, et pendant huit ans, puis comme vice recteur en 1954 et, de 1956 à 1958, comme recteur de l'Université de Genève. Ces avis étaient très écoutés et son dévouement a été très bénéfique pour notre maison.

Le professeur WENGER a fait partie d'un grand nombre de sociétés savantes, il était membre d'honneur de la société de chimie industrielle de Paris et de la Société de pharmacie de São Paulo où il avait été appelé à donner, pendant le semestre d'été 1951, une série de cours et de conférences. Il a aussi représenté la Suisse dans diverses manifestations internationales.

C'est avec une profonde tristesse que nous avons appris la mort de ce savant, qui a beaucoup donné à la Suisse, à son Université, à son institut et à tous ceux qui l'ont approché.

D. Monnier

*Einweihung des Laboratoriums für Plasmaphysik in Lausanne.* Am 7. Juni 1962 fand die offizielle Eröffnung des Laboratoriums für Plasmaphysik an der Avenue Ruchonnet in Lausanne statt. Das von der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung geschaffene und seit Frühjahr 1961 im Aufbau begriffene Laboratorium bietet für etwa fünfzig Personen Platz. Die gegenwärtigen Lokalitäten werden als Zwischenlösung angesehen, bis das geplante Institutsgebäude bezogen werden kann. Die eigentliche Forschungsarbeit wird demnächst aufgenommen werden. Die allgemeine Zielsetzung des Laboratoriums liegt in der Vertiefung des Verständnisses des völlig ionisierten Zustandes der Materie (Plasma) und in der experimentellen und theoretischen Beherrschung dieser neuen, gewissermaßen als vierter Aggregatzustand zu bezeichnenden Erscheinungsform der Materie. Im speziellen haben sich die beiden Leiter des Institutes, Dr. R. KELLER (bisher CERN, Genf) und Dr. E. WEIBEL (bisher Aerospace Corporation, Los Angeles, USA), entschlossen, die Arbeiten in experimenteller Richtung mit Untersuchungen über den transversalen Pinch mit dynamischer Stabilisierung aufzunehmen.

*Universität Basel.* PD Dr. HUBERT BLOCH wurde zum außerordentlichen Professor für Mikrobiologie und Immunitätsforschung an der medizinischen Fakultät ernannt.

*Universität Bern.* In Bern ist unerwartet Professor Dr. WILLIAM-HENRI SCHOPFER, Ordinarius für Botanik und allgemeine Biologie, im Alter von 62 Jahren gestorben. Professor SCHOPFER hat während vielen Jahren auf dem Gebiete der Biochemie pflanzlicher Wuchs- und Wirkstoffe Pionierarbeit geleistet.

*Max-Planck-Medaille 1962.* Professor Dr. R. KRONIG, Professor für Theoretische Physik an der Technischen Hochschule in Delft (Niederlande), wird die ihm verliehene Max-Planck-Medaille 1962 auf der Physikertagung in Stuttgart (24. bis 28. September 1962) persönlich entgegennehmen und hierbei einen Vortrag über seine Arbeiten halten.

*Gmelin-Beilstein-Denkmünze.* Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh an Prof. Dr. ERICH PIETSCH, Direktor des Gmelin-Instituts für anorganische Chemie, die Gmelin-Beilstein-Denkmünze in Würdigung seiner 35-jährigen Tätigkeit als verantwortlicher Redaktor von *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*.

*August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze.* Diese Auszeichnung wurde an Professor D. BARTELETT, Professor für organische Chemie an der Harvard-University, Cambridge (Mass., USA), verliehen in Anerkennung seiner erfolgreichen Klärung organischer Reaktionsmechanismen und seiner bahnbrechenden Untersuchungen über Kinetik und Chemismus der Polymerisation.

### Informations Informations Notizie

*Schweizerische Chemische Gesellschaft.* Die diesjährige Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet wie üblich im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 7. bis 9. September in Schuls-Tarasop statt.

*Physikertagung.* An der vom Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften E.V. vom 24. bis 28. September 1962 in Stuttgart veranstalteten Physikertagung wird Professor Dr. R. L. MÖSSBAUER, Nobelpreisträger für Physik 1961, einen Vortrag über den von ihm entdeckten Effekt halten. Das Vortragsthema lautet: Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gammastrahlen. Für nähere Auskunft über diese Veranstaltung wende man sich an Dr. RIEWE, in Firma W. C. Heraeus GmbH, Hanau (Deutschland).

*Leipziger Herbstmesse.* Die diesjährige Leipziger Herbstmesse wird vom 2. bis 9. September zur Durchführung gelangen.

*5. Technische Messe in Charleroi.* Diese wird vom 20. bis 30. September 1962 veranstaltet. Vor allem werden die Sektionen «Fördern und Heben», «Elektronik» und «Allgemeine Güter für die Industrie» durch Sonderabteilungen und Studientagungen hervorgehoben werden. Auskünfte und Messeausweise können bei den belgischen diplomatischen Posten und Handelskammern sowie bei den Büros der Luftverkehrsgesellschaften erhalten werden.

*Journées Internationales de Sidérurgie.* Diese Veranstaltung findet vom 1. bis 4. Oktober 1962 in Luxembourg statt. Hauptthema: Betrieb und Überwachung des Hochofens. Tagungssekretariat: Centre national de recherches métallurgiques, 69, rue du Val-Benoit, Lüttich (Belgien).

*Kongreß über Ölchemie.* Die American Oil Chemists' Society beabsichtigt, ihrer vom 1. bis 4. Oktober 1962 in Toronto (Kanada) stattfindenden Jahresversammlung einen internationalen Anstrich zu geben. Es werden noch Vortragseinsendungen angenommen. Im Rahmen der Tagung soll ein internationales Symposium über die Rolle von Fetten und Ölen in

der Ernährung durchgeführt werden. Für Auskunft wende man sich an The American Oil Chemists' Society, 35 East Wacker Drive, Chicago 1 (Illinois, USA).

*Kunststoffmesse 1963 in Düsseldorf.* Die vierte Internationale Fachmesse der Industrie «Kunststoffe 1963» findet in der Zeit vom 12. bis 20. Oktober 1963 in Düsseldorf statt. Die Ausstellung bietet ein umfassendes internationales Angebot aus allen Sparten der Kunststoffherzeugung und Kunststoffverarbeitung sowie der Industrie für Kunststoffmaschinen und einschlägige Werkzeuge. Die Organisation liegt in den Händen der Nordwestdeutschen Ausstellungsgesellschaft mbH (NOWEA), Düsseldorf.

*Süßwasser aus dem Meer.* Vom 31. Mai bis 4. Juni 1962 fand in Athen das erste Europäische Symposium «Süßwasser aus dem Meer» statt. Es war gleichzeitig die 39. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und befaßte sich mit einem dringenden Problem des chemischen Apparatewesens. Die Gewinnung von Süßwasser aus dem Meer ist für den Chemie-Ingenieur eines der großen Probleme der Gegenwart. 385 Personen aus 26 Ländern, 12 europäischen und 14 überseeischen, nahmen an dem Symposium teil. Universitäten und Forschungsinstitute der ganzen Welt sowie internationale Organisationen und Regierungen hatten offizielle Vertreter entsandt. Spontan wurde dem Wunsch Ausdruck gegeben, das 2. Europäische Symposium «Süßwasser aus dem Meer» in drei bis vier Jahren wiederum in Athen abzuhalten. Athen wird so das europäische Zentrum für die Behandlung dieses Problems. Um die erfolgreich begonnenen Arbeiten fortzusetzen, prüft die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen zurzeit die Möglichkeit für die Errichtung einer Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer» mit dem Ziel, das Fachsekretariat dieser Arbeitsgruppe nach Athen zu legen. Die Vorträge des diesjährigen Symposiums werden in vollem Umfang in der Originalsprache in einem Band der Dechema-Monographien zusammengefaßt, der gegen Ende des Jahres erscheinen wird. Wünsche nach dem Bezug dieses Bandes sind zu richten an die Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7.

**Gamma-Bestrahlungsanlage für mineralogische Studien.** In Albany (Oregon, USA) ist eine  $^{60}\text{Co}$ -Strahlenquelle von 120000 Curie fertiggestellt worden. Es handelt sich um die einzige Gamma-Bestrahlungsanlage dieser Intensität, die einzig für mineralogische Studien bestimmt ist. Die Intensität der Quelle kann bis zu  $10^7$  Röntgen pro Stunde gesteigert werden.

**Internationales Verzeichnis der Referatedienste.** Die Internationale Vereinigung für Dokumentation (FID) im Haag, Hofweg 7, ist im Begriff, mit der finanziellen Hilfe der «National Science Foundation» in Washington ein umfassendes Verzeichnis der Referatedienste aus den Gebieten der theoretischen und angewandten Wissenschaften, der Technik und der Sozialwissenschaften zusammenzustellen. Diese Arbeit wird voraussichtlich zwei Jahre in Anspruch nehmen. Die Angaben werden durch Auswertung eines Fragebogens zusammengetragen. Neben allgemeinen Fragen über Art und Umfang jedes Referatedienstes sollen verschiedene Einzelheiten festgestellt werden, z. B., wie viele Zeitschriften während des Jahres konsultiert werden, ob Vervielfältigungen oder Übersetzungen gemacht werden können. Die FID plant nach Fertigstellung dieser Arbeit ein internationales Informationszentrum einzurichten, mit dem Hauptziel, zusätzliche Angaben zu liefern, die aus dem Fragebogen hervorgehen. Die FID begrüßt jede Zusammenarbeit und Hilfe auf diesem Gebiet, damit die geplante Veröffentlichung ein besonders nützliches und unentbehrliches Mittel für jedermann werde.

Referatedienste in der Schweiz, die in das Verzeichnis aufgenommen werden möchten, können sich zur Vermittlung an das Sekretariat der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation, Bollwerk 25, Bern, wenden.

**Übersicht über Markenartikel durch Elektronenrechner.** In Amerika wird gegenwärtig ein Auskunftsdienst eingerichtet, der imstande sein wird, auf elektronischem Wege einen von einer Firma neu vorgeschlagenen Markennamen mit bereits eingeführten markenrechtlich geschützten Begriffen zu vergleichen. Dadurch soll eine Doppelbenützung von Namen mit absoluter Sicherheit vermieden werden. Bis zum Herbst sollen über eine Million verschiedener Schutzmarken aus über 32 Ländern auf Magnetbänder gespeichert werden. Innerhalb der nächsten zwei Jahre werden auch die Markennamen der meisten übrigen Länder von diesem Zentralregister erfaßt sein.

**Einen Lehrmitteldienst** hat das Nickel-Informationsbüro GmbH, Düsseldorf (Postfach 5925), geschaffen. Es wurden eine zweifarbige Wandkarte und ein Unterrichtsblatt «Das Periodische System der Elemente» mit ausführlichen Erklärungen zur Struktur der Atome herausgebracht. Außerdem werden Erzproben, physikalische Versuchsanordnungen und technisch-wissenschaftliche Farbtonfilme angeboten.

**Quellen zur Geschichte der Quantentheorie.** In den USA will man Quellen zur Geschichte der Quantenphysik (1898 bis 1938) erschließen. Insbesondere werden gesucht: Briefe, Manuskripte, Konferenzberichte, Photographien, Filme und andere Dinge, die im Bezug zu großen Forscherpersönlichkeiten jener Epoche stehen. Mitteilungen über das Vorhandensein solcher Dokumente und den Ort, wo sie sich befinden, werden bis September 1962 erbeten an Professor THOMAS S. KUHN, 224 Stephan Memorial Hall, University of California, Berkeley 4 (California, USA).

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Bericht über die Vortragsstagung SGSM/SVMT

vom 24. Mai 1962 in Basel

Am 24. Mai hat die Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe (SGSM) ihre 30. Generalversammlung und anschließend gemeinsam mit dem Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) den 278. Diskussionsstag abgehalten, der sich eines recht guten Besuches – zum Teil auch aus dem Ausland – erfreute. Die SGSM beschäftigt sich heute – nachdem sie seinerzeit, in den dreißiger Jahren, vor allem zum Studium von Ersatztreibstofffragen gegründet worden war – ganz allgemein mit Betriebsstoffproblemen des Straßen- und Flugverkehrs, wie sich dies dann auch in den Themen der diesjährigen Tagung widerspiegelte.

In einem ersten Referate, das er anschließend durch einen ausgezeichneten, von der BV-Aral selber aufgenommenen Farbfilmstreifen illustrieren konnte, beschäftigte sich Dr.-Ing. ROSSENBECK mit dem *Problem der Vergaservereisung* (Ursachen und Verhütung). Es handelt sich beim Automotormotor vorwiegend um eine Vereisung der Drosselklappe im Leerlauf, wodurch der Unterdruck steigt und die dadurch bewirkte Gemischüberfettung Motorenstörungen bis zum Stillstand auslöst. Wie gezeigt werden konnte, treten solche Störungen in unserem Land vor allem in der Übergangszeit (November und März) und in den frühen Morgen- und späten Abendstunden auf. Unter ausgesprochenen Winterbedingungen enthält die Luft dagegen nicht mehr genügend Feuchtigkeit, und bei genügend hoher Lufttemperatur wird an der Drosselklappe der Gefrierpunkt des Wassers nicht erreicht. Auch die Flüchtigkeit des Benzins ist von Einfluß. Da im Winter zum raschen Starten, Anwärmen und Beschleunigen aber leichtflüchtige Treibstoffe unentbehrlich sind, läßt sich von dieser Seite wenig erreichen. Am wirksamsten wären wohl konstruktive Maßnahmen, die ein allzustarkes Abkühlen der kritischen Motorenteile verhin-

dern. So lange aber solche nicht allgemein angewandt werden, erweisen sich *vereisungsverhindernde Zusätze zum Kraftstoff* als notwendig.

Das Studium der Vergaservereisungserscheinungen kann nicht im Fahrbetrieb erfolgen; dazu sind Prüfstandsversuche erforderlich, bei welchen die Luftfeuchtigkeits- und Temperaturbedingungen nach Wunsch eingestellt werden können. Auch ist zur Erzielung reproduzierbarer Resultate ein relativ großer Aufwand an automatischen Hilfsmitteln notwendig, eine Aufgabe, welche die BV-Aral in ihrem Versuchsstand auf vorbildliche Weise gelöst hat.

Eine solche Apparatur gestattet auch die Bewertung von sogenannten *Anti-Icing-Additiven*, die zwei Gruppen angehören. Oberflächenaktive Stoffe erschweren das Haften des Eises an der Drosselklappe; sie sind aber, auch bei höherer Dosis, nur begrenzt wirksam. Eigentliche Gefrierpunktniedriger müssen zwar in erheblich größerer Dosis angewandt werden; die Wirkung kann jedoch fast beliebig gesteigert werden.

Dr. H. RUF der EMPA, Dübendorf, referierte über die Entwicklung und die Anforderungen von *Flugturbinentreibstoffen*. Es haben sich vor allem zwei Typen, ein Flugpetrol (Aviation Turbine Kerosene) und ein «Breitschnitt» oder «Wide Cut Gasoline» (JP-4), das als ein Gemisch von Petrol und Benzin aufgefaßt werden kann, eingebürgert. Ersteres wird in der Regel vom Zivilektor, letzteres von den Luftwaffen (mit Ausnahme der schweizerischen) bevorzugt.

Ein Flugturbinentreibstoff darf keine zu leichtflüchtigen Anteile enthalten, weil sonst beim Steigen in große Höhen untragbare Verdampfungsverluste entstehen. Die Feuergefährlichkeit beim Auslaufen des Treibstoffs bestimmt der Flammpunkt; das Auftreten explosibler Gemische im geschlossenen Behälter ist von Flüchtigkeit und Temperatur abhängig. Sie sind unter entsprechenden Bedingungen sowohl für Wide Cut Gasoline wie Petrol möglich. Wichtig ist für hochfliegende

Maschinen das Kälteverhalten des Treibstoffs (Abscheidung von Kohlenwasserstoffkristallen und Eis). Auch feste Verunreinigungen sind, da einen erhöhten Verschleiß verursachend, sehr störend. Es wird deshalb mehr und mehr auf die Abgabe eines «klinisch sauberen» Treibstoffs Wert gelegt. Ins gleiche Kapitel gehört ein höchstens sehr geringer «Harz»-gehalt wie auch eine genügende Lagerstabilität. Neu ist die vor allem für Treibstoffe für Überschallflugzeuge geforderte hohe Wärmestabilität, die im CFR Fuel Coker bewertet wird. Die Verbrennungseigenschaften werden als Rußpunkt, Rußpunkt/Flüchtigkeits-Index, Aromatengehalt und neuerdings als Luminosity Number erfaßt. Auch enthalten die Spezifikationen eine Begrenzung des Total-Schwefelgehaltes, sowie jenen an korrodierendem und Mercaptan-Schwefel. Bei dem hohen Treibstoffverbrauch der Strahltriebwerke ist schließlich auch der Heizwert von Bedeutung, der bei reinen Kohlenwasserstofftreibstoffen allerdings innerhalb relativ enger Grenzen liegt.

Einige für dieses Referat wichtige Begriffe konnten wiederum anhand eines kurzen Lehrfilms der Shell noch näher erläutert werden.

Als dritter Referent gab PD Dr. BUKOWIECKI von der EMPA anhand der im Laufe der Jahre gesammelten Erfahrung einen Überblick über die *Korrosionseigenschaften von Automobilbetriebsstoffen*.

Im *Kühlsystem* sind reines Wasser, Frostschutz- und Reinigungsmittel zu berücksichtigen. Während gute Frostschutzmittel heutzutage immer einen Korrosionsschutz enthalten, ist ein solcher im Sommer, bei Verwendung reinen Wassers, unbegreiflicherweise kaum gebräuchlich. Auch bei der Verwendung von Reinigungsmitteln ist größte Vorsicht am Platze; solche sollten immer einen wirksamen Inhibitor enthalten. Die *Treibstoffe* sind im trockenen Zustand kaum metallangreifend; immerhin können Schwefelverbindungen auf Kupfer einwirken. Es wird deshalb verlangt, daß die Treibstoffe keinen «korrodierenden Schwefel» enthalten. Korrosionen können allgemein aber in Kombination mit Wasser auftreten. Deshalb setzt man den Treibstoffen manchmal Inhibitoren zu. Aggressiver sind die Auspuffgase, die neben CO<sub>2</sub>, Wasserdampf und etwas SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub>) beim Vergasertreibstoff meist auch Bleiverbindungen enthalten. Ein Treibstoff merkbar hohen Schwefelgehalt gibt u. U. ein stark schwefelsaures Kondensat. Für längere Zeit stillgelegte Fahrzeuge empfiehlt sich deshalb ein Konservierungsmittel. Die Oxydation der *Motorenöle* führt zur Bildung organischer Säuren, welche gewisse Metalle, wie Bleibronze und Cadmiumlegierungen, angreifen können. Viele Öle enthalten deshalb Antikorrosionszusätze. *Getriebeöle* müssen aktive Substanzen enthalten, die ihnen die nötigen Hochdruckschmiereigenschaften erteilen. Sie dürfen aber andererseits nicht zu unzulässigen (Stillstands-) Korrosionen Anlaß geben. Ein gutes Getriebeöl darf höchstens sehr schwache Nachrosterscheinungen zeigen. Die heute gebräuchlichen *Bremsschmierstoffe* auf Glykol- und Glyköläther-Basis schließlich sind stark hygroskopisch und können deshalb gewisse Metalle (Cd und Zn) angreifen, die dann in Bremssystemen auch nicht vorkommen sollten.

Alle die genannten Korrosionseigenschaften der Automobilbetriebsmittel lassen sich anhand geeigneter, zum Teil auch in den Spezifikationen vorgeschriebener Laboratoriumsveruche nachprüfen und beurteilen.

H. Ruf

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Colloque de Chimie du 24 mai 1962 à Lausanne

F. GRÜN (Wissenschaftliches Laboratorium des Augenspitals, Basel), *Fluidité et viscosité, progrès et problèmes*

Après un bref exposé historique, quelques problèmes actuels se rapportant à la physique de l'état liquide de la matière furent

énumérés et sommairement caractérisés, à savoir: 1. La mise au point d'une théorie des corps déformables, dans le cadre de laquelle les équations d'EULER et de NAVIER-STOKES ne seraient que des cas particuliers. 2. La recherche d'une théorie hydrodynamique qui comprendrait la description d'autres phénomènes physiques, notamment des effets thermiques associés à l'écoulement. 3. L'approfondissement des théories moléculaires, tant cinétiques que statistiques. 4. Le problème des superfluides, 5. celui de la turbulence et 6. ceux de la rhéologie, c'est-à-dire de la description des phénomènes observés lors de la déformation et de l'écoulement des substances particulières. Il est évident que les problèmes de ce groupe appartiennent en partie au problème 1 mentionné plus haut.

Dans la seconde partie de l'exposé un problème particulier de la rhéologie fut traité: Après avoir rappelé le concept de la substance visco-élastique et après avoir montré des effets visco-élastiques dans des substances particulières, notamment dans le *bouncing putty*, le problème de trouver des phénomènes semblables dans les liquides ordinaires fut discuté. En principe tous les liquides doivent montrer ces effets, par exemple lors d'une déformation périodique avec une fréquence de déformation assez élevée. On doit s'attendre en particulier à une diminution de la valeur de la viscosité ou à une limite temporelle de l'applicabilité de la valeur ordinaire de la viscosité. Mais comme les fréquences en question seraient très élevées, de telles expériences présenteraient des difficultés. C'est pourquoi on a décidé d'étudier un phénomène apparenté, à savoir s'il existe une limite pareille, mais spatiale. Les expériences – exécutées en collaboration avec M. R. JEANNERET – consistent à mesurer les coefficients de diffusion  $D$  d'une série de systèmes contenant de la trioléine (P. M. 884) comme milieu de diffusion, et différentes substances dont les P. M. varient de 298 à 3420 comme substances diffusantes. A partir des valeurs de  $D$  nous calculons (en utilisant les formules de EINSTEIN et de STOKES) la viscosité de la trioléine. En faisant cela, nous utilisons les molécules des substances diffusantes comme des «sondes» pour explorer la «mobilité interne» du liquide. On trouve – en confirmant et en précisant les résultats qui ont été trouvés par d'autres auteurs – la limite spatiale à laquelle on s'attendait: Dès que le P. M. de la substance diffusante est de l'ordre de grandeur ou plus petit que le P. M. de la trioléine, c'est-à-dire dès que les «sondes» sont plus fines que les molécules du liquide étudié, la valeur de  $\eta$  est inférieure à la valeur ordinaire de 0.75 poise, la valeur minima étant à peu près un dixième de la valeur ordinaire.

Ces résultats furent discutés dans la troisième partie de l'exposé. Il fut dit notamment que le concept de microviscosité, employé d'habitude pour caractériser les liquides dans des expériences de ce genre, ne devrait pas être utilisé. Par contre nous recommandons le concept de «mobilité phénoménologique». Il semble que les valeurs de cette mobilité pour leur part puissent être expliquées si l'on tient compte des propriétés visco-élastiques de la trioléine sans avoir besoin de recourir à des modèles cinétiques. Ainsi ces recherches qui utilisent essentiellement la variation de la substance diffusante et qui se servent donc de méthodes chimiques peuvent contribuer à la connaissance des propriétés physiques des liquides.

Autoréférent

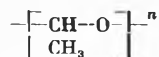
### Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 24. Mai 1962

Professeur M. LETORT (Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France), *La Fusion Polymérisante d'un Cristal: Nouveau Mode de Formation de Macromolécules Organiques*

Après avoir dit comment les études qu'il poursuivait à l'époque sur le mécanisme de décomposition thermique des vapeurs organiques l'ont amené à purifier très soigneusement

de l'acétaldéhyde (par cristallisations et fusions répétées sous haut vide) et, par la même occasion, à observer en 1933 pour la première fois le poly-acétaldéhyde ou poly-oxy-éthylidène



l'orateur exposait l'ensemble des recherches qu'il a effectuées avec ses élèves, entre 1943 et 1955, dans son laboratoire à la Faculté des Sciences de Nancy, sur le mécanisme de formation de cette macromolécule nouvelle.

Ce mécanisme est très original. En outre de ses propriétés élastiques remarquables, le poly-acétaldéhyde présentait en effet la singularité très curieuse parmi toutes les macromolécules alors connues de se former à la température de cristallisation ( $-123,3^\circ\text{C}$ ) du monomère (LETORT, X. DUVAL et ROLLIN, 1947; HINSHELWOOD et collaborateurs, 1948). L'observation directe à l'échelle microscopique a montré, plus tard, que l'étape déterminante du processus est la fusion du cristal de monomère (LETORT et RICHARD, 1955).

La question s'est immédiatement posée de savoir si cette polymérisation au point de fusion du cristal se fait, comme il semblait, sans l'intervention d'initiateurs. En introduisant par photoxydation des quantités minimes mais connues d'acide peracétique dans l'acétaldéhyde, LETORT et PÉTRY (1950) ont montré qu'en réalité cette polymérisation par fusion du cristal nécessite la présence d'un initiateur qui agit d'ailleurs à l'état de traces (quelques parties par million). La réaction nécessite également des traces d'eau (ou d'alcool) qui agissent comme co-catalyseur (LETORT et MATHIS, 1954) alors que des quantités plus importantes d'eau (quelques ‰) annulent la réaction (BEVINGTON et NORRISH, 1949). Le rôle ambigu de l'eau (co-catalyseur indispensable ou inhibiteur suivant les proportions) et le fait que l'acétaldéhyde au contact de l'air se souille spontanément et très rapidement d'eau et d'acide peracétique expliquent *a posteriori* les déboires qu'il a fallu surmonter pour atteindre à des résultats reproductibles.

Ce point étant résolu, LETORT et MATHIS (1954) ont ensuite montré que toute une série d'acides minéraux (au sens classique du terme et au sens de LEWIS) et d'acides organiques peuvent jouer le rôle d'initiateur de cette polymérisation. Avec les initiateurs très actifs comme  $\text{BF}_3$  (dont l'effet est encore sensible à la teneur de  $10^{-9}$ ), ils ont montré qu'il n'est plus nécessaire de passer par l'état solide pour obtenir le polyacétaldéhyde; avec ces initiateurs ils ont préparé directement le polymère à partir du monomère liquide entre  $-65$  et  $-118^\circ\text{C}$ .

On connaît actuellement plusieurs autres méthodes pour préparer le polyacétaldéhyde sans passer par l'état solide: adsorption du monomère à  $-70^\circ\text{C}$  sur de l'alumine convenablement deshydratée (FURUKAWA et collaborateurs, 1959), pressions de l'ordre de  $10000\text{ Atm/cm}^2$  sur le monomère à température ordinaire (NOVAK et WHALLEY, 1959). Enfin en traitant le monomère liquide entre  $-30$  et  $-110^\circ\text{C}$  par des catalyseurs propres à donner des produits stéréoréguliers, les chercheurs de la Cie Dupont de Nemours (1959) ainsi que NATTA et collaborateurs (1960) ont préparé une autre variété de polyacétaldéhyde, celle-ci étant rigide, insoluble et isotactique.

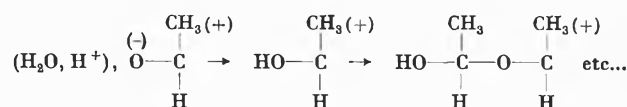
Le passage par l'état solide constitue cependant une circonstance hautement favorable à la polymérisation; non seulement des initiateurs très faibles (inefficaces sur le monomère liquide) suffisent alors, mais la polymérisation se fait aussi vite que le cristal fond à  $-123,3^\circ\text{C}$  alors qu'à partir de la phase liquide elle demande plusieurs heures pour atteindre le même rendement.

Il convenait de comprendre les raisons de ce paradoxe cinétique.

En principe et de façon générale, comme KARGIN l'a fait pertinemment observer, la différence d'entropie entre macromolécule et monomère cristallisé est, thermodynamiquement,

beaucoup plus favorable à la réaction que la différence d'entropie entre macromolécule et monomère liquide. D'autre part, l'étude aux rayons X du cristal d'acétaldéhyde à  $-140^\circ\text{C}$  permet de proposer deux raisons concourantes pour expliquer la polymérisation de ce monomère par fusion du cristal (LETORT et RICHARD, 1955). Ce cristal est constitué de deux types de files très serrées de molécules  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; l'une de ces files préfigure la macromolécule, le passage de cette file moléculaire à la macromolécule ne demandant d'autre mouvement d'une molécule par rapport à la suivante qu'un déplacement linéaire de  $1,75\text{ \AA}$  pour transformer le contact de VAN DER WAALS en liaison chimique. La polymérisation suivant cette file explique que le rendement de la réaction par fusion du cristal ne peut dépasser 50%, ce qui est conforme aux observations.

De plus, la polarité de la molécule  $\text{CH}_3\text{CHO}$  paraît accrue lorsque celle-ci est engagée dans le cristal. Cette molécule serait donc plus apte à réagir dans un processus dont on sait maintenant qu'il est ionique et dont la représentation la plus simple qu'on puisse donner est:



Un autre point était à élucider. En effet, contrairement à ce qu'on attendrait de considérations purement géométriques, le poly-acétaldéhyde obtenu par fusion du cristal de monomère n'est pas stéréorégulier. Ceci paraît dû au fait que la configuration syndiotactique qu'on peut attendre de la fusion du cristal ne peut subsister, les groupes  $\text{CH}_3$  étant trop rapprochés les uns des autres. La chaîne du polymère étant localement formée et dégagée du moule cristallin se donne une configuration plus lâche mais désordonnée. Cette structure syndiotactique perturbée explique les distances de répétition voisines de  $7,2\text{ \AA}$  et  $3,9\text{ \AA}$  du spectre flou de diffraction des rayons X que donne le polyacétaldéhyde élastomère obtenu.

D'après SEMENOV (1961), la démonstration faite pour la première fois sur le polyacétaldéhyde qu'une macromolécule peut naître directement de l'état cristallin, a ouvert la voie aux recherches activement poursuivies à l'heure actuelle concernant la polymérisation à l'état solide. ENIKOLOPYAN (1959) a montré, comme on pouvait le supposer, que le formaldéhyde ( $\text{PF} = -119^\circ\text{C}$ ) se comporte comme  $\text{CH}_3\text{CHO}$  pour donner du polyformaldéhyde, la difficulté étant là d'éviter que ce monomère, extraordinairement facile à polymériser, réagisse en phase liquide.

D'autre part, deux méthodes sont employées pour inclure l'initiateur dans le solide. KARGIN et collaborateurs (1959) par jets moléculaires sous haut vide déposent sur une surface refroidie à  $-196^\circ\text{C}$  le monomère et l'initiateur ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{LiCl}$ , etc...) et laissent se réchauffer ce dépôt. Pour le styrène et l'isoprène par exemple il y a polymérisation violente au point de fusion. L'autre méthode consiste à irradier le cristal au rayons X ou  $\gamma$ . Le premier travail important suivant cette technique concerne l'acrylamide (BALLANTINE, MESROBIAN, MORAWETZ aux U.S.A., SCHULZ en Allemagne; 1954-1960). Une quarantaine de monomères ont été polymérisés de cette façon. La question est vivement débattue à l'heure actuelle de savoir si la polymérisation a lieu effectivement au point de fusion ou à un point de transition du cristal comme le pense SEMENOV ou si elle se fait déjà à l'état solide comme certains résultats de MAGAT et collaborateurs le montreraient.

L'orateur terminait son exposé en évoquant rapidement les divers aldéhydes qu'on sait actuellement polymériser en polyacétals (de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_9$ ) ainsi que les récents résultats de son laboratoire; ceux-ci concernent l'amélioration de la stabilité thermique du polyacétaldéhyde et la découverte des copolymères formaldéhyde-acétaldéhyde.

Autoréférent

**Physikalisch-Chemisches Institut, Basel**

Kolloquium vom 25. Mai 1962

Professeur M. LETORT (Directeur Général Scientifique du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France), *Carburants à haute Énergie pour Avions Supersoniques* \*

L'amélioration constante des performances (vitesse, accélération, altitude) des avions à réaction impose aux carburants des spécifications de plus en plus sévères, généralement contradictoires, auxquelles les coupes pétrolières actuellement utilisées ne conviendront bientôt plus. Pour les engins très rapides, le volume et le poids de carburant emporté étant restreints, il faut faire appel à des produits dits «à haute énergie» qui possèdent un pouvoir calorifique élevé tant par kilogramme que par litre (carburants de haute densité). Les hydrures de bore (boranes) ayant déçu les espoirs fondés sur eux, les solutions recherchées doivent être trouvées parmi les hydrocarbures.

Étant donné d'autre part, l'important échauffement que provoque le frottement de l'air aux très grandes vitesses, le carburant doit servir de liquide réfrigérant à bord; à ce titre, il doit très bien résister à la décomposition thermique. Enfin, le carburant doit simultanément posséder d'autres qualités: très bas point de congélation, fluidité aux très basses températures, tension de vapeur réduite, faible luminosité de flamme.

Une étude systématique montre qu'industriellement ce sont les «naphthènes polycycliques» qui réunissent au mieux cet ensemble de qualités.

Afin de les fabriquer de façon économique, il convient de partir d'une matière première abondante, quasi constante dans sa composition, constituée de carbures aromatiques polycycliques et dépourvue d'autres espèces chimiques dont la présence nuirait aux qualités recherchées. Le but à atteindre à partir d'une telle matière première est d'hydrogéner les molécules aromatiques aussi complètement qu'il est nécessaire en

respectant leurs squelettes carbonés ou, pour les plus lourdes d'entre elles, en procédant à une destruction ménagée de leurs structures par craquage contrôlé. Il convient, parallèlement, d'éliminer les liaisons oléfiniques ainsi que les hétéroatomes (soufre, oxygène, azote) qui nuisent à la stabilité thermique du carburant.

Pour une telle fabrication, les fractions lourdes du goudron classique de cokeries (environ 25 % du goudron total) constituent une matière première particulièrement favorable.

Les méthodes classiques d'hydrogénation sur catalyseurs au nickel peuvent convenir pour traiter ces produits. Elles présentent cependant divers inconvénients: elles nécessitent une succession d'opérations; l'élimination des hétéroatomes n'est que partielle; la longévité du catalyseur est menacée.

Le Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France (Cerchar) a développé pour ce traitement un procédé original en une seule passe qui élimine ces inconvénients. Il est basé sur l'emploi de catalyseurs sulfurés. L'efficacité moindre de cette sorte de catalyseur est compensée par une action plus intense des autres facteurs de réaction: temps de séjour de la charge dans le réacteur, température, pression d'hydrogène (cet hydrogène provenant du gaz de cokeries). Le procédé effectue en même temps la perhydrogénation des carbures aromatiques polycycliques et leur hydro-craquage ménagé.

La technologie de ce procédé pour l'essentiel, a été largement exploitée jadis en Europe à d'autres fins; elle ne pose donc pas de problème nouveau malgré la forte exothermicité des réactions.

Le procédé permet de fabriquer toute une gamme de carburants qui satisfont à l'ensemble des qualités requises et permettraient d'accroître de 10 à 15 % l'autonomie de vol des avions à réaction. Longuement expérimenté au laboratoire et dans une installation pilote, le procédé a donné lieu à une fabrication industrielle qui, après étêtage d'une fraction légère, donne un rendement pondéral de 85,5 % du goudron traité en carburant à haute énergie.

Moyennant certaines adaptations, ce procédé permettrait de traiter aux mêmes fins, des goudrons de basse température ou des hydrogénats de houille.

*Autoréfééré*

\* La conférence résumée ici a été publiée intégralement dans le numéro de mars 1962, *Chim. & Ind.* 87, n° 3, p. 371-87.

**Economie Wirtschaft Economia**

*Ceylon*

Die Einfuhr von Medikamenten soll inskünftig mehr kontrolliert werden. Private Importeure dürfen nur noch auf Quotenbasis importieren. Die Einfuhren für das Department of Health werden dem staatlichen Cooperative Wholesale Establishment unter Kontrolle des Ministry of Commerce, Trade, Food and Shipping übertragen. Damit soll der Einfuhr von zahlreichen, nicht genügend ausgenützten Arzneimitteln gesteuert werden.

*Ägypten*

Durch Verordnung Nr. 1215/1962 wurden der bestehenden Einfuhrverbotsliste die Zolltarifnummern 283 und 284 – Lacke und Farben – hinzugefügt. Ausnahmen von diesem Verbot sind durch den Industrieminister zu genehmigen. Das Einfuhrverbot ist auf die Produktionsaufnahme einer ägyptischen Farbenfabrik zurückzuführen.

*Indien*

Indien beabsichtigt, seinen Düngemittelimport – trotz weiteren Ausbaus dieser Industrie – im Wirtschaftsjahr 1962/63 (April bis März) von 76,7 Millionen \$ im Vorjahr auf 84 Millionen \$ zu erhöhen.

*Griechenland*

In Drapetsone-Piräus wurde am 16. April 1962 der Grundstein für das erste Werk der vor kurzem gegründeten «Chemie-industrie Nordgriechenland AG» gelegt. Das Werk soll täglich 300 t Schwefelsäure und 120 t Phosphorsäure herstellen. Sodann wird noch im laufenden Jahr bei Kavalla mit dem Bau eines zweiten Unternehmens der erwähnten Gesellschaft begonnen werden, das eine Mindestproduktionskapazität von jährlich 200 000 t Düngemitteln haben soll. Mit diesen beiden Werken können Devisen in Höhe von rund 7 Millionen \$ jährlich eingespart werden.

*Kolumbien*

Gemäß Dekret Nr. 987 vom 14. April 1962 ist nunmehr die Einfuhr von Düngemitteln (Positionen 343 bis 347) der Vorlizenzpflicht (*Licencia previa*) unterworfen.

*Syrien*

Das syrische Wirtschaftsministerium genehmigte vor einiger Zeit die Einfuhr von chemischen Düngemitteln. Voraussetzung ist jedoch, daß sich die Lieferanten mit einer langfristigen Kreditierung einverstanden erklären.

## Schweizerische chemische Industrie

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1962, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1961	Total Jan.-April 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	1596	8463	2742	9519	9672	41952	9954	38803
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	42865	177272	39826	151508	29111	119665	27777	121292
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	32216	132605	28889	118011	4899	22353	5283	18585
Düngemittel .....	31 a	147	607	120	381	366	8722	333	8890
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	38135	156939	32536	147095	6934	26559	7026	26272
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5404	20580	4423	18086	3457	11874	2181	9465
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs .....	34	4046	15209	3026	13264	2202	9281	1990	7942
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	573	2529	619	2537	1092	4322	780	3882
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	79	1254	376	1465	206	922	202	665
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	4	43	13	54	261	965	302	846
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie .....	38	13038	43532	7805	40626	4707	20136	4468	18195
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	7999	34575	8281	31800	16132	65301	16109	59371
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .....	div. e	2480	10716	2853	11137	13163	53690	12458	45198
<b>Total</b>		<b>148582</b>	<b>604324</b>	<b>131509</b>	<b>545483</b>	<b>92202</b>	<b>385742</b>	<b>88863</b>	<b>359406</b>

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1962, kumulativ für Januar bis April 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1961	Total Jan.-April 1961	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1961	Total Jan.-April 1961
Maschinen und Apparate .....	182111	695545	159704	651346	135788	516348	113203	388910
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	36832	160325	35491	151784	40945	170390	35557	141452
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	30629	123014	26251	104695	16284	67934	15005	55177
Diverse Fahrzeuge .....	8536	27548	7551	18909	111242	529154	92994	416301
Diverse Metalle .....	36531	151627	35875	145538	137828	603407	128867	533686
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	18548	90856	19787	75580	25146	103643	24483	104291
Uhren .....	102993	415156	96388	366209	4112	13920	3656	12284
Chemische Erzeugnisse .....	148582	604324	131509	545483	92202	385742	88863	359406
Textilien .....	82774	369149	79134	348410	86289	399825	89326	383504
Erzeugnisse übriger Industrien .....	83814	348096	80706	321074	346614	1476906	317254	1293613
<b>Total</b>	<b>731350</b>	<b>2985640</b>	<b>672396</b>	<b>2729028</b>	<b>996450</b>	<b>4267269</b>	<b>909208</b>	<b>3688624</b>

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Kinetik der Gasreaktionen.* Von E. CREMER und M. PAHL. XVI + 129 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1961. Gebunden DM 28.-. – Die CREMER-PAHLSche Monographie über Gaskinetik ist bestimmungsgemäß eine Einführung in die elementaren Theorien der Kinetik und gleichzeitig eine Anleitung zur experimentellen Analyse kinetischer Systeme. Die phänomenologische Beschreibung beschränkt sich auf elementare Bewegungsleichungen, ebenso die Übersicht über die Experimentiertechnik, die sich eng im Rahmen der BODENSTEINSchen Schule hält – einige moderne Experimentiermethoden werden kaum erwähnt (*shock tube, flash photolysis, time resolved spectroscopy*). Ferner bringt das Buch eine Zusammenstellung der Boltzmann-Statistik und der kinetischen Gastheorie, soweit sie als Grundlage der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit benötigt werden, endlich wird das quantenmechanische Modell der Aktivierungsenergie kurz gestreift, ebenso die Methode des Übergangszustandes. Man vermißt in dieser Monographie vor allem die Einheitlichkeit der theoretischen Behandlung und auch – vom Standpunkt des Chemikers aus – die Behandlung praktisch wichtiger komplexer Reaktionen. Ihrem Ziel wird sie u. E. kaum gerecht: weder was die Theorie noch die experimentelle Technik in der Behandlung reaktionskinetischer Probleme anbetrifft. Zum Beispiel hat es wenig Sinn, auf Zulässigkeit und Voraussetzungen der Stationaritätshypothese einzugehen, ohne hiezu die exakten Integrale der Bewegungsleichungen zu benützen – wenigstens dann, wo dies möglich ist.

Hs. H. Günthard

*Chemistry of Organic Fluorine Compounds.* Von M. HUDLICKY. 536 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961. Gebunden 60 s. – Die vorliegende Monographie über organische Fluorverbindungen stellt eine Übersetzung des entsprechenden tschechischen Buches dar, welches im Jahre 1956 erschienen ist. Die tschechische Ausgabe wurde für die Übersetzung bis Ende 1959 durch rund 300 zusätzliche Literaturzitate, die im Text verarbeitet wurden, ergänzt. Nach einer Besprechung der für Fluorierungsarbeiten benötigten Apparaturen und der Fluorierungsreagenzien umfaßt der Hauptteil des Buches die Methoden zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen (zwei Kapitel, 90 Seiten) und Reaktionen organischer Fluorverbindungen (120 Seiten). Im letzten Drittel des Buches werden Eigenschaften, Analyse und Anwendungen von organischen Fluorverbindungen behandelt. Das Buch enthält eine außerordentlich große Anzahl von Literaturzitate. Trotz des umfangreichen Materials, das darin verarbeitet wurde, fällt jedoch auf, daß gewisse, vor allem die physikalisch-organischen Eigenschaften der Fluorverbindungen betreffende Aspekte gar nicht oder nur sehr knapp behandelt wurden. So ist z. B. die Bedeutung von Fluorderivaten für die Untersuchung der magnetischen Kernresonanz überhaupt nicht erwähnt. Man vermißt z. B. die grundlegenden und frühen Arbeiten von GUTOWSKY (*J. Amer. Chem. Soc.* 74 [1952] 4809). Im Zusammenhang mit dem Einfluß von Fluoratomen auf die Eigenschaften aromatischer Verbindungen wäre auch die wesentliche Arbeit von J. D. ROBERTS über die dirigierende Wirkung der Trifluormethylgruppe (*J. Amer. Chem. Soc.* 72 [1950] 408) zu erwähnen. Auf dem Gebiete der präparativen Anwendung von Fluorderivaten dürfte das bekannte Sanger-Reagens (2,4-Dinitrofluorbenzol) auf Seite 242 etwas eingehender besprochen werden. Gesamthaft gesehen besteht kein Zweifel, daß dieses Buch manchem, der sich mit präparativen Problemen der organischen Fluorchemie beschäftigt, von Nutzen sein kann.

H. Zollinger

*Chemische Transportreaktionen.* Von H. SCHÄFER. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik» Nr. 76. X + 142 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 16.80. – Die anorganische Chemie erlebt zurzeit recht eigentlich eine Renaissance, indem physikalisch-chemische, insbesondere auch thermodynamische Überlegungen an Stelle der präparativen «Kunst» treten. Zu den aktivsten Forschern in diesem Gebiet ist zweifelsohne auch der Verfasser der vorliegenden Monographie zu zählen. So kann er sich in seinen Ausführungen weitgehend auf eigenes Erfahrungsgut stützen, was ihnen eine anregende Lebendigkeit verleiht. – Definitionsmäßig sind chemische Transportreaktionen «dadurch charakterisiert, daß sich ein fester oder flüssiger Stoff A mit Gasen unter Bildung nur gasförmiger Reaktionsprodukte umsetzt und daß anschließend an anderen Stellen des Systems Rückreaktion unter Abscheidung von A stattfindet». Das bekannteste Beispiel dürfte die Jodidmethode nach VAN ACKEL und DE BOER zur Herstellung rein-

ster Metalle sein. Der Verfasser macht jedoch eine große Zahl weiterer Beispiele namhaft. Von besonderem Interesse sind die Abschnitte, in denen diskutiert wird, welches die thermodynamischen Voraussetzungen zum optimalen Transport sind, und umgekehrt, welche thermodynamischen Daten aus beobachteten Transporterscheinungen abgeleitet werden können und welche Schlüsse hinsichtlich der Zusammensetzung der transportierenden Gasphase zu ziehen sind. Als fruchtbar werden sich die Bemerkungen über Anwendungs- und weitere Entwicklungsmöglichkeiten erweisen. Den Schluß bilden neben dem Autoren- und Sachregister ein Literaturverzeichnis mit 363 Nummern sowie eine Tabelle der transportierten Stoffe, der Transportmittel und der Seitenzahlen, auf denen die einzelnen Reaktionen zu finden sind. Die Schrift darf jedem Anorganiker wärmstens empfohlen werden.

K. Huber

*Advances in Clinical Chemistry*, Vol. 4. Von H. SOBOTKA und C. F. STEWART. XIV + 378 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 12.00. – Die nunmehr in vier Bänden vorliegende Reihe von Fortschrittsberichten braucht nicht mehr besonders vorgestellt zu werden. Dies vor allem deshalb, weil es ihr dank dem hohen Niveau der Beiträge und wegen der großen Nachfrage gelungen ist, die Rolle eines Standardwerkes auf dem Gebiete der klinischen Chemie zu übernehmen. Auch der 4. Band, mehr noch als der dritte, bietet in seinen sieben Übersichtsreferaten einen sehr schönen und ausgewogenen Querschnitt über Methodik und Ergebnisse auf den folgenden Spezialgebieten: Drei Referate sind methodischen Inhalts, und zwar behandeln sie die Flammenphotometrie (MCINTYRE, London), die Immunelektrophorese (C. WUNDERLY, Zürich) und die Ultramikromethodik (P. REINOUTS VAN HAGA und J. DE WAEL, Utrecht). Vier Referate behandeln Sondergebiete der klinisch orientierten Biochemie: die Nicht-Glucose Melliturien (J. B. SIDBURY, Baltimore), den Vitamin-C-Stoffwechsel (W. E. KNOX und M. N. D. GOSWAMI, Boston), den Nebenschilddrüsenhormonstoffwechsel (B. E. C. NORDIN, Glasgow) sowie das Verhalten der organischen Säuren in Blut und Harn (J. NORDMANN, Paris). Besonders das letzterwähnte Referat dürfte sich für den klinischen Chemiker als sehr nützlich und wertvoll erweisen, weil hier ein Sachgebiet zusammenfassend dargestellt worden ist, das sonst anderweitig nur in veretzelter Form zugänglich ist. Illustration, Dokumentation und Art der Darstellung ist wie bisher ausgezeichnet, so daß die *Advances in Clinical Chemistry* dem Interessierten vorbehaltlos empfohlen werden können.

H. Aebi

*Neuartige polarographische Methoden.* Von H. SCHMIDT und M. von STACKELBERG. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik», Nr. 77. 97 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 15.40. – Die polarographischen Meßmethoden sind einer steten Entwicklung unterworfen. Vor allem ist es der elektrische Teil, der immer weiter und komplizierter ausgebildet wird. In leichtverständlicher Form sind die verschiedenen Meßmethoden, ausgehend von der Gleichstrompolarographie, über die oszillographische Polarographie, den verschiedenen Wechselstrommethoden bis zur Pulse-Polarographie dargestellt. Auch die Experimente mit vorgegebenem Strom, die oszillographische Polarographie nach HEYROVSKY und FORJET sowie die Hochfrequenzpolarographie sind in ihren Grundlagen kurz und zusammenfassend behandelt. Dort, wo es die Einfachheit der Schaltung noch gestattet, sind wichtige Details auch für den Nichtspezialisten verständlich abgefaßt. Bei jeder Methode sind die ausschlaggebenden Größen, wie Empfindlichkeit, Auflösungs- und Trennvermögen sowie die übrigen Vor- und Nachteile, die für den praktischen Einsatz von Bedeutung sind, kurz, aber übersichtlich zusammengestellt und diskutiert. Ein ausführliches Literaturverzeichnis weist auf alle wichtigen Arbeiten hin. – Für den Chemiker, der Forschungs- oder Analysenprobleme mit polarographischen Methoden lösen möchte, ist deshalb das kleine Bändchen sehr willkommen.

F. Hügli

*Petroleum Production Handbook.* Von T. C. FRICK und vielen prominenten Mitarbeitern. 2 Bände. Gebunden, Band I, ca. 800, Band II, ca. 1000 Seiten mit vielen Abbildungen und Tabellen. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1962. £15 6s 6d. – Das Buch ist ein für den Produktionsingenieur unentbehrliches Standardwerk, das die vielfältigen, bei der Gewinnung von Erdöl und Erdgas auftretenden Probleme in knapper Form umreißt, soweit heute möglich vielfach auch mathematisch behandelt, schließlich die technischen Hilfsmittel und Lösungen beschreibt und auch deren Vor-

und Nachteile gegeneinander abwägt. Es dürfte aber auch von jedem nicht speziell im Produktionssektor tätigen Ölfachmann gerne zur Hand genommen werden, um sich über dieses Spezialgebiet und seine Terminologie zu orientieren. – Band I, Sektion 1, enthält eine Zusammenstellung mathematischer Hilfs- und Umrechnungstabellen und schildert in Kürze die Grundlagen und die Einteilung der verschiedenen Maßsysteme. Sektion 2 kann als «die Hütte des Produktionsingenieurs» bezeichnet werden und gibt erschöpfend Auskunft über Zweck, Konstruktion und Arbeitsweise der für die verschiedenen Phasen der Erdöl- und Erdgasproduktion benötigten technischen Hilfsmittel (Robre, Behälter, Druckreduzierventile, Pumpen, Gas- und Wasserabscheider usw.) sowie den hierfür in den USA genormten Typen, deren Abmessungen und andere Kenndaten. – Der ganze Band II (Sektion 3) ist dem «Reservoir Engineering», der Lagerstättenkunde, gewidmet. Es werden die für das Fließverhalten wichtigen Eigenschaften von Erdgas und Erdöl wie auch Formationswasser besprochen und die Gasgesetze und Gas/Flüssigkeits-Gleichgewichts-Beziehungen kurz erläutert. Porosität und Permeabilität der Lagergesteine, Temperatur und Druck im Bohrloch und deren Einfluß auf die Produktivität der Sonde finden entsprechende Würdigung. Auch wird besprochen, wie man einen Produktionstest durchführt, die vorhandenen Reserven abschätzt und überhaupt das Öl- oder Gasfeld am wirtschaftlichsten ausbeutet. Bei allen diesen Vorteilen ist darauf aufmerksam zu machen, daß sich das Buch fast ausschließlich amerikanischer Maße und Einheiten – auch in den angeführten Formeln – bedient und deshalb einige Übung in deren Handhabung voraussetzt.

H. Ruf

*Die Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie.* Von D. J. CRAM, G. S. HAMMOND und W. LWOVSKI. XII + 355 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1962. Gebunden DM 38.–. – Es ist außerordentlich verdienstvoll, daß sich der Verlag Hirzel entschlossen hat, das bekannte und originelle Buch von D. J. CRAM und G. S. HAMMOND, *Organic Chemistry*, ins Deutsche übersetzen zu lassen. Ob aber der Entschluß, «auf die Übernahme der ‚konventionellen‘ Kapitel des amerikanischen Buches zu verzichten, um Umfang und Preis in erträglichen Grenzen zu halten», ein glücklicher war, läßt sich bezweifeln. Was den Reiz des Originalwerkes ausmacht, ist die glänzende organische Verknüpfung von «konventionellem» Stoff mit den elementaren theoretischen Grundlagen der modernen Chemie. Das eine vom andern getrennt, muß rudimentäres Stückwerk bleiben. Das hat der Übersetzer, Professor LWOVSKI, offenbar auch gefühlt, denn er verdeutschte nicht bloß, sondern er legt einen bearbeiteten, in manchen Teilen ergänzten Text vor. Trotz diesen Ergänzungen, die sich in sehr beschränktem Rahmen halten, bleibt aber für ein Buch mit dem Titel *Die Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie* zu wenig übrig. Es handelt sich viel eher um eine klassifizierende systematische Übersicht über das, was sich hinter den Begriffen nucleophile, elektrophile, homolytische Substitution, Addition usw. verbirgt. Als solche könnte sie für den Studenten sehr nützlich sein. Leider ist aber im deutschen Text die ganz hervorragende graphische Gestaltung der amerikanischen Ausgabe vollkommen verlorengegangen. Nicht allein das, neben zahlreichen Druckfehlern (z. B. S. 20: Berechnung der Resonanzenergie des Benzols) wurden Formelschemata oder Abbildungen (z. B. S. 31/2, 113/4, 205/6) auseinandergerissen auf zwei Seiten gedruckt oder aus offener Raumknappheit falsch wiedergegeben (z. B. S. 111). Wegen dieser schlechten und unsorgfältigen Drucktechnik ist man eigentlich besser beraten, wenn man sich die nur wenig teurere englisch geschriebene Originalausgabe kauft.

O. Stamm

*Die Bestimmung des Agglomerationszustandes von trockenen und dispergierten Pigmenten und dessen Zusammenhang mit anwendungstechnischen Eigenschaften.* Von ROBERT HAUG. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1046. 49 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1961. Broschiert DM 17.60. – Das Agglomerieren der technisch verwendbaren Pigmente ist eine Erscheinung, die dem Pigmenthersteller wie dem Verbraucher erhebliche Sorgen bereiten kann. Um die Untersuchung solcher Probleme mehr und mehr der Empirie zu entziehen, sind wissenschaftliche Bearbeitungen, vorerst an übersichtlichen einfachen Systemen, von großem Wert, auch wenn sie dem Praktiker noch nicht Antworten auf alle Fragen geben können. Die vorliegende Arbeit von HAUG geht in dieser Richtung und bemüht sich, quantitative Aussagen über den Agglomerationszustand bei Pulvern und Pigmentsuspensionen in Lösungsmitteln und Bindemittellösungen auf Grund von Stampfvolumen, Sedimentvolumen, Pigmentvolumenkonzentrationen und mit Hilfe der Sedimentationswaage zu machen. In Anbetracht der mannigfaltigen Erscheinungsformen der Agglomeration wird man den erhaltenen

zahlenmäßigen Ergebnissen keine allzu genaue reelle Bedeutung zumessen, doch sind sie für vergleichende Untersuchungen wertvoll. Danach ist der Agglomerationszustand von Pigmenten in flüssigen Medien insbesondere abhängig von der chemischen und physikalischen Konstitution der Pigmente selbst und von der Polarität der Lösungsmittel. Von weiteren maßgebenden Faktoren wurden untersucht: Einfluß der Temperatur, Verhalten in binären Flüssigkeitsmischungen, Zusatz organischer Säuren, Art der Dispergierung, Einfluß von Feuchtigkeit und okkludierter Luft, Abhängigkeit von der Säurezahl von Bindemitteln. Obschon die Resultate wegen des hohen Lösungsmittelgehalts der betrachteten Pigmentsuspensionen der Praxis nicht sehr nahe kommen, erhält der Fachmann neue und bekannte Hinweise auf Maßnahmen und Hilfsstoffe, welche geeignet sein können, unerwünschte Agglomerationserscheinungen bei seinen Produkten zurückzudrängen.

E. Stocker

*Radiation Chemistry of Polymeric Systems.* Von A. CHAPRO. High Polymers. A series of Monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances, Vol. XV. XVI + 712 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 158 s. – Auch in der makromolekularen Chemie wurden energiereiche Strahlen erst dann in stärkerem Ausmaße verwendet, als vergleichsweise preiswerte Strahlungsquellen verfügbar waren. In diesen fünfzehn Jahren schwoll die Anzahl der Arbeiten über dieses Spezialgebiet jedoch derart stark an, daß allein die experimentellen Befunde kaum mehr zu übersehen waren. Es ist daher zu begrüßen, daß jetzt einer der Pioniere in diesem Gebiet eine Monographie über den Einsatz energiereicher Strahlen in der makromolekularen Chemie vorlegt. Die einzelnen Kapitel behandeln die Strahlungspolymerisation in homogen-flüssiger, heterogener und fester Phase (drei Kapitel), die Bestrahlung fester Polymerer (drei Kapitel) und von Lösungen von Polymeren (ein Kapitel) sowie die Herstellung von Pfropf-Copolymeren. Ihnen vorgeschaltet sind vier einführende Kapitel über ionisierende Strahlung, primäre chemische Prozesse, Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe und über allgemeine Aspekte der durch energiereiche Strahlen ausgelösten Polymerisation. Das Buch gibt somit dem makromolekularen Chemiker gleichzeitig eine kurze Einleitung in die Strahlungschemie. Andererseits erfährt der Strahlungschemiker recht wenig über die Prinzipien der makromolekularen Chemie, wenn man von einem kurzen Abschnitt über die Kinetik von Radikalpolymerisationen absieht. Im einzelnen werden fast ausschließlich synthetische Makromoleküle behandelt, durch energiereiche Strahlen ausgelöste Reaktionen an natürlichen Makromolekülen (Proteine, Nucleinsäuren, Polysaccharide, Mucopolysaccharide usw.) fehlen dagegen fast ganz. Cellulose und Amylose bilden eine Ausnahme. Die Literatur ist teils bis zum Jahre 1960 nachgeführt, wobei auch recht schwer zugängliche Arbeiten aufgenommen wurden. Die über tausend angeführten Zitate lassen erkennen, welches ungeheure Tatsachenmaterial in dieser kurzen Zeit zusammengetragen wurde. Beim Durchblättern des Buches wird man sich aber auch bewußt, wie wenig man eigentlich über den Mechanismus von Strahlungsreaktionen in der makromolekularen Chemie weiß, z. B. über die sichere Unterscheidung ionischer von radikalischer Polymerisationsauslösung, über die Polymerisation im festen Zustand in Abhängigkeit vom Typ des Monomeren usw. Es ist daher dem Autor zu danken, daß er häufig ältere Befunde und Interpretationen im Lichte neuerer Anschauungen diskutiert. Daß sich dabei nicht immer ein geschlossenes Bild ergibt, dürfte mehr auf die «Gründerjahre» dieses Spezialgebietes zurückzuführen sein. Das Buch kann allen empfohlen werden, die sich über den Einsatz energiereicher Strahlen in der makromolekularen Chemie unterrichten wollen.

H.-G. Elias

*Thermodynamics.* Von G. N. LEWIS und M. RANDALL. 2., von K. S. PITZER und L. BREWER neubearbeitete Auflage. XII + 723 Seiten. McGraw Hill Book Company, New York/Toronto/London 1961. Gebunden 97 s. – Es ist kein leichtes Unterfangen, ein klassisches Werk wie dasjenige von LEWIS und RANDALL, das vor vierzig Jahren geschrieben wurde und das während langer Zeit für die Anwendungen der Thermodynamik in der Chemie richtungsweisend gewesen ist, den inzwischen eingetretenen Entwicklungen anzupassen und in einer neubearbeiteten, dem hohen Niveau der Originalfassung getreuen zweiten Auflage erscheinen zu lassen. Diese schwierige Aufgabe haben PITZER und BREWER vorzüglich bewältigt. – Die ersten fünf Kapitel sind im wesentlichen von der ersten Auflage übernommen worden. Man spürt jedoch, daß jede Formulierung sorgfältig überprüft wurde. Die übrigen dreißig Kapitel, welche mehr als neun Zehntel des Buches ausmachen, sind fast alle stark überarbeitet bzw. wesentlich erweitert worden, wobei viele Abschnitte neu hinzugekommen sind. So ist z. B., einem Zuge der Zeit folgend, die statistische

Berechnung thermodynamischer Größen viel ausführlicher behandelt worden. Völlig neugestaltet wurde auch das Kapitel über den dritten Hauptsatz. Ferner sind u. a. die folgenden Abschnitte beträchtlich erweitert worden oder neu entstanden: Reale Gase; Lösungen von Nichtelektrolyten und Polymeren; reguläre Lösungen; Theorie der Elektrolytlösungen; irreversible Thermodynamik; Systeme mit weiteren Variablen außer Druck, Temperatur und Zusammensetzung (Oberflächenspannung, elektrische, magnetische, Gravitations- und Zentrifugal-Kräfte); Mehrstoffsysteme; Wasserstoff und Helium bei tiefen Temperaturen. Etwa ein Drittel des Buches ist der Thermodynamik der Lösungen (Zwei- und Mehrstoffsysteme) gewidmet. Der Anhang enthält umfangreiche Tabellen von thermodynamisch wichtigen Größen. Während es ein Hauptanliegen der ersten Auflage war, eine kritische und sehr vollständige Sammlung der Zahlenwerte thermodynamischer Funktionen dem Leser für die Berechnung von Gleichgewichten zur Verfügung zu stellen, kam natürlich für die zweite Auflage, infolge der gewaltigen Vermehrung des Materials, nur noch eine repräsentative Auswahl in Frage. – Der abstrakten Materie zum Trotz ist das Buch erfrischend lebendig geschrieben. Es zeigt, daß auch bei relativ sparsamer Anwendung des mathematischen Formalismus die chemische Thermodynamik präzise und auf hoher Stufe vermittelt werden kann. Die wichtigsten Zusammenhänge werden sehr anschaulich dargestellt und jedes Kapitel durch praktische Probleme illustriert. Das Werk wird, in moderner Fassung, in hervorragender Weise die Zwecke erfüllen, die LEWIS und RANDALL mit der ersten Auflage verfolgt haben: dem Anfänger eine klare und anregende Einführung zu geben, den Fortgeschrittenen an die Grenzen unseres gegenwärtigen Wissens zu führen und dem Forscher den Weg zu neuen Anwendungen zu öffnen. Das Buch ist eine besonders wertvolle Bereicherung des Schrifttums zur chemischen Thermodynamik.

N. Ibl

*Précis de génie chimique.* Par J. GIVAUDAN, P. MASSOT et R. BEN-SIMON. Deux volumes. 1400 pages. Editions Berger-Sevrault, Paris 1960. Reliés 150 NF. – Les deux volumes du *Précis de génie chimique* présentés au public sont l'œuvre collective des professeurs chargés des Cours Supérieurs des Industries Chimiques à l'École de Chimie de Marseille, cours destinés à promouvoir aux fonctions d'ingénieurs des techniciens déjà rompus aux pratiques de l'industrie. Cet ouvrage se caractérise par un souci constant d'éclairer les concepts généraux par des exemples numériques concrets, tirés de la pratique. A ce titre, il représente un outil de travail précieux pour le technicien ou l'ingénieur dans l'usine chimique. – Le premier volume a pour objet l'étude d'une transformation définie par ses états-limites. Une première partie est consacrée à la thermodynamique ou « mécanique chimique ». Les notions fondamentales et les principales fonctions thermodynamiques sont exposées avec clarté et illustrées de nombreux exemples et tables numériques permettant, entre autres, le calcul des températures de flammes. Les équations d'états et la fonction de GIBBS conduisent à la notion de fugacité. La détermination des équilibres liquide-vapeur et des équilibres chimiques mettent un terme à cette première partie, complétée par une méthode permettant le tracé rapide des diagrammes thermodynamiques. Dans le cadre des échanges entre phases, la rectification des mélanges binaires et ternaires fait l'objet d'une étude détaillée. Les problèmes choisis sont résolus soit par le calcul, soit graphiquement selon MAC CABE ou PONCHON et SAVARIT. Un chapitre consacré au dimensionnement des colonnes met en évidence l'influence des facteurs de construction sur le rendement de ces appareils. D'autres échanges entre phases sont traités plus brièvement, à savoir le lavage des gaz, l'extraction liquide-liquide, le séchage et la cristallisation. Une troisième partie est consacrée à l'établissement du bilan énergétique d'une transformation chimique, électro-chimique et physique. La connaissance d'un tel bilan est aussi importante que celle du bilan de matières pour déterminer une installation et calculer un prix de revient. Une étude approfondie de la transmission de chaleur fait logiquement suite à l'étude du bilan thermique. Elle est illustrée par la description des principaux types d'échangeurs et par le calcul d'une chaudière tubulaire. Le problème important de la corrosion clôt le premier volume. Il est abordé sous les trois aspects du mécanisme, des essais et de la résistance à la corrosion des matériaux de construction usuels. – Le second volume met l'accent sur l'évolution de la transformation et débute par une étude des éléments de cinétique chimique. On y trouve décrites les lois élémentaires auxquelles obéissent les réactions chimiques, un exposé des théories cinétiques et un chapitre réservé aux réactions en solution. L'importance de la cinétique pour la détermination du mécanisme de la réaction est soulignée. L'étude et le calcul du réacteur chimique industriel font appel d'une part à la connaissance de la vitesse de réaction, d'autre part aux

bilans de matières et d'énergies. A partir de ces données, des équations générales sont établies pour les réacteurs continus et discontinus, puis appliquées à plusieurs cas particuliers: estérification, synthèse de l'anhydride sulfurique et de l'ammoniac. La mécanique des fluides fait l'objet de la troisième partie de ce volume. Elle permet de répondre à la plupart des problèmes d'écoulement des fluides réels. Cet exposé théorique est complété par la description des divers dispositifs et machines servant au transport et au stockage des fluides. La dernière partie, consacrée à la régulation automatique, permet à son auteur de définir clairement les différentes grandeurs d'un système réglé et de montrer, à l'aide d'exemples, les avantages et inconvénients des différents modes de réglage. – On ne peut que féliciter les auteurs de ce précis pour la clarté et la concision dont ils ont fait preuve, face à une science aussi vaste que le génie chimique, et admirer leur œuvre de pionniers.

E. Plattner

*Kunststoffe. Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung.* In zwei Bänden. Herausgegeben von R. NITSCHKE und K. A. WOLF. Band I: *Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe.* Herausgegeben von R. NITSCHKE unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute. XVI + 974 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 168.–. – Angesichts der enormen Entwicklung der Kunststoffchemie besteht schon seit langem ein Bedürfnis nach einem Werk, das die grundlegenden Faktoren der chemischen und physikalischen Struktur in bezug auf die Anwendung der Kunststoffe zusammenfaßt. Der vorliegende erste Band des Werks, der durch Zusammenwirken hervorragender kompetenter Autoren entstand, befaßt sich mit den wissenschaftlichen Grundlagen dieses Fragenkomplexes, vor allem mit den Beziehungen zwischen Struktur und physikalischem Verhalten. – Das 1. Kapitel gibt in gedrängter Form eine Einleitung über die Bedeutung der physikalischen Strukturforschung für Anwendung und Prüfung der Kunststoffe. Im 2. Kapitel werden der molekulare Aufbau, die Polymolekularität, die chemische Uneinheitlichkeit, die Molekularkräfte und Bewegungsmechanismen behandelt. Das 3. Kapitel umfaßt die Zustände und Übergänge, den Glaszustand, Kristallzustand, den gummielastischen und Flüssigkeitszustand sowie die Orientierungszustände in amorphen und kristallinen Hochpolymeren. Im 4. Kapitel wird das physikalische Verhalten und seine experimentelle Untersuchung vom Standpunkt des Fließverhaltens, der Deformationsmechanik, des akustischen Verhaltens, des Verhaltens in schwachen mechanischen Wechselfeldern und des nichtlinearen Verhaltens bei der Deformation geschildert. In dem gleichen Kapitel werden auch die Vorgänge beim Bruch, die elektrische Leitfähigkeit, die Doppelbrechung, Ultrarotspektroskopie, Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie sowie die magnetische Kernresonanz behandelt. Das 5. Kapitel handelt vom physikalischen Verhalten von kombinierten Stoffsystemen, den Copolymeren, den Lösungen und ihrer Fraktionierung, von der Diffusion und Weichmachung, der Dispersion und der Kombination von Polymeren mit Füllstoffen. Das 6. Kapitel befaßt sich mit der Eigenschaftsänderung durch strukturbeeinflussende Einwirkungen: monomolekulare Schichten, mechanische Verarbeitungsverfahren, chemische Reaktionen während der Verarbeitung, Alterung und Wirkung energiereicher Strahlung auf Polymere. Nach jedem Kapitel findet sich eine Übersicht über die einschlägige Literatur, die auf den neuesten Stand gebracht ist. – Der vorliegende erste Band muß als ein Standardwerk der Kunststoffchemie bezeichnet werden, das sowohl für den Wissenschaftler wie für den Praktiker von gleich hohem Interesse ist und in keiner Fachbibliothek fehlen dürfte. Die Ausstattung des Buches ist, wie bei allen Veröffentlichungen des Springer-Verlags, vorzüglich.

H. Hopff

*Air Pollution.* Edité par A. C. STERN, avec 45 auteurs. Academic Press, New York/London 1962. Vol. I: XVIII + 656 pages. Relié \$ 20.00. Vol. II: XVIII + 586 pages. Relié \$ 18.50. – Cette œuvre de compilation est due à la collaboration de 45 auteurs spécialisés dans les nombreuses disciplines intéressant la pollution de l'air, soit: physique, chimie, aérologie, agronomie, toxicologie, chimie industrielle, radioactivité. Elle complète un autre ouvrage fondamental américain intitulé *Air Pollution Handbook*, édité par P. MACGILL, F. HOLDEN et C. ACKLEY, chez McGraw-Hill Book Company, New York 1956. Vu l'ampleur du sujet, A. STERN l'a divisé en deux volumes élaborés simultanément. Le volume I comporte trois parties: la pollution de l'air et sa dispersion; les actions extérieures de la pollution de l'air en général; les méthodes de mesure et de contrôle. Le volume II, divisé en quatre parties, complète le premier dans certains détails: sources polluantes proprement dites; complément aux méthodes de mesure; aspects juridiques du problème. – Chaque chapitre est suivi d'une abondante bibliographie. Comme on ne

saurait résumer ici cette œuvre encyclopédique, retenons-en quelques éléments essentiels intéressant les concepts généraux et définitions : gaz contaminants, réactions dans l'atmosphère pure, rôle de l'ionisation, dispersion et diffusion des aérosols en fonction des facteurs météorologiques, action du relief, dispersion des panaches de fumée, calcul des concentrations au sol, action sur la visibilité, taux de nuisance des effluents sur les plantes, animaux et êtres humains. La plupart des méthodes actuelles de mesure des contaminants sont résumées. Une large place est accordée à l'exploration météorologique des régions polluées, ainsi qu'à l'organisation des services de surveillance. – Quant à la partie intéressant la chimie industrielle proprement dite, on y trouvera la description des incinérateurs, des filtres électrostatiques, des méthodes de lavage, puis des techniques de catalysation, de séparation, d'oxydation, de réduction, de condensation, de centrifugation, d'absorption, de ventilation, pour tous les types d'émissions gazeuses et granulométriques. Ces chapitres s'adressent aussi à la métallurgie, au traitement des minéraux, ainsi qu'aux raffineries de pétrole. – Une synthèse particulièrement appréciée intéresse les standards de contrôle et la législation dans plusieurs Etats. Des normes sont citées pour les taux de nuisance, la hauteur des sources émissives, les systèmes d'alarme, etc. – Ces chapitres peuvent servir de modèles. L'ouvrage couvre aussi les questions des gaz d'échappement des automobiles, les sources de radioactivité artificielle et naturelle, comme les émanations volcaniques, le pollen, l'embrun, les météorites, etc. – L'ouvrage de A. C. STERN rendra d'appréciables services, particulièrement dans les pays qui cherchent présentement, par l'expérience et une réglementation, à sauvegarder la pureté de l'air.

Jean Lugeon

*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.* Herausgegeben von P. DELAHAY und C. W. TOBIAS. Band 1. 326 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden 12 \$. – Der starke Aufschwung der Anwendungen der Elektrochemie machte es neuerdings zu einem Gebot der Zeit, auch auf diesem Gebiet ähnliche Betrachtungsweisen und Methoden heranzuziehen, wie sie in der chemischen Verfahrenstechnik üblich sind. Es ist eigentlich erstaunlich, daß man erst in den letzten Jahren begonnen hat, sich mit der Entwicklung einer speziellen elektrochemischen Verfahrenstechnik eingehender zu befassen. Die vorliegende Bücherreihe schließt eine wesentliche Lücke im zeitgenössischen elektrochemischen Schrifttum und schlägt eine Brücke zwischen der reinen und der angewandten Elektrochemie, wobei beide Teilgebiete abwechselnd in den einzelnen Bänden bevorzugt zur Sprache kommen werden. In den mehr verfahrenstechnischen Bänden werden die mit den technischen Prozessen eng zusammenhängenden Grundlagen (wie z. B. die Theorie der Stromdichteverteilung usw.) behandelt, ein Gebiet, das bis jetzt relativ wenig berücksichtigt wurde, im Vergleich etwa zu der intensiv untersuchten allgemeinen elektrochemischen Kinetik und Thermodynamik. – Für die Mitarbeit am nun vorliegenden ersten Band der Reihe konnten hervorragende Fachleute gewonnen werden, die fünf geschickt ausgewählte Themen bearbeitet haben. 1. Das erste Kapitel (PARSONS) hat die elektrische Doppelschicht zum Gegenstand, namentlich die Struktur des inneren Teils, die Kinetik der Adsorption von Nichteurolyten und den Einfluß der Doppelschicht auf Elektrodenprozesse. – 2. FRUMKIN diskutiert die Zusammenhänge zwischen Adsorptionserscheinungen und Wasserstoffüberspannung an Quecksilber. Ein zweiter Teil dieses Aufsatzes wird in einem späteren Band erscheinen. 3. Eine gute Besprechung einiger Fragen der Sauerstoffüberspannung findet sich in einem kürzeren Beitrag von BREITER. 4. GERISCHER entwickelt ausführlich die Theorie der Ladungsverteilung an der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolytlösung und erörtert den Mechanismus des Ladungsdurchtritts an Halbleiter-Elektroden. Dieses Kapitel zeigt eindrucksvoll die großen Fortschritte, welche neuerdings auf diesem Gebiet gemacht worden sind und die auch in anderen Zweigen der Elektrochemie, wie etwa bei Elementen mit Oxydelektroden oder bei Problemen der anodischen Passivierung, sehr fruchtbar zu werden versprechen. 5. Im letzten Kapitel bringt DELAHAY einen ausgezeichneten Überblick der neueren Methoden zur Erforschung schneller Elektrodenvorgänge. Es werden behandelt: die potentiostatischen und galvanostatischen Verfahren sowie die auf der Bestimmung der Faradayschen Impedanz oder der Faradayschen Rektifikation beruhenden Methoden. Eine interessante Neuentwicklung ist die Heranziehung der Messung der Faradayschen Rektifikation zur Aufklärung von Problemen der Elektrodenninetik. Sie eröffnet den Weg zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, die 10- bis 100 mal schneller ablaufen als diejenigen, welche man mit den bisherigen Methoden noch erfassen konnte. – Der erste Band der «Advances» stellt eine vorzügliche Übersicht einer Reihe von Er-

gebnissen und Problemen der sich neuerdings in rascher Entwicklung befindenden Elektrochemie dar. Inhaltlich steht er auf hoher Stufe. Längere Ableitungen sind jedoch weggelassen worden, und die im allgemeinen sehr klare Fassung des Textes wird einem mit dem betreffenden Thema nicht näher vertrauten Leser das Einarbeiten wesentlich erleichtern. Das Buch vermittelt dem Forscher und Ingenieur zahlreiche Gedankengänge und Methoden der modernen Elektrochemie, deren verstärkte Heranziehung bei der Behandlung technischer Probleme sehr wünschenswert ist und zu einer beschleunigten Entwicklung der angewandten Elektrochemie entscheidend beitragen wird. Druck und Ausstattung sind sehr gut. N. Ibl

*Biochemical Applications of Gas Chromatography.* Von H. P. BURCHFIELD und ELEANOR E. STORRS. XVIII + 680 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 22.00. – Berücksichtigt man die rapide Entwicklung der Gas-Chromatographie in den letzten Jahren, so erscheint die Publikation eines Werkes, welches speziell auf biochemische Anwendungen dieser Analysemethoden zugeschnitten ist, durchaus gerechtfertigt. Man hat heute mit der Gas-Chromatographie ein Werkzeug in der Hand, um auf einfache Art und Weise Analysen von hoher Genauigkeit auszuführen, welche früher überhaupt nicht oder nur auf einem umständlichen und zeitraubenden Wege möglich waren. Das Buch gliedert sich in zwei Hauptteile: In einem ersten Teil werden die theoretischen und apparativen Grundlagen behandelt. Dieser Teil ist so ausführlich gehalten, daß er jedem Chemiker, nicht nur dem biochemisch Interessierten, als Einführung in die Technik der Gas-Chromatographie empfohlen werden kann. Der zweite Teil des Buches umfaßt spezielle Anwendungen, wie die Analyse permanenter Gase und kondensierbarer organischer Dämpfe, die Analyse flüchtiger und nichtflüchtiger Komponenten aus Geweben und biologischen Flüssigkeiten, die Analyse zyklischer Verbindungen, essentieller Öle, von Traubensäuren und Lipiden sowie verschiedene weitere biochemische Anwendungen. Ein detailliertes Register enthält die Herstellerfirmen gas-chromatographischer Apparaturen und Zubehörteile, ein Autoren- und ein Inhaltsverzeichnis sowie ein Verzeichnis der besprochenen Methoden und der verwendeten stationären Phasen. Im ganzen gesehen geht der Inhalt des Buches weit über die Angaben seines Titels hinaus; es kann deshalb jedem in der Gas-Chromatographie Tätigen als Standardwerk empfohlen werden.

H. Arm

*Praktikum der qualitativen Analyse.* Von S. W. SOUCI unter Mitwirkung von H. THIES. 6., völlig neu bearbeitete Auflage. X + 260 Seiten. Verlag Bergmann, München 1960. Kartiert DM 19.80.

*Ausführung qualitativer Analyse.* Von S. W. SOUCI unter Mitwirkung von H. THIES. 7., völlig neu bearbeitete Auflage. VIII + 118 Seiten. Verlag Bergmann, München 1960. Kartiert DM 9.80.

Für die neue Auflage wurden besonders die theoretischen Kapitel vollständig überarbeitet und – was sehr willkommen ist – die Nomenklatur den neuen Richtsätzen der IUPAC angepaßt. Leider kommt die angestrebte Modernisierung noch nicht in allen Teilen des Buches gleichmäßig zum Ausdruck, und der Leser stößt nicht selten auf unklare und überholte Formulierungen. Zudem scheint sich der seinerzeit in der 2. Auflage postulierte Unterrichtsgrundsatz, wonach der Studierende «durch Beschreibung geeigneter Versuche und darauf Bezug nehmende Fragen zur experimentellen Arbeit und gleichzeitig zur theoretischen Ausarbeitung fortschreitend angelernt wird», mit dem bisherigen Aufbau nicht mehr genügend verwirklichen zu lassen.

P. Schindler

*Einfärben von Kunststoffen.* Von D. HAYER, Kunststoff-Verarbeitung, Folge 8. 128 Seiten. Verlag Hanser, München 1962. Kartiert DM 19.80. – Während über die Verwendung von Farbstoffen zum Färben von Textilfasern in allen Verarbeitungsstadien eine umfangreiche (wenn auch zum Teil veraltete) Literatur besteht, ist über das Färben von Kunststoffen unseres Wissens noch keine zusammenfassende Darstellung geschrieben worden. Das kleine Büchlein von D. HAYER füllt diese Lücke in willkommener Weise aus. Nach einer knappen, aber alles Wesentliche erfassenden Darstellung der Farbmimetrik werden die anorganischen Pigmente ziemlich eingehend, die organischen Pigmente etwas allzu summarisch besprochen. Bei den organischen Pigmenten vermißt man z. B. Hinweise auf die neuere Entwicklung relativ hochmolekularer, chemisch einheitlicher Disazopigmente vom Typ der Naphthol-AS-Verbindungen, wie sie z. B. seit mehreren Jahren durch die Ciba unter dem Namen Crophthal-Farbstoffe in den Handel gebracht werden. Weiterhin fehlt das Chinacridon, das sich als sehr interessantes Pigment erwiesen hat und 1959 von Dupont als hervorragend geeignet für Pigmentanwendungen erkannt worden ist. Im dritten Kapitel wird das wichtige Problem des Dispergierens von Pigmenten diskutiert. Anschließend werden die Färbemethoden für die einzelnen Kunststoffgruppen und

die dabei auftretenden Schwierigkeiten behandelt. Den Schluß bildet ein Kapitel über die Echtheitsbestimmungsmethoden, welche für eingefärbte Kunststoffe verwendet werden. Die Monographie von HAYER ist in erster Linie für den Praktiker bestimmt und wird dort sicher willkommen sein. Die wissenschaftlich meist gute Darstellung der praktischen Probleme wird auch den Forschungschemiker veranlassen, sich in diesem Büchlein mit Erfolg zu orientieren.

H. Zollinger

*Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe.* Von G. BRIEGLER. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von G. BRIEGLER, F. CRAMER, H. HARTMANN und H. H. SCHLÄGER. X + 279 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Gebunden DM 48.-. – Seit vielen Jahrzehnten sind Additionsverbindungen von organischen mit anorganischen oder organischen Verbindungen bekannt. Diese meist als Molekülverbindungen bezeichneten Komplexe sind jedoch erst seit etwa fünfzehn Jahren in bezug auf die Bindung zwischen den beiden Partnern systematisch untersucht worden. Es ist insbesondere das Verdienst von R. S. MULLIKEN, daß er die Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung erkannt und die Verbindungen gemäß den Bindungstypen erstmals 1952 klassiert hat. G. BRIEGLER hat besonders zusammen mit seinem Mitarbeiter J. CZEKALLA wesentlich zu unseren heutigen Kenntnissen über diese Komplexverbindungen beigetragen. Es ist deshalb sehr willkommen, daß er eine Monographie über diese Komplextypen geschrieben hat. Das Buch von BRIEGLER stellt in sehr knapper, nur das Wesentliche umfassender Weise vor allem die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe dar. Man kann sich fragen, ob die Klarheit nicht durch die knappe Darstellung gelegentlich etwas gelitten hat. Der Organiker mag bedauern, daß sich BRIEGLER auf Molekülverbindungen zwischen neutralen Molekülen beschränkt hat und daß er Komplexe, bei denen echte  $\sigma$ -Bindungen auftreten, ausgeschlossen hat. Dadurch sind wichtige Problemkreise, wie z.B. die Differenzierung zwischen den sogenannten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Komplexen von H. C. BROWN, nicht zur Darstellung gekommen, obschon diese Komplexe heute für die physikalisch-organische Chemie von größter Bedeutung sind. Sehr willkommen ist die große Zahl von tabellarisch zusammengestellten physikalisch-chemischen Daten über Elektronendonatorkomplexeigenschaften. Das Buch von BRIEGLER wird in dieser Beziehung ein ideales Nachschlagewerk darstellen. Leider muß auch bei diesem Buch des Springer-Verlages trotz der guten Ausstattung der außerordentlich hohe Preis beanstandet werden. Es ist zu bedauern, daß dadurch viele Chemiker davon abgehalten werden, das Buch für ihre persönliche Bibliothek anzuschaffen.

H. Zollinger

*Crystallisation.* Von J. W. MULLIN. X + 268 Seiten. Butterworth, London 1961. Gebunden 60s. – Die Kristallisation ist wohl einer der grundlegendsten verfahrenstechnischen Vorgänge, denn kaum ein Zweig der chemischen Industrie braucht sie nicht auf irgendeiner Stufe der Produktion, Reinigung oder Rückgewinnung von Stoffen. Der Autor dieses Buches stellte sich deshalb die Aufgabe, alle wichtigeren Aspekte des industriellen Kristallisationsvorganges in Theorie und Praxis zu behandeln. Er wendet sich vorwiegend an Verfahrenstechniker und Ingenieur-Chemiker und besonders auch an Studierende dieser Richtung. Den Anfang bildet ein Kapitel über die fundamentalen Gesetze des kristallinen Zustandes und der Kristallographie. Es ist absichtlich sehr allgemein gehalten und verweist am Schluß auf speziellere Literatur. Die folgenden Kapitel behandeln physikalisch-chemische Grundlagen der Lösungen und Schmelzen und der Kristallisation, immer stark im Hinblick auf deren industrielle Anwendung. Ausführliche Abschnitte sind dann ganz der industriellen Kristallisation und den zugehörigen Einrichtungen gewidmet. Den Schluß bildet ein Kapitel über Probenahme, Sieben und Sortieren kristalliner Substanzen. – Dem Buch sind eine Reihe von Tabellen über Löslichkeiten, Lösungs- und Schmelzwärmen beigegeben. Sehr nützlich sind auch die jeweils am Schluß der einzelnen Kapitel angeführten zahlreichen Hinweise auf weitere Werke und die Original-literatur. Eine große Zahl klarer Abbildungen und Diagramme vervollständigen das Werk, das vor allem dem Praktiker sehr empfohlen werden kann.

H. R. Oswald

*Einführung in die allgemeine Vakuumtechnik.* Von S. BUCH. XII + 207 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1962. Gebunden DM 38.-. – Die Vakuumtechnik ist gegenwärtig stark in Ausbreitung begriffen und erschließt sich dauernd neue Anwendungsgebiete. Dies zwingt eine steigende Zahl von Wissenschaftlern, Studierenden und Technikern, sich rasch in die Vakuumtechnik einzuarbeiten. Für diesen Kreis wurde das vorliegende Buch verfaßt. Der Autor bemüht sich, nur klare, möglichst genormte Be-

griffe und Größen zu verwenden, für die er vielfach auf die DIN-Norm 28400 verweist, die allerdings zur Zeit der Entstehung des Buches noch nicht in allen Teilen abgeschlossen vorlag. Auf die Ableitung physikalischer Gesetze wird unter Hinweis auf Physikbücher verzichtet. Der Stoff des Buches ist nach der Dezimalklassifikation übersichtlich gegliedert. Nach den Kapiteln über physikalische Grundlagen, vakuumtechnische Größen, Strömungslehre folgen ausführliche Abschnitte über Vakuumherzeugung und -messung mit klar illustrierten Beschreibungen aller geläufigen Apparaturen. Weitere Kapitel behandeln die einzelnen Bauelemente für Vakuumanlagen und die in der Vakuumtechnik wichtigen Stoffe. Eine sehr nützliche Ergänzung stellt eine Sammlung von Rechenbeispielen dar, zu denen der jeweilige Rechenweg kurz skizziert ist. Den Schluß des Buches bilden Tabellen über Formelgrößen, Sinnbilder für Pläne, Umrechnungsfaktoren für Drucke und Leistungen, Daten über Öle und Fette sowie Literaturangaben. – In seiner gedrängten Form erfüllt das Buch durchaus die gestellte Aufgabe, den nicht oder nur wenig mit dem Gebiet Vertrauten rasch in die Vakuumtechnik einzuarbeiten. Daneben kann es auch für gelegentliche Nachschlagezwecke sehr gute Dienste leisten.

H. R. Oswald

*Polyelectrolyte Solutions. A Theoretical Introduction.* Von S. A. RICE und M. NAGASAWA. Molecular Biology. An International Series of Monographs and Textbooks. XVI + 568 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 16.50. – Zusammen mit der enormen Intensivierung der Forschung in den letzten Jahren auf dem Gebiete der biologisch wichtigen Makromoleküle, der Proteine und Nucleinsäuren hat auch die physikalische Chemie der Polyelektrolytlösungen eine gewaltige Ausweitung erfahren. Es darf ohne Übertreibung gesagt werden, daß wenige Probleme der Biochemie und Biophysik nicht letztlich auf Fragen des Polyelektrolytverhaltens einmünden, die Gegenstand dieses Buches sind. Die Beschreibung dieser Systeme ist andererseits so kompliziert, daß es den Besten vorbehalten blieb, die theoretischen Grundlagen für ein Verständnis der vielseitigen Erfahrungen zu schaffen. – Wenn wir heute die bestehende Harmonie zwischen Erfahrung und Theorie bewundern können, so ist es das Verdienst eben dieser Besten, wie FALKENHAGEN, FUOSS, HARRIS, HERMANS, KIRKWOOD, KUHN, McMILLAN, ONSAGER, OVERBECK und nicht zuletzt den Autoren selbst. Es ist aus diesem Grunde ganz besonders erfreulich, von so berufener Seite eine theoretische Einführung vorgelegt zu bekommen. Die Theorie des Polyelektrolytverhaltens in Lösung ist tatsächlich das alleinige Anliegen der Autoren. Sie verleugnen dabei weder ihre Standpunkte noch ihr Werkzeug. Um ihnen folgen zu können, sollte man mit dem mathematischen Werkzeug der statistischen Mechanik, einschließlich der Matrizen- und Vektorrechnung, eingehend vertraut sein. Die Autoren machen im Vorwort Lord KELVIN zum Paten einer Überzeugung, die einem Denken ohne Formeln den Stand echter Naturwissenschaft abspricht (!). Mathematische Formeln erreichen deshalb in diesem Buch eine selten erreichte Dichte. Mit der gleichen Präzision abgefaßt ist aber auch der verbindende Text. Die Präzision in den Formulierungen wird damit zu einem hervorstechenden Merkmal des gesamten Werkes. Dem Vorwort entnimmt man auch das Bekenntnis zum eigenen Standpunkt. Eine solche Einstellung muß naturgemäß zu subjektiven Bevorzungen oder Ablehnungen führen. Man wird dies aber weniger als Mangel empfinden, wenn man bedenkt, daß in jeder naturwissenschaftlichen Theorie die Person ihres Schöpfers erkenntlich bleibt. – Der Text ist in elf Kapitel gegliedert, wovon Kapitel 1 ganz der Molekulartheorie gewöhnlicher Lösungen gewidmet ist. Die Theorien, die hier dargelegt werden, finden ihre Anwendung in den folgenden Kapiteln im Falle der Polyelektrolytlösungen. Im Kapitel 2 werden am Gegenstand einfacher Elektrolytlösungen die Grenzen und Näherungen der Debye-Hückel-Theorie mit Hilfe der statistischen Mechanik einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Die Aufmerksamkeit konzentriert sich hier vor allem auf die Gültigkeit der Poisson-Boltzmann-Gleichung. In Kapitel 3 und 4 studieren die Autoren die Eigenschaften starrer Polyionen, die Gleichgewichtseigenschaften ihrer Lösungen und die Theorie der Elektrophorese solcher Makroionen. Kapitel 5, geschrieben von H. MORAWETZ, ist vorbereitend für die beiden folgenden Kapitel. Er behandelt darin die Statistik ungeladener Fadenmoleküle, die Folgen elektrischer Aufladung auf ihre Konformation und schließt mit einem Abschnitt über die Verteilung der Generationen in Lösungen flexibler Polyelektrolyte. Kapitel 6 und 7 sind ausschließlich den flexiblen Polyionen gewidmet. Die Berechnung der elektrostatischen freien Energie wird zuerst am einfachen Fall Bola-förmiger Elektrolyte und anschließend mit Hilfe der Methode von HARRIS und RICE im Falle flexibler Polyionen vorgeführt. Zusammen mit der qualitativen Einführung in Kapitel 5 gewinnt der Leser einen lückenlosen

Überblick über den heutigen Status der Theorie. In den abschließenden Kapiteln 8 bis 11 ist sehr viel Raum gelassen für den Vergleich mit anderen, zum Teil älteren Theorien. In der Hauptsache jedoch wird hier die Verbindung zwischen Theorie und Experiment hergestellt. Die Titel lauten sinngemäß übersetzt: Charakterisierung nichtidealer Polyelektrolyte, Ionenbindung, Expansion von Polymeren, Elektrophorese flexibler Polyelektrolyte. – Obwohl das Buch einen streng logischen Aufbau besitzt, können die einzelnen Kapitel auch als unabhängige Einheiten gelesen und demzufolge auch in anderer Reihenfolge zweckmäßig kombiniert werden. Ausführliche Literaturverzeichnisse am Ende jedes Kapitels vermitteln den Eingang in die Praxis, die auch im Text mit betonter Häufigkeit mit der Theorie verglichen wird. Man hätte es begrüßt, wenn auch das Inhaltsverzeichnis nach gleichen Grundsätzen abgefaßt worden wäre. Leider sind vorwiegend nur theoretische Titel berücksichtigt worden. Der Praktiker wird deshalb gezwungen, sein Problem zuerst nach theoretischen Gesichtspunkten zu formulieren, bevor er das Buch zur Hand nehmen kann. Er wird diese Mühe nicht scheuen dürfen, da auf Jahre zurück nichts existiert, das ihm diese Monographie ersetzen könnte.

A. Ramel

*Anorganische Chemie.* Von W. KLEMM. Sammlung Göschen, Band 37/37 a. 12., neu bearbeitete Auflage. 255 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert DM 5.80. – Es handelt sich um eine knappe, klare und moderne Darstellung der anorganischen Chemie. Die Nomenklatur und die Grundlage der Atomgewichte (C-Isotop mit der Masse 12) sind dem heutigen Stand angepaßt. Studenten und fortgeschrittenen Gymnasialisten wird eine gründliche Durcharbeitung großen Gewinn bringen.

E. Rey

*Retardation of Evaporation by Monolayers.* Transport Processes. Von V. K. LA MER. XX + 277 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 10.00. – Es handelt sich um die Wiedergabe von neunzehn Vorträgen, welche im Rahmen eines Symposiums «Über die Verzögerung der Verdampfung durch monomolekulare Schichten» von der Sektion für Kolloid- und Oberflächenchemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft im September 1960 gehalten wurden. Außerdem wird in einem von V. LA MER abgefaßten etwa zehn Seiten umfassenden Vorwort ein Überblick über die Geschichte und die wesentlichen Ergebnisse der bisherigen Forschung gegeben. – In den Aufsätzen wird eine große Zahl von Einzelproblemen behandelt, und zwar zuerst die präzise Untersuchung im Laboratoriumsexperiment mit wohldefinierten Substanzen und unter definierten Bedingungen hinsichtlich der Dichte der Oberflächenfilme, sowie anschließend die praktische Anwendung im Freien. – Von einzelnen Abschnitten seien genannt: Verdampfungswiderstand monomolekularer Schichten von langkettigen Säuren und Alkoholen und deren Mischungen; Einfluß monomolekularer Filme auf die Oberflächentemperatur von Wasser; Durchlässigkeit monomolekularer Schichten für verschiedene Gase; Einfluß von Bakterieneinwirkung auf monomolekulare Schichten von Hexadecanol und Octodecanol und dadurch bedingte Begrenzung der Haltbarkeit dieser Schichten; Einfluß des Windes auf die Haltbarkeit der Oberflächenfilme im Freien. – Die Aufsätze geben ein vielseitiges und lebhaftes Bild. Das Buch kann warm empfohlen werden, sowohl demjenigen, der sich für die wissenschaftliche, als dem, der sich für die technische Anwendung interessiert und sowohl dem, der ein genaues Studium anstrebt, wie dem, der eine qualitative Orientierung sucht.

W. Kuhn

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Chemie.* Von H. R. CHRISTEN. Herausgegeben im Auftrag der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer. 384 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1962. Gebunden Fr. 19.50.
- Great Chemists.* Von E. Farber. XXVI + 1642 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden 222 s.
- Science du lait et principes des techniques laitières.* Von C. ALAIS. 449 Seiten. Verlag SEPAIC, Paris 1961. Gebunden.
- Manual for Process Engineering Calculations.* Von L. CLARKE und R. L. DAVIDSON. 2., neu bearbeitete Auflage. VIII + 492 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1962. Gebunden £ 5 1 s.
- An Introduction to the Biochemistry of the Cancer Cell.* Von H. BUSCH. XIV + 424 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 13.50.
- Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.* Von H. AUERHOFF. XII + 463 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1962. Gebunden DM 45.–.

- Progress in Medicinal Chemistry.* Von G. P. ELLIS und G. B. WEST. Vol. 2. X + 201 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 60 s.
- Organophosphorus Monomers and Polymers.* Von YE. L. GEFTER. Aus dem Russischen übersetzt von J. BURDON. International Series of Monographs on Organic Chemistry, Vol. 6. VIII + 302 Seiten. Pergamon Press, New York/London/Oxford/Paris 1962. Gebunden 70 s.
- Die Kunststoff-Industrie der Schweiz, Band 1: Firmenkundlicher Teil.* 4. Auflage. 222 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1962. Gebunden Fr. 22.–.
- Was ist ein Naturgesetz.* Beiträge zum naturwissenschaftlichen Weltbild. Von E. SCHRÖDINGER. 146 Seiten. Verlag Oldenbourg, München/Wien 1962. Broschiert DM 9.80.
- Chemische Bindung und Molekülstruktur.* Von L. E. SUTTON. Übersetzt von E. FLUCK. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band III. Herausgegeben von M. BECKE-GÖHRING. VIII + 122 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961. Broschiert DM 19.80.
- Taschenbuch der Stadtentwässerung.* Von K. IMHOFF, 19., verbesserte Auflage. 354 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1962. Gebunden DM 19.–.
- The Development of Scientific Method.* Von W. S. FOWLER. Commonwealth & International Library, Vol. 1. 116 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Broschiert 10 s.
- Industrieofenbau.* Die Grundlagen der Öfen für Industrie und Gewerbe. Von J. H. BRUNKLAUS. 2. Auflage. XII + 534 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Gebunden DM 60.–.
- Japanese Potassium Symposium.* Nine papers read at the Third Japanese Potassium Congress, Tokio 1959. 168 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern 1961. Broschiert.
- Thiemig-Taschenbücher über Atomenergie, Kern- und Reaktortechnik, Kernchemie, Isotopentechnik, Strahlenschutz und Grenzgebiete für Praktiker und Lernende.* Herausgegeben von W. HANLE und M. POLTERMANN. Verlag Thiemig, München.
- Band 1: *Elementare Übungen zur Kernstrahlenmessung.* Von G. BÖHLER. VIII + 128 Seiten. Broschiert DM 9.80.
- Band 2: *Tabelle zur Identifizierung unbekannter Gammaspekten.* Von A. RAKOW. 70 Doppelseiten. Broschiert DM 12.50.
- Band 3: *Praktische Durchführung von Abschirmungsberechnungen.* Von K. H. LINDACKERS. VIII + 108 Seiten. Broschiert DM 9.80.
- Band 4: *Einführung in die Kernphysik für Techniker.* Von W. PORSCHEIN. 64 Seiten. Broschiert DM 4.80.
- Band 5: *Strahlenschutzpraxis, Teil I: Grundlagen.* Von W. JACOBI. VIII + 104 Seiten. Broschiert DM 9.80.
- Band 6: *Strahlenschutzpraxis, Teil II: Messtechnik.* Von M. OBERHOFER. XII + 285 Seiten. Broschiert DM 14.80.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilbrillantgelb 3 GL mikrodispers*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt in der Färbung und im Druck auf Polyesterfaserstoffen grünstichige, reine, sublimierbare Gelbtöne von sehr guter Lichtechtheit und sehr guten Allgemeinechtheiten. Das Färben von Polyesterfaserstoffen allein erfolgt ausschließlich nach dem Thermofixierverfahren. Dank der Alkali- und Sublimierbarkeit kann der Farbstoff zum Färben von Polyester/Cellulosefaser-Mischgespinsten nach dem einbadigen Färbeverfahren mit Terasil- und ® Cibacron-Farbstoffen verwendet werden.

® *Cibacronbrillantorange 2G*, Originalprodukt der CIBA, ergibt reine, gelbstichige Orangetöne von ähnlichen Echtheiten – mit Ausnahme der besseren Hypochloritbleichechtheit – wie Cibacronbrillantorange G. Der Farbstoff zeichnet sich vor allem durch ein vorzügliches Aufbauvermögen und Rendement aus, was sich vor allem beim Ausziehverfahren günstig auswirkt. Er weist in sauren und alkalischen Medien eine gute Faser-Farbstoff-Bindung auf. Außer zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen ist Cibacronbrillantorange 2G auch zum Färben von Wolle geeignet. Für den Druck wird das neue Produkt nicht empfohlen.

® Registrierte Marke.

## Chemie und Technologie der Silicone

Die nachfolgenden drei Arbeiten sind Vorträge, die am Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. Februar 1962 in Basel gehalten wurden. Teil I enthält drei Aufsätze über die Chemie der Silicone und erschien in Heft 7 der *Chimia*.

### II. TECHNOLOGIE DER SILICONE

## Über Zusammenhänge zwischen Konstitution, Eigenschaften und Anwendungen von Siliconen\*

Von W. NOLL

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

#### Summary

It is tried to demonstrate how it is possible to deduct the technologically important properties of the silicones from the characteristics of their molecular structure and bond relations; in addition it is shown which specific characteristics of the polymers determine their practical applications.

The heat stability can only be represented very summarily as an expression of the similarity of the silicones to the silicates since the organosiloxane polymers differ greatly in their thermal behaviour as a function of type and extent of the organo-substitution. The limits of high-temperature application result partly from the fact that oxidation reactions leading to cross-linking may take place at the organo-groups and partly to the fact that partial depolymerization may take place under given conditions. The empirical fact that phenylmethylpolysiloxanes have a higher heat stability than methylpolysiloxanes is interpreted on this basis, and in line with electron-theoretical concepts on the influence exerted on the strength of the Si-C- or Si-O-bonds by electron donator or electron acceptor substituents.

Apart from this nearly all specific characteristics of the methylpolysiloxane polymers can be deducted from molecule properties which result, on the one hand, from their paraffin-like character—high proportion of hydrocarbon rests—and, on the other hand, their content of siloxane dipoles which are not similar to paraffins. The chain molecules which are highly mobile in themselves, by preferably taking on helical form, generally compensate the dipoles in such way that low remaining valency and intramolecular binding forces are left. This leads to water repellent properties, release effect, physiological inertness, stability of liquid and rubber-elastic phases, also at very low temperatures. On the other hand, as shown by spreading measurements, their high dipole content makes the molecules orientable to polar or semipolar interfaces, which explains their ease of spreading, interfacial activity, but also the possibility to produce water repellent films with a minimum of film thickness.

\* Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 3. Februar in Basel.

The properties of the silicone polymers can be greatly modified by substitutions to the hydrocarbon rests. In accordance with this organo-functional siloxanes are a highly promising complement to the "classical" silicones. The still recent experience with such products has indicated effects which are technically surprising and theoretically to some extent enigmatic, as is shown by means of some examples, especially from the chemistry of plastics and surface active materials.

#### 1

In den ersten Jahren ihres Bekanntwerdens hat man wohl die Silicone öfter als «Wundersubstanzen» angesprochen. Solche Kennzeichnung dürfte der Entwicklung mehr geschadet als genützt haben, denn sie verleitete zu der Auffassung, daß Silicone Kunststoffe sind, die schlechthin «alles» können. So konnte es nicht ausbleiben, daß man ihre Leistungsfähigkeit gelegentlich überschätzte und dann von einem Versagen enttäuscht war.

Doch als ein Objekt, über dessen Eigenheiten und Vielseitigkeit man «sich wundern» kann, erscheinen die Silicone auch heute noch jedem, der beginnt, sich mit dieser interessanten Stoffklasse zu befassen. Erfahrungsgemäß ist der erste Eindruck, den ein Außenstehender von der Technologie der Silicone bekommt, der einer schwer übersehbaren, zusammenhanglosen Vielfalt von Erscheinungen.

So möchte sich mein Vortrag zur Aufgabe setzen, diesen ersten Eingang in das Gebiet zu erleichtern. Er soll zeigen, daß die Vielfalt der Phänomene auf eine Einheit zurückzuführen ist, indem er einerseits die technologisch wichtigen Eigenschaften aus einigen wenigen molekularen Eigentümlichkeiten, andererseits die vielfältigen Anwendungsgebiete aus jenen abzuleiten sucht.

Freilich bedarf der Rahmen, in dem sich ein solches Bemühen abspielt, einer Begrenzung und Einengung. Je mehr Siliconpolymere nämlich bekannt wurden, um so schwieriger wird es, ein allgemein charakteristisches Eigenschaftsbild aufzustellen. Schon durch relativ geringfügige Substitutionen im Molekül können charakteristische Siliconeigenschaften völlig abgewandelt werden; hierfür nur ein Beispiel: Als Eigentümlichkeit der Silicone gilt gemeinhin, daß sie klebenden Oberflächen gegenüber adhäsiv sind, also eine Trennwirkung entfalten. Es ist jedoch durch geeignete Substitutionen möglich, das Molekül so zu verändern, daß das Siliconprodukt ausgesprochen adhäsiv, also zum Kleber, wird.

Daher erscheint es zweckmäßig, zunächst nur die «klassischen» Silicone in die Betrachtung einzubeziehen, worunter im wesentlichen Methyl- und Phenyl-Methyl-Polysiloxane verstanden sein mögen. Es sind diejenigen Produkte, die sowohl was die historische Entwicklung als auch was die heutige, vermutlich aber auch die künftige Technologie angeht, den Stamm bilden. In einem zweiten Teil wollen wir sodann an einigen Beispielen erörtern, wie sich Substituenten auf die Eigenschaften auswirken und welche technologischen Aspekte damit eine erweiterte Siliconchemie zu erhalten vermag.

## 2

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen möge eine Zusammenstellung derjenigen Eigenschaften der «klassischen» Silicone sein, die technologisch bedeutsam geworden sind (Tafel 1). An erster Stelle steht die Wärmebeständigkeit, eine Eigenschaft, die schwerpunktartig bestimmend dafür wurde, daß Siliconharze, Silicongummi und Siliconöle sowie Siliconfette sich als Werkstoffe durchsetzen und eigene Anwendungsgebiete erobern konnten.

Die gute Wärmebeständigkeit der Siliconpolymeren ist primär ein Ausdruck ihrer Silicatähnlichkeit. Die Analogiebeziehungen zu den Silicaten gehen weit über das nur Formale hinaus. Kernabstände und Valenzwinkel der Si-O-Si-Verknüpfung in Siliconen und Silicaten entsprechen sich weitgehend (Tafel 2), ein erster Hinweis darauf, daß auch die Bindungsverhältnisse nicht allzu verschieden sein können. In beiden Verbindungs-

Tafel 1: Technologisch wichtige Eigenschaften von Methyl- und Methyl-Phenyl-Siliconen

Wärmebeständigkeit
Kältebeständigkeit
Witterungsbeständigkeit
Gute dielektrische Eigenschaften
Geringe Abhängigkeit physikalischer Konstanten von der Temperatur
Physiologische Indifferenz
Filmbildungsvermögen
Hydrophobie
Adhäsivität
Oberflächenaktivität

Tafel 2: Kernabstände und Valenzwinkel in Methylsiliconen und SiO<sub>2</sub>-Modifikationen (Mittelwerte)

	Methylsilicone	SiO <sub>2</sub> -Modifikationen
Kernabstände	Si-O	1,64 Å
	Si-C	1,88 Å
Valenzwinkel	O-Si-O	109,5°
	C-Si-C	109,5°
	Si-O-Si	um 130°
		vorwiegend 130 bis 140°

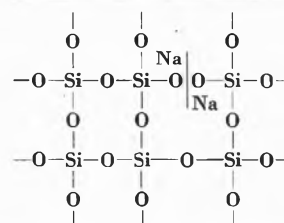
gruppen ist die konstituierende Einheit ein tetraedrischer Komplex, jedoch ist die Baueinheit der Silicone zufolge nicht unerheblich verschiedener Bindungslängen Si-O und Si-C je nach dem Gehalt an diesen Bindungen verzerrt<sup>1</sup> (Abb. 1). Die engen Beziehungen von



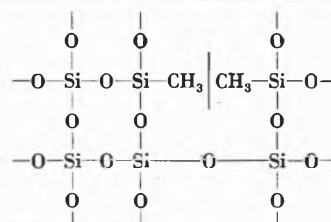
Abb. 1. Koordinationspolyeder: [SiO<sub>4</sub>] in Silicaten (links), [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>] in Methylpolysiloxanen (rechts), vgl. Tafel 2

Siliconen und Silicaten zueinander werden besonders deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß jene aus dem Netzwerk eines Kieselsäureglases durch einen «substitutiven Abbau» abgeleitet werden können, der darin besteht, daß Sauerstoffatome zwischen je zwei Si-Atomen durch zwei Methylgruppen substituiert werden (Tafel 3,

Tafel 3: Erzeugung von Trennstellen im SiO<sub>2</sub>-Glas durch Einlagerung von Na<sub>2</sub>O



durch Substitution von O durch 2CH<sub>3</sub>



<sup>1</sup> Als nahezu tetraedrisches Koordinationspolyeder stellt sich der SiO<sub>4</sub>-Komplex nur in den SiO<sub>2</sub>-Modifikationen dar. In Silicaten werden die Bindungsabstände Si-O durch die Nachbarschaft der Kationen beeinflusst.

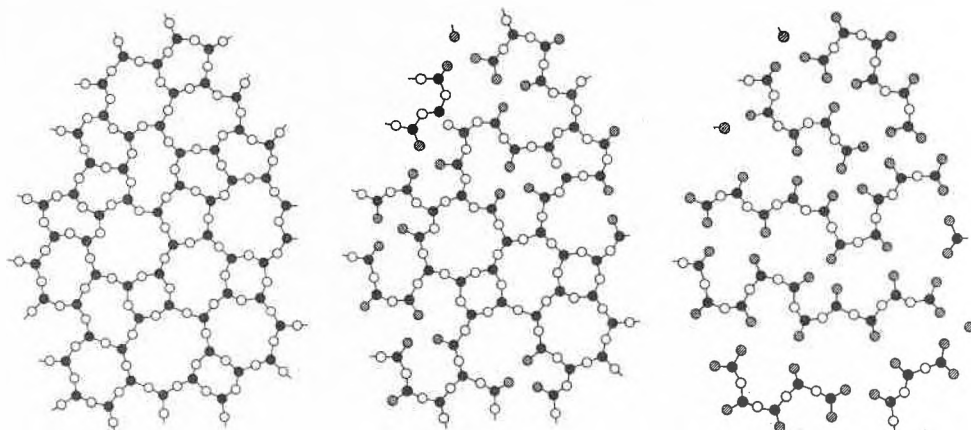


Abb. 2. Ableitung der Struktur von Siliconharz (Mitte) und Siliconöl (rechts) aus derjenigen des SiO<sub>2</sub>-Glasses (links) durch «substitutiven Abbau»

Abb. 2); dadurch lösen sich Bindungen im Netzwerk des Glases, was zur Folge hat, daß die Glasstruktur «aufgeweicht» wird. So entstehen aus dem Glas zunächst harzartige, dann mit zunehmender Substitution ölartige Phasen mit isolierten Kettenmolekülen. Diese Schritte sind vergleichbar der inneren «Weichmachung» eines Kieselsäureglases durch Einbau von Metalloxyden (Trennstellentheorie nach HOFMANN, DIETZEL und ENDELL; Tafel 3).<sup>2</sup>

Der Wärmebeständigkeit der Silicone sind Grenzen gesetzt, deren Kenntnis von großer allgemeiner Bedeutung für den praktischen Gebrauch der Siliconpolymeren ist. Bei thermischer Beanspruchung drängt ein kräftiges Energiegefälle von der Si-C- nach der Si-O-Bindung hin, wie folgende Zahlen für die Einzelbindungsenergien nach PAULING zeigen:

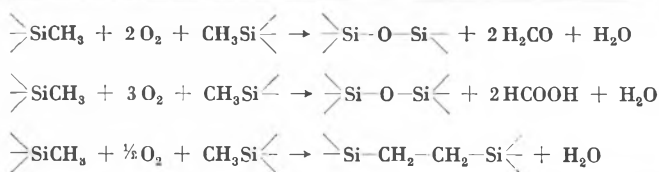
Si-C	57,6 kcal/Mol
Si-O	89,3 kcal/Mol

Dies ist auch der Grund dafür, daß Verbindungen mit Si-C-Bindungen unter dem Oxydationspotential, das an der Erdoberfläche herrscht, nicht gebildet wurden und daß in der Natur Silicium fast ausschließlich in Form silicatischer Verbindungen und von Kieselsäuremodifikationen zu finden ist.

Der Primärschritt beim oxydativen Abbau von Siliconen unter Mithilfe erhöhter Temperaturen besteht in einer Oxydation am Kohlenwasserstoffrest: beim Erhitzen von Siliconlackfilmen auf Temperaturen über 200 °C wurde die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen (Tafel 4); durch oxydative Abspaltung der Kohlenwasserstoffreste werden neue Si-O-Si-(Siloxan-) Bindungen geknüpft. Partielle Oxydation an den Methylgruppen kann auch dazu führen, daß Äthylenbrücken zwischen den Si-Atomen geschlagen werden (Tafel 4).

<sup>2</sup> Eine eingehende Diskussion der strukturellen Beziehungen zwischen Silicaten und Siliconen siehe bei W. NOLL, *Naturwiss.* 1962, im Druck.

Tafel 4: Oxydationsreaktionen an der Methylgruppe



Zufolge der Resonanzstabilisierung im Benzolkern werden die Phenylgruppen von Phenylsiloxanen weniger leicht bei erhöhten Temperaturen durch Luftsauerstoff angegriffen als Methylgruppen in Methylsiloxanen.

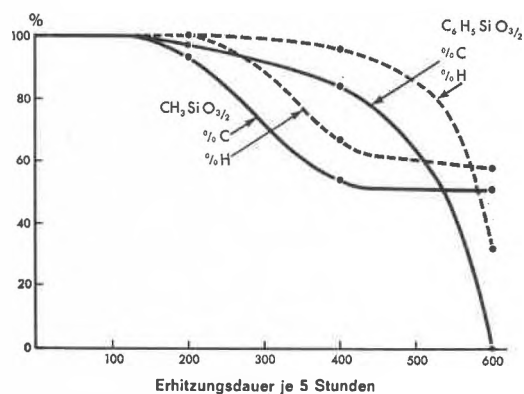


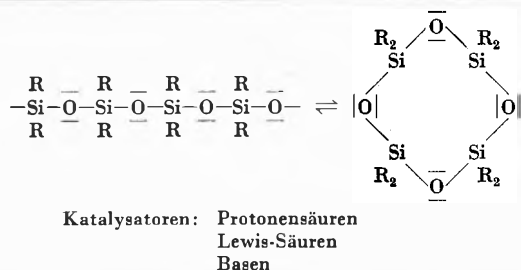
Abb. 3. Thermischer Abbau von Methyl- und Phenylsilsequioxan (A. ZAPPEL, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Dies zeigt recht eindrucksvoll Abb. 3, deren Daten in der Weise gewonnen wurden, daß man feinpulverisierte Harze der Zusammensetzung [CH<sub>3</sub>SiO<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiO<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> in Luft stets gleich lange Zeit bei verschiedenen Temperaturen erhitzte und hernach elementaranalytisch auf ihren Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff prüfte. Das Phenylsiloxan wird danach bis 400 °C wesentlich langsamer durch Luftsauerstoff angegriffen als das Methyl-

siloxan; merkwürdigerweise und aus bisher noch ungeklärten Gründen kehren sich die Verhältnisse bei noch höheren Temperaturen um, in einem Temperaturbereich freilich, in dem die Widerstandsfähigkeit der Siliconprodukte ohnehin auf praktisch nicht mehr interessierende Werte abgefallen ist.

Außer der Oxydationsanfälligkeit der Kohlenwasserstoffreste sind Depolymerisationsvorgänge für die Limitierung der Wärmebeständigkeit bestimmend. Siloxanbindungen können unter der Einwirkung nucleophil oder elektrophil angreifender, basischer oder saurer Katalysatoren gespalten und neu geknüpft werden. Die solcherart eingeleitete molekulare Umgruppierung führt je nach Lage der Temperatur und Art des Katalysators entweder zur Erhöhung oder Erniedrigung des Molekulargewichtes. So werden Siloxanringe unter dem Einfluß von Basen bei relativ niedrigen Temperaturen aufgespalten und zu langkettigen Siloxanmolekülen polymerisiert; umgekehrt werden bei höheren Temperaturen mit den gleichen Katalysatoren kettenpolymere Siloxane abgebaut zu niedermolekularen Siloxanen zyklischer Struktur (Tafel 5).

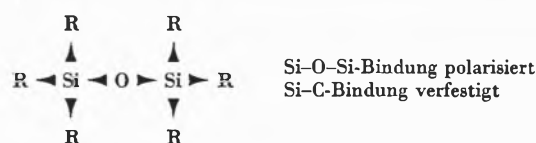
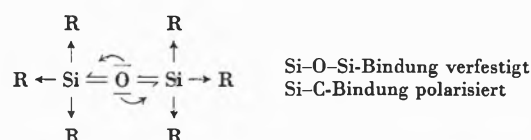
Tafel 5: Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht



Hochpolymere Siloxane, die unter Zuhilfenahme basischer Katalysatoren hergestellt und aus denen Katalysatorreste nicht vollständig eliminiert wurden, können also unter Umständen bei thermischer Beanspruchung depolymerisieren. Auch hier zeigen sich in bezug auf die Empfindlichkeit der Siloxanbindung gegenüber katalytischer Spaltung Unterschiede in Abhängigkeit von der Art der an die Siliciumatome gebundenen Kohlenwasserstoffreste: Phenylsiloxane sind erfahrungsgemäß weniger leicht umgruppierbar als Methylsiloxane. Somit heben sich Phenylpolysiloxane in bemerkenswerter Weise von den Methylpolysiloxanen ab; sie sind diesen sowohl durch ihre geringere Oxydationsanfälligkeit als auch durch größere Resistenz der Siloxanbindung gegen Umgruppierungsreaktionen überlegen. Demgegenüber ist als Nachteil der Phenylsiloxane die leichtere Spaltbarkeit der Si-C-Bindung durch Säuren zu vermerken. Diese Erfahrung und andere Gesichtspunkte haben dazu geführt, daß man in technischen Produkten häufig einen Kompromiß schließt und sowohl Phenylsiloxan- als auch Methylsiloxaneinheiten im Polymergerüst miteinander kombiniert.

Bevor wir in der Diskussion der Wärmebeständigkeit fortschreiten, mag hier noch bemerkt werden, daß die eben geschilderten Phänomene gut mit Vorstellungen in Einklang zu bringen sind, die man aus der Elektronentheorie der Bindung ableiten darf. In der Verknüpfung Si-O-Si besteht eine Resonanzbindung, an der polare, kovalente und Doppelbindungsanteile beteiligt sind. Durch Substituenten R (Kohlenwasserstoffreste) am Si-Atom werden je nachdem, ob diese, verglichen mit Sauerstoff, Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren sind, die Bindungsverhältnisse gegenüber einer nur aus Si- und O-Atomen bestehenden Struktur verändert. Durch einen Elektronendonator – ein solcher ist die Methylgruppe – werden Elektronen vom R-Substituenten zum Si gedrückt, das sie seinerseits an den elektropositiveren Partner, den Sauerstoff, weiterzugeben sucht. Die Folge ist (Tafel 6), daß die Si-C-Bindung verfestigt, die Si-O-Si-Bindung polarisiert und damit heterolytischem Angriff gegenüber empfindlicher wird.

Tafel 6: Einfluß von Substituenten

R = Elektronendonator (CH<sub>3</sub>)R = Elektronenakzeptor (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Ist umgekehrt der Substituent R ein Elektronenakzeptor – beispielsweise eine Phenylgruppe, – so entsteht ein Elektronenzug vom Silicium zur R-Gruppe hin, der sich vom Si-Atom auf den Nachbarsauerstoff fortpflanzt. Hierbei werden die einsamen Elektronenpaare des Siloxansauerstoffes in Anspruch genommen (Tafel 6). Die Folge dieser Elektronenverschiebung ist, daß die Si-O-Si-Bindung stärkere kovalente und Doppelbindungsanteile erhält und verfestigt, die Si-C-Bindung hingegen polarisiert wird. In Übereinstimmung mit der Erfahrung wirken also Methyl- und Phenylgruppen entgegengesetzt, und zwar in dem Sinne, daß bei Methylsubstitution die Si-O-Si-Bindung heterolytisch leichter gespalten wird als bei Phenylsubstitution und daß die Phenyl-Si-Bindung säureempfindlicher ist als die Methyl-Si-Bindung.

Es verbleibt nun die Frage, welche Wärmebeständigkeit Silicone überhaupt haben und wie diese zahlenmäßig zu definieren ist. Eine allgemein gültige Antwort darauf zu geben, ist unmöglich; dies erhellt aus unseren bisherigen Überlegungen über den Einfluß, den organische Substituenten oder Katalysatorspuren auf das

Wärmeverhalten der Polymeren haben. Die Wärmebeständigkeit hängt aber auch vom Vernetzungsgrad im Siloxangerüst, von Art und Menge der dem Polymeren inkorporierten Füllstoffe und anderer Zusatzkomponenten ab. So ist schon im Hinblick auf das Substrat selbst jeweils eine nähere Definition und Einengung des Aussagebereiches erforderlich.

Mindestens ebenso wichtig ist aber auch die Forderung nach genauer Definition und nach einheitlicher Gestaltung der Prüfmethodik. Die Wärmebeständigkeit ist eine komplexe Größe; um sie zu kennzeichnen, braucht man nicht nur genaue Angaben der Temperatur- und Zeitparameter, sondern auch der Art der Beanspruchung und Prüfung. Das Ergebnis der Beanspruchung kann davon abhängen, ob gleichmäßig oder intermittierend erhitzt wurde, wie groß die relative Oberfläche des Prüfkörpers war, in welcher Gasatmosphäre, bei welchem Feuchtigkeitsgrad die Alterung vorgenommen und welche Eigenschaft des Polymeren nach der thermischen Exposition getestet wurde. Zum Zwecke einer sorgfältigen und detaillierten Behandlung der Fragestellung sind Messungen der Zerreißfestigkeit oder der bleibenden Verformung von Siliconkautschukvulkanisaten in Abhängigkeit von der thermischen Beanspruchung sowie Untersuchungen darüber ausgeführt worden, wie sich eine Wärmealterung auf lacktechnisch wichtige Eigenschaften von pigmentierten Siliconharzfilmen – Vergilbungsneigung, Ribbildungstendenz und Glanzerhaltung – auswirkt. Man kann versuchen, daraus eine etwas verallgemeinernde Aussage über die Wärmebeständigkeit zu gewinnen, die im Rahmen der angewandten Methodik Gültigkeit hat. So läßt sich aus den eben genannten Arbeiten ein Diagramm ableiten, das die ungefähren Einsatzgrenzen von Siliconkautschukvulkanisaten beim Erhitzen an Luft, verglichen mit entsprechenden Werten für andere Polymere, wiedergibt (Abb. 4); so läßt sich ferner bezüglich der thermischen Leistungsfähigkeit der Siliconharze, beurteilt nach den erwähnten, technischen Kriterien, eine Kurvenschar gewinnen, aus der ersichtlich ist, wie lange Zeit bei einer bestimmten Temperatur ein Lackfilm an Luft erhitzt werden kann, ohne daß er unbrauchbar wird (Abb. 5).

Solche Untersuchungen haben auch gezeigt, daß schon im engeren Bereich der «klassischen» Silicone erhebliche Unterschiede in der Wärmebeständigkeit zutage treten. Dies gilt besonders für die Gruppe der vernetzten Siloxane, technisch gesprochen: der Siliconharze. Gute Phenyl-Methyl-Siliconharze, die relativ reich an Phenyl- und Methylgruppen sind, lassen sich im pigmentierten Lackfilm, wie Abb. 5 zeigt, über 10000 Stunden und offensichtlich weit länger auf etwa 220 bis 230°C ohne Minderung ihrer lacktechnischen Qualitäten beanspruchen. Demgegenüber ist die Wärmebeständigkeit stärker vernetzter, methylgruppenarmer Methylsiliconharze gering. Filme aus derartigen Harzen reißen meist schon nach 50- bis 100stündiger Erhitzung auf 230°C. Weiter ist bemerkenswert, daß es Kombinationsharze aus Phenyl-

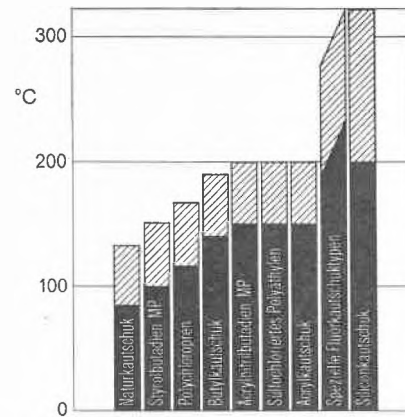


Abb. 4. Ungefähre Einsatzgrenzen von Silicongummi im Vergleich mit anderen Vulkanisaten (J. PETER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Methyl-Polysiloxanen und Polyester gibt, deren Wärmebeständigkeit weit höher als diejenige harter Methylsiliconharze ist und derjenigen reiner Phenyl-Methyl-Siliconharze sehr nahe kommt (Abb. 5). Hieraus ergeben sich zwei interessante Folgerungen: erstens, daß keineswegs die Wärmebeständigkeit der Siliconlackfilme mit abnehmendem Gehalt an Kohlenwasserstoffresten und steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu wachsen braucht; zum zweiten, daß es möglich ist, Wärmebeständigkeiten in ähnlicher Höhe, wie sie gute Phenyl-Methyl-Siliconharze besitzen, auch mit organisch modifizierten Kombinationsharzen zu erreichen. In Rücksicht auf diesen Sachverhalt scheint eine Revision der in der Elektroindustrie eingeführten Wärmeklasse H, wie sie sich in den USA anzubahnen scheint, geboten; denn diese sieht bei einer oberen Einsatzgrenze von 180°C nur Reinsiliconharze vor, untersagt den Einsatz durchaus geeigneter, organisch modifizierter Siliconharztypen, läßt aber andererseits die diesen unterlegenen Reinsiliconharze vom Typ stark vernetzter Methylpolysiloxane zu. Die hohe Qualifizierung Polyester-modifizierter Phenyl-Methyl-Siliconharze geht auch daraus hervor, daß sie geringere Thermoplastizität, größere Härte bei guter Elastizität und bessere Chemikalienbeständigkeit als Reinsiliconharze besitzen.

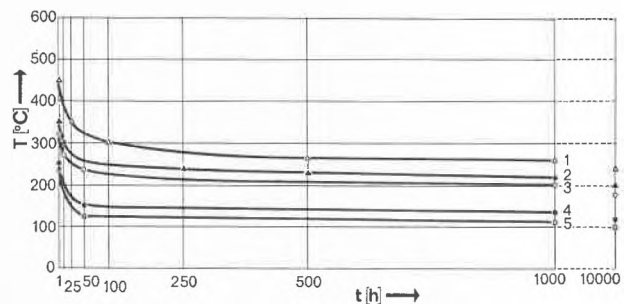


Abb. 5. Wärmebeständigkeit von Lackfilmen (W. KRAUSS, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

- 1 = reines Phenylmethylsiliconharz
- 2 = Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Siliconanteil
- 3 = Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Siliconanteil
- 4 = Alkydharz-Kombination, siliconfrei
- 5 = Epoxydharz-Kombination, siliconfrei

## 3

Unsere weiteren Diskussionen über die Frage, wie sich die technologisch wichtigen Eigenschaften der Siliconpolymeren aus ihrem molekularen Bau und den Bindungskräften verstehen lassen, vereinfachen sich nun ganz erheblich dadurch, daß es möglich sein wird, alle anderen, neben der Wärmebeständigkeit in Tafel 1 genannten Merkmale der Silicone einheitlich auf einige wenige Besonderheiten der Siloxanmoleküle zurückzuführen, die teils sterischer, teils bindungsmäßiger Art sind.

## a) Sterische Verhältnisse

Kalottenmodelle lassen erkennen, daß Dimethylpolysiloxanketten eine freie Drehbarkeit um die Si-O-Si-Bindung besitzen. Sie ist bedingt teils durch die Größe der Si-Atome, die die Methylgruppe weit von der Ketten-

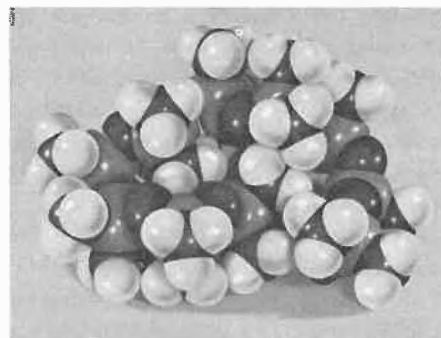


Abb. 7. Kalottenmodell einer Dimethylpolysiloxankette als Molekülknäuel

achse wegdrängen, teils durch den stumpfen Bindungswinkel Si-O-Si ( $\sim 130^\circ$ ). Demzufolge lassen sich solche Ketten in die verschiedensten Formen bringen; sie las-

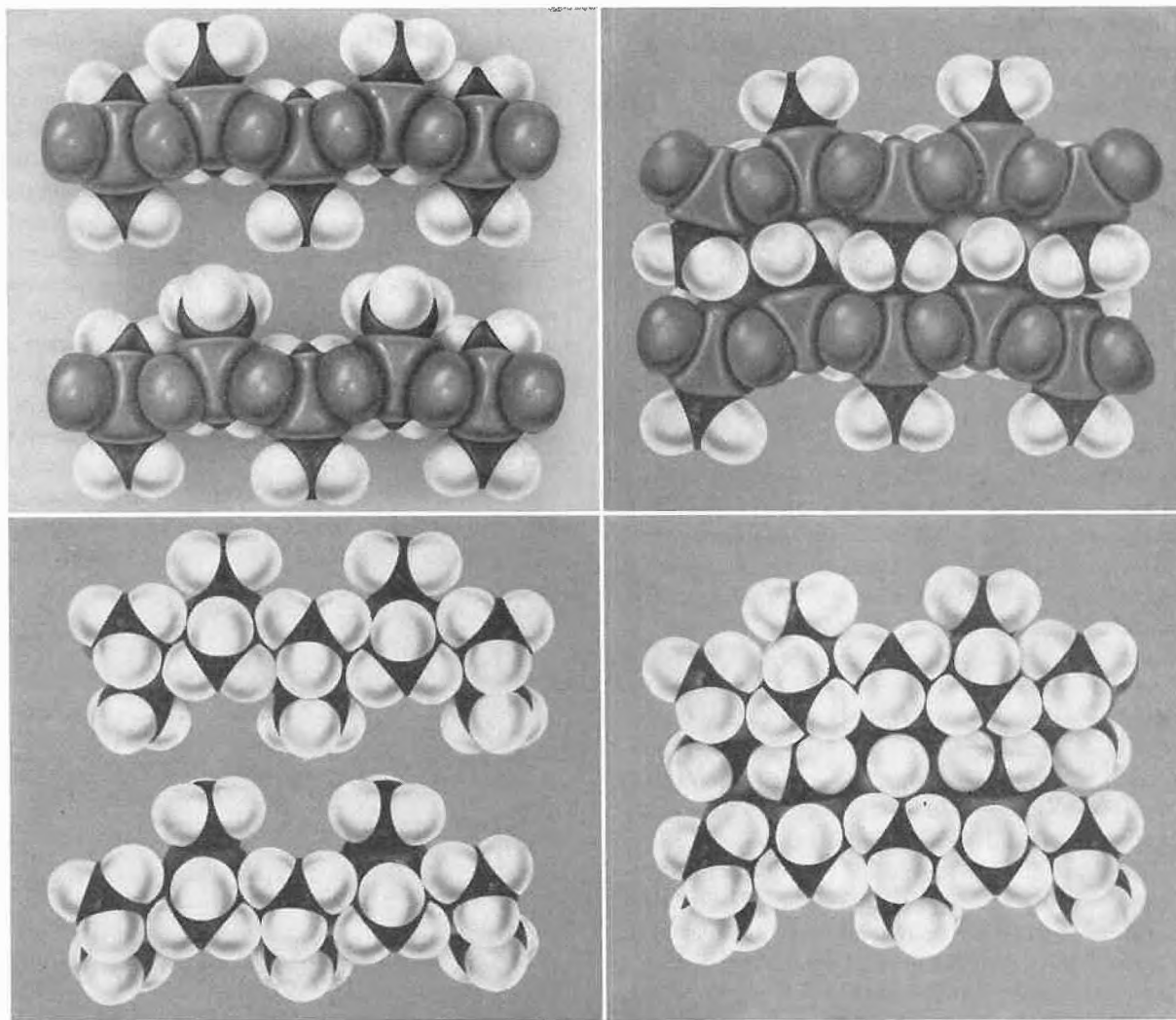


Abb. 6. Kalottenmodelle einer gestreckten Dimethylpolysiloxankette. Links oben: Aufsicht auf die Si-O-Si-Kette. Links unten: Aufsicht auf die Methylgruppen. Rechts: Die Ketten passen reißverschußartig ineinander

sen sich strecken und nehmen dabei die Gestalt einer periodisch gebauten Kette an, in der zwei  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ -Einheiten die Periode bilden. In einer solchen Anordnung ergeben die Si-O-Si-Atome einen zickzackförmigen Verband, der nach der einen Seite frei liegt, da die Methylgruppen ihn nur halb umschließen (Abb. 6). Das Molekül

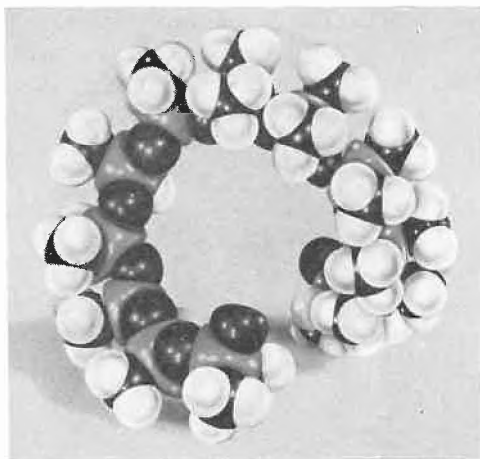


Abb. 8. Kalottenmodell einer Dimethylpolysiloxan-kette in Wendelform

läßt sich aber auch beliebig, unregelmäßig und unperiodisch verknäueln (Abb. 7) und schließlich in die Form einer Wendel legen, in der die Silicium- und Sauerstoffatome nach innen, d. h. nach der Wendelachse hin, orientiert sind, während die Methylgruppen das Ganze nach außen abdecken (Abb. 8).

#### b) Bindungsverhältnisse

Aus den Atomabständen ergibt sich, daß die Si-C-Bindung im wesentlichen unpolar ist – sie dürfte etwa 10% polare Bindungsanteile enthalten –, während die Si-O-Bindung durch einen nicht unerheblichen polaren Anteil neben kovalenten und Doppelbindungsanteilen gekennzeichnet ist. Dafür spricht, daß die Kernabstände Si-C nur wenig kleiner als die Summen der kovalenten Bindungsradien sind, während die Kernabstände Si-O kleiner als die Summe der Ionenradien und die Summe der Atomradien sind. Den tatsächlich gemessenen Kernabständen wird man jedoch, wie PAULING zeigte, nur angenähert unter der Annahme einer Resonanzbindung aus polaren und kovalenten Bindungsanteilen gerecht, besser dann, wenn man zusätzlich Doppelbindungsanteile in die Rechnung einführt (Tafel 7).

Tafel 7: Gemessene und berechnete Atomabstände [Å]

	<i>d</i> gemessen	Errechnet unter der Annahme einer Resonanzbindung	
		kovalent-polar	kovalent-polar-Doppelbindung
Si-O in Si-O-Si	1,60 bis 1,64	1,67	1,63
Si-C	1,88 bis 1,92	1,88	-

Eine Siloxankette ist also von Haus aus nicht ähnlich unpolar wie eine Paraffinkette. Die Polarität kommt voll zur Geltung in der gestreckten Form (Abb. 6); sie wird statistisch kompensiert im unregelmäßigen Molekülknäuel (Abb. 7). Eine vollständige «innere» Kompensation der Dipole findet in der Molekülwendel statt (Abb. 8), in der jedem  $+-$ -Dipol ein  $-+$ -Dipol gegenübersteht. Die Wendelform ist offenbar die charakteristische Molekülform in allen Phasen (Ölen, Kautschuk), die aus kettenpolymeren Dimethylsiloxanen bestehen, und es mag sein, daß ihre Häufigkeit durch die Neigung der Dipole zu innerer Kompensation bedingt ist.

Aus zahlreichen physikalischen Konstanten der Dimethylpolysiloxane – der geringen Oberflächenspannung, der niedrigen Aktivierungsenergie des viskosen Fließens, dem Siedeverhalten niedermolekularer Verbindungen – darf man schließen, daß die zwischenmolekularen Bindungskräfte ungewöhnlich schwach sind verglichen mit den Verhältnissen in Paraffinkohlenwasserstoffen gleichen Molekulargewichtes. Dieses Phänomen stellt sich im Sinne unserer Überlegungen am Molekülmodell als Ergebnis des Reichtums der Moleküle an unpolaren  $\text{CH}_3$ -Gruppen, ihrer Beweglichkeit und damit der Möglichkeit zur Kompensation der Siloxandipole dar. Durch extrem schwache Restvalenzkräfte ist das Molekül in Wendelform gekennzeichnet, da hier die Oberfläche des Molekülfadens durch Methylgruppen restlos abgedeckt ist.

Methylpolysiloxane unterscheiden sich von Paraffinen aber auch durch ihr Spreitungsvermögen auf Oberflächen polarer flüssiger und fester Phasen sowie durch eine höchst bemerkenswerte Grenzflächenaktivität. Es dürfte außer Frage stehen, daß diese Eigenschaften durch die im Molekül enthaltene, im allgemeinen latente Polarität der Siloxanbindung bedingt sind, die an polaren Oberflächen dadurch entwickelt und zur Geltung gebracht wird, daß nunmehr das Molekülknäuel bzw. die Molekülwendel versucht, sich aufzurollen und derart auszubreiten, daß sich die Siloxandipole zur Oberfläche wenden. Dabei nimmt das Kettenmolekül Formen an, die der in Abb. 6 gezeigten nahestehen oder gleichen. Da derartige Orientierungsphänomene auf Filme molekularer Dimensionen an oder in Grenzflächen beschränkt sind, möchte ich vorschlagen, sie unter dem Begriff «*Filmpolarität*» zusammenzufassen.

Den experimentellen Beleg für die entwickelten Vorstellungen darf man in erster Linie Untersuchungen entnehmen, die sich mit dem Spreitungsverhalten an flüssigen Dimethylpolysiloxanen auf Wasseroberflächen befassen. Nach den bisher vorliegenden, zweifellos noch sehr ausbauwürdigen Untersuchungen<sup>3</sup> ergibt sich in großen Zügen das folgende Bild (Abb. 9).

<sup>3</sup> Eine eingehende Neubearbeitung der Spreitungsphänomene verschiedenartig substituierter Siloxane mit Hilfe verfeinerter Methodik ist seit etwa einem Jahr gemeinsam mit CHR. SUCKER und H. STEINBACH im Gang. Über erste Ergebnisse wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

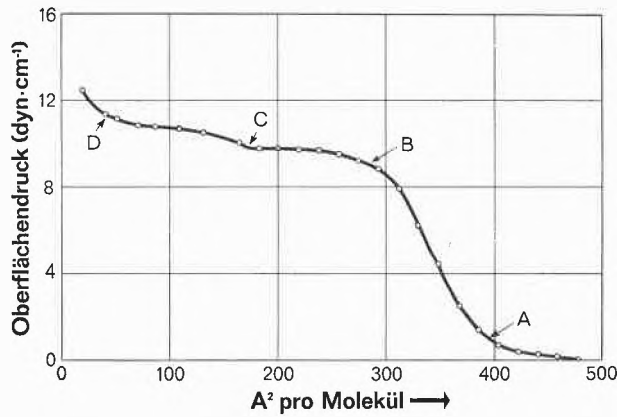


Abb. 9. Kraft-Fläche-Diagramm eines kettenpolymeren Methylpolysiloxanes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  nach ZISMAN

Spreitet man ein  $\alpha$ - $\omega$ -Trimethylsiloxy-dimethylpolysiloxan mit 17 Siliciumatomen in der Kette auf Wasser, so findet man, daß zunächst bei großem Flächenangebot der Flächendruck sehr klein ist; hier liegt eine quasi gasartige Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche vor. Die Moleküle dürften dabei eine raupenartig gestreckte Form nach Art der Abb. 6 haben, derart, daß sie mit den Si-O-Si-Ketten der Wasseroberfläche aufliegen. Man kann dies daraus erschließen, daß bei Verkleinerung des Flächenangebotes im Punkt A ein Flächenbedarf je Molekül erreicht wird, der demjenigen der Raupenform entspricht. Bei weiterer Kompression steigt der Flächendruck bis Punkt B relativ stark an; dies wurde bisher als Ergebnis einer Stauchung der Ketten gedeutet, jedoch ist nach unseren Messungen eine Verzahnung der Ketten gemäß der in Abb. 6 gezeigten Art wahrscheinlicher. Vom Punkt B an beginnen die Moleküle sich nacheinander mit den Siloxandipolen von der Wasseroberfläche abzuheben und zu Wendeln einzurollen; im Punkt C sind alle Moleküle gewandelt und zur Wasseroberfläche derart orientiert, daß ihre Wendelachsen parallel der Oberfläche liegen.

Im Bereich von C bis D findet wahrscheinlich eine weitere Umorientierung statt, deren Ausdeutung aber noch nicht ganz gesichert ist.

Aus diesen Ergebnissen wird die Neigung des Moleküls, sich an einer polaren Oberfläche zu strecken und zu orientieren, andererseits bei Minderung oder Ausschluß äußerer richtender Kräfte sich zur Wendel einzurollen, deutlich. Damit ähnelt das Verhalten der Molekülkette im Prinzip demjenigen eines nur aus Silicium- und Sauerstoffatomen bestehenden polymeren Kettenanions im Silicatkrystall; die richtenden Kräfte sind hier durch die Kraftfelder der Kationen im Gitter gegeben. Der Zwang, dem der Anionen- und Kationenanteil der Struktur insofern unterliegen, als sie sich sterisch und bindungsmäßig einander anpassen müssen, hat zur Folge, daß hier nicht nur Kettenstrukturen mit Zweier-, sondern auch mit Dreier- und höheren Perioden auftreten (Abb. 10). Entfällt jedoch solcher Zwang, handelt es sich also um Strukturen, die frei von «Fremd»-Kationen sind, so ist, wie

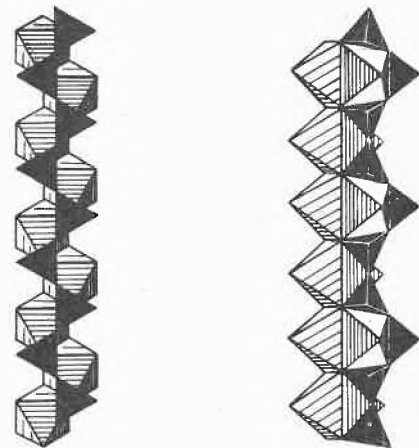
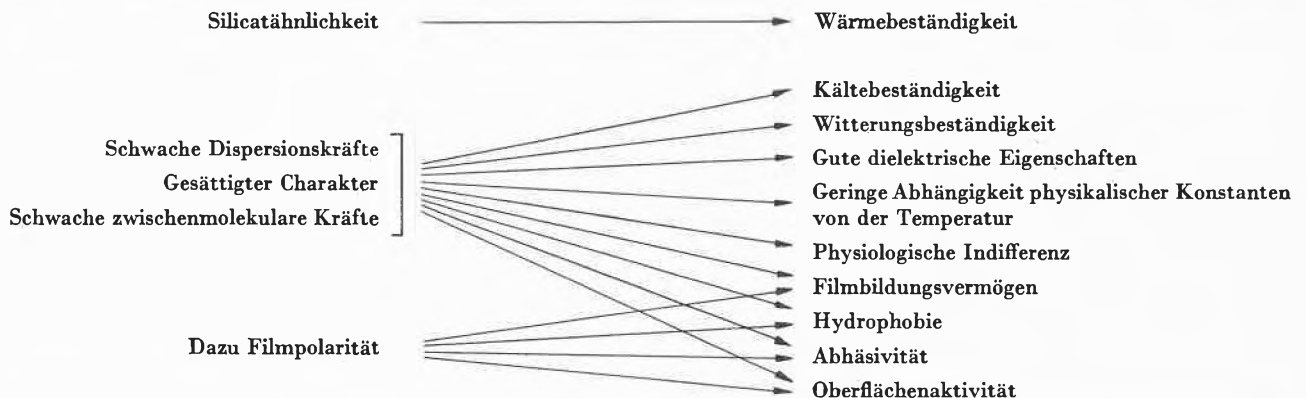


Abb. 10. Gestreckte, periodische Ketten aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Ketten-silicaten. Periode in Abhängigkeit vom Verband mit Metall-Sauerstoff-Oktaedern. Links: Zweier-, rechts: Dreierperiode, nach N. W. BELOV und F. LIEBAU

Tafel 8: Ableitung der technologischen Eigenschaften aus Molekularstruktur und Bindung



in den Modifikationen von Siliciumdioxid, eine wendelförmige Gestalt der Silicium-Sauerstoff-Verbindungen häufig zu finden ( $\beta$ -Quarz,  $\alpha$ -Quarz, Keatit).

Auf der Basis solcher grundsätzlicher Überlegungen können wir nun versuchen, die neben der Wärmebeständigkeit in Tafel 1 genannten Siliconeigenschaften zu verstehen (Tafel 8).

So stellt sich die Kältebeständigkeit als ein unmittelbarer Ausdruck der schwachen zwischenmolekularen Bindungskräfte dar; auch bei sehr niedrigen Temperaturen ist ihnen zufolge die Neigung der Moleküle zur Assoziation und Ordnung (Kristallisation) so gering, daß bestimmte Siliconöle beispielsweise bis zu  $-100^\circ\text{C}$  oder darunter flüssig, bestimmte Siliconkautschuktypen bis etwa  $-100^\circ\text{C}$  elastisch bleiben. Da die zwischenmolekularen Bindungsabstände groß und die Bindungskräfte schwach sind, werden sie auch wenig durch die Temperaturlage beeinflusst; daraus erklärt sich, daß die physikalischen Eigenschaften von Siliconpolymeren, so etwa die Viskosität der Öle, der dielektrische Verlustfaktor und die Dielektrizitätskonstante von Siliconharzen und Siliconkautschuk nur wenig temperaturabhängig sind. Aus dem gesättigten Charakter des Moleküls, dem Fehlen reaktionsfähiger Gruppen, insbesondere Doppelbindungen, ergibt sich die gute Witterungsbeständigkeit; mit ähnlichen Argumenten, insbesondere dem Mangel an schwingungsfähigen polaren Gruppen, sind die guten, zum Teil ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften zu begründen. Auch die physiologische Indifferenz ist als Folge des gesättigten Charakters der Moleküle, der geringen Stärke der vom Molekül ausstrahlenden Restvalenzkräfte und damit einer Passivität zu verstehen, derzufolge beispielsweise *per os* aufgenommenes Siliconöl unverändert vom Körper wieder ausgeschieden wird.

Die Entwicklung der im Molekül latenten Polarität unter dem Einfluß von Oberflächenkräften ist mitverantwortlich für das Filmbildungs- und Spreitungsvermögen der Silicone. Solche Filme sind wie alle Siliconprodukte hydrophob und abhäsiv. Diese beiden Eigenschaften wiederum resultieren aus den schwachen Restvalenzkräften und werden, wie gezeigt, in extremem Maße dann evident, wenn sich orientierte Molekülschichten in dünnsten Filmen ausbilden. Wiederum ergibt sich auf Grund dieses Verhaltens ein markanter Unterschied der Silicone gegenüber Paraffinkohlenwasserstoffen: Jene wirken im Gegensatz zu diesen schon in dünnsten, wahrscheinlich schon in monomolekularen Filmen hydrophobierend oder trennend und gestatten somit, Oberflächen wasserabweisende und abhäsive Eigenschaften zu verleihen, ohne daß der Stoffcharakter des präparierten Substrates merklich verändert wird. Bemerkenswert sei an dieser Stelle noch, daß die Filmpolarität und die daraus resultierenden Eigenschaften, besonders aber auch die Haftung eines Siliconfilmes auf Oberflächen erheblich dadurch verstärkt werden können, daß man Atome oder Atomgruppen in das Molekül einbaut, die mit reaktiven Zentren in der Festkörperoberfläche umsetzbar sind, der-

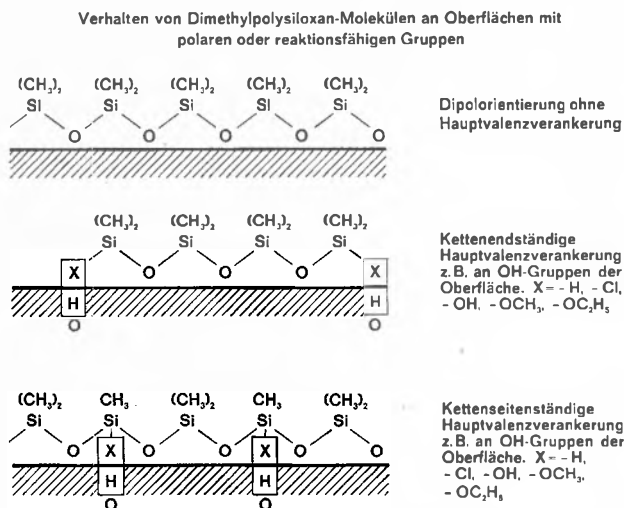


Abb. 11. Dipolorientierung und hauptvalenzmäßige Verankerung von Siloxanketten an einer Festkörperoberfläche mit reaktionsfähigen OH-Gruppen

art, daß nicht nur eine Dipol-Dipol-Verhaftung zur Oberfläche hin, sondern eine hauptvalenzmäßige Verankerung herbeigeführt wird (Abb. 11). Erfahrungsgemäß sind derartige Effekte schon erzielbar, wenn die Moleküle – kettenendständig oder kettenseitenständig – nur vereinzelt funktionelle Gruppen tragen; mit anderen Worten, es genügt, wenn das Siloxanmolekül nur an wenigen Stellen an die Oberfläche «angetupft» wird.

Einige besondere Worte mögen schließlich noch der letzten, in Tafel 1 genannten Siliconeigenschaft, ihrer Oberflächenaktivität, gewidmet werden. Methylpolysiloxane besitzen eine echte Grenzflächenaktivität, d. h. sie erniedrigen die Oberflächenspannung von Lösungsmitteln, in denen sie löslich sind (Abb. 12). Interessanter-

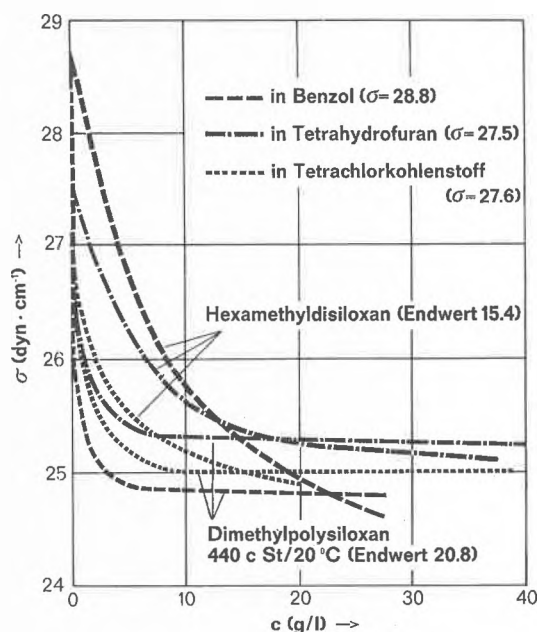


Abb. 12. Erniedrigung der Oberflächenspannung organischer Lösungsmittel durch Dimethylpolysiloxane nach K. L. WOLF

weise ist ein gleicher Effekt bei sehr kleinen Siliconkonzentrationen auch in Wasser meßbar; die Oberflächenspannung von Wasser wird durch Zugabe geringer Mengen von Dimethylpolysiloxanölen von etwa 73 auf 63 dyn · cm<sup>-1</sup> erniedrigt (Abb. 13); das bedeutet, daß Silicone in Wasser eine wenn auch sehr kleine Oberflächenlöslichkeit bei freilich unmeßbar kleiner Volumenlöslichkeit besitzen. Dementsprechend wirken Methylpolysiloxane sowohl in manchen organischen Lösungsmitteln als auch – bei sehr geringen Konzentrationen – in Wasser als *Schäumer*. Sie werden zum Entschäumer, wenn die Sättigungsgrenze für die Oberflächenlöslichkeit überschritten ist,

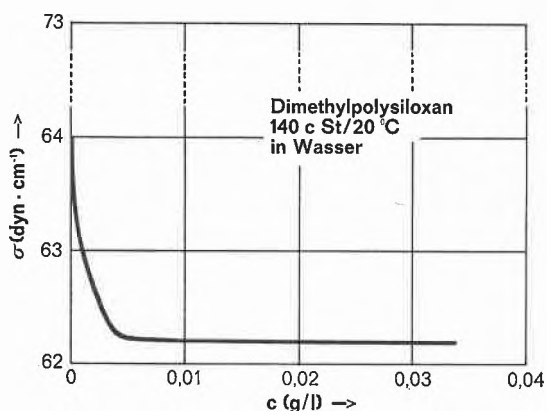


Abb. 13. Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser durch Dimethylpolysiloxane (H. STEINBACH, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

was in wäßrigen Systemen schon bei minimalen Konzentrationen der Fall ist. Gerade in wäßrigen Systemen sind die Anwendungskonzentrationen von Siliconentschäumern daher im allgemeinen sehr klein. Es scheint demnach, daß die entschäumende Wirkung von Methylpolysiloxanen an die Ausbildung polymolekularer Oberflächenschichten geknüpft ist, eine Vorstellung, die mit der GIBBSschen Theorie, daß Entschäumung auf Minderung der Oberflächenelastizität der Schaumlamellen zurückführbar sei, vereinbar ist.

## 4

Haben wir bis jetzt versucht, die charakteristischen Eigenschaften der Silicone aus ihrem molekularen Verhalten heraus zu begründen, so bleibt nur noch zu zeigen, wie die so vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ihrerseits zwangsläufig aus diesen Eigenschaften folgen.

In einer Darstellung, die mehr andeuten als erschöpfend behandeln kann, geben die Tafeln 9 und 10 einige Zusammenhänge zwischen wichtigen technologischen Eigenschaften und Anwendungen der Silicone wieder. Man wird bemerken, daß oft oder meist nicht nur *ein* Charakteristikum, sondern eine Kombination spezieller Eigentümlichkeiten der Silicone bestimmend für die Einsatzrichtung wird. So basiert z. B. das Interesse der Elektroindustrie an Siliconisierstoffen nicht nur auf ihrer

Tafel 9: Ableitung wichtiger Anwendungsgebiete aus den technologischen Eigenschaften (1)

Wärmebeständigkeit	→ Lacke Elektroisolation Gummi (Dichtungen, Kabel) Fette (Schmiermittel) Öle (Wärmeübertragung)
Kältebeständigkeit	→ Fette (Schmiermittel) Öle (Hydraulik) Gummi (Dichtungen, Kabel)
Witterungsbeständigkeit	→ Lacke Oberflächenpflege
Gute dielektrische Eigenschaften	→ Elektroharze Gummiisolation
Geringe Abhängigkeit physikalischer Konstanten von der Temperatur	→ Schmierfette Elektroisolation Öle (Dämpfungsmedien)
Physiologische Indifferenz	→ Medizin, Lebensmittelindustrie, Hautschutz

Tafel 10: Ableitung wichtiger Anwendungsgebiete aus den technologischen Eigenschaften (2)

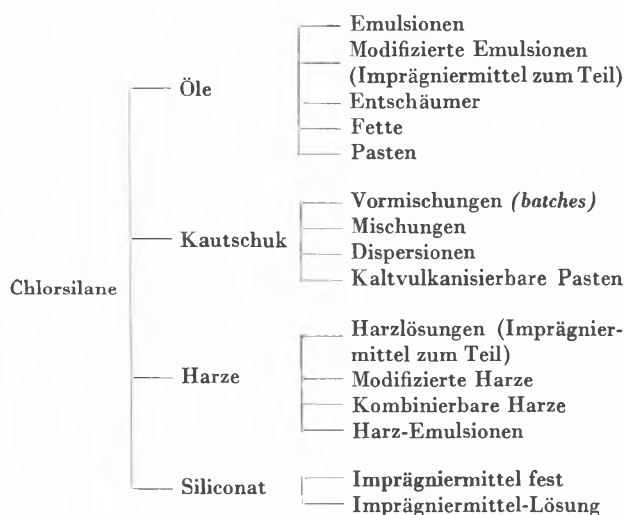
Filmbildungsvermögen	→ Oberflächenpflege Imprägnierung Hautschutz
Hydrophobie	→ Oberflächenpflege Imprägnierung Hautschutz
Abhässivität	→ Trennmittel
Oberflächenaktivität	→ Entschäumer Schaumstabilisatoren Lackverlaufmittel Ausschwimmverhütung

Wärmebeständigkeit, sondern auch darauf, daß Silicone gutes dielektrisches Verhalten besitzen, daß dieses sich nur wenig mit der Temperatur ändert sowie daß Silicone hydrophob sind. In analoger Weise gründet sich die Verwendung von Siliconharzen als Lackrohstoffe auf mehrere Besonderheiten dieser Polymeren: ihre Wärmebeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Hydrophobie und Abhässivität sowie teilweise auch die physiologische Indifferenz.

Etwas schematisierend kann man sagen, daß, insgesamt gesehen, die Anwendungstechnik der Silicone sich in zweierlei Richtung bewegt: einerseits werden sie als Werkstoffe, zum anderen als Hilfsmittel zur Oberflächenveredelung verwendet. Dabei werden die Einsatzgebiete der Siliconwerkstoffe vornehmlich durch die in Tafel 9, jene der Silicone als Oberflächenveredelungsmittel besonders durch die in Tafel 10 aufgeführten Eigenschaften bestimmt.

Es ist leicht einzusehen, daß in Rück-sicht auf die anwendungstechnische Brei-tenstreuung eine Vielzahl von Anfor-derungen gestellt wird, der nur mit entspre-chend umfangreichen Sortimenten genügt werden kann. Einigermaßen vollständige Siliconsortimente sollten heute minde-stens zwischen 120 und 150 Individuen enthalten. So stellt sich die technologische Chemie der Silicone bereits jetzt als ein weitverzweigter Stammbaum dar, der aus den Chlorsilanen als Wurzel und den Ölen, Kautschuk- und Harzprodukten sowie salzartigen Siliconaten als Stamm erwächst und sich in das ver-zweigte Geäst der vielfältig formulierten Endprodukte ausbreitet (Tafel 11).

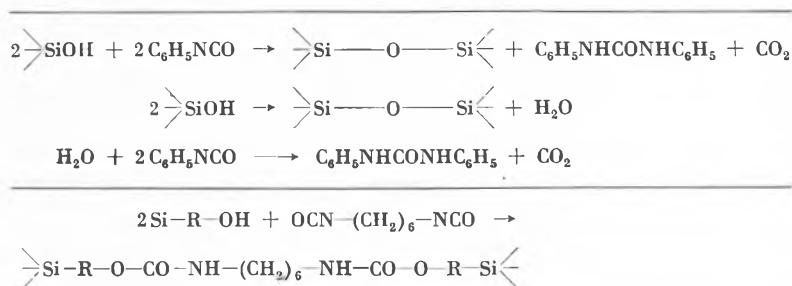
Tafel 11: Stammbaum der Siliconprodukte



5

In einem letzten Teil dieses Vortrages wollen wir uns nun noch mit jüngeren Entwicklungen befassen, die über den Rahmen des bisher behandelten klassischen Silicongebietes hinausgehen und Siloxanpolymere beinhalten, die im Sinne der organischen Chemie an den organischen Gruppen funktionell sind. Damit kommen wir zu Pro-dukten, die aus zwei Gründen lebhaftes Interesse bean-spruchen: einmal wegen der Reaktionsmöglichkeiten, die dem Molekül durch die organische Funktion verliehen werden; zum anderen wegen der Veränderungen, die die Stoffeigenschaften, verglichen mit denen klassischer Sili-conprodukte, erfahren. Die bisherige, noch nicht sehr umfangreiche Praxis hat gezeigt, daß mit der Einführung der Organofunktion ganz überraschende Effekte erzielt werden können, so daß man erwarten darf, hier reiches und ausbaufähiges Neuland für eine erweiterte Silicon-chemie zu finden. Die folgenden, abschließenden Ausführ-ungen mögen sich darauf beschränken, einiges Inter-essante anzudeuten.

Tafel 12: Unterschiedliche Reaktion der silicium- und der organofunktionellen OH-Gruppen



Zunächst wollen wir an einem Beispiel zeigen, wie un-terschiedlich die Reaktionsmöglichkeiten von Silanen und Siloxanen sein können, je nachdem, ob sie am or-ganischen Rest oder am Siliciumatom funktionell sind (Tafel 12).

Hydroxylgruppen, die an das Si-Atom geknüpft sind, reagieren mit Isocyanaten, z. B. Phenylisocyanat, unter Kondensation zu Siloxanen und Bildung von Diphenyl-harnstoff, während OH-Gruppen, die an einen aliphati-schen, seinerseits an Si gebundenen Kohlenwasserstoff-rest substituiert sind, nach Art von Alkoholen mit Iso-cyanaten zu Urethanen umgesetzt werden können. In dem Verhalten der Silanol-Gruppen wird eine Besonder-heit der Siliconchemie, nämlich die Tendenz zu inter-molekularer Kondensation, deutlich; man kann ihre Re-aktionsweise derart verstehen, daß der Primärschritt in einer Silanolkondensation besteht und daß das Isocyanat lediglich die Kondensation fördert, indem es mit dem Kondensationswasser unter Harnstoffbildung reagiert. Organofunktionelle Hydroxylgruppen erlauben dem-gegenüber, Siloxangruppen in Polyurethane einzubauen.

Wie durch solchen Einbau die Stoffeigenschaften von Polyurethanen verändert werden, demonstrieren die in Abb. 14 wiedergegebenen Prüfergebnisse. Man erkennt, daß die Alterungsbeständigkeit der siloxanmodifizierten Formkörper bei erhöhter Temperatur und hoher rela-tiver Feuchtigkeit ganz wesentlich besser als die der rein organischen Polymeren ist.

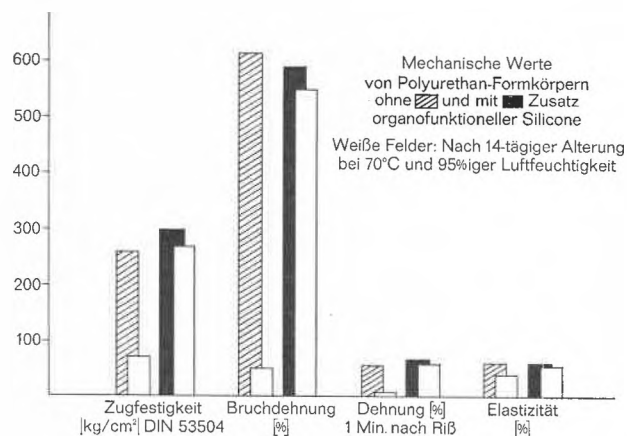


Abb. 14. Einfluß einer Siloxan-Modifizierung auf die Alterungsbestän-digkeit von Polyurethan-Formkörpern (A. REISCHL, W. SIMMLER und E. MÜLLER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Organofunktionelle Silane und Siloxane sind aber auch wertvolle Hilfsmittel geworden, um Oberflächenaffinitäten abzuwandeln. Ein größeres Anwendungsgebiet haben sie sich als Haftvermittler für die Glasfaser-Kunstharzbindung erschlossen. Hier benutzt man vorzugsweise silicium- und organofunktionelle Silane. Sie können mit der siliciumfunktionellen Gruppierung Reaktionen an der Glasoberfläche eingehen, die zu einer hauptvalenzmäßigen Bindung des Silanes an Sauerstoffatome der Oberfläche führen. Praktisch verwendet man meist Äthoxysilane, die mit OH-Gruppen der Glasoberfläche umsetzbar sind. Als organofunktionelle Gruppierung tragen für die Einbindung in ungesättigte Polyesterharze geeignete Silane meist die Vinylgruppe, für die Einbindung in Epoxyd- oder Melaminharze bestimmte Produkte einen aminosubstituierten Kohlenwasserstoffrest, z. B. die Aminopropylgruppe. Indem also das Silan spezifische Reaktivitäten nach der einen oder anderen Seite entfaltet (Abb. 15), wird es zum Mittler, der die Haftung der zunächst wenig affinen Glas- und Harzkomponenten derart verbessert, daß die Festigkeiten, insbesondere die Naßfestigkeiten von Laminaten, erheblich gesteigert werden.

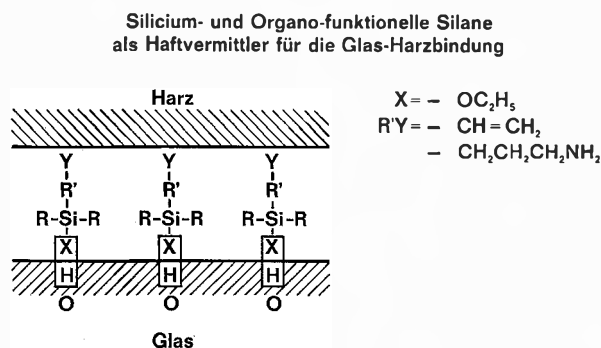
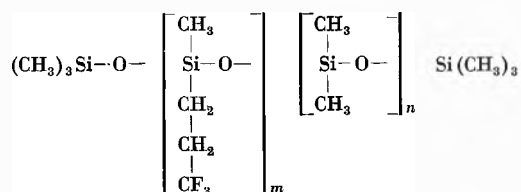


Abb. 15. Silicium- und organofunktionelle Silane als Haftvermittler für die Glas-Harz-Bindung

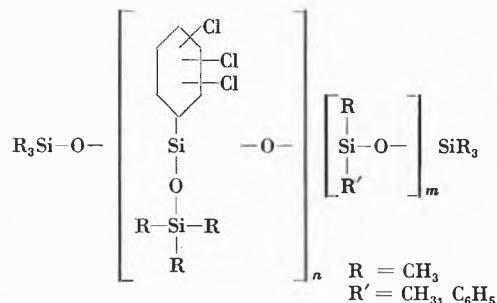
Einige weitere Beispiele mögen schließlich beleuchten, in wie interessanter Weise Stoffeigenschaften von Siloxanpolymeren durch Substitutionen am Kohlenwasserstoffrest zu beeinflussen sind. Schon seit Jahren befinden sich als Ergebnis amerikanischer Entwicklungsarbeiten Silikonkautschuktypen auf dem Markt, die neben Methylgruppen  $\gamma$ -Trifluorpropylgruppen enthalten:



Vulkanisate auf der Basis dieser Polymeren sind durch eine sehr bemerkenswerte, im Vergleich zum normalen Dimethylsilikonkautschuk erheblich gesteigerte Quellbe-

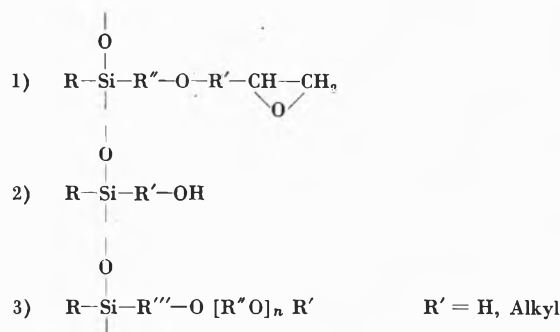
ständigkeit gegen Lösungsmittel gekennzeichnet. Durch die Fluorsubstitution sind ihnen mithin gewisse charakteristische Eigenschaften von polymeren Fluorkohlenwasserstoffen verliehen worden.

Halogensubstitutionen an aromatischen Resten haben zur Entwicklung neuer Öltypen geführt, die sich durch eine gesteigerte Schmierwirkung auszeichnen. Geeignete Produkte sind etwa wie folgt aufgebaut:



An sich bringt bereits die Einführung von Phenylresten in das Dimethylsiloxanmolekül eine gewisse Verbesserung der Schmierwirkung, die bekanntlich bei Dimethylpolysiloxanen allein – zufolge der Unpolarität des Moleküls und der geringen Stärke der Restvalenzkräfte – sehr schlecht ist. Durch Halogensubstitution am Kern werden die Schmiereigenschaften nochmals kräftig angehoben, was sich in Testen auf der Almen-Wieland-Maschine derart ausdrückt, daß das Prüflager mit Dimethylpolysiloxanölen bis etwa 50, mit Phenylmethylpolysiloxanölen bis etwa 300, mit Chlorphenyl-methylpolysiloxanölen bis etwa 800 kg/cm<sup>2</sup> belastbar ist, ehe es frißt.

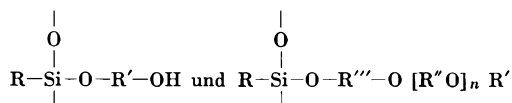
Ganz besonders interessant und zukunftssträchtig scheint aber die Möglichkeit zu sein, die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Siloxanmolekülen durch Substitutionen am Kohlenwasserstoffrest abzuwandeln. Hier findet der experimentierende Chemiker ein weites, an Überraschungen reiches Betätigungsfeld. So kann man Methylpolysiloxane mit organofunktionellen Siloxaneinheiten des Baues:



modifizieren; man erhält je nach Substitution unter anderem wasserlösliche, in wäßriger Lösung stabile Produkte, die dank der besonderen Polarität, die nun im Molekül ruht – es führt jeweils einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil –, in Systemen, in denen sie lös-

lich sind, Grenzflächenaktivität zeigen<sup>4</sup>. Es konnte festgestellt werden, daß Verbindungen aus diesen Gruppen

<sup>4</sup> Die Typen 2) und 3) lassen sich auch in siliciumfunktioneller Form, mit Si-O-C- statt Si-C-Bindungen als Verknüpfungsstelle zum organofunktionellen Rest herstellen:



Solche Produkte haben jedoch wegen der Hydrolyseanfälligkeit der Si-O-C-Bindung nur beschränkte Beständigkeit in wäßriger Lösung.

als Porenregulatoren in Schaumstoffen, als Entschäumer in wäßrigen Systemen, als Sensibilisatoren für das Ausflocken kolloider Dispersionen, als Schmier- und Trennmittel wirken oder die Oberflächenstruktur von Kunstharzen zu beeinflussen vermögen. Damit ist der Rahmen der Technologie der klassischen Silicone in sehr bedeutendem Maße gesprengt und ergeben sich Aspekte, die die Chemie und Praxis der siliciumorganischen Polymeren noch vielseitiger, noch ausbaufähiger erscheinen lassen, als man zu Beginn der Siliconchemie, ja sogar bis in die letzten Jahre hinein ahnen konnte.

## Siliconharze, Siliconöle, Siliconfette\*

Von WALTER KRAUSS

Anwendungstechnische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

### Summary

The higher price of the silicone products as compared with purely organic high polymers justifies their application only in those cases where they are the only possible material by virtue of one or more special properties. Their application is simplified where it is possible to process by conventional procedures. The following paper, therefore, describes by means of the example of the silicone resins, particularly the silicone coatings, the processing to insoluble end-products and discusses the most important properties along with industrial applications which can be derived from these.

The use of suitable silicone resin types and selected hardener systems—especially mixtures of lead salts and soluble zinc or titanium compounds—makes it possible to carry out the normally quite slowly progressing condensation reactions of the polysiloxanes, which lead to the required degree of cure under favourable conditions. The various cross-linking reactions are explained.

Heat resistance and water repellency, furthermore weather resistance and anti-adhesion effect are discussed as most important properties. The heat resistance as a characteristic feature of the silicone resins is discussed in detail; it is 230°C, and thus is by 100°C higher than that of the most resistant purely organic high polymers. In combination with special pigments, it is even possible to produce films which are resistant to temperatures as high as 600°C.

The hydrophobic properties which are imparted to a surface even by very thin coatings of silicone resins, have been utilized particularly in the protection of buildings. By means of measured data it is possible to show that a silicone treatment prevents any penetration of water into porous materials up to pressures of 10 to 20 cm water gauge; this has however no influence whatsoever on the water and vapour permeability.

An introductory section briefly explains the various liquid polysiloxane polymers which are already available as finished products and derives their property pattern from their constitution.

### Einleitung

Eine Beschäftigung mit den verschiedensten Siliconprodukten ist für den Wissenschaftler und Anwendungstechniker in gleicher Weise interessant. Den Wissenschaftler lockt das Auffinden neuer Reaktionen und die Entdeckung oft überraschender Parallelen zur Kohlenstoffchemie; den Anwendungstechniker reizen die besonderen Eigenschaften, neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Er darf hierbei jedoch nicht außer acht lassen, daß seine Bemühungen am raschesten zum Erfolg führen werden, wenn es ihm gelingt, die neuen Materialien nach klassischen Verfahren zu verarbeiten und zu einem Preis, der dem bekannter Materialien vergleichbar ist. Was die Verarbeitung der Siliconprodukte anbelangt, ist dies gelungen, in bezug auf den Preis jedoch trotz bedeutender Kostensenkungen in den letzten Jahren nur sehr unvollkommen. Es ist deshalb unökonomisch, Silicone einzusetzen, wo andere preisgünstigere Produkte gleich gute Ergebnisse liefern. Silicone rechtfertigen und lohnen einen Einsatz dort und nur dort, wo sie infolge einiger ihrer besonderen Eigenschaften das einzig mögliche Material sind. Deshalb gilt es, alle Zusätze und Verarbeitungsbedingungen so zu wählen, daß diese Eigenschaften auf keinen Fall geschmälert werden. Mir kommt es darauf an, diesen Punkt am Anfang meines Referates besonders herauszustellen, weil er die ganze Problemstellung für die Technologie der Silicone und insbesondere der hier ausführlicher zu besprechenden Siliconharze beleuchtet:

Als einsatzbestimmende Eigenschaften für Siliconharze kommen in erster Linie Wärmebeständigkeit und Trennwirkung, daneben in einigen Fällen Wetterbeständigkeit und Hydrophobie in Frage. Für Siliconöle sind

\* Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 3. Februar in Basel.

es neben ihrer Wärmebeständigkeit die meist geringe Temperaturabhängigkeit ihrer Eigenschaften, die Kompressibilität und in vielen Fällen ihre Oberflächenaktivität. Für den Anwendungstechniker liegt der wesentliche Unterschied zwischen den Siliconölen und -fetten einerseits und den Siliconharzen andererseits darin, daß er die ersteren als Fertigprodukte vorfindet, letztere aber noch weiterverarbeiten muß. Bei der Besprechung der Siliconöle können wir uns deshalb auf die Aufzählung einiger wichtiger Eigenschaften und daraus abzuleitender Einsatzgebiete beschränken, während wir bei der Behandlung der Siliconharze auch auf die Verarbeitung eingehen müssen.

### I. Siliconöle und -fette

Es bedarf noch einer Klärung des Begriffes Siliconfett: Es handelt sich hier nicht um wohldefinierte chemische Verbindungen, wie man nach der Bezeichnung wohl vermuten könnte, sondern um Siliconöle, die durch Einverleibung von Kieselsäure oder Seifen, wie Lithiumstearat, auf Fettkonsistenz gebracht wurden. Wegen des relativ geringen Schmiervermögens haben bis heute Siliconfette normale Schmierfett-Typen in ihren Schmiereigenschaften nicht erreicht. Ihr Einsatzgebiet liegt vielmehr bei Temperaturbereichen – sehr hohen oder auch sehr niedrigen –, wo normale Schmierfette versagen. Sie werden ferner verwendet als Gleitmittel, Hahnfette oder als Oberflächenschutz, z. B. bei Glas- oder Keramikhochspannungsisolatoren. Die technisch interessant gewordenen Siliconöle sind in Abb. 1 skizziert.

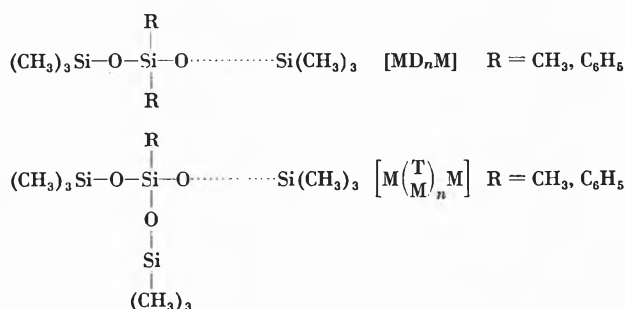


Abb. 1. Siliconölytypen

M = monofunktionell, D = difunktionell, T = trifunktionell

Hiervon zeigen die reinen Methylöle ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) die typischsten Siliconeigenschaften, da bei ihnen die Eigenschaften der Siloxanbindung am stärksten hervortreten. Ihre zwischenmolekularen Bindungskräfte sind sehr klein; als direkte Folge davon erstreckt sich der Flüssigkeitsbereich dieser Produkte von kleinsten bis zu sehr hohen Molekulargewichten. Bei diesen Produkten ist auch die geringste Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften zu finden. Sie weisen ferner eine mit etwa  $100 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}^1$  hohe Kompressibilität auf, die sie zu

idealen Hydraulikdämpfungsölen für weite Temperaturbereiche macht. Der Haupteinsatz der Methylöle dürfte jedoch ihren oberflächenaktiven Eigenschaften zu verdanken sein. Seien sie als 100prozentiges Material oder in Zusätzen von nur Bruchteilen von Prozenten verwendet, immer reichern sie sich an den Phasengrenzflächen an und prägen diesen ihre Eigenschaften auf. So dienen sie als Formtrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie, als Hydrophobierungsmittel in der Textil- und Lederindustrie, als Zusatz zu Polituren, als Entschäumer usw.

Wird nun ein Teil der Methylgruppen durch Phenylgruppen substituiert, steigt die Wärmebeständigkeit der Öle; dabei nehmen die zwischenmolekularen Bindungskräfte zu.

Die Eigenschaften der Öle ändern sich wesentlich, wenn man nun zur zweiten Gruppe der in Abb. 1 dargestellten Siliconölytypen übergeht, bei denen die Difunktionalität durch Kombination einer mono- und einer trifunktionellen Einheit erreicht wird. Diese Öle zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit mancher Eigenschaften, z. B. des Dampfdruckes, so daß sie als Treibmittel für Diffusionspumpen besonders geeignet sind<sup>2</sup>.

In jüngster Zeit haben nun noch organofunktionelle Siliconöle einige technische Bedeutung erlangt, weil sie neben einigen charakteristischen «Siliconeigenschaften» infolge ihres mehr oder weniger hohen Gehaltes an organofunktionellen Gruppen – in einigen Referaten dieser Tagung wurde über die Konstitution solcher Silicone ausführlich berichtet – typische Eigenschaften rein organischer Produkte aufweisen. So können diese Siliconöle sehr gut verträglich mit organischen Hochpolymeren sein oder gar wasserlöslich eingestellt werden.

### II. Siliconharze

#### 1. Zur Verfügung stehende Produkte

Die Siliconharze kommen im Gegensatz zu den Siliconölen bzw. -fetten meist in Form von löslichen Vorprodukten in den Handel und werden erst nach der Vermischung mit Zusatzstoffen, wie Füllstoffen, Pigmenten, Katalysatoren usw., zu unlöslichen Endprodukten ausgehärtet. Obwohl durch die verschiedenen Herstellungsverfahren Siliconharze mit beliebigen Organosubstitutionen am Si-Atom zugänglich sind, finden in der Praxis fast ausschließlich methyl- und phenylsubstituierte Polysiloxane Verwendung. Methylsiliconharze sind die Siliconharze mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt. Es wird daraus häufig gefolgert, daß sie auch die wärmebeständigsten sein müßten. Daß dies nicht der Fall ist, sondern daß z. B. phenylsubstituierte Polysiloxane infolge der Resonanzstabilisierung im Kern weniger oxydationsanfällig sind, wurde in einem der vorangegangenen Referate erläutert. Der geringe organische Anteil und der kleine Raumbedarf der Methylgruppe ist jedoch

<sup>1</sup> W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 293.

<sup>2</sup> W. SIMMLER und W. BÄCHLER, *Vakuumtechn.* 6 (1959) 155.

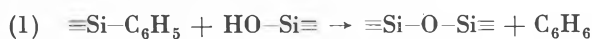
für die gute Härte und die verhältnismäßig geringe Thermoplastizität reiner Methylsiliconharze verantwortlich. Ferner verleiht die Anhäufung von unpolaren Methylgruppen dem Molekül eine extrem hohe Unverträglichkeit mit anderen Substanzen. Die Einführung der deutlich polarerer Phenylgruppen mit erhöhtem Raumbedarf bewirkt eine Steigerung der Elastizität und der Verträglichkeit mit Fremdprodukten; nachteilig macht sich eine erhöhte Thermoplastizität bemerkbar. Es ist verständlich, daß man in der Praxis die Vorteile der Phenyl- und Methylsubstitution zu kombinieren versucht und deshalb in erster Linie gemischtsubstituierte Methyl-Phenyl-Siliconharze verwendet. Harze mit anderen Organogruppen, insbesondere mit höheren aliphatischen Gruppen, haben keine technische Bedeutung erlangt. Zwar wirken höhere Alkylgruppen ähnlich wie die Phenylgruppe als innere Weichmacher, so daß zur Erzielung gleicher Elastizität um so weniger organische Gruppen erforderlich sind, je länger die Alkylgruppe ist, jedoch nimmt die Wärmebeständigkeit solcher Harze mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkylrestes sehr rasch ab. Diese Tatsache muß man sich auch bei der Verwendung von organofunktionellen Polysiloxanen immer wieder vor Augen halten; jede Einführung einer organofunktionellen Einheit bringt in den meisten Fällen eine wesentliche Verlängerung der Substituenten am Si-Atom und damit eine Verringerung der Wärmebeständigkeit mit sich. Wenn demnach ein Siliconharz in erster Linie als wärmebeständiges Material Einsatz finden soll, kann die Einverleibung organofunktioneller Gruppen zwar in verarbeitungstechnischer Hinsicht Vorteile bieten, in der Qualität aber zwangsläufig Nachteile mit sich bringen. Neben reinen Kostenfragen dürfte dies ein Hauptgrund sein, warum man sich in der Auswahl der Siliconharze von den nun schon seit Jahren bekannten und erprobten Produkten wenig entfernt hat.

Verhältnismäßig häufig werden neben den reinen Siliconharzen Mischkondensationsprodukte mit organischen Harzen verwendet. In diesen Mischkondensationsprodukten will man die günstigen Eigenschaften sowohl der Polysiloxane als auch der organischen Komponenten vereinigen. Je nach dem gewünschten Zweck werden in der Praxis Harze mit 5% Siliconanteil bis zu solchen mit mehr als 90% verwendet. Von der Seite der Siloxane her gesehen bringt die Kombination eine Verbesserung der Kondensationsbedingungen, der Härte, der Lösungsmittelbeständigkeit und eine Erniedrigung der oft störenden Thermoplastizität. Von der Seite der organischen Harze aus betrachtet liegt der Vorteil einer Kombination mit Siliconen in der Verbesserung der Wärmebeständigkeit und der Wetterfestigkeit, einer Steigerung des hydrophoben Verhaltens und der Unverträglichkeit mit anderen organischen Materialien. Im allgemeinen prägt der im Mischkondensat überwiegende Partner dem Gesamtprodukt sein Eigenschaftsbild auf. Die meist verwendeten Produkte dieser Art sind

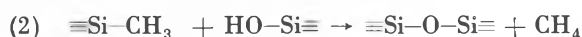
Mischkondensate aus hydroxylgruppenhaltigen Polysiloxanen mit hydroxylgruppenreichen Polyestern, Alkydharzen oder auch Epoxyharzen.

## 2. Kondensation

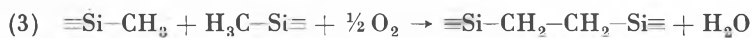
Alle technischen Siliconharze enthalten, soweit sie noch in organischen Lösungsmitteln löslich sind, kleinere Anteile an Hydroxylgruppen, die direkt an die Si-Atome gebunden sind. Für die technologische Verarbeitung des Harzes ist dies von großer Bedeutung, da sie die reaktiven Zentren darstellen, an denen sich die zur Härtung der Harze führenden Kondensationsreaktionen abspielen. Bei der Härtung von Harzen, sei es nun zur Herstellung von Preßmassen, Schichtpreßstoffen, Anstrichen oder Elektrotränklacken, ist das Bestreben natürlich, möglichst schnell zu unlöslichen Produkten mit guten technologischen Eigenschaften zu gelangen. Im Gegensatz zur spontanen unter intermolekularer Wasserabspaltung verlaufenden Kondensation der niedermolekularen Silanole handelt es sich hierbei um eine erzwungene Kondensation, die der Zufuhr von Energie oder der Anwesenheit von Katalysatoren bedarf. Die Reaktionsfähigkeit der Silanolgruppe ist besonders stark von sterischen Faktoren abhängig, so daß die Kondensation mit zunehmendem Aushärtungsgrad immer langsamer verläuft, bis die Abspaltung der letzten OH-Gruppe durch eine reine Wasserabspaltung überhaupt nicht mehr möglich ist; denn infolge des immer starrer werdenden Netzwerkes wird ein Zweierstoß zwischen zwei OH-Gruppen immer unwahrscheinlicher. In diesem Stadium tritt eine zweite zur Vernetzung führende, allerdings sehr langsam verlaufende Reaktion zwischen Hydroxylgruppen und benachbarten Organogruppen auf, die folgendermaßen geschrieben werden kann:



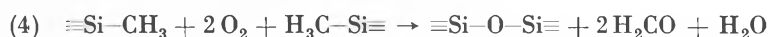
bzw.



Deutlich wird dies auch durch die Bilder 2 a und 2 b, in denen die Reaktionsmöglichkeiten der  $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppe bei verschiedenem Kondensationsgrad des Harzmoleküles angedeutet sind. Ist der Abb. 2 b zuzuordnende Kondensationsgrad erreicht, findet eine Wasserabspaltung nicht mehr statt, die Reaktion (1) bzw. (2) ist jetzt die vorherrschende. In einem späteren, hier nicht mehr gezeichneten Stadium können dann noch Vernetzungen durch oxydative Verknüpfung benachbarter Organogruppen (3) stattfinden.



oder bei stärkerem Sauerstoffangebot auch



und





Abb. 2a

Struktur eines Siliconharzmoleküls im noch löslichen Zustand



Abb. 2b

Struktur eines Siliconharzes nach Beendigung der Kondensation durch Wasserabspaltung



Von den hier beschriebenen Vernetzungsreaktionen läßt nur die Wasserabspaltung aus zwei benachbarten OH-Gruppen das Verhältnis R/Si im Harzmolekül unverändert.

Alle anderen bringen eine Elimination von Organogruppen mit sich und bewirken so eine immer weitergehende Annäherung des Harzes an die SiO<sub>2</sub>-Struktur. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß von einem gewissen Stadium an die weitere Erhärtung eines Siliconharzes gleichbedeutend mit einer Versprödung ist. Ein genau definiertes Endprodukt der Kondensation läßt sich so nicht festlegen. Der phänomenologische Endpunkt, der sich je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck durch Unlöslichwerden des Harzes oder durch Erreichung bestimmter Festigkeiten anzeigt, stimmt nun keineswegs überein mit dem Verschwinden der OH-Gruppen. Messungen an verschiedenen Siliconharztypen zeigten<sup>3</sup>, daß bereits ein für viele Zwecke ausreichender Härtezustand erreicht wird, wenn ein Viertel der OH-Gruppen in Reaktion gebracht ist. Abb. 3 gibt diese Befunde für drei verschiedene Harztypen wieder, die sich durch ihren OH-Gehalt sehr stark unterscheiden. Als Kri-

terium für die Härtung wurde hierbei die Klebfreiheit durch Aufpressen von Filterpapierscheiben unter genau festgelegten Bedingungen gemessen.

Härtungszeiten von 10 Stunden, wie sie in der letzten Tabelle angegeben sind, erschweren natürlich eine praktische Verwendung außerordentlich, so daß man bemüht sein muß, durch weitere Temperaturerhöhung oder durch Katalysatorzusätze eine Verkürzung dieser Zeiten zu erreichen. Eine Erhöhung der Temperatur über 250 °C verbietet sich wegen der sonst einsetzenden Aboxydation der Organogruppen. Es sind jedoch sehr viele kondensationsfördernde Zusätze gefunden worden<sup>4</sup>, die es heute gestatten, auch sehr schwer härtbare hochelastische Siliconharze innerhalb kurzer Zeiten auszuhärten. Ihrer Wirkungsweise nach sind solche Substanzen nur zum Teil Katalysatoren; zum Teil wirken sie auch einfach dehydratisierend, oder aber sie reagieren mit Hilfe eigener funktioneller Gruppen mit den Silanolgruppen und bauen sich so in die Siloxanketten ein. Einer der bekanntesten Kondensationsbeschleuniger dieser Art ist Tetrabutyltitanat. Es führt sehr rasch zu unlöslichen Produkten, weil es vier reaktionsfähige Silanolgruppen miteinander

Harztyp	Härtungszeit bei 230 °C in Minuten	Mittleres Molgewicht	% OH vor der Härtung etwa	OH-Gruppen pro Molekül vor der Härtung	Durch Härtung abkondensierte OH-Gruppen pro Molekül
A sehr hart, spröde	20	1250	4	3	1
B noch hart und relativ spröde	90	1250	1	0,7	0,2
C hochelastisch, weich	600	1500	0,5	0,4	0,1

Abb. 3. Härtungszeiten und OH-Verlust bei Siliconharzen

<sup>3</sup> W. NOLL, K. DAMM und W. KRAUSS, *Farbe u. Lack* 65 (1959) 20.

<sup>4</sup> Eine Patentübersicht findet man in *Farbe u. Lack* 62 (1956) 374.

verknüpft und so die Netzstruktur des Harzes verdichtet<sup>5</sup>. Deutlich sieht man dies bei der Messung der Thermoplastizität von Siliconharzen, einer Eigenschaft, deren Beseitigung für die Brauchbarkeit von Siliconharzlacken eminent wichtig ist; denn ein bei Normaltemperatur harter Lack, z. B. für elektrische Heizgeräte, der beim Erhitzen auf Gebrauchstemperaturen weich oder gar klebrig wird, ist nicht brauchbar. Abb. 4 zeigt diesen günstigen Einfluß von Tetrabutyltitanat.

Siliconharztyp	Zusatz an Tetrabutyltitanat	Oberflächenhärte* bei 20°C	Oberflächenhärte* bei 180°C
Weiches Methylphenyl-Siliconharz	—	B	6 B
	5%	B	3 B
	10%	HB	2 B
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Silicon	—	H-2 H	2 B
	5%	2 H	B
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Silicon	—	2 H	HB
	5%	3 H	H
	10%	3 H-4 H	H-2 H

\* Gemessen nach der Bleistifhärteskala: sehr weich 6 B → B, H → 6 H sehr hart

Abb. 4. Der Einfluß von Tetrabutyltitanat auf die Thermoplastizität von Siliconharzen

Überraschenderweise ergeben Orthokieselsäureester einen gleichartigen Effekt nicht, so daß neben dieser rein vernetzenden Wirkung des Tetrabutyltitanates doch noch ein irgendwie spezifischer Effekt diskutiert werden muß.

Als dehydratisierend wirkende Agenzien lassen sich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bortrifluorid, Isocyanate und andere auffassen. Aus verständlichen Gründen sind der Verwendung solcher Materialien in der Praxis jedoch enge Grenzen gesetzt. Katalytisch auf die Abspaltung der OH-Gruppen vom Si-Atom schließlich wirken Säuren wie HCl, HBr oder Basen, von denen die Amine eine größere praktische Anwendung gefunden haben.

Besonders in der Lackindustrie werden daneben Schwermetallsalze als Katalysatoren eingesetzt. Da sie meist auch als Sauerstoffüberträger wirken können, katalysieren sie nicht nur die Silanolkondensation, sondern auch die Aboxydation organischer Gruppen, was zu zusätzlichen Vernetzungsstellen und damit Versprödungen führt. Fast alle Schwermetallverbindungen haben daher die unangenehme Eigenschaft, daß sie die Wärmebeständigkeit der mit ihnen ausgehärteten Siliconharzfilme ungünstig beeinflussen. Die wirksamsten Katalysatoren zeigen diesen Effekt am stärksten. So sind z. B. mit Bleiverbindungen ausgehärtete Siliconharzfilme schon nach wenigen Tagen Alterung bei 200 bis 250°C vollkommen versprödet, während katalysatorfreie Filme mehrere Monate bei diesen Temperaturen beansprucht werden können, ohne daß irgendwelche Filmschäden auftreten.

<sup>5</sup> W. NOLL, a. a. O., S. 305.

Ihrer Wirksamkeit nach lassen sich die Metallkatalysatoren in eine Gruppe der stark wirkenden Beschleuniger mit den Metallen Pb, Sn, Zr, Ca, Al und in eine Gruppe der schwach härtenden mit Mn, Fe, Co, Zn, Ti einordnen. Die Wirkung dieser Katalysatoren ist stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Dennoch können besonders einige aus der Gruppe der stark wirkenden Beschleuniger auch schon bei Normaltemperatur eine Polymerisation beschleunigen. Sehr überraschend war nun die Beobachtung<sup>6</sup>, daß man durch Kombination je eines Metallkatalysators aus der Gruppe der schwach- und der starkwirkenden Beschleuniger Ansätze mit guter Haltbarkeit, kurzer Trockenzeit und Siliconharzfilme mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit erhält. Abb. 5 zeigt diesen Einfluß auf die Viskosität einer Siliconharzlösung.

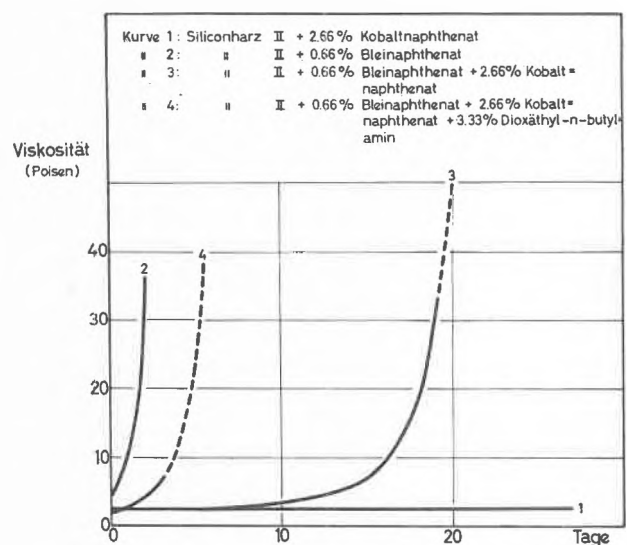


Abb. 5. Der Einfluß von Katalysatoren auf die Viskosität von Siliconharzlösungen in Abhängigkeit von der Zeit

Eine Erklärung für diese wechselseitige Beeinflussung verschiedener Katalysatoren läßt sich bisher noch nicht geben. Sie wird auch außerordentlich schwer zu finden sein, da die Herstellungsart und der Aufbau des Siliconharzes einen zusätzlichen, wesentlichen Einfluß ausüben.

Der Härtungsvorgang ist von der Verarbeitung der Siliconharze her betrachtet der wichtigste Schritt. Bei seiner Beherrschung ist es einfach, die außerdem notwendigen Manipulationen, wie Verdünnen der Harze mit Lösungsmitteln, Vermischen mit Füllstoffen und Pigmenten usw., auszuführen. Bei Kenntnis der verschiedenen, auf die Härtung katalytisch wirkenden Substanzen lassen sich leicht geeignete Pigmente und Füllstoffe finden und die Verarbeitung erschwerende vermeiden. Durch die vielen Arbeiten über den Härtungsmechanismus und die Wirksamkeit von Katalysatoren ist es möglich geworden, Silicone nach bekannten Verfahren ohne wesentliche Zeitverluste zu verarbeiten, wie es einleitend

<sup>6</sup> W. KRAUSS und R. KUBENS, *Disch. Farben-Z.* 10 (1956) 1.

gefordert wurde. Im Sinne der dort gegebenen Fragestellung ist nun noch zu klären, ob von ausgehärteten Siliconharzen auch wirklich überlegene, einen Einsatz rechtfertigende Eigenschaften erwartet und Einsatzgebiete, die solche Eigenschaften fordern, angegeben werden können.

### 3. Wärmebeständigkeit

Ausgehärtete Siliconharze findet man als Anstrichmaterialien meist in Verbindung mit Pigmenten und Füllstoffen, als Elektroisoliermaterialien, als Siliconharz-Preßmassen, -Schichtpreßstoffe und -Schaumstoffe. Da in Deutschland die letztgenannten noch nicht sehr verbreitet sind, möchte ich mich bei der Beschreibung des Eigenschaftsbildes in erster Linie den Siliconharzfilmen, also den auf einer Unterlage ausgehärteten Siliconharzschichten, zuwenden. Im Prinzip gelten die herauszustellenden Eigenschaften auch für Preßmassen usw., doch werden hierbei meist andere Meßmethoden verwandt, so daß direkte Vergleiche nicht oder nur schwer möglich sind. In einem anderen Referat dieser Tagung wurde bereits ein anschauliches Bild charakteristischer Eigenschaften der Silicone entworfen. Hier sollen nun noch die Wärmebeständigkeit, Wetterbeständigkeit, Hydrophobie und Trennwirkung eingehender betrachtet werden.

Eine Aussage über die Wärmebeständigkeit der Siliconharze oder gar Vergleiche mit rein organischen Harzen sind in allgemeiner Form nicht möglich, da sie durch zu viele Parameter beeinflusst werden können. Zumindest erfordert eine Beständigkeitsangabe neben der Angabe einer Temperatur eine Zeitangabe, während der die besagte Temperatur eingewirkt hat. Darüber hinaus spielen Umwelteinflüsse, wie Zusammensetzung der umgebenden Luft, mechanische Beanspruchungen während des Alterns und viele andere Faktoren eine Rolle, so daß es äußerst schwierig ist, die von verschiedenen Autoren gemessenen Beständigkeitseigenschaften zu vergleichen. Die Wärmebeständigkeit ist ferner, wie ja anfangs bei der Besprechung der Organosubstituenten schon erwähnt wurde, nicht für alle Siliconharze gleich groß. Darüber hinaus haben der Vernetzungsgrad und insbesondere das Verhältnis von di- und trifunktionellen Gruppen einen bedeutenden Einfluß. Theoretisch ist dies leicht einzusehen; denn das Endprodukt jeder Temperaturalterung von Siliconharzfilmen ist Kieselsäureglas, und je näher ein Siliconharz dieser Struktur ist, desto eher wird es diese erreichen.

Hochvernetzte, wenig elastische Siliconharze enthalten mehr Siloxanbindungen als weniger vernetzte, werden also den Endzustand eher erreichen, also weniger wärmebeständig sein.

Welche Wärmebeständigkeit nun mit guten Siliconharzen im Vergleich zu organischen Bindemitteln erzielt werden kann, zeigen die Abbildungen 6 bis 8. Als Kriterium für die Beurteilung der Beständigkeit dienen Elastizität (Abb. 6), Vergilbungsneigung (Abb. 7) und Glanzhaltung (Abb. 8).

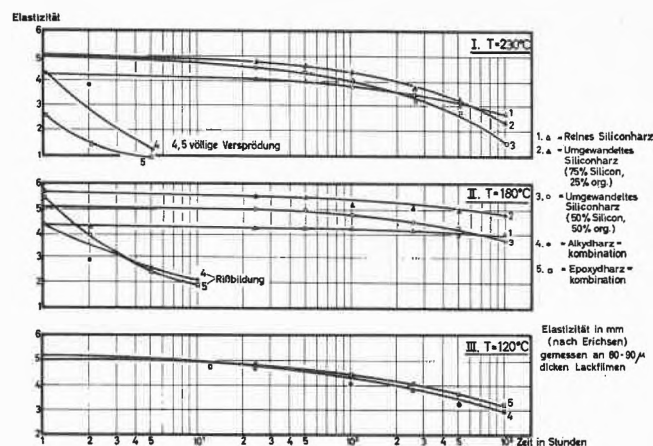


Abb. 6. Elastizität von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

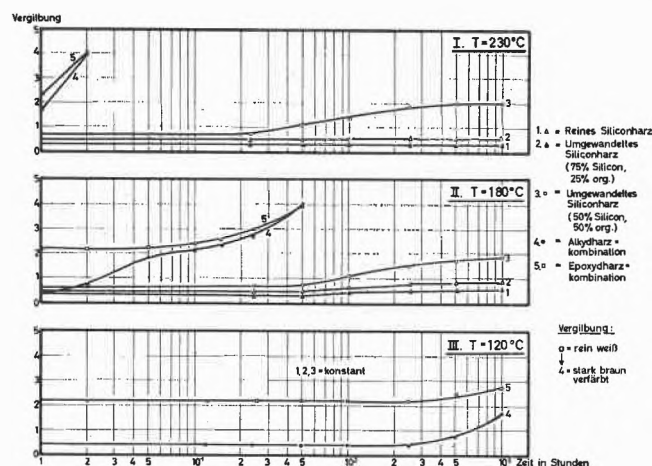


Abb. 7. Vergilbungsneigung von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

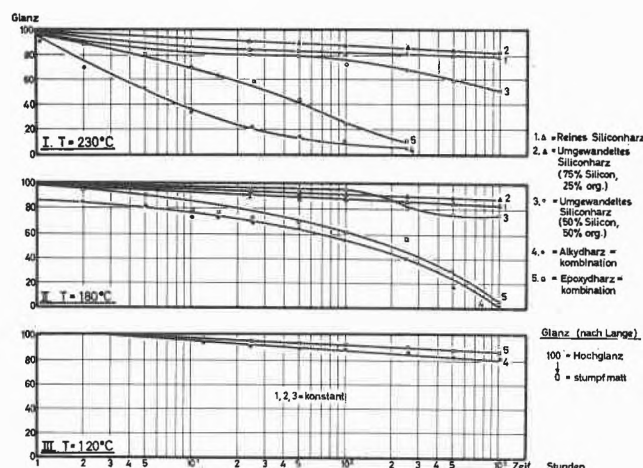


Abb. 8. Glanzhaltung von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Von den hier betrachteten Eigenschaften gilt besonders die Vergilbungsbeständigkeit in der Lackindustrie häufig als sehr empfindliches Kriterium für die Wärmebeständigkeit eines Lackes. Daß dies für Siliconharze si-

cher nicht gilt, zeigt deutlich Abb. 7. Aber auch wenn man bedenkt, daß als Oxydationsprodukte der Methylsiliconharze z. B. Wasser, Formaldehyd und eventuell Ameisensäure auftreten, die sicher keine Vergilbung verursachen können, ist es verständlich, daß weißpigmentierte Siliconharzfilme nach mehrstündiger Alterung bei 400 °C zwar vollkommen versprödet sind, aber ihren Weißton noch nicht verändert haben.

In Abb. 9 ist der Versuch gemacht, die Aussagen der Abbildungen 6 bis 8 zusammenzufassen. Die Abbildung gibt ein anschauliches Bild von der Leistungsfähigkeit von Siliconharzen im Vergleich zu organischen Harzen.

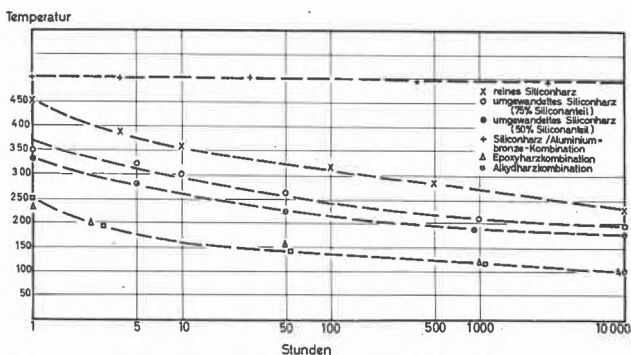


Abb. 9. Wärmebeständigkeit verschiedener Anstriche

Neben Katalysatoren können Pigmente einen entscheidenden Einfluß auf die Wärmebeständigkeit von Siliconharzen haben. Besonders Zinkstaub, Aluminium und einige Eisenoxyde ergeben in bestimmten Kombinationen mit Siliconharzen Filme, die bei 500 oder gar 600 °C ihre Eigenschaften über 10000 Stunden nicht verändern. Es wäre irreführend, hieraus zu schließen, daß Siliconharze in solchen Kombinationen eine Dauerwärmebeständigkeit von 500 °C hätten; alle bekannten Siliconharze werden bei der genannten thermischen Beanspruchung zerstört und zu Kieselsäure abgebaut. Anscheinend geht aber die Kieselsäure mit oberflächlichen Oxydhäuten der Metallpulver Reaktionen ein, so daß ein verhältnismäßig gut zusammenhängender, die Unterlage korrosionshemmend abdeckender Schutzfilm erzeugt wird. Diesem Befund trägt die in Abb. 9 waagrecht verlaufende oberste Kurve Rechnung. Bei Elektroisolerlacken werden als Kriterien für die Wärmebeständigkeit elektrische Werte, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante und der spezifische Widerstand, herangezogen. Daß auch bei diesen Messungen die Siliconharze beachtliche Vorteile erkennen lassen, zeigen die beiden Bilder 10 und 11.

Schließlich seien noch zum Vergleich einige dem amerikanischen Schrifttum<sup>7</sup> entnommene Werte über die Beständigkeitseigenschaften von Schichtpreßstoffen in Bild 12 angegeben. Hierbei wird eine «kritische thermische Instabilitätstemperatur» definiert, die etwa besagt, daß bei Überschreitung dieser Temperatur um

<sup>7</sup> L. E. SIEFERT und E. M. SCHOENBORN, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 496.

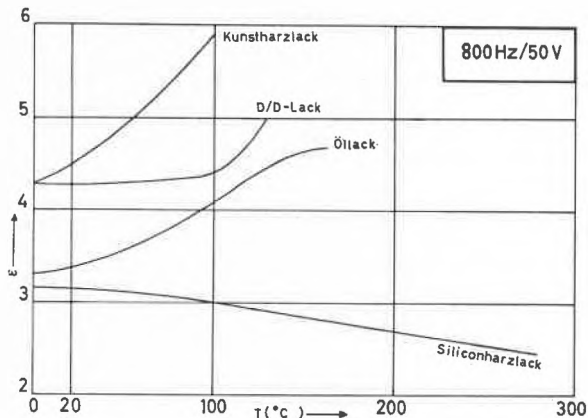


Abb. 10. Dielektrizitätskonstante von Elektroisolerlacken

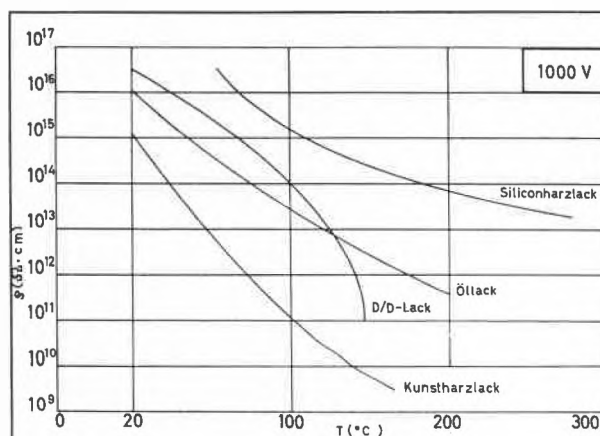


Abb. 11. Spezifischer Widerstand verschiedener Elektroisolerlacke

25 °C der Gewichtsverlust der Preßmasse nicht mehr als etwa 5 % betragen darf.

Im Zusammenhang mit der Wärmebeständigkeit von Siliconharzen taucht häufig die Frage auf, ob es nicht durch einfaches Mischen von im Prinzip leicht herstell-

Material	Harzgehalt	CTIT(°C)	
Papier/Phenolharz	50%	160	
Baumwollgewebe/Phenolharz	50%	145	$\frac{W(t+25) - W_t}{B} \cdot 100 \leq C$ , worin $t =$ CTIT in °C
Glasfaser/Melaminharz	40%	240	$W_t =$ Gewichtsverlust in % bei $t^\circ\text{C}$
Glasfaser/Phenolharz (Niederdrucklaminat)	28%	210	$W(t+25) =$ Gewichtsverlust bei $(t+25)^\circ\text{C}$
Glasfaser/Siliconharz	52%	350	$B =$ Bindemittelgehalt der Preßmasse
Glasfaser/Siliconharz	40%	355	$C =$ willkürlich gewählte Konstante, meist $C = 4$

Abb. 12. Temperaturbeständigkeit von Schichtpreßstoffen

baren, verträglichen Siliconharzen mit den üblichen organischen Bindemitteln möglich ist, den preisgünstigen, rein organischen Harzen die Wärmebeständigkeit der Siliconharze mitzuteilen. Leider geht dies in den meisten Fällen nicht. Bemerkenswerte Fortschritte sind nur bei Cokondensationen von Siliconharzvorstufen mit ausgewählten Polyestern, z. B. Terephthalsäurepolyestern, gemacht worden.

#### 4. Wetterbeständigkeit

Die Wetterbeständigkeit spielt nur bei reinen Siliconharzlacken eine unter Umständen einsatzbestimmende Rolle. Nachdem langjährige Erfahrungen durch Bewitterungsversuche gesammelt werden konnten, läßt sich heute mit einiger Bestimmtheit sagen, daß die Wetterbeständigkeit von Siliconharzlacken von keinem organischen Bindemittel auch nur annähernd erreicht wird. Siliconharze sind auch bei starker Einwirkung von UV-Strahlen vergilbungsbeständig, so daß der Farbton derartiger Lacke bei Verwendung lichtechter Pigmente sich über Jahre hinaus nicht ändert. Im Gegensatz zur Beeinflussung der Wärmefestigkeit durch Zusätze organischer Bindemittel wird die Wetterbeständigkeit von Mischharzen nicht im gleichen Maße verringert, wie ihr Gehalt an organischem Bindemittel steigt<sup>8</sup>. Man hat sogar festgestellt, daß Zusätze von nur etwa 10% bestimmter Siliconharztypen die Witterungsbeständigkeit von Alkydharzen wesentlich zu steigern vermögen.

In Abb. 13 sind die Ergebnisse einer Bewitterungsreihe, die ein Jahr in Miami (USA) ausgelegt war, zusammengestellt.

Bindemittel	Eigenschaften nach einjähriger Bewitterung		
	Glanz	Vergilbung	Kreidung
Reines Siliconharz	0	0	0
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Silicon	0,1	0,1	0
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Silicon	0,3	0,3	0
Organisches Bindemittel A	2,5	2,5	2,5
Organisches Bindemittel B	2,5	2,5	2,5
Organisches Bindemittel C	2,0	1,5	2,0
Organisches Bindemittel D	1,5	1,5	0,5
	0 = Hochglanz → → 4 = vollkommen matt	0 = rein weiß → → 4 = braun	0 = keine Kreidung → 4 = sehr stark kreidend

Abb. 13. Wetterbeständigkeit verschiedener Bindemittel

#### 5. Hydrophobie

Die theoretischen Zusammenhänge zwischen der Hydrophobie der Silicone und ihrer Konstitution wurden in einem der vorangegangenen Referate ausführlich erörtert. Hier soll deshalb nur die Hydrophobie, soweit sie die Siliconharze betrifft, behandelt werden. Man sollte annehmen, daß durch eine steigende Vernetzung, also bei einem Übergang vom Siliconöl zum Siliconharz, durch

die Abnahme der Organogruppen als Hydrophobieträger auch die Hydrophobie zurückgeht. Praktisch sind aber die Unterschiede so gering, daß auch Siliconharze ausgezeichnete Hydrophobierungsmittel darstellen. Sie haben gegenüber Siliconölen sogar den Vorteil, daß sie infolge ihres größeren Gehaltes an Siloxanbindungen besonders auf silicatischen Unterlagen, wie sie die verschiedensten Baustoffe darstellen, eine vorzügliche Haftfestigkeit aufweisen, die ein Einbrennen oder Altern bei erhöhter Temperatur unnötig macht. Diese Eigenschaft war ausschlaggebend für den erfolgreichen Einsatz der Siliconharze als Bautenschutzmittel. Ein solches Einsatzgebiet erscheint nach den anfangs gemachten Ausführungen befremdlich, da doch immer wieder die Notwendigkeit betont wurde, Siliconharze durch Temperatureinwirkung zu vernetzen. Es ist jedoch zu bedenken, daß die auf Baustoffen erzeugten Siliconfilme extrem dünn sind, ja sogar sein müssen, um die charakteristischen Eigenschaften des Baumaterials nicht zu verändern, sondern nur eine zusätzliche Hydrophobie zu verleihen.

Bei Siliconharzen erfüllen bereits monomolekulare oder wenige Moleküle starke Schichten ihren Zweck, die natürlich die mechanischen Eigenschaften des Untergrundes noch nicht verändern. Die Technologie der Siliconbautenschutzmittel ist demnach denkbar einfach. Ein geeignet verdünntes Methylsiliconharz wird auf den zu hydrophobierenden Untergrund aufgetragen und entfaltet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels seine hydrophobe Wirkung. Die im Harz noch vorhandenen Silanolgruppen kondensieren im Laufe der Zeit unter Bil-

dung neuer Siloxanbindungen, so daß sich der Harzfilm dauernd weiter verfestigt. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln beim Aufbringen des Siliconharzes kann vermieden werden, wenn das Harz erst quasi auf dem zu hydrophobierenden Untergrund erzeugt wird. Das ist möglich, wenn man von Alkalimethylsiliconaten ausgeht, die durch Einwirkung der Luftkohlendensäure schnell hydrolysieren und zu Siliconharzen vernetzen. Schematisch wird dieser Vorgang im nächsten Bild wiedergegeben:

<sup>8</sup> H. KRESS und H. A. HOPPENS, *Paintindia* 2 (1952) Heft 9. S. 35.

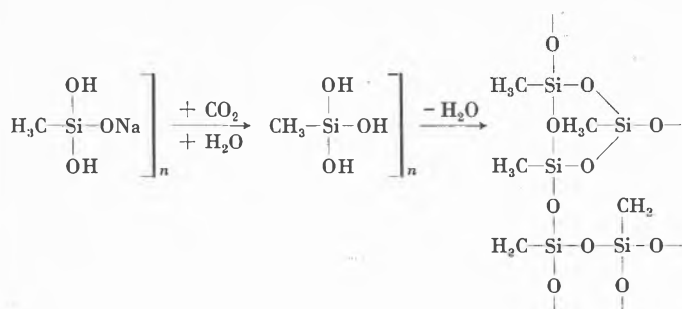


Abb. 14. Bildung von Polysiloxanen aus Natriummethylsiliconat

Beide Verfahren haben bestimmte Vor- und Nachteile, doch würde eine eingehende Besprechung hier zu weit führen<sup>9</sup>. Festgehalten werden muß aber, daß durch den extrem dünnen Siliconfilm, der infolge seiner hohen Spreitungstendenz tief in die Kapillaren des imprägnierten Baumaterials eindringt und die Kapillarwandungen belegt, der Porenquerschnitt nicht verändert wird. Diese Tatsache bedeutet, daß 1. die Atmungsaktivität des Baumaterials nicht negativ beeinflusst wird, und daß 2. der Hydrophobie gewisse Grenzen gesetzt sind durch den Druck des auftreffenden Wassers.

Die Steighöhe  $H$  in einer Kapillare errechnet sich nach folgender Formel:

$$H = \frac{2\sigma}{d \cdot r} \cdot \cos \vartheta,$$

worin bedeutet:  $H$  = Steighöhe,  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung,  
 $d$  = Dichte,  
 $r$  = Radius der Kapillare,  
 $\vartheta$  = Randwinkel der Benetzung.

Hiernach wird  $H$  negativ, wenn der Benetzungswinkel größer als  $90^\circ$ , also der Untergrund hydrophob ist. Eine starke Hydrophobie bedeutet eine negative Steighöhe, die man einer das Eindringen von Wasser verhindernden Kraft gleichsetzen könnte. Wenn nun der Radius der Kapillare sehr groß ist, die Kapillare also zum Riß oder Spalt wird, wird diese Kraft sehr klein, die Hydrophobierung also wirkungslos. Wegen der unterschiedlichen Größe der Kapillaren in Baustoffen ist die erforderliche Höhe dieses Gegendruckes einer rechnerischen Erfassung nur schwer zugänglich, so daß man auf Modellvorstellungen und -versuche angewiesen ist. Recht gut sind diese Verhältnisse in Abb. 15 zu erkennen, wo die Wasseraufnahme siliconimprägnierter Ziegelsteine in Abhängigkeit von Zeit und Wasserdruck aufgetragen wurde.

Genauso, wie das Eindringen von Wasser in die Kapillaren durch eine Siliconisierung verhindert wird, unterbleibt auch das Austreten von Wasser aus siliconisierten Materialien. Es muß immer wieder betont werden, daß diese Betrachtungen nur für flüssiges Wasser gelten, Wasserdampf kann – das ist ja gerade der charakteri-

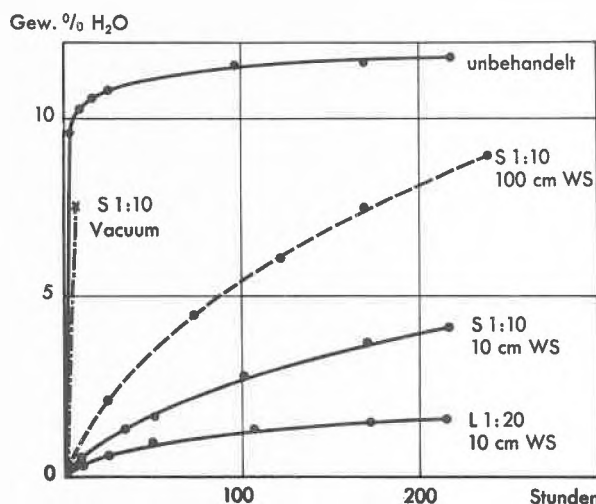


Abb. 15. Wasseraufnahme von Ziegelsteinen bei verschiedenen Wasserdrücken (10 cm Wassersäule, 100 cm Wassersäule, Vakuum entsprechend etwa 10 m Wassersäule)

$L$  = in Lösungsmittel gelöstes Material (Verdünnung wie angegeben)  
 $S$  = wasserlösliches Material (Verdünnung wie angegeben)

stische Vorteil einer hydrophoben Belegung im Gegensatz zu einer Beschichtung – ungehindert die Kapillaren passieren. Als wesentliche vorteilhafte Folgeerscheinungen einer Siliconhydrophobierung ergeben sich hieraus: ungehinderte Atmungs-fähigkeit, Abgabe von Bau- und Wohnfeuchtigkeit über die Dampfphase, Verhinderung von Ausblühungen, erhöhte Frostbeständigkeit von Baumaterialien und Staub- und Schmutzabweisung.

#### 6. Antihafwirkung und Unverträglichkeit

In engem Zusammenhang mit der Hydrophobie der Silicone steht ihre Trennwirkung gegenüber klebenden Materialien, wie z. B. organischen Hochpolymeren, Klebstoffen, Lebensmitteln usw. Der Grund für dieses Verhalten ist wieder der nach außen hin völlig unpolare Aufbau des Siliconmoleküls und das damit verbundene Fehlen jeglicher Affinität zu artfremden Substanzen.

Neben den für solche Zwecke verwendeten Siliconölen setzen sich neuerdings immer stärker die Siliconharze durch, da sie nach einer entsprechenden Aushärtung nicht mehr auf das entformte Material übergehen und so eine spätere Bearbeitung durch Verkleben oder Lackieren nicht erschweren. Außerdem ist auch ihre Haltbarkeit größer. Als Anwendungen sind hier besonders zu nennen: Lackierung von Bratpfannen, Kuchen- und Brotformen, Lawingleitbahnen, Vulkanisierformen, Formen für den Metallgenguß (sogenanntes Croning-Verfahren), Beschichtung von Farbstofftrockenblechen u. ä.

#### Schlußbemerkung

Ein erschöpfendes Referat über die Technologie der Siliconharze würde weit über die mir zur Verfügung stehende Zeit hinausgehen. Ich war deshalb gezwungen, einen Kompromiß zu schließen zwischen Vollständigkeit einerseits und Ausführlichkeit andererseits. Ich habe dies

<sup>9</sup> Eine ausführliche Darstellung findet man bei L. HAVENITH, *Baugewerbe* 1961, Hefte 20 und 22.

versucht, indem ich in einem ersten Teil bewußt nur wenige Punkte, wie Auswahl der Harze und Härtung, deren Kenntnis meiner Ansicht nach von ausschlaggebender Wichtigkeit für die erfolgreiche Verwendung der Siliconharze ist, herausgegriffen und in einem zweiten Abschnitt dann versucht habe, einige einsatzbestimmende Eigenschaften zu besprechen. Zur Erläuterung wurden dem dann noch einige Colorbilder von charakteristischen Einsatzgebieten der Siliconharze angefügt, auf deren Wiedergabe hier aber verzichtet werden soll. Ich bin von dem

Gedanken ausgegangen, daß es gelungen ist, die Siliconharze nach klassischen Verfahren zu verarbeiten, daß aber der Preis gebietet, die Materialien in erster Linie da einzusetzen, wo sie infolge ihrer besonderen Eigenschaften das einzig mögliche Material sind. Ich glaube, daß die wenigen beschriebenen Eigenschaften gezeigt haben, daß die sich anbietenden Einsatzmöglichkeiten sehr groß sind, so daß wir mit großer Berechtigung eine weitere steile Aufwärtsentwicklung der technischen Siliconchemie erwarten können.

## Les élastomères silicones

Par A. RICHARD

Société Industrielle des Silicones, Paris\*

### Summary

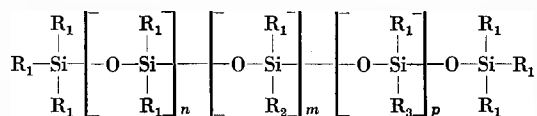
The first silicone rubber was made in 1945. Now there are two types of silicone rubbers: heat vulcanizing silicone rubbers and room temperature vulcanizing silicone rubbers. They have in common many properties but they are quite different in their nature and uses.

#### Heat vulcanizing silicone rubbers

The formulation of these silicone rubbers (stocks or pastes) is as follows:

Silicone gum	100 parts
Reinforcing fillers	15 to 55 parts
Semi-reinforcing fillers	0 to 100 parts
Vulcanizing agents	0,5 to 5 parts
Pigments	0 to 3 parts
Additives	0 to 10 parts

Silicone gums are linear high polymers, the general formula of which being as follows:



where:  $\text{R}_1 = -\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{R}_3 = -\text{CH}=\text{CH}_2$  or another organic radical.

The methyl radical is the most important, it can be used alone and is present in every gum.

The phenyl radical decreases the brittle point of the rubber.

The vinyl radical is present in a very little proportion (1 for 500 to 1000 methyl groups). The gums containing vinyl radicals give silicone rubbers with many improvements: ease of vulcanization and very good "compression set" without any other additives.

The fluoro-propyl or cyano groups bring oil and solvent resistance to the silicone rubbers.

The reinforcing fillers are quite exclusively very fine silica. They give to the rubbers their mechanical properties. There is probably a reaction between the filler and the silicone gum.

\* Adresse de l'auteur: Monsieur A. RICHARD, Chef du Service des Produits Nouveaux, Société Industrielle des Silicones, 10, avenue Franklin-D.-Roosevelt, Paris 8<sup>e</sup>.

On the contrary, the semi-reinforcing fillers are numerous. They are used to decrease the cost and to increase the hardness of the rubbers.

During the vulcanization, cross linkages are formed between the linear chain of the gum through the side groups attached to the silicon atom. The mechanism is not very well known and it might be different with the methyl and with the vinyl groups.

The main vulcanizing agents are: benzoyl peroxide, 2-4 dichlorobenzoyl peroxide, tertiary butyl perbenzoate, ditiertiary butyl peroxide and dicumyl peroxide.

There are few words to say on pigments and additives. Some additives are used to improve heat stability.

The interesting properties of heat vulcanizing silicone rubbers are: heat stability, weather and aging resistance, dielectric properties, chemical resistance. The mechanical properties are fair and the solvent resistance is poor except for the rubbers containing fluoro or cyano groups.

#### Room temperature vulcanizing silicone rubbers

Two types of RTV silicone rubbers are now available.

The first type is a two component silicone rubber. It is composed of a paste containing the silicone gum (generally a methyl gum with some hydroxyl groups), fillers and eventually pigments and a cross linking agent, and of a separated catalyst (generally an organometallic salt). The vulcanization occurs at room temperature when the catalyst is added to the paste.

In the second type called one component silicone rubber, the cross linking agent is the methyltriacetoxysilane and there is no catalyst. The vulcanization takes place at room temperature when the paste is exposed in a thin coat to the humidity of air.

The RTV silicone rubbers have properties similar to that of heat vulcanizing ones but they are a little less heat stable.

Silicone rubbers are young products and many improvements can be expected in the following years.

Sans vous refaire l'histoire désormais bien connu des silicones, je voudrais pour commencer, vous donner les dates qui ont marqué une étape décisive dans le développement des élastomères silicones, pour situer ces produits dans le temps.

- 1943 : Première fabrication industrielle des silicones par Dow Corning Corporation.
- 1945 : Commercialisation des premiers élastomères silicones par General Electric Company et Dow Corning Corporation.
- 1953 : Apparition sur le marché des premières gommages contenant des groupes vinyliques.
- 1956 : Mise au point des élastomères silicones à vulcanisation à température ordinaire.

Comme vous pouvez le constater, il existe actuellement deux types d'élastomères silicones : les élastomères à vulcanisation à chaud et les élastomères à vulcanisation à froid. Bien qu'ils présentent de nombreux points communs, nous les traiterons séparément.

#### Elastomères silicones à vulcanisation à chaud

Bien que les élastomères silicones actuels diffèrent peu, dans leur composition, de leurs ancêtres de 1945, des progrès énormes ont cependant été réalisés aussi bien en ce qui concerne la facilité d'emploi que les propriétés de ces produits.

Avant de passer à leur étude proprement dite, nous allons dire quelques mots de leur mise en œuvre.

#### Mise en œuvre des élastomères silicones

Elle comprend un certain nombre de phases dont les principales se retrouvent dans la mise en œuvre des caoutchoucs classiques.

1. Plastification sur mélangeur à cylindres à froid. Cette opération qui n'est pas toujours indispensable a pour but de ramollir le mélange par un simple travail mécanique.
2. Mise en forme, par moulage sous presse, boudinage ou calandrage.
3. Vulcanisation à chaud soit sous presse, soit en autoclave vapeur, soit dans un four ou un tunnel à air chaud. Dans le cas du pressage, la mise en forme et la vulcanisation se font en une seule opération.
4. Cuisson finale en étuve ventilée à 200 ou 250°C.

#### Composition des élastomères silicones

Celle-ci est la suivante :

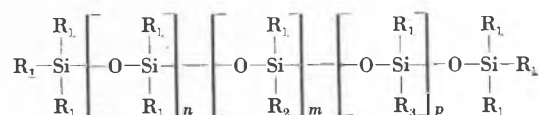
– gomme silicone	100 parties
– charges renforçantes	15 à 55 parties
– charges semi-renforçantes	0 à 100 parties
– agents de vulcanisation	0,5 à 5 parties
– colorants	0 à 3 parties
– additifs divers	0 à 10 parties

Nous allons examiner séparément les différents constituants.

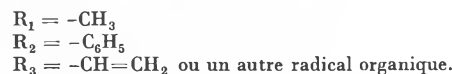
#### Gommages silicones

Ce sont de hauts polymères linéaires obtenus par hydrolyse et polymérisation d'un mélange de chlorosilanes.

On peut les représenter par la formule suivante :



dans laquelle :

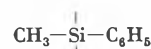


De plus  $n + m + p$  varie entre 2000 et 6000, ce qui donne un poids moléculaire de l'ordre de 150 000 à 500 000 et  $n$  est toujours très grand par rapport à  $m$  et  $p$  qui peuvent être nuls.

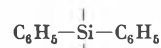
Nous voyons donc que le radical méthyle est indispensable.

a) Gomme méthyle : les premières gommages fabriquées ne contenaient que des radicaux méthyles. Il en est encore de même pour de nombreuses gommages actuelles.

b) Gomme méthyle-phényle : l'introduction du radical phényle soit sous forme du groupe :



ou du groupe :



apporte une dissymétrie dans la molécule qui s'accompagne d'un abaissement du point de fragilité. Il passe ainsi de  $-60^\circ C$  environ à  $-115^\circ C$  dans les meilleurs cas. Le radical phényle augmente également la résistance des élastomères aux radiations atomiques.

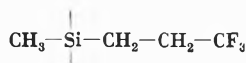
La proportion des phényles par rapport aux méthyles ne peut dépasser 10% car d'une part le point de fragilité remonte et d'autre part la mise en œuvre devient extrêmement délicate.

c) Gomme méthyle-vinyle ou méthyle-phényle-vinyle : l'introduction du radical vinyle dans les gommages constitue véritablement un énorme progrès tant du point de vue de la mise en œuvre que des propriétés des élastomères silicones. Grâce à sa facilité de vulcanisation, il permet d'utiliser moins d'agent vulcanisant ou des catalyseurs moins actifs, dont les produits de décomposition sont moins nocifs à la stabilité de l'élastomère. Il apporte, sans addition de produits spéciaux, une excellente déformation permanente à la compression. Il permet une vulcanisation régulière même en forte épaisseur, ainsi que la possibilité de vulcaniser les profilés et les câbles gainés en tunnel à air chaud en continu et à haute température sans risque de bullage.

Ces résultats sont obtenus avec des proportions extrêmement faibles de vinyliques dans la molécule : environ 1 radical vinyle (sous forme de  $CH_3 - Si - CH=CH_2$ ) pour 500 à 1000 radicaux méthyles.

On a pu également préparer des gommages silicones compatibles avec les caoutchoucs organiques et pouvant se vulcaniser par action du soufre.

d) Gommés diverses : le radical trifluoropropyle sous forme de :



réduit légèrement la tenue en température, mais améliore considérablement la résistance aux huiles, aux fluides hydrauliques, à certains solvants et en particulier aux carburants.

Les radicaux cyanés (cyanométhyle, cyanoéthyle, cyanopropyle) conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

#### Charges renforçantes

A l'inverse de la plupart des caoutchoucs organiques, les gommés silicones vulcanisées seules ne conduisent pas à une matière caoutchouteuse utilisable. On comprend donc que les charges renforçantes vont avoir une grande importance. Pratiquement les seuls produits utilisés sont des silices de combustion ou de précipitation. Elles se caractérisent par une très grande finesse ( $< 0,1\mu$ ) et une grande porosité ( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il y a certainement réaction entre la charge et la gomme silicone, probablement entre le silicium de la charge et l'oxygène de la gomme. Cette réaction est lente. Les propriétés physiques de l'élastomère silicone s'améliorent pendant les quelques jours qui suivent sa préparation (il doit s'agir d'un meilleur mouillage de la charge par la gomme) puis le mélange durcit (sans vulcanisation) et peut après un certain temps de stockage devenir inutilisable. C'est ce que les Américains appellent le *crepe-hardening*. Certains procédés permettent de réduire ce phénomène et d'avoir des mélanges stables dans le temps.

En traitant les charges pour les rendre hydrophobes, on améliore le contact entre la gomme et la charge et on augmente considérablement les propriétés mécaniques de l'élastomère. Malheureusement, dans la plupart des cas, ces traitements réduisent la tenue à la chaleur.

#### Charges semi-renforçantes

Elles sont plus nombreuses. Elles permettent soit de modifier la consistance de l'élastomère cru, soit d'augmenter la dureté du mélange vulcanisé.

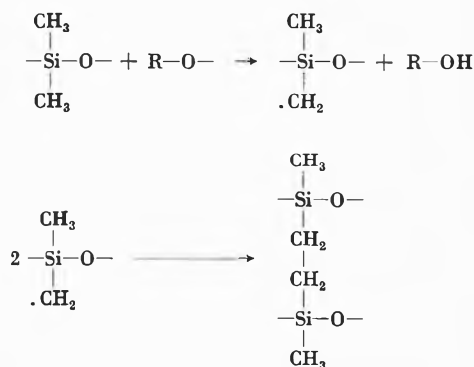
On peut citer les silices naturelles (terres à diatomées calcinées), le quartz broyé et les oxydes de titane, de zinc ou de fer, le carbonate de calcium, etc...

#### Agents de vulcanisation

La vulcanisation consiste à créer des liaisons entre les chaînes polysiloxanes linéaires. Suivant la nature des radicaux organiques fixés sur l'atome de silicium, cette liaison se fera différemment. Cependant dans la pratique cette vulcanisation est toujours produite par action conjuguée de la chaleur et d'un peroxyde organique.

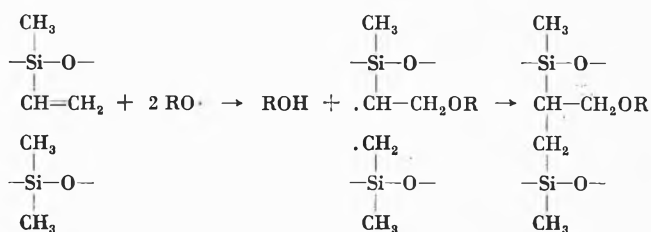
a) Radicaux méthyles : avec les radicaux méthyles il y a oxydation ménagée avec formation d'un radical

méthylène, deux radicaux méthylènes portés par des chaînes voisines s'unissant ensuite.



b) Radicaux vinyliques : On pense qu'avec les radicaux vinyliques il y a ouverture de la double liaison (sans oxydation) et addition des deux radicaux vinyliques entre eux.

Certains auteurs prétendent qu'étant donné la faible proportion des radicaux vinyliques dans la gomme, il y a peu de chances pour que cette addition puisse se produire. La liaison se ferait donc entre un vinyle et un méthyle, par exemple suivant le schéma suivant :



Parmi les peroxydes les plus employés comme agents de vulcanisation des élastomères silicones, on peut citer :

- Le peroxyde de benzoyle : c'est un agent très actif qui convient pour tous les types de gommés. Il permet la vulcanisation sous presse en 5 mn à  $120^\circ\text{C}$ , mais pas la vulcanisation en air chaud.
- Le peroxyde de 2-4 dichlorobenzoyle : il se comporte sensiblement comme le précédent (vulcanisation en 5 mn à  $115^\circ\text{C}$ ) mais n'étant pas inhibé par l'air il autorise la vulcanisation en air chaud.
- Le perbenzoate de dibutyle tertiaire : c'est un catalyseur plus doux. Il demande 10 mn à  $150^\circ\text{C}$ .

Pour ces trois peroxydes les proportions à introduire sont assez critiques car les propriétés obtenues varient beaucoup en fonction de leur concentration dans le mélange.

- Le peroxyde de dibutyle tertiaire : il ne convient que pour les gommés contenant des radicaux vinyliques. C'est le peroxyde qui permet d'obtenir la meilleure déformation permanente à la compression. De plus, au delà d'une valeur minima, la quantité introduite dans le mélange est sans importance sur les propriétés finales.

Il présente cependant des inconvénients : il est très volatil, il ne convient pas pour la vulcanisation en air chaud et il oblige à travailler à température élevée (10 mn à 170°C).

– Le peroxyde de dicumyle : il réagit sensiblement comme le précédent mais permet de vulcaniser à température plus basse (10 mn à 150°C).

Ces deux derniers peroxydes agissent même en présence de carbon black.

Bien qu'elle ne soit pas industrielle actuellement, on peut dire quelques mots de la vulcanisation par les radiations. D'excellents résultats ont été obtenus avec des radiations  $\gamma$  à haute énergie (cobalt 60) ou avec des électrons accélérés. La dose de radiations varie énormément avec la nature des radicaux organiques contenus dans la gomme.

Par exemple avec les radiations  $\gamma$  il faut, pour obtenir la résistance à la traction maximum :

- 1 mégard pour une gomme contenant le radical trifluoropropyle
- 4 mégard pour une gomme contenant 2 moles-% de méthyle-vinyle
- 6 mégard pour une gomme contenant 0,142 moles-% de méthyle-vinyle
- 12 mégard pour une gomme diméthyle pure
- 180 mégard pour une gomme méthyle-phényle pure

La cuisson finale ou recuisson des élastomères silicones qui s'opère en étuve ventilée à des températures de l'ordre de 200 à 250°C est absolument indispensable. Elle s'accompagne d'un retrait et d'une augmentation de la dureté, mais permet de stabiliser le mélange par élimination de produits volatils (bas polymères et produits de décomposition des agents vulcanisants).

#### Colorants

Il y a peu de choses à en dire. Ce sont le plus souvent des oxydes métalliques et en tout cas des composés pouvant résister à des températures de l'ordre de 250 à 300°C.

#### Additifs divers

Avant l'apparition des gommages vinyloxy, l'oxyde mercurique et l'oxyde de cadmium (tous deux toxiques) étaient utilisés pour améliorer la déformation permanente à la compression. L'addition de 1,5% de ces réactifs permettait de faire passer cette valeur de 80 à 10 ou à 15 (essai 22 h à 150°C).

Certains oxydes métalliques comme l'oxyde rouge de fer et certains sels comme le zirconate de baryum sont ajoutés pour améliorer la résistance à la chaleur.

Enfin des agents porophores (qui libèrent des gaz sous l'action de la chaleur) permettent d'obtenir des élastomères silicones mousses comme avec les caoutchoucs organiques.

#### Propriétés des élastomères silicones

Les élastomères silicones se caractérisent par :

- Une excellente résistance à la chaleur et au froid. Ils sont utilisables de -100°C à +300°C.
  - Une excellente tenue aux agents climatiques. Aucun vieillissement ne peut être constaté même après des années d'exposition à l'extérieur.
  - D'excellentes propriétés électriques surtout à température élevée.
  - Une bonne résistance chimique.
  - Des propriétés mécaniques moyennes à température ordinaire, mais qui par rapport à la plupart des autres élastomères deviennent excellentes à haute température.
- Pour fixer les idées, la résistance à la traction varie entre 50 et 100 kg/cm<sup>2</sup>, l'allongement à la rupture entre 150 et 500%, la résistance au déchirement entre 15 et 35 kg/cm et la dureté Shore A peut aller de 20 à 80.
- Une mauvaise tenue aux solvants sauf pour les élastomères fluorés ou cyanés.

#### Elastomères silicones à vulcanisation à froid

Alors que les élastomères silicones à vulcanisation à chaud se présentent soit sous forme de pâtes soit surtout sous forme de mélanges de consistance élevée (pour le moulage, l'extrusion et le calandrage), au contraire les élastomères silicones à vulcanisation à froid sont toujours des pâtes. Ils se mettent en œuvre par simple coulée et certains permettent l'enrobage au trempé.

Il en existe actuellement deux types bien distincts : les élastomères se vulcanisant à l'aide d'un catalyseur et ceux dits « autovulcanisants ».

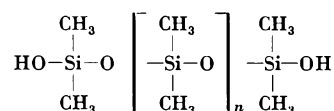
#### Les élastomères se vulcanisant à l'aide d'un catalyseur

C'est de loin le groupe le plus important et celui qui permet les réalisations les plus variées.

Ces élastomères se composent d'une gomme silicone, d'un agent de pontage, de charges et éventuellement de colorants (charges et colorants sont les mêmes que pour les élastomères à vulcanisation à chaud).

La gomme silicone a la particularité de contenir des radicaux hydroxyles en bouts de chaîne.

La formule pourra être la suivante :



L'agent de pontage est choisi de façon à ne pas réagir avec les hydroxyles sans addition d'un catalyseur, addition qui se fait au moment de l'emploi.

Les catalyseurs employés sont des sels organométalliques comme le dilaurate de dibutyle étain, l'octoate de plomb, etc...

Suivant la nature et la proportion de l'agent de pontage et du catalyseur, la vulcanisation (c'est-à-dire le passage à une masse caoutchouteuse manipulable) se produira à température ordinaire, en un temps plus ou moins long (de quelques minutes à quelques heures), la polymérisation étant pratiquement complète après 24 heures.

Il faut noter toutefois qu'en plus du catalyseur, l'oxygène et des traces d'humidité sont nécessaires pour que cette vulcanisation ait lieu. Il n'est donc pas possible de couler en une seule fois des masses d'épaisseurs importantes (bien supérieures cependant aux élastomères autovulcanisants).

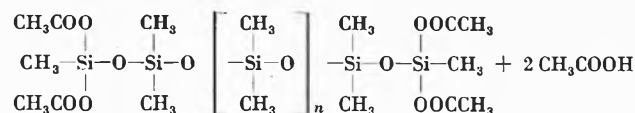
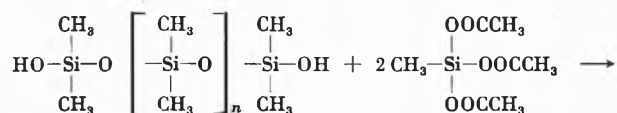
Par ailleurs, bien que théoriquement la gomme et l'agent de pontage ne réagissent pas en l'absence de catalyseur, en pratique une certaine réaction se produit, ce qui limite la conservation de ces élastomères à six mois environ.

#### Les élastomères « autovulcanisants »

Leur composition générale reste la même, mais l'agent de pontage est d'un type différent ce qui change le processus de la vulcanisation.

L'agent de pontage est le méthyltriacétoxysilane.

Mis en présence de la gomme, il réagit avec les hydroxyles de celle-ci pour donner un produit stable en l'absence d'humidité.



En présence d'humidité, il y a hydrolyse des radicaux acétoxyles avec libération d'acide acétique et réaction entre eux des hydroxyles ainsi formés.

Le temps de vulcanisation variera en fonction du degré hygrométrique de l'air mais il est en général de quelques heures.

Comme la présence d'eau est nécessaire et que l'acide acétique formé doit être éliminé, ces élastomères ne peuvent être utilisés qu'en couche mince ce qui limite beaucoup leur emploi.

#### Propriétés des élastomères à vulcanisation à froid

Ils présentent dans l'ensemble des propriétés assez voisines des élastomères à vulcanisation à chaud. Cependant leur tenue à la chaleur est moins bonne et ils ne permettent guère de dépasser 200°C. De plus leurs propriétés mécaniques sont plus faibles. Leur résistance à la traction varie de 15 à 35 kg/cm<sup>2</sup> et leur allongement à la rupture va de 100 à 250%.

Nous venons de faire un rapide tour d'horizon de la chimie et de la technologie des élastomères silicones. Ces produits sont arrivés maintenant à un stade déjà très avancé de leur développement, mais je suis persuadé que les prochaines années nous réservent encore de nombreuses surprises dans ce domaine de la chimie comme dans bien d'autres d'ailleurs.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Die chemische Zusammensetzung der Samenschale von Johannisbrotkernen\*

Die einwandfreie und rationelle Entfernung der zähen Samenschale ist einer der wichtigsten Prozesse bei der technischen Gewinnung des Galaktomannans Carubin aus den Johannisbrotkernen, welche aus den Früchten des am Mittelmeer heimischen Johannisbrodbaumes (*Ceratonia siliqua* LINN.) stammen. Während die Konstitution<sup>1,2</sup> und die Eigenschaften<sup>3,4</sup> des im Endosperm

enthaltenen Carubins seit längerer Zeit bekannt sind, wissen wir über die chemische Zusammensetzung der Samenschale bisher nur sehr wenig. Obwohl die Samenschale bei der technischen Gewinnung von Carubin als Abfallprodukt anfällt, dürfte eine genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung doch von erheblichem Interesse sein.

Vorerst wurde eine Stoffgruppenanalyse der vorsichtig entfernten und feingemahlten Schalen durchgeführt. Qualitative Vorproben zeigten die Anwesenheit von Gerbstoffen, Proteinen, Lignin, Cellulose und wachsartigen Substanzen an. Nach der Hydrolyse mit 1-n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten papierchromatographisch neben Glucose

\* Eingang 17. Juli 1962.

<sup>1</sup> F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3249.

<sup>2</sup> E. L. HIRST und J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.* 1948, 1278.

<sup>3</sup> H. DEUEL und H. NEUKOM, *Adv. Chem. Ser.* 11 (1954) 51.

<sup>4</sup> H. DEUEL, J. SOLMS und H. NEUKOM, *Chimia* 8 (1954) 64.

auch Xylose, Arabinose und eine Uronsäure nachgewiesen werden. In den extrahierten Schalen wurde die Holocellulose nach Behandlung mit Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) und das Lignin nach Behandlung mit 72prozentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach früher beschriebenen Methoden quantitativ bestimmt<sup>5</sup>. Die N-Bestimmung nach KJELDAHL erfolgte ebenfalls an extrahiertem Material. Die Werte für Extraktstoffe, Holocellulose und Lignin wurden auf Asche korrigiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Stoffgruppenzusammensetzung der Samenschale von Johanniskernkernen

Zusammensetzung in %	
Heißwasserextrakt	28,4
Alkohol-Äther-Extrakt	14,6
Protein ( $\text{N} \times 6,25$ )	4,2
Holocellulose	37,9
Schwefelsäurelignin	10,8
Asche (Total)	3,6
Summe der Komponenten	99,5

Die quantitative Bestimmung der Gerbstoffe in den Schalen erfolgte nach der Hautpulvermethode von GRASSMANN *et al.*<sup>6</sup> Im Durchschnitt von fünf Bestimmungen wurde in den Schalen ein Gerbstoffgehalt von 11,3% ermittelt. Die kolorimetrische Bestimmung der Gerbstoffe mit Folin-Denis-Reagenz<sup>7</sup> ergab einen Wert von nur 3,4%. Wahrscheinlich wurden in der Hautpulversäule außer Gerbstoffen noch eine Reihe anderer Verbindungen zurückgehalten. Auf Grund verschiedener qualitativer Tests<sup>8</sup> (rote Ausflockung beim Erhitzen mit Formaldehyd-HCl, Fällung mit Bleiacetat-Essigsäure, keine Fällung mit Bromwasser) darf man diese Gerbstoffe in die Klasse der Gallotannine einreihen.

Die Hydrolyse der Holocellulose mit 1-n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab die gleichen Zuckerbausteine wie die Hydrolyse der gesamten Schalen. Die papierchromatographisch aufgetrennten Zucker der Holocellulose wurden eluiert und mit Na-Metaperjodat<sup>9</sup> quantitativ bestimmt. Der Uronsäuregehalt wurde durch Decarboxylierung der Holocellulose mit 12prozentiger HCl bestimmt<sup>10</sup> (siehe Tabelle 2). Die Uronsäure konnte auf Grund ihres  $R_f$ -Wertes noch nicht eindeutig identifiziert werden, doch scheint es sich um Galakturonsäure zu handeln. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch

im Hydrolysat von Guarschalen außer der in der Literatur<sup>11</sup> bereits erwähnten Glucose zusätzlich Xylose und Arabinose nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 2: Zuckerkomponenten der Holocellulose aus der Samenschale von Johanniskernkernen

Zuckerkomponenten (Anhydride)	Gewichtsprozent
Xylose	10,7
Arabinose	10,4
Glucose	48,5
Uronsäure	27,5
Summen der Komponenten	97,1

Um sicher zu sein, daß es sich bei dem nach der Schwefelsäurebehandlung erhaltenen Rückstand tatsächlich um Lignin handelt, wurden neben Schwefelsäurelignin noch Cuproxamlignin<sup>12</sup> und Thioglykolsäurelignin<sup>5, 13</sup> isoliert. Die Ausbeute für das Cuproxamlignin betrug 8,5%, für das Thioglykolsäurelignin (alkohollösliche und laugenlösliche Fraktion) 10,2%. Aus der Tabelle 3 kann man entnehmen, daß der Methoxylgehalt beider Lignine, ähnlich wie bei Lignin aus Sphagnum-Arten<sup>14</sup>, sehr tief liegt. Der höhere N-Gehalt im Cuproxamlignin dürfte vermutlich auf die Behandlung mit Kupferoxydammoniak zurückzuführen sein.

Tabelle 3: Elementarzusammensetzung des Schwefelsäurelignins und des Cuproxamlignins (Prozente bezogen auf asche-freie Substanz)

	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lignin	Cuproxamlignin
C %	58,00	57,45
H %	5,48	5,12
O %	31,58	30,65
N %	3,90	6,78
S %	1,04	—
$\text{OCH}_3$ %	1,41	1,32

Die IR-Spektren vom Schwefelsäurelignin und vom Cuproxamlignin zeigten weitgehende Übereinstimmung und ließen die für Lignin typischen Banden<sup>15</sup> (3401, 2925, 1613, 1522, 1445, 1383  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich erkennen. Beim Thioglykolsäurelignin (laugenlösliche Fraktion) fehlten die Banden bei 1522 und 1445  $\text{cm}^{-1}$ ; dafür traten einige zusätzliche Banden bei 1403, 1140, 1099, 1020, 965, 860 und 770  $\text{cm}^{-1}$  auf, die bei den beiden andern Ligninen zum Teil nur sehr schwach angedeutet waren.

<sup>5</sup> U.SCHOBINGER, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1958.

<sup>6</sup> W. GRASSMANN, O. ENDISCH und W. KUNTURA, *Leder* 2 (1951) 202.

<sup>7</sup> Association of Official Agricultural Chemists: *Official Methods of Analysis*, 8. Auflage, Washington 1955, S. 144.

<sup>8</sup> K. PAECH und M. V. TRACEY, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Band III, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 517.

<sup>9</sup> F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 126.

<sup>10</sup> P. DUBACH, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1958.

<sup>11</sup> R. L. WHISTLER, *Industrial Gums*, Academic Press, New York 1959, S. 322.

<sup>12</sup> K. FREUDENBERG und G. DIETRICH, *Liebigs Ann. Chem.* 563 (1949) 146.

<sup>13</sup> B. HOLMBERG, *Ing. Vetensk. Akad. Handl. No 131* (1934) 5.

<sup>14</sup> B. LINDBERG und O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 311.

<sup>15</sup> W. FLAIG, U. SCHOBINGER und H. DEUEL, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1973.

### Experimentelles

**Gewinnung der Schalen:** Johannisbrotkerne sizilianischer Provenienz wurden in kaltem Wasser quellen gelassen, im Tiefkühlschrank eingefroren und nach Auftauen von den Schalen befreit. Die luftgetrockneten Schalen wurden anschließend grob gemahlen.

**Bestimmung der Extraktstoffe:** Die gemahlene Schalen wurden im Becherglas mit dest. Wasser, das mit HCl auf pH 3 angesäuert worden war, bei 90°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde wurde das Wasser durch Dekantieren 3 mal neu ersetzt. Dann wurde das Schalenmehl im Ofen bei 75°C getrocknet und fein gemahlen. Anschließend wurde das Schalenmehl im Soxhlet mit Äthanol : Äther : HCl conc. (50 : 50 : 1) während 12 Stunden extrahiert.

**Aschebestimmung:** Glühen im Muffelofen bei 600°C bis zur Gewichtskonstanz.

**Hydrolyse:** 100 mg Schalen bzw. Holocellulose wurden mit 2 ml 1-n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 20 Stunden in einer zugeschmolzenen Glasampulle bei 110°C im Ölbad erhitzt. Das Hydrolysat wurde vorsichtig mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert und nach Abtrennen des gebildeten BaSO<sub>4</sub> mit Dowex-50 in der H-Form geschüttelt. Nach Abtrennen des Austauscherharzes wurde das Hydrolysat mit Äthanol auf Volumen (25 ml) gebracht. Das nach der Hydrolyse der Holocellulose zurückbleibende unlösliche Material wurde 2 Stunden in 72prozentiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> digeriert, anschließend auf 5% verdünnt und erneut hydrolysiert. Papierchromatographisch konnte in diesem Hydrolysat nur noch Glucose nachgewiesen werden, die nach LUFF-SCHOORL bestimmt wurde.

**Papierchromatographische Auftrennung:** Die Hydrolysate wurden auf Whatman-Papier Nr. 1 im Durchlauf chromatographiert.

Als Lösungsmittel wurden Butanol-Äthanol-Wasser (50 : 10 : 40) und für Uronsäuren Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1) und Butanol-Äthanol-Wasser-Ammoniak (45 : 5 : 49 : 1) verwendet. Die zur Ermittlung der einzelnen Zuckerkomponenten mit chromatographierten Vergleichszuckerlösungen wurden in Konzentration von 40 µg pro Zucker aufgetragen. Als Entwickler wurde Anilinphtalat verwendet. Zur quantitativen Bestimmung der Zucker wurden die ausgeschnittenen Papierstreifen mit den entsprechenden Zuckern in einer Extraktionsapparatur mit 5 ml H<sub>2</sub>O während 30 Minuten eluiert.

**Aufnahme der IR-Spektren:** Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 13 (Prisma NaCl) aufgenommen. 1 mg Lignin wurde mit 400 mg KBr vermischt, fein gemahlen und zu Tabletten gepreßt.

**Decarboxylierung der Holocellulose:** Die Holocellulose wurde in 12prozentiger HCl 4 ½ Stunden bei 140°C Ölbadtemperatur in der von DUBACH<sup>10</sup> beschriebenen Apparatur decarboxyliert. Das dabei abgespaltene CO<sub>2</sub> fing man in 0,02-n Ba(OH)<sub>2</sub> auf und titrierte das überschüssige Ba(OH)<sub>2</sub> mit 0,1-n HCl gegen Phenolphthalein zurück.

**Elementaranalysen:** A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut, Mülheim (Ruhr).

Fräulein I. MEYER sei für ihre Mitarbeit bestens gedankt.

U. SCHOBINGER \*

Laboratorium der Unipektin AG, Eschenz

\* Adresse des Verfassers: Chamerstraße 9, Zug.

### Chronique Chronik Cronaca

#### Ehrungen

Anlässlich der gemeinsamen Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Società Chimica Italiana in Neapel erhielt Prof. Dr. K. CLUSIUS, Zürich, den Mario-Giacomo-Levi-Preis.

Die Lavoisier-Medaille für besondere Verdienste auf dem Gebiete der organischen Chemie wurde anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft französischer Chemiker an Prof. Dr. W. HÜCKEL, Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Tübingen, verliehen.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft verlieh den Bodenstein-Preis 1962 an Dr. A. WELLER, Dozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, für seine Untersuchungen über die Kinetik der Fluoreszenzwandlungen.

#### Verstorben

In Lugano starb im Alter von 94 Jahren Prof. Dr. KASIMIR STRZYZOWSKI, der von 1898 bis 1932 an der Universität Lausanne als Dozent für Pharmakologie und Toxikologie wirkte.

In Bern starb im Alter von 87 Jahren Prof. Dr. L. ROSENTHALER, Extraordinarius für gerichtliche Chemie und Pharmakochemie an der Universität Bern von 1914 bis 1940.

Universität Bern. Prof. Dr. J. MURRAY LUCK, Stanford University, Palo Alto (Kalifornien), wurde eingeladen, als Gastprofessor Vorlesungen über Biochemie abzuhalten. – Es wur-

den zu Privatdozenten ernannt Dr. MAX SAHLI, Leiter des Laboratoriums der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel in Bern, mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über Molekularanalyse organischer Verbindungen, und Fr. Dr. EMILIE JÄGER mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über experimentelle Mineralogie und Petrographie, insbesondere Isotopenmineralogie.

**Technikum Winterthur.** Zum neuen Direktor an Stelle des zurückgetretenen Dr. L. LOCHER wurde der bisherige Vizedirektor, Dr. WALTER HONEGGER, gewählt. Als neuer Vizedirektor wird dipl. Ing. WALTER WANNER amten.

**CIBA.** Es wurden ernannt: Zu Direktoren die stellvertretenden Direktoren Dr. J. DRUEY, Dr. K. HOFFMANN, Dr. O. NIEDERHAUSER und Dr. P. PIETH; zu stellvertretenden Direktoren die Vizedirektoren Dr. A. BAUMGARTNER, H. DECK, B. LAEDERACH, Dr. H. MARTIN, Dr. C. NISOLI, Dr. K. ROHNER und Dr. A. UFFER; zu Vizedirektoren Dr. J. R. BILLETER, Dr. W. JOCHUM, Dr. W. VON KRANNICHFELDT, Dr. P. LOUSTALOT, Dr. H. DE BIE LUDEN, Dr. J. MEIERHANS, Dr. B. MESSIKOMMER, Dr. E. MÜLLER, P. OBERER und Dr. K. SCHENKER.

**J.R. Geigy AG.** Dr. JÜRIG LEUPOLD wurde zum stellvertretenden Direktor ernannt und Dr. A. ESCHER, Dr. C. EUGSTER, Dr. E. GIROD, Dr. H. HAGENBACH und Dr. E. KNÜSLI zu Vizedirektoren.

**Forschungsausgaben der Euratom.** Von den mehr als 140 Millionen Dollar, die die Euratom-Kommission in den ersten vier Jahren ihrer Tätigkeit aufgewendet hat, entfielen auf die Schweiz 244 942 Dollar.

Informations Informationen Notizie

*Fortbildungskurs für Maschinen- und Chemie-Ingenieure.* Vom 13. bis 21. September 1962 veranstaltet die Eidgenössische Technische Hochschule unter Mitwirkung der Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH einen Fortbildungskurs über *Wärme- und Stoffaustausch*. Kursleiter ist Prof. Dr. P. GRASSMANN, ETH, Zürich. Als Dozenten wirken ferner mit Prof. Dr. F. BOŠNJKOVIĆ, TH Stuttgart, Prof. Dr. D. B. SPALDING, Imperial College of Science and Technology, London, sowie Herren aus der Schweizer Industrie und Assistenten und Mitarbeiter des Instituts für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH. Die Vorträge finden im Maschinenlaboratorium der ETH in der Zeit von Donnerstag und Freitag, 13. und 14. September, und von Montag bis Freitag, 17. bis 21. September, statt. Sie beginnen um 9.00 Uhr und dauern nach einer Mittagspause bis etwa 17.00 Uhr. Das Kursgeld beträgt Fr. 200.-. Für das genaue Programm und die Anmeldung wende man sich an das Praktikantenamt der ETH, Leonhardstraße 33, Zürich 6.

*1. Internationale Konferenz über Blei.* Diese findet vom 8. bis 12. Oktober 1962 in den Connaught Rooms in London statt. Die Organisation liegt bei der Lead Development Association in ihrer Eigenschaft als Sekretariat des Europäischen Bleiberatungs-Komitees. Es sind Besichtigungen technischer Anlagen geplant, so der Einrichtungen der Atom-Energie-Behörde des Vereinigten Königreiches in Harwell und Wantage, der Laboratorien der Britischen Nichteisen-Metall-Forschungsgesellschaft u. a. Simultanübersetzungen in Französisch, Deutsch, Italienisch und Englisch sind bei allen technischen Sitzungen vorgesehen. Die Teilnehmergebühr beträgt £15. Für weitere Auskunft und Anmeldung wende man sich an das European Lead Development Committee, Secretariat: Lead Development Association, 34, Berkeley Square, London W. 1 (England).

*Welt-Metallschau 1962.* Die Welt-Metallschau für 1962 findet vom 29. Oktober bis 2. November 1962 im New Yorker Coliseum statt. Zur gleichen Zeit veranstaltet die Amerikanische Gesellschaft für Metall den 44. Nationalen Kongreß für Metall, und verschiedene andere technische Gesellschaften und Vereinigungen werden sich anschließen, um mehr als 300 Arbeiten über die Entwicklung von Materialien und Verarbeitungsvorgängen vorzulegen. Ein «Vor-der-Schau-Seminar» über die Struktur und Kinetik der Metalloberfläche wird am 27. und 28. Oktober abgehalten. Weitere Auskunft durch: World Metal Show, Registration Manager, Metals Park, Ohio (USA).

*Anwendung kurzlebiger Radio-Isotope.* Eine Tagung zu diesem Thema findet vom 5. bis 9. November 1962 in Wien statt. Es sollen sowohl Vorträge zusammenfassenden Charakters gehalten als auch neue experimentelle Originalarbeiten vorgelesen werden. Nähere Auskunft erteilt die International Atomic Agency, Kärltnering 11, Wien.

*Kunststoffkongreß Wien 1963.* Die wirtschaftlichen und technisch-wissenschaftlichen Fachorganisationen der Schweiz, Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland werden vom 17. bis 19. April 1963 in Wien erstmals gemeinsam einen Kunststoffkongreß veranstalten. Das Programm sieht an den Vormittagen grundlegende Vorträge über Themen vor, die für breiteste Fachkreise von Interesse sind, und nachmittags soll in drei parallel laufenden Arbeitskreisen über aktuelle Spezialgebiete referiert und diskutiert werden. Die Organisationen der Bundesrepublik Deutschland werden ihre nächstjährige 10. Deutsche Kunststofftagung im Rahmen dieses Kongresses abhalten. Auskunft über Organisation und Programm erteilt das Wirtschaftsförderungsinstitut der Bundeskammer der gewerblichen Wirtschaft, Hoher Markt 3, Wien I. Als offizielles

Kongreß-Reisebüro wird die American Express Comp. den Teilnehmern aus aller Welt zur Verfügung stehen.

*6. Internationaler Kongreß für Erzaufbereitung.* Für diesen Kongreß, der vom 26. Mai bis 2. Juni 1963 in Cannes (Frankreich) stattfinden soll, ist das vorläufige Programm fertiggestellt worden. Es werden etwa 50 Vorträge in 10 Vortrags-sitzungen im Auszug gehalten und ausführlich diskutiert werden. Sie verteilen sich auf folgende Themen: Flotationspraxis, Zerkleinerung, Klassierung, Schwerkraftaufbereitung, Flotationstheorie, Hydrometallurgie, Messen und Regeln, Laboratoriumstechnik und Betriebsüberwachung, Aufbereitung spezieller Minerale, Eisenerzaufbereitung. Im Anschluß an den Kongreß sind zahlreiche Exkursionen nicht nur innerhalb Frankreichs, sondern auch nach Spanien, Griechenland, Italien, Marokko, Portugal, Jugoslawien und Österreich vorgesehen. Tagungssekretariat: Secrétariat Général, 6<sup>e</sup> Congrès International de la Préparation des Minéraux, 28, rue Arthur-Rozier, Paris 19<sup>e</sup>.

*6. Welt-Erdöl-Kongreß.* Während des vom 19. bis 26. Juni 1963 in Frankfurt am Main stattfindenden 6. Welt-Erdöl-Kongresses werden folgende Haupt- und Übersichtsvorträge gehalten: Die Bedeutung des Erdöls für die Zivilisation in Vergangenheit und Zukunft. Antriebe für das Tempo der technischen Entwicklung. Wissenschaftlicher Fortschritt und industrielle Entwicklung auf dem Erdölgebiet. Erdölsuche. Bohren und Fördern. Erdölverarbeitung und Petrochemie. Anwendung von Erdölzerzeugnissen. Ein großer Teil der etwa 250 wissenschaftlichen Referate wird erstmalig in sogenannten Panel Discussions (Symposien) in Gegenwart von maßgebenden Fachleuten diskutiert. Gleichzeitig findet eine internationale Ausstellung, die Inter-Oil, statt, die einen Überblick über den neuesten Entwicklungsstand auf allen Gebieten des technischen Bedarfs der Erdöl- und Erdgas-Industrie und -Wirtschaft bietet. Adresse: Deutsches Organisations-Komitee für den 6. Welt-Erdöl-Kongreß, Glockengießerwall 2-4, Hamburg 1.

*IUPAC 1963.* Der XIX. Internationale Kongreß für Reine und Angewandte Chemie findet vom 10. bis 17. Juli 1963 in London statt. Vorausgehen wird vom 5. bis 9. Juli die XXII. Konferenz der IUPAC, gleichfalls in London. Für das wissenschaftliche Programm des Kongresses sind 20 Vorträge vorgesehen, von denen die meisten der organischen Chemie gewidmet sind. Eingeladene Referenten berichten über Reaktionsmechanismen, physikalische Methoden der organischen Chemie, Fragen der Stereochemie und Konformationsanalyse, über moderne Aspekte der Organometall-Verbindungen, biologisch wichtige Polymere, Steroide, Terpene usw. Aus der anorganischen Chemie werden neben analytischen Fragen, wie z. B. Trennungsmethoden, feste und geschmolzene Zustände, Oberflächenfragen, die industrielle Verwendung von Graphit, Abfallbeseitigung usw., behandelt. Adresse: Lt. Col. FRANCIS J. GRIFFIN, Honorary Secretary, XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry, 14, Belgrave Square, London S. W. 1 (England).

*Trivialnamenkartei des Chemischen Zentralblattes.* Im Herbst dieses Jahres wird der Verlag Chemie, Weinheim, bei genügendem Interesse eine rund 8000 Karten im Format DIN A7 umfassende Kartei von Trivialnamen organischer Verbindungen mit definierter Summenformel herausgeben. Jeder registrierte Trivialname erhält eine Karte mit dem deutschen, englischen und eventuellen weiteren Namen, der Strukturformel und Summenformel sowie Angaben über Literaturstellen. Die Kartei soll in regelmäßigen Abständen ergänzt werden. Der Vorbe-

stellpreis bis zum 31. August 1962 beträgt DM 250.-. Der endgültige Bezugspreis wird DM 280.- betragen.

*The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies.* Nach fünfjähriger Vorbereitung hat der Verlag Pergamon Press in Oxford mit der Herausgabe dieser Buchreihe begonnen, die tausend Bände umfassen soll und den Zweck hat, zu einem äußerst niedrigen Preis (7/6 bis 17/6) wissenschaftliche Lehrbücher von höchstem pädagogischen Wert und nach dem neuesten Stand der Wissenschaft herauszubringen. Die Redaktionskommission wird von Sir ROBERT ROBINSON, Nobelpreisträger für Chemie, präsiert. Die ersten Bände sind bereits im Buchhandel erhältlich. Bis 1967 soll die Reihe beendet sein.

*Fatty Abstracts* ist der Titel der neusten Zeitschrift aus der Reihe «Marketing Services» der Foster D. Snell, Inc.'s Calkin & Baley Division. Das Jahresabonnement kostet \$ 36.00. Für nähere Angaben wende man sich an das Client Relations Department, Foster D. Snell, Inc., 29 West 15th Street, New York 11 (N.Y., USA).

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neudruck der Statuten

Für die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes liegen dieser Nummer die an der Generalversammlung vom 3. Februar 1962 revidierten Statuten und das Reglement betreffend die Schweizerische Chemiker-Kammer bei

#### Neue Mitglieder

Hauswirth Hans, dipl. Chem., Anglikerstraße 8, Wohlen AG  
Schmid Helmut Dr., Barfüßergasse 28, Solothurn  
Székely Gustav, dipl. Ing.-Chem., Lavaterstraße 65, Birsfelden  
Vajna Sandor, Dr. Ing.-Chem., Girardetallee 15,  
Bad Honnef (Deutschland)  
Wehrli Alfred Dr., Gründligasse, Altdorf

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

### Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

#### Photorama 62

Bericht über die Vorführung der CIBA AG und der Tellko S.A. im Kongreßhaus Zürich am 29. Juni 1962

Es ist bekannt, daß die CIBA AG in Basel seit einigen Jahren eine phototechnische Forschungsabteilung betreibt und sich intensiv um gewisse Probleme farbphotographischer Verfahren bemüht. Mit der Demonstration im Kongreßhaus Zürich trat die CIBA AG nun mit ihren wichtigsten Ergebnissen erstmals vor die Öffentlichkeit. Als Übertragungsmittel für die Experimentalvorträge diente dabei die bekannte Eidophor-Großprojektion in Farben, so daß der Zuschauer gleichzeitig den Vortragenden im Saal und den Experimentator auf der Leinwand verfolgen konnte. In einem improvisierten Laboratorium ausgeführte Versuche wurden so in jeder Einzelheit einem größeren Publikum zugänglich gemacht. Die Eidophor-Übertragung zeigte sehr gut die Möglichkeiten der Farbfernseh-Großprojektion.

In der Begrüßung ging Dr. P. ERNI (CIBA AG) auf die bereits aus der Tagespresse bekannte Übernahme der Tellko S.A., Fribourg, durch die CIBA AG ein und ergänzte, daß die CIBA AG außerdem die deutsche Firma Faber übernommen habe. Zugleich besteht eine Mehrheitsbeteiligung an der französischen Firma Lumière, die zur engen Zusammenarbeit zwischen diesen Firmen führte. Lumière betätigt sich ja seit Jahrzehnten auf dem Gebiet der photographischen Chemie und insbesondere der Farbphotographie.

Der einleitende Vortrag von Prof. Dr. W. BERG (Ordinarius für Photographie an der ETH) befaßte sich mit einigen Grundversuchen aus der physikalischen Farbenlehre. Zunächst erläuterte der Referent die additive Farbsynthese, d.h. die Darstellung aller möglichen Farben durch Übereinanderprojizieren dreier getrennt gesendeter Teilfarbenbilder in den Grundfarben Rot, Grün und Blau. Die erste kommerzielle Anwendung eines additiven Verfahrens waren die Autochrome-Platten von Lumière, auf welchen das Silberbild durch selektive Abdeckung eines aufgequetschten Grundfarbennasters im Auge des Betrachters die gewünschten Farbeindrücke hervorrief. Diesem Kornrasterverfahren haftete naturgemäß der Nachteil verhältnismäßig geringer Bildhelligkeit an. Übrigens beruht auch das Eidophor-Verfahren auf der additiven Farbsynthese: Drei Teilbilder in den Grundfarben werden rasch nacheinander gesendet und fügen sich im Auge des Betrachters zu einem einheitlichen Farbbild zusammen. Im Gegensatz zur additiven

Farbsynthese, zu der drei nebeneinander gesendete Teilfarbenbilder erforderlich sind, bedient sich die subtraktive Farbsynthese der direkten Überlagerung dreier Teilbilder. Die Grundfarben sind hier Gelb, Purpur (*magenta*) und Blaugrün (*cyan*). Die heute üblichen Farbfilmchen beruhen auf diesem Verfahren und bestehen somit aus drei übereinanderliegenden Emulsionsschichten, deren jede für einen bestimmten Spektralbereich sensibilisiert ist und im Laufe des Entwicklungsprozesses die (zum Empfindlichkeitsbereich komplementäre) Grundfarbe bildet. Die Buchdruckverfahren bedienen sich ebenfalls der subtraktiven Farbsynthese; hier werden die drei Farbauszüge in der Regel von drei getrennten Druckplatten nacheinander gedruckt.

Anschließend führte M. CL. WALTER (CIBA AG) die Zuhörer in seinem in französischer Sprache gehaltenen Referat zurück in die Pionierzeiten von Film und Farbphotographie. M. BARGILLAT (Lumière) führte dazu auf einem historischen Filmprojektor – mit Handbetrieb! – einen Filmstreifen aus dem letzten Jahrhundert vor, mit einigen klassischen Szenen des Kintopps: *L'arrivée du train de La Ciotat*; *L'arroseur arrosé*, usw. Schließlich belegte die Projektion einiger Autochrome-Diapositive aus den Jahren nach 1907, daß das Kornrasterverfahren bereits eine beachtliche Farbwiedergabe aufwies; besonders bemerkenswert deshalb, weil ja vor fünfzig Jahren eine echte panchromatische Sensibilisierung der Emulsion noch unbekannt war.

Von der Art und Weise, wie im heute üblichen subtraktiven Dreischichtenfarbfilm die Farben zustande kommen, handelte der Experimentalvortrag von Dr. W. SCHNEIDER (CIBA AG) und Dr. W. DEUSCHEL (Tellko S.A.). Anhand von Reagenzglasversuchen und einer Probeentwicklung unter dem Mikroskop (durchgeführt an einem Filmdünnschnitt) erläuterten die Referenten unter Mithilfe einer geschickten Frauenhand die Reaktionen der chromogenen Entwicklung, die 1911 von RUDOLF FISCHER (Berlin) erstmals für Dreischichtenfarbfilm vorgeschlagen worden war. Dabei bilden die Oxydationsprodukte des Entwicklers in nächster Umgebung des belichteten Halogensilberkorns, zusammen mit einem bereits in der Emulsion enthaltenen Reaktionspartner (dem Farbkuppler), den Farbstoff. Nach Entfernen des Silbers und des Silberhalogenids durch geeignete Nachbehandlung bleibt schließlich ein reines Farbstoffbild zurück. Entscheidend für die Durchführbarkeit des Verfahrens ist, daß der gebildete Farbstoff nicht ausblutet. Diffusionsechte Farbkuppler sind aus diesem Grunde teils mit

langen, hydrophoben Gruppen versehen (z.B. Agfacolor und Folgeverfahren: Gevacolor, Ferraniacolor u.a.), teils sind sie in einer in der Emulsion dispergierten organischen Phase gelöst (z.B. Ektachrome). Das Verfahren der chromogenen Entwicklung ist heute ziemlich befriedigend gelöst; es krankt jedoch an der grundsätzlichen Unmöglichkeit, wirklich lichtechte Farbstoffe zu liefern. Entwicklungsfarbstoffe, wie Indaniline oder Azomethine, sind an und für sich wenig lichtecht, so daß die heutigen Farbfilme in dieser Hinsicht noch einiges zu wünschen übrig lassen.

Dr. C. ROSSI (CIBA AG) zeigte nun in einem weiteren Experimentalvortrag, wie der neue Weg diese Schwierigkeit zu umgehen weiß. Statt den Farbstoff erst im Laufe des Entwicklungsprozesses zu synthetisieren, werden die unbelichteten Schichten bereits vollständig eingefärbt verwendet. Wiedrum besteht die Emulsion aus drei übereinanderliegenden, je ein Teilfarbteil liefernden Schichten; das neue Material bedient sich somit ebenfalls der subtraktiven Farbsynthese. Nach der Belichtung wird das Bild jetzt aber normal entwickelt, ohne daß neben der Reduktion des Silberions zunächst Folgereaktionen stattfinden. Erst nach beendeter Entwicklung zerstört ein Bleichbad den Farbstoff selektiv an der Stelle des belichteten Silberkorns. Nach Entfernen von Silber und Halogensilber bleibt ein Farbstoff-Restbild zurück. Der entscheidende Fortschritt des zur chromogenen Entwicklung gewissermaßen inversen Verfahrens besteht darin, daß wesentlich lichtechtere Farbstoffklassen zur Anwendung gelangen, so daß im Endergebnis mit der vergleichweisen Lichtechtigkeit herkömmlicher Druckfarben gerechnet werden darf. Auch hier stellen sich selbstverständlich schwierige Probleme in der Auswahl der geeigneten Farbkörper, da beispielsweise die Zerfallsprodukte des Farbstoffs das Farbbild nicht angreifen dürfen und die Einfärbung des Films die Sensibilisierung beeinträchtigen könnte, usw.

Dieses sogenannte Silberfarbbleichverfahren stellt, nach der einschlägigen, spärlichen Patentliteratur zu schließen, einen vielversprechenden neuen Weg in der Farbphotographie dar.

Die CIBA AG hat nun als erste Firma Ergebnisse vorzuweisen, die eine kommerzielle Auswertung rechtfertigen. Sie wird zu gegebener Zeit zwei verschiedene Farbkopiermaterialien in den Handel bringen: *Cibacolor* zur Herstellung von Positiv-Farbkopien, ausgehend von Farbnegativvorlagen; *Cibachrom* zur Herstellung von Positiv-Farbkopien, ausgehend von Farbpositivvorlagen.

Schließlich demonstrierte Dr. Rossi die zweite Neuigkeit von «Photorama 62», das *Telcolux*-Papierbild. Bekanntlich können nach dem subtraktiven Dreischichtenverfahren hergestellte Farbpapierbilder von Natur aus nur einen geringen Helligkeitsumfang aufweisen, weil die Rückstrahlung aus der Schichtunterlage nicht entfernt so hohe Leuchtdichten ermöglicht wie ein durchstrahltes Bild. Bisher wurde versucht, diesem Mangel vermittels optischer Aufheller im Schichtträger wenigstens teilweise zu steuern. Im *Telcolux*-Papierbild erlaubt nun eine unter der Emulsion liegende, mit einer geeigneten Oberflächenbeschaffenheit versehene Aluminiumfolie eine erhebliche Steigerung des Helligkeitsumfangs gegenüber herkömmlichen Papierbildern. Die durch Eidophor übertragene schematische Darstellung wurde durch die Leuchtkraft eines mehrere Quadratmeter großen Wandbildes unterstrichen.

Im Schlußwort holte Dr. MESSIKOMMER (CIBA AG) etwas weiter aus und wies darauf hin, daß die Wissenschaft im Laufe der letzten Jahrzehnte recht weit hinter der sich rasch entwickelnden photographisch-chemischen Technologie zurückgeblieben ist. Man bemüht sich zurzeit, durch Anwendung der auf andern Gebieten erzielten Fortschritte den Anschluß wieder zu erreichen.

Es bleibt schließlich die hervorragende Organisation der zum Teil recht heiklen Demonstrationen zu würdigen. Es war in der Tat keineswegs selbstverständlich, daß der Fahrplan genau eingehalten werden konnte. Wenn man weiß, daß z.B. das Referat über die chromogene Entwicklung bis auf die Sekunde in einen exakten Zeitplan eingebaut war, ahnt man erst etwas von der bemerkenswerten technischen Leistung, die der Vorführung in Zürich zugrunde lag.

R.G.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1962, kumulativ für Januar bis Mai 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961
Maschinen und Apparate .....	192196	887741	160721	812067	146449	662797	110361	499271
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	42042	202367	44830	196614	45728	216118	37904	179356
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	33074	156088	30003	134698	18719	86653	15200	70377
Diverse Fahrzeuge .....	3473	31021	3074	21983	140050	669204	98610	514911
Diverse Metalle .....	42711	194338	37536	183074	147943	751350	142399	676085
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	22211	113067	19555	95135	33597	137240	20943	125234
Uhren .....	117295	532451	104893	471102	3962	17882	3305	15589
Chemische Erzeugnisse .....	159213	763897	131476	676959	107003	492745	103597	463003
Textilien .....	87906	457055	78314	426724	94042	493867	77267	460771
Erzeugnisse übriger Industrien .....	88810	436546	81915	402989	401558	1878464	357982	1651595
<b>Total</b>	<b>788931</b>	<b>3774571</b>	<b>692317</b>	<b>3421345</b>	<b>1139051</b>	<b>5406320</b>	<b>967568</b>	<b>4656192</b>

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1962, verglichen mit Mai des Vorjahres folgende Ausfuhrer/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1961	Total Jan.-Mai 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2554	11377	2846	12365	12415	54367	11370	50173
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	45719	222991	32591	184099	30757	150422	32536	153828
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	34576	167181	30566	148577	5340	27693	4646	23231
Düngemittel .....	31 a	116	723	273	654	3338	12060	2892	11782
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	41378	198317	37916	185011	6915	33474	7459	33731
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	6710	27290	4592	22678	3475	15349	3323	12788
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modellermassen und Dentalwachs	34	4346	19555	3504	16768	2642	11923	2223	10165
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	682	3211	763	3300	1264	5586	1179	5061
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	174	1428	130	1595	248	1170	213	878
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	16	59	19	73	288	1253	250	1096
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10531	54063	7207	47833	5507	25643	4567	22762
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	8854	43429	8462	40262	19047	84348	16129	75500
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ..	div. e	3557	14273	2607	13744	15767	69457	16810	62008
<b>Total</b>		<b>159213</b>	<b>763897</b>	<b>131476</b>	<b>676959</b>	<b>107003</b>	<b>492745</b>	<b>103597</b>	<b>463003</b>

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

#### Pakistan

Die Regierung hat Mitte Mai 1962 die Umstellung des pakistanischen Maß- und Gewichtssystems auf das metrische System beschlossen. Der genaue Zeitpunkt der Umstellung soll nach Ausarbeitung eines sogenannten «Phasenplans» festgelegt werden.

#### Nigerien

Wie die Zentralbank bekanntgegeben hat, sind Münzen und Noten des West African Currency Board ab 1. Juli 1962 nicht mehr gesetzliches Zahlungsmittel. Diese wurden schon seit Mitte 1959 durch eigene nigerianische Noten und Münzen mehr und mehr verdrängt.

#### Indien

Indien hat zur Verbesserung seiner Devisensituation die Einfuhrlicenzen der eingetragenen Importeure für das am 31. März 1963 zu Ende gehende Wirtschaftsjahr um 50% gekürzt. Die bereits vergebenen Lizenzen wurden entsprechend abgeändert. Von dieser Regelung sind Erzeugnisse ausgenommen, die im Rahmen des USA-Hilfsprogramms eingeführt werden.

#### Korea

Die Republik Korea hat mit Wirkung ab 10. Juni 1962 eine neue Währungseinheit, den Won, eingeführt. Der bisher gültige Hwan ist im Verhältnis 10 : 1 auf die neue Währung umgestellt worden. Der neue Won hat eine Parität von 125 Won je US-\$.

#### Tunesien

Die Regierung hat das Zollkontingent 1962 für Stickstoffdüngemittel auf 2500 t reinen Stickstoff festgesetzt. Im Rahmen des Kontingents können solche Düngemittel bis zum 31. Dezember 1962 zollfrei eingeführt werden.

#### Südafrika

Gemäß Verordnung Nr. 609 vom 19. April 1962 wurde in die Zollbegünstigungsliste eine neue Unterposition (17) der Nummer 451 eingefügt. Nach dieser kann nunmehr für Beta-Naphthol in Flockenform, Natriumacetat und Natriumsulfat eine Zollermäßigung bis zur Höhe des Meistbegünstigungszolles gewährt werden. Bedingung ist, daß diese Waren von registrierten Herstellern als Textilhilfsmittel eingeführt oder aus dem Zollager entnommen werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Europäische Zusammenarbeit der Vereinigungen der chemischen Industrie

Das Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, welches die Vereinigungen der chemischen Industrie von zwölf europäischen Ländern (Bundesrepublik Deutschland, Österreich, Belgien, Dänemark, Finnland, Frankreich, Italien, Norwegen, Niederlande, Großbritannien, Schweden und Schweiz) umfaßt, tagte Ende Juni in Wien auf der Ebene der Vorsitzenden und Geschäftsführer. Zur Behandlung kamen Fragen von gemeinsamem Interesse, von denen verschiedene Gegenstand von Fachreferaten waren. Solange zum Problem der europäischen Integration die politischen Entscheide nicht gefallen sind, schien es verfrüht, die wirtschaftlichen Auswirkungen einer Erweiterung der EWG durch den Beitritt oder die Assoziation neuer Länder näher zu untersuchen. In bezug auf die OCDE gaben die Teilnehmer einstimmig dem Wunsche Ausdruck, das Chemie-Komitee möchte als einzige wirklich

internationale Plattform unter Anpassung an die neuen Anforderungen erhalten bleiben. Ausführlich erörtert wurde auch das Problem der in zahlreichen Ländern Europas auftretenden Dumping-Fälle und der gegen sie zu ergreifenden Abwehrmaßnahmen. Im weiteren standen zur Diskussion die Ausweitung der industriellen Kapazitäten, die dadurch bedingten Überinvestitionen und die sich daraus ergebenden beträchtlichen Gefahren. Auch die verschiedenen Systeme der nationalen Planung, aktuelle soziale Probleme und die Kartellgesetzgebung kamen zur Sprache. Einmal mehr haben die Mitgliedervereinigungen sich bereit erklärt, zusammenzuarbeiten und im Einvernehmen mit Behörden und internationalen Organisationen einen konstruktiven Beitrag an die Lösung der zahlreichen Fragen zu leisten, vor welche sich die chemische Industrie Europas gestellt sieht.

### Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensionì

*Chemie.* Von Dr. sc. nat. HANS RUDOLF CHRISTEN. 384 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1962. Gebunden Fr. 19.50. – Das vorliegende Lehrbuch für Chemie, das im Auftrag der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer verfaßt wurde und das mit einem Geleitwort von Professor E. SCHUMACHER, Universität Zürich, präsentiert wird, stellt eine höchst bemerkenswerte und erfreuliche Neuerscheinung auf dem schweizerischen Büchermarkt dar. Die Grundkonzeption des Verfassers besteht darin, es dem Lernenden zu ermöglichen, die chemischen Vorgänge und Gegebenheiten zu verstehen und nicht bloß als unergründliche Tatsachen hinzunehmen. So gibt das Buch nach einem einführenden ersten Kapitel, in dem der Begriff des Stoffes in geschickter Weise – auf atomistischen Vorstellungen fußend – zur Darstellung gebracht wird, im zweiten Kapitel einen umfassenden Einblick in die Atommodelltheorie von KIMBALL, die dem Leser das Verständnis der im selben Kapitel behandelten chemischen Verbindungsbildung geradezu aufdrängt. Im dritten Kapitel kommen die verschiedenartigen chemischen Vorgänge – Säure-Base-Reaktionen (Brönsted-Theorie), Redoxvorgänge, chemisches Gleichgewicht, Komplexbildung und Elektrochemie – zur Sprache. Die beiden folgenden Kapitel sind der Stoffchemie gewidmet, nach Nichtmetallen und Metallen geordnet. Im sechsten und letzten Kapitel kommt in einer umfangreichen Darstellung die bis anhin in solchen Lehrbüchern stiefmütterlich behandelte organische Chemie zu ihrem Recht. Sehr zu begrüßen sind die sinnvoll gestellten Übungsaufgaben, die jeweils einen Abschnitt beschließen; durch sie wird der Leser in die Lage versetzt, sich Rechenschaft darüber abzulegen, in welchem Maße er den gebotenen Stoff tatsächlich verdaut hat. – Das Buch ist sehr gut illustriert, und zwar nicht nur mit sorgfältig ausgeführten Strichfiguren, sondern auch mit einigen gutgewählten im Rasterdruck wiedergegebenen Photographien. Die graphische Gestaltung ist ausgezeichnet. – Sehr gespannt darf man dem Erscheinen einer gekürzten Fassung des Lehrbuches entgegensehen; wird dieselbe moderne Darstellungsweise gewählt, so dürfte sich die Kurzfassung als Lehrbuch an unseren Mittelschulen durchsetzen. Die vorliegende ungekürzte Fassung jedoch kann jedem Mittelschullehrer zur Vorbereitung des Unterrichtes und besonders auch den Studierenden unterer Semester zum seriösen Studium wärmstens empfohlen werden. A. Arni

*Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. I: Analysis and Preparation of Sugars.* Von R. L. WHISTLER und M. L. WOLFROM. XXII + 589 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 20.00. – Es unterliegt keinem Zweifel, daß zusammenfassende Darstellungen über Arbeitsmethoden bestimmter Gebiete der organischen Chemie heute einem Bedürfnis entsprechen. WHISTLER und WOLFROM, die durch ihre Arbeiten über Polysaccharide bzw. Zucker als Fachleute wohlbekannt sind, haben es unternommen, eine auf fünf Bände geplante Reihe herauszugeben, die sich mit den Arbeitsmethoden der Kohlenhydratchemie befaßt. Die folgenden Bände sollen sich mit Reaktionen von Kohlehydraten (II), mit der Cellulose (III), mit Stärke (IV) und anderen Polysacchariden (V) befassen.

Im vorliegenden ersten Band haben gegen hundert verschiedene Autoren einzelne Kapitel behandelt. Das Buch ist im wesentlichen in drei Abschnitte geteilt: Allgemeine Arbeitsmethoden (60 Seiten), präparative Vorschriften für Mono- und Oligosaccharide (366 Seiten) und analytische Methoden (180 Seiten). Der umfangreiche mittlere Teil besteht aus genauen präparativen Vorschriften für 99 Zucker und Zuckerderivate, die nach Art der *Organic Syntheses* beschrieben sind. Für diese Vorschriften zeichnen durchwegs Autoren, die sich mit der betreffenden Verbindung intensiv befaßt haben. Die allgemeinen Methoden können in der Art, wie sie im 1. Teil beschrieben sind, nicht befriedigen, da es ausgeschlossen ist, auf 60 Seiten eine für die Laboratoriumspraxis wirklich nützliche Einführung zu geben. Wohl werden viele für Zucker charakteristische und unentbehrliche Methoden bei den einzelnen Beispielen des zweiten Teiles behandelt. Im allgemeinen Teil ist jedoch auf diese speziellen Beispiele nicht hingewiesen. Unverständlich ist es z. B., daß bei den allgemeinen Methoden die Dünnschichtchromatographie nicht besprochen wird. Ebenso ist die Besprechung der physikalischen Methoden im analytischen Teil unvollständig; es fehlen z. B. Hinweise auf die Anwendung der Kernresonanz; die nur zweiseitige Diskussion der optischen Rotationsdispersion wird niemandem von Nutzen sein. Aus diesen Gründen erscheint es uns fraglich, ob dieser Band als Nachschlagewerk für präparative Probleme an Zuckern, die nicht unter den erwähnten 99 Beispielen figurieren, mit Vorteil verwendet werden kann. Es ist zu hoffen, daß dieser Nachteil dadurch kompensiert wird, daß der letzte Band (Band V) der Reihe ein umfangreiches und gegliedertes Register enthält (etwa in dem Sinn, daß z. B. unter dem Stichwort «Chromatographie» zunächst die einzelnen chromatographischen Methoden erwähnt werden und durch Differenzierung mittels Kursiv- bzw. Fettdruck der betreffenden Band- und Seitenzahlen angegeben wird, ob an der betreffenden Stelle allgemeine Erläuterungen oder ein spezielles Beispiel behandelt wird). Die einzelnen präparativen Beispiele des zweiten Teiles sind sehr genau und sorgfältig beschrieben und werden ähnlich wie Vorschriften von *Organic Syntheses* sehr willkommen sein. Schließlich möchten wir erneut darauf hinweisen, daß die Preisentwicklung der heutigen Buchproduktion vieler (besonders amerikanischer) Verlage entschieden abzulehnen ist. Dieser Band ist dafür ein typisches Beispiel.

H. Zollinger

*Advances in Cancer Research, Vol. 6.* Herausgegeben von A. HADLOW und S. WEINHOUSE. X + 524 Seiten. Academic Press, New York/London 1961. Gebunden \$ 13.00. – Infolge der ständig ansteigenden Flut von Originalarbeiten sind zusammenfassende Übersichtsreferate seit längerer Zeit eine immer dringendere Notwendigkeit geworden. In besonderem Maße gilt dies für Gebiete wie die Krebsforschung, welche Berührungspunkte mit einer großen Zahl anderer Forschungsrichtungen, wie der Genetik, Biochemie oder Virologie, besitzt. In den *Advances in Cancer Research* ist seit dem Erscheinen des ersten Bandes im Jahre 1953 eine große Zahl solcher Übersichten erschienen, und diese Reihe wird im vorliegenden 6. Band

in sehr erfreulicher Weise fortgesetzt. So werden darin Probleme der *Krebsentstehung* in drei Arbeiten besprochen: J. F. A. P. MILLER gibt einen außerordentlich umfassenden Überblick über das komplexe Gebiet der Ätiologie und Pathogenese der Mäuseleukämien, während L. GROSS in einem sehr klaren Artikel näher auf die Virusätiologie der Mäuseleukämien eingeht. Außerdem werden die Arbeiten über Veränderungen des Enzymmusters bei der experimentellen Leber-Carcinogenese von G. WEBER zusammengefaßt. Fragen der biochemischen *Krebsdiagnose* werden von O. BODANSKY in einem ausführlichen Artikel über Blutzynzyme bei Krebs und anderen Krankheiten untersucht. Verschiedenen Aspekten der *Therapie* sind ebenfalls drei Übersichten gewidmet: im Artikel «Radiation Chimeras» behandeln P. C. KOLLER *et al.* die Möglichkeit der Behandlung von bestrahlten Versuchstieren durch Injektion von fremdem Knochenmark. Eine große Zahl von interessanten Gesichtspunkten kommt dabei sehr schön zur Darstellung, und neben der Frage der Therapie von Leukämien durch intensive Bestrahlung und nachfolgenden Ersatz des dabei zugrunde gegangenen hämopoetischen Systems durch fremdes Knochenmark kommt auch die entsprechende Therapie bei Reaktorunfällen sowie die eventuelle Anwendung des Prinzips bei Organtransplantationen zur Sprache. G. M. TRIMMIS befaßt sich mit Antagonisten der Nucleinsäuresynthese und deren Anwendung in der Therapie neoplastischer Erkrankungen, und die Frage der Krebschemotherapie durch lokale Perfusion der betroffenen Körperregion wird, vor allem unter praktischen Gesichtspunkten der Humantherapie, von O. СРЕЕЧ *et al.* besprochen. Eine Übersicht über das Problem der Pflanzentumoren von A. C. BRAUN trägt weiterhin zur Vielfalt der in diesem Band vereinigten Gesichtspunkte bei.

R. Schindler

*Advances in Chemical Engineering*, Vol. 3. Von T. B. DREW, J. W. HOOPES jr. und T. VERMEULEN. X + 345 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 12,00. – Der neueste Band dieser Bücherserie enthält wiederum eine Reihe von Artikeln aus verschiedenen Sektoren des Chemie-Ingenieur-Wesens. In zwei Kapiteln werden aus dem Gebiet der Einheitsoperationen die Kristallisation und das Mischen und Rühren behandelt. Als technologische Gebiete sind einerseits die Hochtemperaturtechnologie und andererseits die Berechnung katalytischer Reaktoren ausgewählt worden. Der Band schließt mit einem letzten Abschnitt über Optimierungsmethoden. – Sämtliche Abschnitte beschränken sich auf die wesentlichen Grundlagen und zeigen gleichzeitig in recht verbändlicher Art die in den letzten Jahren auf den entsprechenden Gebieten erzielten Fortschritte, wobei neben theoretischen Betrachtungen insbesondere auch die für die Praxis bedeutsamen Entwicklungen klar hervorgehoben sind. Die einzelnen Kapitel sind teilweise in fast lehrbuchartigem Stil abgefaßt und können demzufolge auch als ein Hilfsmittel für die Einarbeitung in eines dieser Gebiete benützt werden.

A. Guyer

*Fluorescence Assay in Biology and Medicine*. Von S. UDENFRIEND. 505 Seiten. Academic Press, New York. Fr. 64,60. – Ein ausgezeichnetes Laboratoriumsbuch über die Fluoreszenzanalyse, die zu den empfindlichsten biochemischen Bestimmungsmethoden gehört und aus diesem Grunde für die Biologie und Medizin von großer praktischer Bedeutung ist. – Der vorbildlich gestaltete Stoff umfaßt die theoretischen Grundlagen der Fluoreszenzerscheinungen, die apparativ-technischen Belange sowie die überaus vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten. Das Hauptgewicht liegt bei der Praxis der Fluoreszenzanalyse. Der Autor begnügt sich dabei nicht mit der Angabe genauer Arbeitsvorschriften, sondern er bespricht dieselben und nimmt in kompetenter Weise zu allen jenen Fragen Stellung, die für das Verständnis und die Praxis der Fluoreszenzanalyse wichtig sind. Das sorgfältig abgefaßte und reich dokumentierte Buch liest sich leicht, es kann allen Interessenten bestens empfohlen werden. – Inhalt: Grundlagen der Fluoreszenz; Apparatives; Praktische Erwägungen; Aminosäuren, Amine und ihre Stoffwechselprodukte; Eiweißstoffe; Vitamine, Coenzyme und ihre Stoffwechselprodukte; Allgemeine Stoffwechselprodukte; Fluoreszenz in der Enzymologie; Steroide; Pflanzen; Anorganische Stoffe; Medikamente und toxische Stoffe; Öffentliche Gesundheitspflege.

H. Rosenmund

*Progress in Polarography*. Von P. ZUMAN und I. M. KOLTHOFF. Zwei Bände. XXII + 807 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden Band I 90s, Band II 113s. – Aus vielen Ländern der Erde haben sich nicht weniger als 43 Forscher, die große Mehrzahl derer, die auf dem Gebiete der Polarographie Rang und Namen erworben haben, zusammengefunden, um dem Manne, der vor vierzig Jahren das Einmalige und Besondere der tropfenden Quecksilberelektrode erkannte

und seither teils durch unablässige eigene Arbeit, teils über die Ausstrahlung in andere Laboratorien zur Schaffung wichtiger Methoden für analytische, aber auch physikalisch-chemische Untersuchungen beitrug und dafür kürzlich mit der höchsten wissenschaftlichen Auszeichnung, dem Nobelpreis, bedacht wurde, zur Vollendung seines siebenten Jahrzehnts zwei Sammelbände mit Aufsätzen aus den von ihnen bearbeiteten Teilgebieten als Geburtstagsstrauß darzubieten. Man darf sich auch über diese Ehrung HEYROVSKYS und die darin zum Ausdruck kommende Anerkennung seines Lebenswerks aufrichtig freuen. – Die Polarographie hat heute viele Gesichter, und demzufolge ist in den vorliegenden 38 Beiträgen Verschiedenstes dargestellt. Ihre große Zahl verbietet, sie einzeln zu würdigen und die Autoren namentlich zu erwähnen. Die folgende Übersicht soll nur einige Hauptthematika vor Augen führen: Theorie der klassischen Polarographie (Ilkovič-Gleichung und ihre Erweiterung, Momentanstrom am Einzeltröpfchen, Einfluß der Doppelschichtstruktur, der Adsorption, kinetische Ströme); Modifikationen der klassischen Polarographie (Polarographie mit konstantem Strom, Chronopotentiometrie, square wave-, pulse-, single sweep-, Wechselstrom-Polarographie, Tensammetrie); Modifikationen der Tropfelektrode, Festelektroden, Modifikationen der polarographischen Zellen; Apparative Entwicklungen in den verschiedenen Ländern und Kontinenten; Fortschritte der Polarographie anorganischer Stoffe (einschließlich Komplexe), organischer Stoffe (einschließlich Zusammenhänge mit deren Struktur), nichtwässriger Lösungen; Anwendung der Polarographie in der anorganischen und der organischen Chemie, der Metallurgie, der Medizin, Biochemie und Pharmazie, der Mineralogie, Geologie und Archäologie und der chemischen Industrie. Gesamthaft betrachtet geben die beiden Bände nicht nur einen sehr schönen Querschnitt durch die zurzeit auf dem Gebiete der Polarographie aktuellen Probleme, sondern sie zeigen auch eindrucksvoll, wie viele Blüten aus der einen Wurzel sproßten, und das ist ja wohl ihr vornehmster Zweck. Wer immer aus den genialen Gedanken HEYROVSKYS und dem, was sich daraus entwickelte, in irgendeiner Form Nutzen zieht, wird daher die beiden Bände nicht missen wollen.

K. Huber

*Anorganische Chemie*, 2. Band. Von I. NÁRAY-SZABÓ. 813 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1962. Gebunden. – Der nun erschienene zweite Band der *Anorganischen Chemie* von NÁRAY-SZABÓ entspricht den gehegten Erwartungen voll und ganz (vgl. Besprechung von Band 1 in *Chimia* 14 [1960] 272). Dieses Handbuch (und Lehrbuch), welches eine ungeahnte Fülle chemischer und physikalischer Tatsachen enthält, die fast täglich in irgendeiner Form dem Chemiker, Biologen, Pharmazeuten oder Mineralogen präsent sein sollten, zeichnet sich als ein wertvolles und schnelles Orientierungsmittel ab. Man findet Elemente und Verbindungen dank einem ausführlichen Sach- und Formelregister leicht auf. Sind bei irgendeinem Stoff wenig oder noch keine physikalische Daten angegeben, so darf man mit Sicherheit annehmen, daß sie in der Literatur noch nicht zu finden sind. Im vorliegenden zweiten Band werden die Metalle der Gruppen Ia bis VIIa sowie deren Verbindungen ausführlich beschrieben. Über die Lanthaniden und Actiniden ist neuestes Material publiziert. Es ist zu hoffen, daß dieses schöne Werk bald durch Herausgabe des dritten Bandes zum Abschluß gelangt.

E. Rey

*Logarithmische Rechenafeln*. Von F. W. KÜSTER, A. THIEL und K. FISCHBECK. 84.–93. Auflage. XVI + 302 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Gebunden DM 16,80. – Der «Küster-Thiel» ist jedem älteren Chemiker ein Begriff. Während Jahrzehnten hat dieses bewährte und unentbehrliche Hilfsmittel für die im Laboratorium und in der Technik zu lösenden Rechnungen immer neue und verbesserte Auflagen erlebt, wobei die Erfahrungen und Anregungen der vielen Benutzer die stetige Entwicklung gefördert haben. Die Neubearbeitung liegt in den bewährten Händen von K. FISCHBECK, Professor für Physikalische Chemie an der Universität Heidelberg. Viele Tabellen sind überprüft, erweitert und zum Teil vollständig neu erstellt worden. Mehrere Abschnitte der Erläuterungen wurden gründlich überarbeitet und kürzer gefaßt, um Neues hinzuzufügen. Dem Studenten und dem jüngeren Chemiker, der den «Küster-Thiel» noch nicht kennt, seien folgende Angaben aus dem Inhalt ein Hinweis: Atom- und Molekulargewichte, Äquivalente, stöchiometrische Faktoren, Gasreduktion, Molekulargewichtsbestimmung, Pycnometrie, Dichte, Refraktion, Löslichkeit, Elektrochemie, Thermochemie, Diffusion, Rechenverfahren.

E. Rey

*Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb*. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer e. V. 707 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Gebunden DM 108.–. – Die vorliegende Sammlung von Analysenverfahren wendet sich in erster

Linie an Chemiker und Laboranten, welche in Betriebslaboratorien von Dampferzeugungsanlagen (Kraftwerken) tätig sind. Einleitend werden kurz die üblichen Methoden der Labor- und Analysetechnik behandelt. Besondere Abschnitte sind der Probenentnahme und der Überwachung von Vollentsalzungsanlagen gewidmet. Die zur Untersuchung von Wasser, Kohle, Asche, Korrosionsprodukten, Heiz- und Rauchgasen, Mineralölen und Schmierstoffen sorgfältig ausgewählten Analysemethoden sind leichtfaßlich und allgemeinverständlich beschrieben. Naturgemäß stehen Maßanalyse und Kolorimetrie im Vordergrund. Soweit Untersuchungsverfahren genormt sind, wurden die entsprechenden DIN-Vorschriften herangezogen. Photometrische, gaschromatographische, potentiometrische und siebanalytische Methoden samt über hundert Abbildungen und Tabellen ergänzen das Werk zu einem unentbehrlichen «Handbuch» der Analysenverfahren, wie sie in modernen Laboratorien von Dampferzeugungsanlagen heute zur Anwendung kommen. E. Rey

*Determination of Organic Structures.* Vol. 2 der Physical Methods. Von F. C. NACHOD und W. D. PHILLIPS. XIV + 771 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00. – Im Jahre 1955 erschien der erste Band des vorliegenden Werkes, für welchen der inzwischen verstorbene Dr. E. A. BRAUDE gemeinsam mit Dr. F. C. NACHOD, einem der beiden heutigen Herausgeber, verantwortlich zeichnete. Dieser erste Teil, der in der Zwischenzeit wohl eines der meistzitierten Sammelwerke physikalischer Methoden der organischen Chemie geworden ist und mit zu den Standardwerken zählt, die in keinem Laboratorium fehlen, behandelte in sechzehn Kapiteln Methoden, die heute schon als klassisch bezeichnet werden dürfen: Optische Drehung, UV- und IR-Spektren, Raman-Spektren, Dipolmomente, Dissoziationskonstanten, um nur einige der referierten Techniken herauszugreifen. Welch explosive Entwicklung der Einsatz physikalischer Methoden in der Strukturbestimmung organischer Verbindungen in den letzten sieben Jahren durchgemacht hat, läßt sich beim Vergleich des ersten und des zweiten Bandes erkennen. Während z. B. die Resonanzmethoden im ersten Band kollektiv und gemeinsam mit der magnetischen Suszeptibilitätsmessung besprochen wurden, beanspruchten sie im zweiten Band sechs getrennte Kapitel: Hochaufgelöste Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ ) organischer Verbindungen (W. D. PHILLIPS); Kernresonanzspektren anderer Elemente (d. h. weder  $^1\text{H}$  noch  $^{19}\text{F}$ ) (P. C. LAUTERBUR); Kernresonanzspektren organischer Festkörper (R. E. RICHARDS); Elektronenspinresonanz organischer Molekeln (R. BERSOHN); Elektronenspinresonanz organometallischer Verbindungen (R. E. ROBERTSON); Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie (C. T. KONSKI). Diese Aufteilung eines noch vor sieben Jahren eng umgrenzten Gebietes zeigt, wie außerordentlich vielfältig und differenziert die Anwendung solcher Methoden geworden ist. Gleichzeitig wird dadurch bestätigt, daß es sich bei der Herausgabe des zweiten Teils um die Befriedigung eines reellen Bedürfnisses von seiten der organischen Chemiker – die ja um die Anwendungsmöglichkeiten und die Aussagetüchtigkeit solcher Methoden wissen müssen – handelt und nicht um die willkürliche Vermehrung der Flut wissenschaftlicher Literatur, die in den letzten Jahren in inflatorischem Umfang über den Chemiker herein gebrochen ist. Einer weiteren Methode, deren Wiederentdeckung für den organischen Chemiker, insbesondere für den stereochemisch interessierten, neue Möglichkeiten geschaffen hat, nämlich der Messung der Rotationsdispersion, wird ein Kapitel gewidmet (GLORIA O. LYLE und R. E. LYLE) sowie der zunehmend wichtiger werdenden Massenspektrometrie (F. W. MCLAFFERTY). Die restlichen drei Kapitel behandeln, in Ergänzung derjenigen des ersten Bandes, spektroskopische Methoden: IR- und Raman-Spektren (M. K. WILSON); Elektronenspektren mehratomiger Molekeln und ihre Struktur im angeregten Zustand (D. A. RAMSAY); Spektroskopie im fernen UV

(D. W. TURNER). – Der hohe Standard, der im ersten Band gesetzt wurde, ist auch hier wieder durchwegs erreicht worden, und ein an den modernen Methoden der organischen Chemie interessierter Chemiker wird es sich nicht leisten können, keinen Zugang zu diesem Werk zu haben. E. Heilbronner

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Methoden der enzymatischen Analyse.* Herausgegeben von H. U. BERGMAYER. XXII + 1065 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 99.–.
- Absorption Spectroscopy.* Von R. P. BAUMANN. XIV + 611 Seiten. John Wiley & Sons, London/New York 1962. Gebunden 94 s.
- Filtrationen im chemischen Laboratorium.* Ein Handbuch für Chemiker. 5., stark erweiterte und verbesserte Auflage. Herausgegeben von der Firma Schleicher & Schüll, Dassel 1961. Ringbuch.
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie.* Herausgegeben von W. FOERST. Dritte, völlig neu gestaltete Auflage. Band 13: Nitro- und Nitrosfarbstoffe bis Pikrinsäure. XVI + 823 Seiten. Sachregister für die Bände 3 bis 13: 200 Seiten. Gebunden DM 128.–.
- Nuclear Science Series.* Herausgegeben von der National Academy of Sciences. National Research Council, Washington. Nr. 3050: *The Radiochemistry of Uranium.* Von J. E. GRINDLER. VI + 350 Seiten. Broschiert \$ 3.50.
- Technisch-Wissenschaftliche Mitteilungen der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes,* Heft 5. 92 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Broschiert DM 16.–.
- International Symposium on Macromolecular Chemistry held in Montreal (Canada) 1961.* International Union of Pure and Applied Chemistry. 342 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden. 63 s
- An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds.* Von A. A. GRINBERG. XX + 363 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Paris 1962. Gebunden £ 5 5s.
- Molecular Biochemistry.* Von E. M. KOSOWER. XII + 304 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden 97 s.
- Biochemical Preparations,* Vol. 9. Von M. J. COON. 149 Seiten. John Wiley, New York/London 1962. Gebunden 53 s.
- Ionization Constants of Acids and Bases.* A Laboratory Manual. Von A. ALBERT und E. P. SERJEANT. XII + 179 Seiten. Methuen, London, und John Wiley, New York 1962. Gebunden 21 s.
- Die Antibiotica,* Band 1: *Die großen Antibiotica.* Herausgegeben von R. BRUNNER und G. MACHEK. 1. Teil: *Allgemeiner Teil, Penicillin.* XVI + 620 Seiten. 2. Teil: *Streptomycin, Chloramphenicol, Tetracycline.* XVI + 660 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1962. Gebunden beide Teile zusammen DM 149.–.
- Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique.* Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER. Dixième série. 256 Seiten. Masson & Cie, Paris 1962. Broschiert 55 NF.
- Einführung in die Chemie.* Von W. RADMACHER und W. EBERT. Dritte, neubearbeitete Auflage. 559 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1962. Auslieferung für die Schweiz: Verlag Huber, Bern. Gebunden Fr. 27.15.
- Chemische Betriebstechnik.* Von W. WITTENBERGER. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage von *Maschinen und Apparate im Chemiebetrieb.* X + 315 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1962. Gebunden Fr. 36.10.
- Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolynes.* Von L. ZECHMEISTER. XIV + 251 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1962. Gebunden Fr. 36.10.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanonbordeaux F2G Mikropulver* für Färbung, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt auf nativen und regenerierten Cellulosefasern vorzüglich lichtechte, gelbstichige Bordeauxnuancen von guten Allgemeinechtheiten sowie guter Hypochlorit- und Chloritbleich-

® Registrierte Marke.

echtheit. Der leicht verküpbare Farbstoff wird nach Verfahren C II gefärbt. Er egalisiert gut, ist in hellen bis mittleren Tönen weiß ätzbar, für Kunstharzappreturen geeignet und migriert nicht in PVC-Folien. Cibanonbordeaux F2G wird als Selbstfarbstoff und als Basis-komponente für Rotbraun-, Rot- und Bordeauxnuancen für Wäsche- und Innendekorationsartikel empfohlen. Der Farbstoff ist für die Aufnahme ins Felisol-Sortiment angemeldet.

® *Cibanongelb F2G Mikropulver für Färbung und mikrodispers Granulat* färbt native und regenerierte Cellulosefasern in reinen Gelbnancen von sehr guter Lichtechtheit und sehr guten Allgemeinechtheiten. Die Färbungen sind für Buntbleiche, einschließlich Natriumchloritbleiche, geeignet, ebenso für Kunstharzausrüstungen und Gummierungszwecke. Der leicht verküppbare Farbstoff wird nach Verfahren C II gefärbt. Er egalisiert gut und erfährt keinen Nuancenumschlag beim Seifen. Cibanongelb F2G wird als Selbstfarbstoff und besonders als Kombinationskomponente für gelbstichige Grünancen, vor allem für Wäsche- und Innendekorationsartikel, empfohlen. Der Farbstoff ist für die Aufnahme ins Felisol-Sortiment angemeldet.

® *Terasilbrillantrosa 2GI mikrodispers Granulat* ist eine einheitliche Rosa-Marke, die auf Polyesterfaserstoffe und deren Mischungen reine, gelbstichige Rosafärbungen und -drucke von vorzüglicher Lichtechtheit – selbst in 1/25 Richttyptiefe Note 7 –, sehr guten Allgemeinechtheiten und sehr guter Sublimierechtheit liefert. Das Färben kann nach dem Thermofixier-, Hochtemperatur- oder Carrier-Verfahren erfolgen. Bei Kombination mit ® Cibanon- oder ® Cibacron-Farbstoffen arbeitet man nach dem Thermofixierverfahren. Für den Druck wird das Thermofixierverfahren empfohlen, doch läßt sich der Farbstoff auch nach dem Dämpfverfahren drucken, sofern bei einer Temperatur von mindestens 130 bis 140°C gedämpft werden kann. Der Farbstoff kommt in gleichmäßig-feindisperser Mikrodispersform und als nichtstäubendes Granulat in den Handel.

® *Drimarenbraun Z-3GL\**. Mit Drimarenbraun Z-3GL\* bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen einheitlichen Reaktivfarbstoff für Druck und kontinuierliche Färbung auf Cellulosefasern zur Ausgabe. Neben einwandfreier Beständigkeit in Druckpaste und Klotzflotte weist das neue Produkt eine hervorragende Lichtechtheit auf, die Drimarenbraun Z-3GL\* besonders in Kombinationen für Braun- und Beigetöne wertvoll erscheinen läßt. Der neue Farbstoff eignet sich hervorragend zum Bedrucken und Färben von Baumwoll- und Zellwollgeweben, welche knitterfest ausgerüstet werden. Er läßt sich außerordentlich leicht auswaschen und gewährleistet Drucke und Färbungen mit sehr guten Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten. Musterkarten «Drimarendruck» Nr. 1396 und «Drimaren-Y-Reaktivfarbstoffe für Färbung» Nr. 1400.

® *Drimarenätzorange X-3LG\**. Mit Drimarenätzorange X-3LG\* fügt die SANDOZ AG, Basel, ihren bereits bestehenden Farbstoffen für das Ausziehfarbverfahren ein wertvolles Kombinationselement von ausgezeichneter Lichtechtheit bei. Der neue Farbstoff ist zum Färben von Baumwolle und regenerierten Cellulosefasern auf Kufe, Jigger und Apparat bestens geeignet und gewährleistet auf Grund seiner hohen Auszieh- und Fixierwerte höchstes Rendement. Der nicht fixierte Farbstoffanteil ist leicht auswaschbar. Neben der Beständigkeit gegenüber Knitterfestappreturen weist Drimarenätzorange X-3LG\* sehr gute Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten auf; das perfekte Verhalten in der Mehrfachkoch- und Peroxyd-wäsche ist besonders zu erwähnen. Musterkarte Nr. 1451 «Drimaren-X-Farbstoffe».

® *Drimaren X. Reaktivfarbstoffe für das Ausziehfarbverfahren*. Drimaren-X-Farbstoffe sind Reaktivfarbstoffe zum Färben von nativen und regenerierten Cellulosefasern nach dem Ausziehfarbverfahren. Die ersten Vertreter dieser Reihe hat die SANDOZ AG, Basel, in der neuen, in Form eines Ringbuches gehaltenen Musterkarte Nr. 1451 illustriert. Im Textteil wird zunächst das Einsatzgebiet der Farbstoffe umrissen, das sich auf Kleider- und Pyjamastoffe, Hemden- und Regenmantelpopeline sowie auf Kochwaschartikel allgemein erstreckt. Die Beschreibung der Färbverfahren ist in übersichtlicher Weise aufgeteilt und nach Verfahren in kurzen und in langen Flotten geordnet. In einem gesonderten Abschnitt sind Nuanciermöglichkeiten mit Drimaren-Z-Farbstoffen beschrieben, die dank ihrer mittleren Substantivität in das kochende, elektrolythaltige Färbebad zugegeben werden können. Der Nachbehandlung und Entfernung nicht chemisch gebundenen Farbstoffanteils ist ein weiteres Kapitel gewidmet. Der Musterteil zeigt Färbungen der einzelnen Drimaren-X-Farbstoffe in drei Farbtiefen auf mercerisiertem Baumwoll- und auf Viscosegarn. Eine Haspelkufenfärbung demonstriert auf nicht mercerisiertem Baumwolltricot die Ausgiebigkeit der Farbstoffe, und eine Jiggerfärbung höherer Konzentration vervollständigt die Illustrationen. Ziehkurven, in Abhängigkeit von der

Färbezeit und Elektrolytmenge aufgenommen, geben über das färbische Verhalten der Drimaren-X-Farbstoffe Auskunft. Höhe, gut aufeinander abgestimmte Auszieh- und Fixierwerte, Beständigkeit im alkalischen Bad und gegen Verkochungserscheinungen sowie eine einwandfreie Reproduzierbarkeit sind Eigenschaften der Drimaren-X-Farbstoffe, die zu egal und brillanten Typfärbungen und Kombinationen mit guten bis sehr guten Licht- und Naßechtheiten führen.

*Pariser Modetöne mit ® Drimaren-Z-Farbstoffen*. Das Kalt-Aufdockverfahren mit Drimaren-Z-Farbstoffen hat sich seit seiner Einführung in der Praxis bestens bewährt. Die SANDOZ AG, Basel, hat nun, um ihren Kunden weitere Möglichkeiten dieses Verfahrens aufzuzeigen, sie über die Tendenz der Modenuancen zu unterrichten und sie bei deren Imitation zu beraten, eine neue Musterkarte «Pariser Modetöne mit Drimaren-Z-Farbstoffen» herausgebracht. In einer ersten Folge sind die nach dem Kalt-Aufdockverfahren mit Drimaren-Z-Farbstoffen auf Baumwolle-Satin hergestellten Modetöne des laufenden Halbjahrs illustriert. In der handlichen Form eines Ringbuches aufgemacht, kann die Modekarte mit weiteren, die neuesten Modenuancen und entsprechenden Rezepturen enthaltenden Nachträgen ergänzt werden. Ein einleitender Text gibt eine allgemein gültige Formel für Drimaren-Z-Farbstoffe im Kalt-Aufdockverfahren wieder und beschreibt in kurzen Abschnitten die Durchführung des Verfahrens. Die gute Beständigkeit der Drimaren-Z-Farbstoffe in alkalischen Flotten erlaubt auch nach dem Kalt-Aufdockverfahren eine einfache und rationelle Arbeitsweise, ohne Verwendung eines Mischgerätes oder Verlust ins Gewicht fallender Farbstoffanteile. Die vorzügliche Auswaschbarkeit der Farbstoffe verleiht dieser Arbeitsmethode eine hohe Wirtschaftlichkeit; die Färbungen weisen gute Echtheitseigenschaften sowie gute Egalität und Durchfärbung auf und lassen sich ohne Schwierigkeiten reproduzieren. Musterkarte Nr. 1455.

® *Lanasybraunorange BL*. Mit Lanasybraunorange BL bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen 2:1-Metallkomplexfarbstoff zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Nylon auf den Markt, der sich in vorzüglicher Weise in das Sortiment der Lanasyfarbstoffe einfügt. Lanasybraunorange BL vermag echtheits- und nuancenmäßig das nicht mehr lieferbare Alizarinlichtbraun BL vollkommen zu ersetzen. Dank seiner gelbstichigen Braunance ist der neue Farbstoff besonders als Kombinationselement geeignet, weist aber auch als Selbstfarbstoff die bekannten Echtheitseigenschaften der Lanasyfarbstoffe, d. h. eine ausgezeichnete Wasch-, Schweiß-, Reib- und Walkechtheit, auf. Zudem ist Lanasybraunorange BL auf Wolle carbonisier-, chlor- und dekaratortauglich. Seine Eignung für das Hochtemperaturfärbverfahren wird besonderes Interesse finden. Musterkarte Nr. 1279 II «Lanasy- und Lanasyreinfarbstoffe» und Nr. 1405 «Lanasyndruck».

® *Drimalanscharlach WL\**. Mit Drimalanscharlach WL\* bringt die SANDOZ AG, Basel, einen ersten Vertreter einer Reaktivfarbstoffreihe für Wolle, Seide und synthetische Polyamidfasern in den Handel. Gefärbt nach speziellen Verfahren ergibt Drimalanscharlach WL\* egale Färbungen mit höchster Brillanz und Reinheit, sehr guten Licht- und besten Naßechtheiten. Auf Seide zeigt das neue Produkt ebenfalls hervorragende Licht- und Naßechtheiten, insbesondere eine perfekte Avivierechtheit. Drimalanscharlach WL\* stellt vor allem beim Färben von Scharlach/Weiß-Mélagen eine wertvolle Hilfe dar; auf Grund echter Färbung des Scharlachanteils wird der Weißanteil in der Wäsche nicht angefärbt. Besonderes Interesse werden die Eignung für das Hochtemperaturfärben und Bedrucken von Wolle sowie die Reservierung natürlicher und regenerierter Cellulosefasern finden. Zirkular Nr. 1456.

® *Relca-Pigmente*. Die neue Musterkarte in Ringbuchform der SANDOZ AG, Basel, umreißt in übersichtlicher Form Handhabung und Anwendungsmöglichkeiten der Relca-Pigmente und Chemikalien für die Relca-Zurichtung. Die auf ungefärbtem Boxcalf dargestellte Gamme der elf transparenten farbstarke Pigmente für «feurige» Anilinzurichtungen und die sehr gut deckenden Produkte Relca-Weiß und Relca-Schwarz für Weiß-, Pastell- und Tiefschwarz-Zurichtungen werden eingehend besprochen. 28 präzise abgefaßte Richtlinienrezepturen von Reinanilin-, Semi-anilin- und deckenden Pigmentzurichtungen mit brillantem, natürlichem «Anilinlook» geben dem Praktiker wertvolle Hinweise. Tabellen über den Gebrauch der Relca-Filmbilder auf Eiweißbasis, ® Relca-Finish und Relca-Waxtop, des bewährten Weichmachers ® Relcanol, der Farbstoffgammen Derma, ® Dermalicht, ® Finisol, der wasserlöslichen ® Savinyle für die Bürst-, Plüsch- und Spritzfärbung machen diese inhaltsreiche Musterkarte zu einem praktischen Ratgeber für die Lederzurichtung. Musterkarte Nr. 1406.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

\* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

## 35 Jahre Quantenchemie\*

Von H. PRIMAS

Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, Zürich

Es sind heute fünfunddreißig Jahre her, seitdem die Quantenmechanik zum erstenmal auf ein Problem von chemischem Interesse angewandt wurde. Kurz nachdem SCHRÖDINGER seine berühmte Wellengleichung publiziert hatte, haben 1927 HEITLER und LONDON<sup>1</sup> diese Mechanik auf das Wasserstoffmolekül angewandt und konnten zum erstenmal in der Geschichte der Chemie das Phänomen einer kovalenten chemischen Bindung wirklich verstehen. Sie konnten zeigen, daß das Wesentliche der chemischen Bindung ein typischer quantenmechanischer Effekt ist, den man oft mit dem Namen «Austauschphänomen» belegt. Dieser Effekt hat kein klassisches Analogon und ist das Resultat neuer Symmetrieeigenschaften der Quantenmechanik. Die Quantenmechanik postuliert, daß Elektronen prinzipiell nicht voneinander unterscheidbar sind. Diese Forderung, die in der Quantenmechanik erstmals mit aller Konsequenz durchgeführt wurde, verbietet uns beispielsweise, die Elektronen zu numerieren. Machen wir in einer quantenmechanischen Näherungsrechnung zunächst einen von klassischen Ideen inspirierten Ansatz, bei dem wir die Elektronen eines Moleküls mit Nr. 1, 2, 3 usw. bezeichnen, so macht bereits die erste quantenmechanische Korrektur diese Numerierung wieder zunichte: Es treten Korrekturterme auf, die die Elektronen derart austauschen, daß die ursprüngliche Numerierung hinfällig wird. HEITLER und LONDON konnten nun zeigen, daß genau diese neue Symmetrieeigenschaft fundamental ist für das Verständnis der chemischen Bindung, und auf einen Schlag wurde es evident, warum alle früheren Versuche, die Natur der chemischen Bindung zu verstehen, aus prinzipiellen Gründen fehlschlagen mußten.

Die ersten Anwendungen der Quantenmechanik auf die Theorie der Moleküle waren zunächst mehr zur Kontrolle der neuen Mechanik gedacht, doch gewann man allgemein sehr rasch das größte Vertrauen zu den neuen Fundamenten der Physik. Ihre Anwendung auf molekulare Probleme führte zu der neuen Disziplin der Quantenchemie. Die *Quantenchemie* widmet sich der Anwendung quantenmechanischer Prinzipien auf spezifisch chemische Probleme, wie z.B. auf das Problem

\* Einführungsvorlesung vom 14. Juli 1962 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

<sup>1</sup> W. HEITLER und F. LONDON, *Z. Physik* 44 (Juli 1927) 455.

der chemischen Bindung oder etwa auf die Frage nach der Struktur und der Reaktionsfähigkeit von Molekülen. Die Quantenchemie hat *im Prinzip* die Lösung auf jede vernünftig gestellte Frage der Chemie, und eines der Ziele der heutigen Quantenchemie ist es, diese potentiellen Möglichkeiten auch tatsächlich zu realisieren und z. B. die wichtigsten Eigenschaften eines Moleküls *vor* der Synthese durch den Experimentalchemiker voraussagen. Wenn auch heute noch eine riesige Kluft zwischen den prinzipiellen Möglichkeiten der Quantenchemie und unserem tatsächlichen Können besteht, so war doch der Einfluß der quantenmechanischen Begriffsbildungen auf die Entwicklung der Chemie enorm. PAULING<sup>2</sup> sagte einmal, daß die Quantentheorie für die Chemie von größerer Wichtigkeit sei als für die Physik. Tatsächlich gibt es in der Chemie kein einziges Gebiet, das nicht durch quantentheoretische Vorstellungen entscheidend beeinflußt worden wäre.

Auf der Basis von sehr vereinfachten, semiempirischen quantenchemischen Untersuchungen konnte eine große Zahl wichtiger qualitativer Resultate erreicht werden. Diese Methoden sind mit der Entwicklung der Chemie der letzten dreißig Jahre auf das engste verflochten. Es sei hier nur erinnert an die jedem Chemiker geläufigen Begriffe wie Sigma-, Pi- oder Delta-Bindung, Resonanz, Hybridisierung, Hyperkonjugation; an die Interpretation der Besonderheiten aromatischer und konjugierter Systeme durch die Eigenschaften der Pi-Elektronen, an die theoretische Voraussage der Stabilität von Siebenringen, an die Zusammenhänge von Farbe und Konstitution einer chemischen Verbindung, an die neueren Resultate der Ligandenfeldtheorie bei Komplexen der Übergangsmetalle, an die Vorstellung von Dreizentren-Orbitals im Zusammenhang mit der Struktur der Borhydride usw.<sup>3</sup> Wir haben heute in der Quantenchemie die außerordentlich merkwürdige Situation, daß die groben und kaum zu rechtfertigenden semi-

<sup>2</sup> L. PAULING in *Max Planck Festschrift 1958*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959, S. 385.

<sup>3</sup> Zusammenfassende Darstellungen: C. A. COULSON, *Österr. Chem. Ztg.* 60 (1959) 153. J. K. SYRKIN und M. J. DJATKINA, *Sowjetwissenschaft, Naturwiss. Beiträge* 1960, 1. T. FUENO, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 12 (1961) 303. C. A. COULSON, *Valence*, 2. Auflage, Oxford 1961. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley 1961.

empirischen Theorien der chemischen Bindung in den Händen der Chemiker ein ungewöhnlich fruchtbares und machtvolles Hilfsmittel sind. Diese mehr intuitiv erreichten großen Erfolge der empirischen Quantenchemie dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Ziele der Quantenchemie bei weitem noch nicht erreicht wurden. Die Quantenchemie ist ihrem Wesen nach eine fundamentale, quantitative Theorie und nicht lediglich eine Sammlung phänomenologischer Regeln. Einer der Väter der Quantenchemie, MULLIKEN, hat vor Jahren einmal gesagt, daß er glaube, daß das Phänomen der chemischen Bindung nicht so einfach sei, wie uns gewisse Leute glauben machen wollen. Trotz allen bisherigen Erfolgen stehen wir erst ganz am Anfang eines tieferen physikalischen Verständnisses der chemischen Phänomene.

Gemäß den allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik können sämtliche Informationen über die Eigenschaften eines Moleküls aus der Schrödingerschen Wellenfunktion, der sogenannten  $\psi$ -Funktion erhalten werden. Es sei hier gar nicht versucht, zu erklären, was diese  $\psi$ -Funktion eigentlich ist; auch der Fachmann kann sich unter diesem etwas abstrusen mathematischen Gebilde *anschaulich* nichts vorstellen. Das ist auch nicht so wichtig, wichtig ist nur, daß wir eine eindeutige Vorschrift haben, um diese Funktion zu berechnen – nämlich die Schrödingersche Wellengleichung

$$H\psi = E\psi,$$

und daß wir über den Umweg dieser  $\psi$ -Funktion dann jede nur erdenkliche Eigenschaft des betreffenden Moleküls berechnen können. Vor allen Dingen ist aber wichtig, daß die so berechneten Größen auch tatsächlich mit höchster Genauigkeit mit der Erfahrung in Übereinstimmung sind. In der konventionellen Darstellung der Quantenchemie ist das Hauptproblem die Ermittlung dieser  $\psi$ -Funktion für ein bestimmtes Molekül. Diese Funktion beschreibt uns dann in aller Vollständigkeit den Zustand, in dem sich das Molekül befindet, und  $E$  ist die Energie dieses Zustandes.  $H$  ist der sogenannte Hamilton-Operator – in der Schrödinger-Darstellung ein Differentialoperator –, der für ein Molekül bei Berücksichtigung aller den Chemiker interessierender Effekte eine recht komplizierte Struktur haben kann. Von einem fundamentalen Standpunkt aus betrachtet ist es gar nicht trivial, wie man diesen Hamilton-Operator findet, es gibt hier noch sehr tiefliegende physikalische Probleme zu lösen. Glücklicherweise bestehen aber für die Quantenchemie hier keine ernsthaften Probleme: Wir kennen den richtigen Hamilton-Operator für ein beliebig kompliziertes Molekül in der für den Chemiker korrekten Näherung. Eine kleine Ausnahme scheint sich allerdings gerade in jüngster Zeit abzuzeichnen<sup>4</sup>. Bekanntlich weiß man auch heute noch nicht, wie man allgemein die Quantenmechanik mit der Relativitätstheorie in Einklang bringen kann. Da relativistische Effekte und damit zusammenhängende Spinwechselwirkungen in der

Quantenchemie bisher meist nur als winzige Korrekturen betrachtet wurden, war die Chemie bisher von diesen ungelösten Problemen der Physik nicht betroffen. Nun ist aber in den letzten Jahren die Meßgenauigkeit der spektroskopischen Methoden derart gestiegen, und gleichzeitig wurde die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen an einfachen Molekülen um Größenordnungen verbessert, daß man diese relativistischen Korrekturen heute nicht mehr ohne weiteres unter den Tisch wischen darf. Ein konsistentes Verfahren zur Berücksichtigung relativistischer Effekte in quantenmechanischen Vielteilchenproblemen ist für die Quantenchemie der Zukunft durchaus ein Problem von großem praktischem Interesse. Heute sind aber solche Fragen noch als ausgesprochene Ausnahmen zu werten; die meisten Probleme der Quantenchemie können zurzeit noch nicht mit einer Genauigkeit behandelt werden, die eine Hinzunahmerelativistischer Korrekturen diskutabel machen.

Abgesehen von dieser Einschränkung können wir sagen, daß wir alle fundamentalen Naturgesetze kennen, die zum Verständnis der chemischen Phänomene notwendig sind. Für die Atome und diatomaren Moleküle haben wir heute die experimentelle Bestätigung, daß die Quantenmechanik das Verhalten dieser Systeme in allen Details richtig beschreibt, und zwar mit der enormen Meßgenauigkeit, deren die heutige hochgezüchtete Experimentalkunst fähig ist. Eine ähnliche, auch nur bescheidensten Genauigkeitsansprüchen genügende experimentelle Bestätigung der Schrödinger-Gleichung für polyatomare Moleküle fehlt. Trotzdem zweifelt wohl niemand, daß die Quantenmechanik die richtige Basis für die Beschreibung beliebiger molekularer Systeme ist, selbst die höchstkomplizierten biologischen Systeme *nicht* ausgenommen. Ohne Zweifel ist dies eine sehr kühne Extrapolation, aber die innere Geschlossenheit und Schönheit der Quantenmechanik gibt uns das absolute Vertrauen in die Richtigkeit dieser Extrapolation. Man hat diese Situation oft charakterisiert mit der Bemerkung, daß sämtliche Probleme der theoretischen Chemie damit reduziert seien auf Probleme der angewandten Mathematik. Aber *de facto* trifft dies nicht zu. So ist etwa das Problem, die Schrödinger-Gleichung für den Grundzustand eines polyatomaren Moleküls zu lösen, gemäß dem heutigen Stand der Mathematik eine völlig unlösbare Aufgabe, und man ist daher auf Näherungsverfahren angewiesen. Das Problem, eine gute Approximation zu finden, ist nun aber durchaus nicht ein rein mathematisches: Man wird sich durch physikalische Ideen leiten lassen, man wird dazu die chemische Erfahrung zu Rate ziehen, und man wird vor allem die Resultate der Approximationsmethoden mit dem Experiment konfrontieren.

Das Näherungsverfahren der Pionierarbeit von HEITLER und LONDON über das Wasserstoffmolekül war nach den heutigen Begriffen sehr grob, und die numerisch berechneten Werte der Bindungsenergie stimmten nur größenordnungsmäßig. Doch hatte mit dieser Arbeit das

<sup>4</sup> A. FRÖMAN, *Rev. Mod. Physics* 32 (1960) 317.

Abb. 1. Wasserstoffmolekül H<sub>2</sub>

	Bindungslänge (in Å)	Gesamtenergie (in at. EH)	Bindungsenergie (in eV)	Relative Fehler bezüglich Bindungsenergie
HEITLER und LONDON, 1927	0,80	-1,12	3,2	32 %
JAMES und COOLIDGE, 1933 (13 Parameter)	0,741	-1,173 465	4,697	1,05 %
KOLOS und ROTHAAAN, 1960 (50 Parameter)	0,741 27	-1,174 448	4,7467	< 0,002 %
Experimentell	0,741 16 *		4,7466	

\* Anmerkung bei der Korrektur: Von S. P. S. PORTO und C. A. LAMBERT (*J. Chem. Physics* 36 [1962] 2520) wurde die Bindungslänge neu bestimmt zu 0,741 277 Å, nun in genauer Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten von KOLOS und ROTHAAAN.

jahrzehntealte Mysterium der kovalenten chemischen Bindung eine plausible Erklärung gefunden, und selbstverständlich war die Begeisterung über die ersten Erfolge der Quantenchemie groß. Man versuchte sogleich, die Quantenchemie auf alle möglichen chemischen Probleme anzuwenden, und mit großem Erfolg wurden quantenmechanische Konzepte mit der empirischen chemischen Erfahrung korreliert. Es ist den Chemikern sicher nicht zu verargen, wenn sie nicht zunächst geduldig die Abklärung all der höchst subtilen und schwierigen mathematischen Details der quantenchemischen Näherungen abgewartet haben. Mit viel Intuition und ohne große mathematische Skrupel wurden semiempirische Theorien konzipiert, die durch die strenge Quantenchemie lediglich inspiriert wurden. Üblicherweise gilt für ein gutes mathematisches Approximationsverfahren die Regel, daß man nur Terme vernachlässigen darf, die nachweisbar klein sind. Wegen der bedeutenden mathematischen Schwierigkeiten der Quantenchemie ist in den semiempirischen Theorien ein Verfahren populär geworden, das man etwas böseartig charakterisieren kann durch die Vorschrift: «Man vernachlässige alle Terme, die mathematisch zu schwierig sind.» Erstaunlicherweise haben diese wirklich groben und meist ganz und gar unzulässigen Verfahren trotzdem zu qualitativen Erfolgen geführt. Vom Standpunkt der mathematisch strengen Quantenchemie aus gesehen sind diese Erfolge der semiempirischen Theorien auch heute noch weitgehend ein großes Rätsel.

Diese Situation hat zu einer recht unerfreulichen Zerteilung der Quantenchemie geführt<sup>5</sup>. Die Quantenchemiker sind heute recht scharf in zwei Richtungen gespalten: in eine Gruppe I der «exakten Quantenchemiker», und in eine Gruppe II der «empirischen Quantenchemiker». Die Vertreter der ersten Gruppe bestehen auf mathematisch verantwortbaren Approximationen und können zur Strafe dafür zurzeit nur die aller-einfachsten Moleküle erfolgreich diskutieren. Die Vertreter der zweiten Gruppe kennen solche kleinlichen Einschränkungen nicht. Sie justieren ihre Theorien durch empirische Parameter und erlauben sich, die kompliziertesten Moleküle mit qualitativem Erfolg zu behandeln. Dadurch ist das Gesamtgebiet der Quanten-

chemie heute außerordentlich breit geworden, es reicht von der Diskussion subtiler mathematischer Fragen bis zu Anwendungen in Biologie und Medizin. Zwei Beispiele aus heute aktuellen Arbeitsgebieten der beiden Richtungen der Quantenchemie mögen dies illustrieren.

Das erste Beispiel handelt nochmals von der Theorie des Wasserstoffmoleküls, das ja der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Quantenchemie war. Die Tatsache, daß es selbst heute noch nicht endgültig gelöste Probleme bei diesem doch so einfachen Molekül gibt, zeigt die ungeheuren mathematischen Schwierigkeiten, mit der die Quantenchemie zu kämpfen hat. Die erste, noch recht grobe Approximation von HEITLER und LONDON von 1927 wurde in den folgenden Jahren rasch wesentlich verbessert und gipfelte in einer bewundernswürdigen Arbeit von JAMES und COOLIDGE<sup>6</sup> von 1933. Diese beiden Forscher haben in dreijähriger Arbeit den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls berechnet, und ihre Resultate galten lange Zeit als Musterbeispiel für Präzision und hervorragender Übereinstimmung von Theorie und Experiment (vgl. Abb. 1). Während der Wert für die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls nach der Approximation von HEITLER und LONDON noch um 37% falsch war, ergab die Rechnung von JAMES und COOLIDGE eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bis auf 1%. Unter Berücksichtigung der endlichen Lebenszeit eines Forschers schien es nicht mehr sinnvoll, die Resultate von JAMES und COOLIDGE durch numerische Rechnungen mit Handrechenmaschinen weiter zu verbessern. Erst die Einführung der modernen elektronischen High-Speed-Computers erlaubte, die Rechnungen von JAMES und COOLIDGE weiter auszuweiten. Statt der dreizehn Parameter von JAMES und COOLIDGE [verwendeten KOLOS und ROTHAAAN<sup>7</sup> 1960 fünfzig Parameter und konnten damit die Genauigkeit um Größenordnungen steigern. Die so berechneten Werte sind in glänzender Übereinstimmung mit den modernen spektroskopischen Messungen (vgl. Abb. 1).

Sind solche phantastischen Genauigkeiten für die eigentliche Chemie überhaupt von Interesse? Daß solche Rechnungen tatsächlich kein Luxus sind, sondern in der Chemie heute dringend benötigt werden, hat hauptsächlich zwei Gründe. Einerseits spielen heute in

<sup>5</sup> C. A. COULSON, *Rev. Mod. Physics* 32 (1960) 170.

<sup>6</sup> H. M. JAMES und A. S. COOLIDGE, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 825.

<sup>7</sup> W. KOLOS und C. C. J. ROTHAAAN, *Rev. Mod. Physics* 32 (1960) 219.

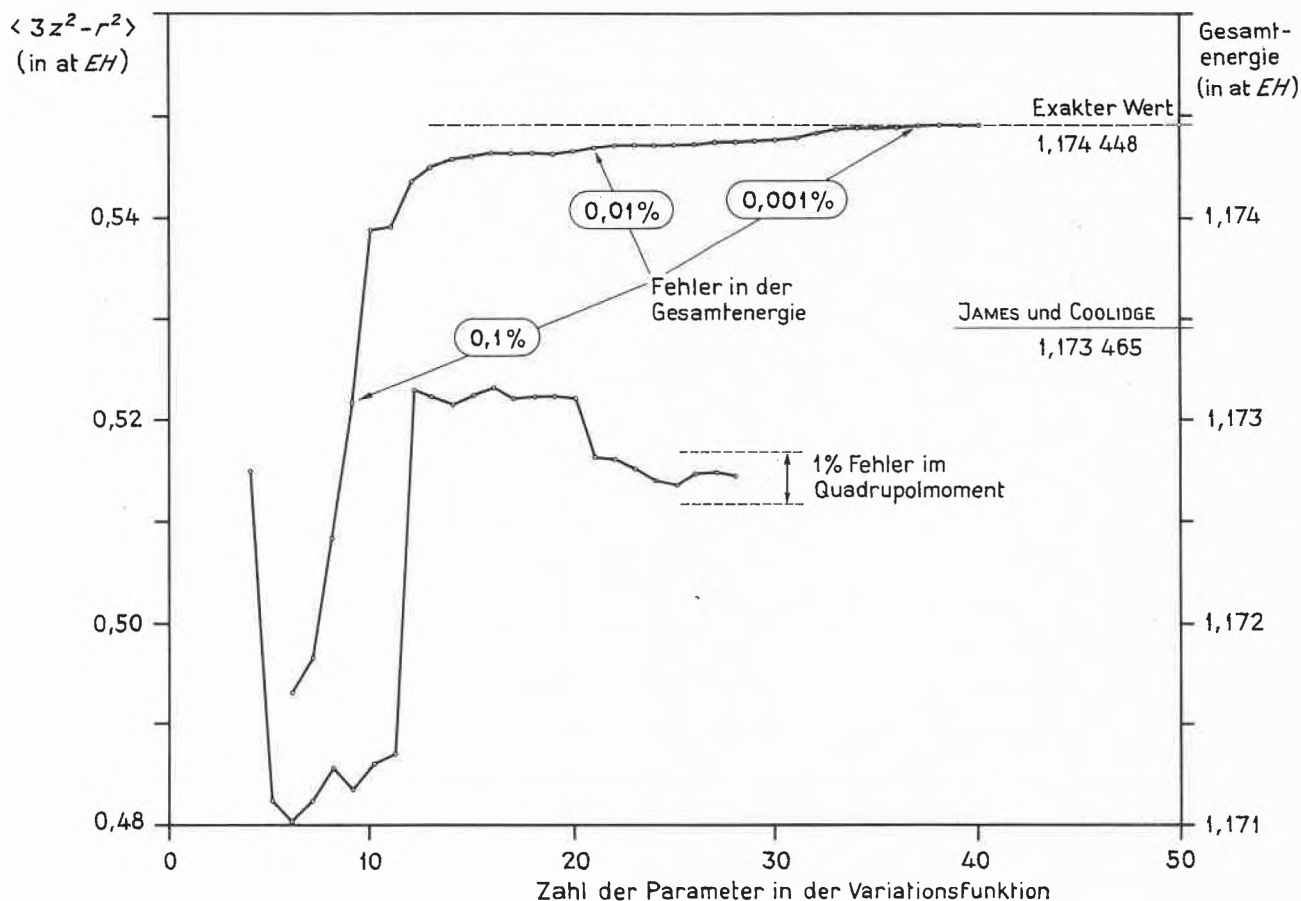


Abb. 2. Neuberechnung des Wasserstoffmoleküls durch KOLOS und ROTHAAAN, 1960

der chemischen Forschung die präzisen spektroskopischen Methoden eine ausschlaggebende Rolle. Besonders die moderne Radiospektroskopie hat gerade durch ihre Anwendung auf chemische Probleme eine Steigerung der Meßgenauigkeit von besser als einem Teil in hundert Millionen notwendig gemacht. Daher müssen nun auch die quantenchemischen Methoden damit Schritt halten. Andererseits beruht auch heute noch die einzige generell anwendbare Methode der Quantenchemie auf dem Variationsprinzip der minimalen Energie, und die so berechneten approximativen Wellenfunktionen sind leider nicht sehr geeignet zur Berechnung anderer Eigenschaften als der Energie. Die moderne Chemie interessiert sich aber nicht nur für die energetischen Verhältnisse eines Moleküls, sondern auch für genaue Werte der elektrischen und magnetischen Momente, der Elektronendichten, von magnetischen Abschirmkonstanten usw. Diese Größen sind sehr viel schwieriger zu berechnen als die Energie, und die Genauigkeiten lassen hier selbst für das Wasserstoffmolekül heute noch zu wünschen übrig.

Abb. 2 zeigt nochmals die Resultate von KOLOS und ROTHAAAN von 1960. Mit verschiedenen Versuchsfunktionen von fünf bis zu fünfzig Variationsparametern wurde die Energie und das elektrische Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand berechnet. Während der Energiewert rasch und monoton

zu dem endgültigen Wert konvergiert, schwankt der Erwartungswert für das Quadrupolmoment um etliche Prozent und ohne Regelmäßigkeit. Die Rechnungen für das Quadrupolmoment mußten bei siebenundzwanzig Parametern abgebrochen werden, da der Rechenaufwand trotz des Einsatzes schnellster Computer bald unerträglich wurde. Auf Grund dieser Rechnungen sind wir keineswegs sicher, ob dieser Wert bereits etwa auf ein Prozent genau ist, und wir kennen heute noch keine nützlichen Kriterien, um die Genauigkeit der Erwartungswerte beliebiger Observablen abzuschätzen.

Natürlich hat es für den Chemiker keinen Sinn, mit vieler Mühe Eigenschaften einfacher Moleküle theoretisch zu berechnen, die man leichter mit der modernen physikalisch-chemischen Meßtechnik erhalten kann. Jedoch gibt es viele Eigenschaften, die experimentell nur schwer meßbar sind, besonders bei kurzlebigen Molekülen, Radikalen und Stoßkomplexen. Beispielsweise ist der Stoßkomplex  $H_3$  der Reaktion  $H_2 + H$  aus quantenchemischen Rechnungen besser bekannt als aus experimentellen Messungen. Eine zuverlässige Kenntnis solcher einfacher Zwischenzustände hat eine große Bedeutung für die Kinetik chemischer Reaktionen und für die Technologie einfacher Gasreaktionen. In Zukunft werden die neuen numerischen Methoden einen ganz entscheidenden Platz in der Quantenchemie einnehmen, und

wir dürfen zuversichtlich wichtige Resultate erwarten. Nichts wäre jedoch verfehler als der Glaube, wir hätten nun mit den elektronischen Rechenautomaten den Stein der Weisen der Quantenchemie gefunden. Ohne ganz neue Ideen werden solche präzise numerische Rechnungen auch in Zukunft auf die allereinfachsten Moleküle beschränkt bleiben.

Dagegen wagt sich heute die qualitative, semiempirische Quantenchemie bereits an biologisch-chemische Probleme von höchster Komplexität. Zum Beispiel ist zurzeit eine semiempirische Quantenbiochemie in stürmischer Entwicklung begriffen, die bereits heute ihre ersten wesentlichen Erfolge aufweisen kann. Im Zusammenhang mit Problemen der Genetik stehen heute die Untersuchungen der Nucleinsäuren im Zentrum des Interesses. Trotz der ganz enorm komplizierten Struktur dieser Moleküle wurden bereits umfangreiche quantenchemische Rechnungen an solchen Systemen durchgeführt. Die Exzitonentheorie erlaubte die Voraussage charakteristischer Spektren der Desoxyribonucleinsäure<sup>8</sup>, was für die Interpretation genetischer Strahlungsschäden von Bedeutung werden dürfte. Weiter können wegen der besonderen Größe dieser Moleküle ganz neue Eigenschaften auftreten, wie Energiebänder, die vielleicht Anlaß zu halbleiterähnlichen Eigenschaften geben können<sup>9</sup>, was für das Problem der Signalübermittlung in biologischen Systemen interessant sein kann. Sodann wurde eine auf quantenchemischen Ideen basierende Theorie der Wechselwirkung krebserregender Substanzen mit Polypeptiden konzipiert<sup>10</sup>, und auf Grund quantenchemischer Rechnungen konnten erfolgreich Voraussagen über die Korrelation krebserregender und krebshemmender Wirkung mit der chemischen Struktur gemacht werden.

Alle Quantenchemiker sind sich heute wohl einig darüber, daß die Approximationen dieser so erfolgreichen Gruppe II der Quantenchemie vom mathematischen Standpunkt aus gesehen absolut nicht gerechtfertigt sind und daß bessere Methoden dringend notwendig wären. Das große Ideal wäre eine generell anwendbare Approximationsmethode, die der intuitiven, anschaulichen Vorstellungswelt des Chemikers angepaßt ist, aber gleichzeitig ein mathematisch einwandfreies Näherungsverfahren darstellt, das aus praktischen Gründen bereits in den niedrigsten Approximationen brauchbare numerische Schätzungswerte liefern sollte. Es war eine der großen Enttäuschungen in den vergangenen Jahren der Quantenchemie, daß es trotz intensivster Bemühung nicht möglich war, sich diesem Ideal zu nähern, und so waren noch vor wenigen Jahren die Zukunftsprognosen für die weitere Entwicklung der Quantenchemie eher düster. In den letzten Jahren haben sich aber einige Entwicklun-

gen angebahnt, die einen realistischen Optimismus durchaus rechtfertigen.

Die klassischen Methoden<sup>11</sup> der Quantenchemie sind Einelektronen-Approximationsmethoden. Da die Einteilchenprobleme der Quantenmechanik exakt und in einfacher Weise zu lösen sind, war es natürlich naheliegend, diese Kenntnisse als Ausgangsbasis für eine Approximationsmethode zu benutzen. Fast alle der bisherigen Arbeiten der Quantenchemie basieren auf Einelektronen-Approximationen, von denen wir in der Quantenchemie drei verschiedene Versionen<sup>11a</sup> haben: die Spin-Valenz-Theorie, die «Molecular Orbital Theory» und die Kristallfeld-Theorie (vgl. Abb. 3).

Die *Spin-Valenz-Theorie* ist eine Verallgemeinerung der Pionierarbeit von HEITLER und LONDON und wurde vor allem weiterentwickelt von RUMER, WEYL, SLATER und PAULING. Diese Methode stellt die Tatsache in den Vordergrund, daß Moleküle aus Atomen aufgebaut seien, und hat den großen Vorteil, daß die mathematischen Entwicklungen dieser Theorie eng verknüpft sind mit der Art und Weise, wie die Chemiker ihre Formeln zu schreiben pflegen. Da die Spin-Valenz-Theorie eine dem chemischen Denken recht gut angepaßte Theorie wäre, wurde mehrfach versucht, sie zu einer strengen Theorie weiterzuentwickeln. Man realisierte aber erst 1954<sup>12</sup>, daß die mathematische Problematik dieser Theorie schwerwiegender ist, als ursprünglich angenommen wurde. Es war bis heute nicht möglich, die mit den Orthogonalisierungsfragen zusammenhängenden Probleme *derart* zu lösen, daß die chemische Anschaulichkeit der ursprünglichen Spin-Valenz-Theorie nicht völlig verlorengehe, und so ziehen die meisten Quantenchemiker für die strengen Rechnungen heute die Molecular-Orbital-Methode vor.

Während die Spin-Valenz-Theorie ihre erste Näherung auf der historischen Ansicht aufbaut, daß sich die Moleküle aus einzelnen Atomen zusammensetzen, startet die Molecular-Orbital-Methode (MO-Methode) mit einer gegensätzlichen Ansicht. Die MO-Theorie betrachtet ein einzelnes Elektron nicht als zu einem bestimmten Atom gehörig, sondern zum gesamten Molekül als Einheit. Ganz besonders fruchtbar war diese Ansicht für die Entwicklung einer Theorie der konjugierten und aromatischen Systeme. Im Gegensatz zur Spin-Valenz-Theorie hat die MO-Theorie in den letzten Jahren eine vertiefte mathematische Durcharbeitung erfahren. Praktisch alle nichtempirischen quantenchemischen Rech-

<sup>11</sup> Zusammenfassende Darstellungen: H. HELLMANN, *Einführung in die Quantenchemie*, Leipzig 1937. H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1944. K. S. PITZER, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, 1953. H. HARTMANN, *Theorie der chemischen Bindung*, Springer, 1954. P. O. LÖWDIN, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 55. W. KAUFMANN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE und C. MOSER, *Quantum Chemistry, Methods and Applications*, Interscience, 1959. H. PREUSS, *Naturwiss.* 47 (1960) 241. *Handbuch der Physik* (herausgegeben von S. FLÜGGE), Band 37/2: *Moleküle II*, Springer, 1961. H. PREUSS, *Grundriß der Quantenchemie*, Mannheim 1962.

<sup>11a</sup> A. D. LIEHR, *J. Chem. Education* 39 (1962) 135.

<sup>12</sup> R. MCWEENEY, *Proc. Roy. Soc. A* 223 (1954) 63, 306.

<sup>8</sup> Institute of Molecular Biophysics, Florida State University.

<sup>9</sup> L. BRILLOUIN, *Mécanique Ondulatoire et biologie moléculaire*, Ed. Revue d'Optique, Paris 1961, p. 157.

<sup>10</sup> B. PULLMAN und A. PULLMAN, *Rev. Mod. Physics* 32 (1960) 428; *Nature* 189 (1961) 725.

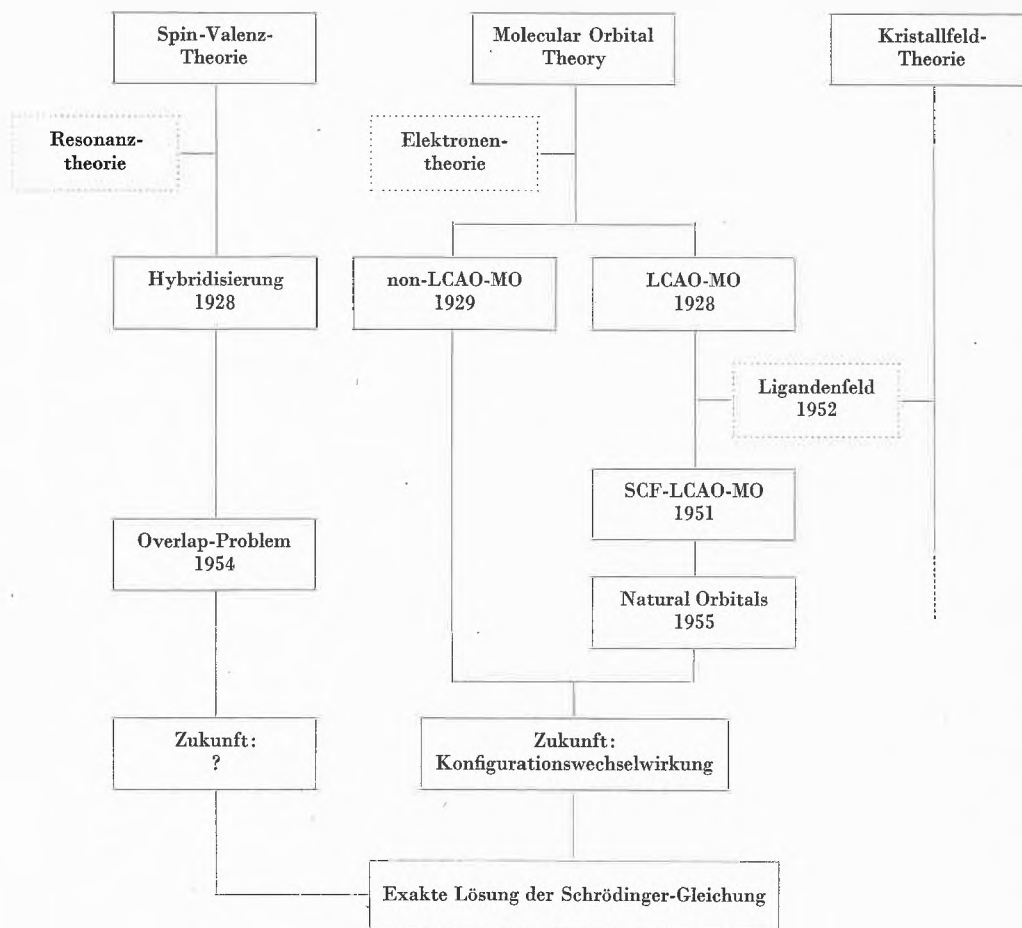


Abb. 3. Einelektronen-Approximationsverfahren der Quantenchemie

nungen, die einen akzeptablen Genauigkeitsgrad erreicht haben, basieren auf der Einelektronen-MO-Theorie. Dieser Erfolg mußte aber weitgehend durch einen Verzicht auf eine direkte chemische Anschaulichkeit erkaufte werden, und die recht komplexe Form der vollständigen MO-Theorie kann nur noch mit Hilfe der größten elektronischen Rechenmaschinen bewältigt werden. Wir wissen heute genau, wie man aus der MO-Theorie durch Mitberücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ein korrektes mathematisches Approximationsverfahren macht, das beliebig gute Näherungen zur Schrödinger-Gleichung geben kann. EINSTEIN hat aber einmal gesagt, daß man nur «schöne» Theorien akzeptieren soll. Es kann sich wohl niemand des Eindrucks erwehren, daß die MO-Theorie mit Konfigurationswechselwirkung eine recht schwerfällige und dem Problem nicht recht angepaßte Methode ist.

Die MO-Theorie beschreibt nämlich zunächst die Bewegungen der Elektronen so, als ob diese unabhängig voneinander wären. Tatsächlich ist das aber bei weitem nicht der Fall, die Elektronenbewegungen sind *korreliert*, denn durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung meiden sich die Elektronen. In den letzten Jahren wurde es klar, daß diese Elektronenkorrelation<sup>13</sup> von funda-

mentaler Bedeutung für die chemische Bindung ist. Wenn man – wie das bisher fast ausschließlich üblich war – die Wellenfunktion eines Moleküls durch Einelektronenfunktionen zu approximieren versucht, erhält man bei der Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen durch die Konfigurationswechselwirkung unvermeidlicherweise ein ausgesprochen langsam konvergentes Näherungsverfahren, und vor allen Dingen geht dabei jede chemische Anschaulichkeit einer solchen Methode verloren.

Nun wurde bereits im Jahre 1916 von LEWIS<sup>14</sup> der Begriff des Elektronenpaares in die Chemie eingeführt und erfolgreich auf die empirisch-qualitative Beschreibung der chemischen Bindung angewandt. Da dieser Begriff des Elektronenpaares in der klassischen Chemie eine fundamentale Rolle spielt, ist es eigentlich sehr naheliegend, zu versuchen, die gesamte Wellenfunktion eines Moleküls aus *Zweielektronen*-Wellenfunktionen aufzubauen<sup>15</sup>. Dieses Zusammenfassen von zwei Elektronen zu einem Paar oder die dem Chemiker so vertraute Sprechweise von den Elektronen einer bestimm-

<sup>14</sup> G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 38 (1916) 762.

<sup>15</sup> T. L. ALLEN und H. SHULL, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1644. T. ARAI, Uppsala Quantum Chemistry Group, Preprint No. 43 (1960). P. O. LÖWDIN, Uppsala Quantum Chemistry Group, Preprint No. 44 (1960).

<sup>13</sup> P. O. LÖWDIN in *Adv. Chem. Physics* 2 (1959) 207.

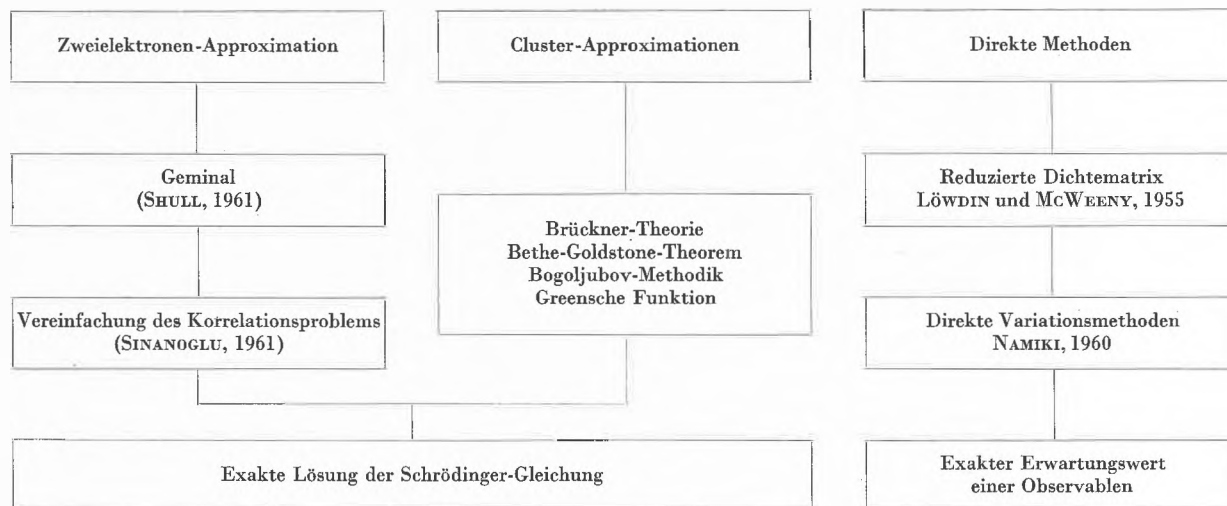


Abb. 4. Neuere Approximationsverfahren der Quantenchemie

ten Gruppe eines Moleküls ist aber begrifflich nicht ganz so einfach, wie es zunächst scheinen möchte. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen voneinander dürfen wir nicht ein bestimmtes Elektron einem bestimmten Paar oder einer bestimmten Gruppe zuordnen, und so könnte man zunächst meinen, daß diese in der empirischen Chemie bewährten Begriffe in einer strengen quantenmechanischen Theorie keinen Platz hätten. Tatsächlich hat diese Komplikation die Entwicklung der Quantenchemie über Jahre gehemmt, und erst vor ganz kurzer Zeit wurde dieses Problem in strenger Weise diskutiert und elegant gelöst<sup>16</sup>. Die Aufgabe, ein kompliziertes Problem der Quantenchemie willkürfreierweise in einfachere Subprobleme aufzuteilen, findet ihre natürliche Lösung in der Darstellungstheorie der vollen Permutationsgruppe. Das ist eine längst bekannte, schöne und einfache mathematische Theorie, die aus unerfindlichen Gründen bei vielen Chemikern und Physikern im Rufe steht, sehr schwierig zu sein. Dieses unbegründete Vorurteil war mit ein Grund für die erwähnte merkwürdige Verzögerung in der Entwicklung der Quantenchemie. Die heute im Entstehen begriffenen Methoden der Quantenchemie (vgl. Abb. 4) versuchen, ein Molekül aus kleineren Gruppen von Elektronen aufzubauen, wobei in den Gruppen jeweils die Elektronenkorrelation bereits berücksichtigt ist. Vom *mathematischen Standpunkt* aus gesehen wird dabei das außerordentlich schwierige Problem eines Moleküls mit vielen Elektronen reduziert auf die Behandlung vieler Einzelprobleme mit nur wenigen Elektronen, was eine enorme Vereinfachung darstellt. Vom *Standpunkt des Chemikers* aus gesehen dürfen wir hier zum erstenmal die begründete Hoffnung haben, daß die so erfolgreichen Konzeptionen der empirischen Bindungslehre endlich ihre strenge quanten-

mechanische Begründung und Vertiefung finden könnten. Für den einfachsten Fall, nämlich den der Elektronenpaare, haben wir heute bereits Methoden, die die Wellenfunktionen durch Zweielektronenfunktionen zu approximieren erlauben. Die ersten Rechnungen haben gezeigt, daß das in der Eielektronenverfahren so schwierige Korrelationsproblem hier nun durchaus traktabel ist und zu vorzüglichen numerischen Resultaten führt.

In den letzten Jahren wurden in der Theorie der Atomkerne und in der Festkörperphysik neue und sehr wirksame mathematische Methoden<sup>17</sup> entwickelt, wie z. B. die Brücknersche Theorie der Atomkerne, die moderne Version der Störungstheorie mit ihrer Diagrammtechnik, die Theorien der Supraleitung usw. Das sind alles neuartige Lösungen von Mehrteilchenproblemen der Quantenmechanik, und daher wurden diese neuen Entwicklungen auch von der Quantenchemikern mit großem Interesse verfolgt. Nun sind diese Methoden allerdings nicht ohne weiteres auf molekulare Probleme zu übertragen, und es sind noch wesentliche Schwierigkeiten mathematischer Natur zu bewältigen. Trotz der heute noch bestehenden Hindernisse werden diese Methoden einen neuen Zugang zu vielen Problemen der Quantenchemie erlauben.

Eine prinzipiell neue Richtung der Quantenchemie könnte durch die Einführung sogenannter *direkter Methoden* geschaffen werden. Fast ausnahmslos basierten alle bisherigen Arbeiten der Quantenchemie auf der Schrödingerschen  $\psi$ -Funktion. Für die Bestimmung die-

<sup>16</sup> O. SINANOGLU, *Proc. Roy. Soc. A* 260 (1961) 379. O. SINANOGLU, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 47 (1961) 1217. T. TSANG, *Physica* 28 (1962) 265. O. SINANOGLU, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 706.

<sup>17</sup> Zusammenfassende Darstellungen: C. DEWITT (ed.), *The Many Body Problem*, Les Houches, 1958, Methuen/Wiley/Dunod, 1959. D. J. THOULESS, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*, Academic Press, 1961. E. R. CAIANIELLO (ed.), *Lectures on Field Theory and the Many Body Problem*, Academic Press, 1961. L. VAN HOOVE, N. M. HUGENHOLTZ und L. P. HOWLAND, *Problems in Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Benjamin, 1961. D. PINES, *The Many Body Problem*, Benjamin, 1961. K. KUMAR, *Perturbation Theory and The Nuclear Many Body Problem*, North-Holland, 1962.

ser  $\psi$ -Funktion haben wir bisher nur ein einziges allgemein anwendbares Verfahren, nämlich das Variationsprinzip der minimalen Energie. Dieses Verfahren ist nun aber ausgesprochen zugeschnitten auf die Bestimmung der Energie und liefert die Wellenfunktion mehr als Nebenresultat in einer nicht allzu guten Approximation. Es ist seit langem bekannt, daß das Variationsprinzip für die Energie *kein gutes* Kriterium für die Güte einer  $\psi$ -Funktion ergibt. Vor kurzem sind andere Kriterien diskutiert worden<sup>18</sup>, und es ist zu hoffen, daß damit einige der Schwierigkeiten der Quantenchemie gemildert werden können. Aber man darf sich heute vielleicht schon fragen, ob die Schrödingersche  $\psi$ -Funktion, die ja selbst *keine direkte* physikalische Bedeutung besitzt, wirklich das der Quantenchemie angemessene mathematische Hilfsmittel ist. Mit der Einführung der reduzierten Dichtematrizen im Jahre 1955<sup>19</sup> wurde es evident, daß die  $\psi$ -Funktion viel mehr Information über ein Molekül enthält, als den Chemiker je interessieren wird. Ohne Zweifel werden in den nächsten Jahren die Zweiteilchen-Dichtematrizen die Rolle übernehmen, die bisher die Wellenfunktionen in der Quantenchemie gespielt haben.

Möglicherweise werden wir aber noch viel weiter gehen müssen und *alle* nicht direkt beobachtbaren Größen aus der Quantenchemie eliminieren. Mit Hilfe der Informationstheorie kann man abschätzen, wieviel Information in einer Wellenfunktion oder auch nur in einer Zweiteilchen-Dichtematrix enthalten sein muß, damit sie die Berechnung beliebiger Observablen mit einer vorgegebenen, minimalen Genauigkeit erlaubt. Solche Abschätzungen sind schwierig und wurden bisher leider noch nie exakt durchgeführt. Aber alle Abschätzungen geben immer das Resultat, daß die Information, die in einer für den Chemiker interessanten Wellenfunktion eines komplizierteren Moleküls enthalten sein muß, alle vernünftigen Grenzen überschreitet. Das heißt, daß es auf der ganzen Welt nicht genügend Papier geben wird, um eine gute Wellenfunktion eines komplizierten Moleküls numerisch zu tabellieren. Wir müssen daher vorsichtig sein und versuchen, unsere Ziele nicht völlig unrealistisch zu stecken. Es ist gar nicht so sicher, daß das Problem, eine allgemein gute Wellenfunktion für ein kompliziertes Molekül zu finden, für uns eine sinnvolle Fragestellung ist. Sinnvolle Fragen sind dagegen Fragen nach den Erwartungswerten von Observablen. Wenn wir uns z. B. für die Suszeptibilität eines Moleküls interessieren, so sollten wir versuchen, diese Größe direkt zu berechnen und nicht über den Umweg über die  $\psi$ -Funktion. Oder wenn wir uns für die Resonanzfrequen-

zen einer spektroskopischen Messung interessieren, sollten wir diese vielleicht besser direkt berechnen und nicht über den Umweg der experimentell nicht direkt beobachtbaren Energieeigenwerte. Gerade für die zwei erwähnten Beispiele sind solche direkten Methoden der Quantenmechanik bekannt<sup>20</sup>, und wir haben einige Hoffnung, daß für alle Observablen direkte Methoden zur Ermittlung der Erwartungswerte gefunden werden können.

Der Einsatz der elektronischen High-Speed-Computers wird die Bestimmung vieler wichtiger physikalisch-chemischer Eigenschaften der einfachsten Moleküle, Radikale und Stoßkomplexe erlauben. Doch werden auch die glänzendsten numerischen Resultate den Chemiker nie völlig befriedigen, es bleibt immer noch der Wunsch nach dem Verständnis der Phänomene. Nach NIELS BOHR heißt «eine Theorie verstehen» nichts anderes als «sich an eine Theorie gewöhnen». Man kann sich aber nur an eine Theorie gewöhnen, wenn sie mit ganz wenigen fundamentalen Begriffen arbeitet. Die vergangenen fünfunddreißig Jahre haben uns wohl hinlänglich gezeigt, daß diese fundamentalen Konzepte nicht einfach den erfolgreichen empirischen Theorien entnommen werden können. Alle älteren Bemühungen, die semiempirischen Theorien der Quantenchemie auf exakter quantenmechanischer Grundlage zu rechtfertigen, sind wohl als gescheitert zu betrachten. In diesem Zusammenhang scheint es bemerkenswert, daß die Untersuchung der mathematischen Struktur der Zweielektronen-Wechselwirkungen zwanglos zu Resultaten führte, die der Lewisschen Elektronenpaartheorie entsprechen. Wir verstehen zwar heute unter einem Zweier-Cluster etwas anderes als LEWIS unter einem Elektronenpaar, aber abgesehen davon kann man ohne Übertreibung sagen, daß die LEWISSchen Ideen erst vor zwei Jahren ihren Platz in der strengen Quantenchemie gefunden haben<sup>16</sup>.

Eine der auffallendsten Tatsachen der Chemie ist der hohe Grad der *Invarianz* von Eigenschaften, den Atomgruppen innerhalb eines Moleküls bei den verschiedensten nichtkonjugierten chemischen Verbindungen zeigen. Diese «chemische Invarianz» ist das Fundament aller empirischen und semiempirischen Theorien der chemischen Bindung und durch die Erfahrung millionenfach belegt. In engem Zusammenhang damit steht die oft beobachtete Additivität von Gruppeneigenschaften. Weiter haben uns die semiempirischen Theorien durch ihre Erfolge gelehrt, daß überraschend viele Eigenschaften bereits ganz wesentlich durch die topologische Struktur<sup>21</sup> der Moleküle gegeben sind. Eine strenge theoretische Rechtfertigung solcher Regeln und vor allem ihrer Vertiefung wird eine wichtige Zukunftsaufgabe der Quantenchemie sein. Dank den modernen mathemati-

<sup>18</sup> H. F. WEINBERGER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 64B (1960) 217. H. PREUSS, *Z. Naturforsch.* 16a (1961) 598. L. JANSEN, *Battelle Techn. Rev.* 1961 (Sept./Oct.) A. FRÖMANN und G. G. HALL, *J. Mol. Spectroscopy* 7 (1961) 410. A. A. FROST, R. E. KELLOGG, B. M. GIMARC und J. D. SCARGLE, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 827.

<sup>19</sup> K. HUSIMI, *Proc. Physic. Math. Soc. Japan* 22 (1940) 264. R. MCWEENY, *Proc. Roy. Soc. A* 232 (1954) 114. P. O. LÖWDIN, *Physic. Rev.* 97 (1955) 1474. R. MCWEENY, *Rev. Mod. Physics* 32 (1960) 335. D. TER HAAR, *Rep. Progr. Physics* 24 (1961) 304.

<sup>20</sup> R. P. FEYNMAN, *Physic. Rev.* 97 (1955) 660. M. NAMIKI, *Progr. Theor. Physics* 22 (1959) 453, 740, 23 (1960) 180, 182, 526, 527. H. PRIMAS und H. H. GÜNTARD, *Helv. Physica Acta* 31 (1958) 413. C. N. BANWELL und H. PRIMAS, *Molecular Physics* 1962 (in the press).

<sup>21</sup> K. RÜDENBERG, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 1884.

schen Methoden, wie z.B. der Störungstheorie unendlicher Ordnung, sind heute *formale* Lösungen des Mehrteilchenproblems der Quantenchemie bekannt<sup>17</sup>. Wenn auch die formalen Lösungen kaum eine numerische Auswertung erlauben, so dürften sie sich doch vorzüglich für das Studium des *allgemeinen Charakters* und der *inneren Struktur* der quantenchemischen Probleme eignen.

Wegen den großen mathematischen Schwierigkeiten hat sich die Quantenchemie bisher hauptsächlich auf die stationären Eigenschaften der Moleküle konzentriert. Zur Behandlung *zeitabhängiger* Phänomene stehen uns heute ebenfalls neue mathematische Hilfsmittel zur Verfügung, die noch kaum auf chemische Probleme angewandt wurden. Auf dem Gebiet der Theorie der *chemischen Reaktionen*<sup>22</sup> wird die Quantenchemie der Zukunft berufen sein, fundamental neue Einsichten zu liefern, die auf rein empirische Weise kaum zugänglich sind.

Jeder Fortschritt der Quantenchemie wird sich in kürzester Zeit in Technik, Experimentalchemie und Biologie reflektieren. Aber es wird noch ein sehr weiter und harter Weg sein, um das endgültige Ziel der Quantenchemie auch nur in Sichtweite zu bekommen. Unter allen Umständen muß vermieden werden, daß die getrennten Richtungen I und II der Quantenchemie weiter auseinander divergieren, und sich mit ihren Spezialproblemen begnügen. Eine fruchtbare Entwicklung der Quantenchemie wird im höchsten Maße von einer intensiven Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment abhängen. Die mathematisch-physikalische Richtung wird

sich in Zukunft wieder vermehrt um das ungeheure Erfahrungsmaterial der Chemie kümmern und die Intuition der Chemiker zu ihrem Vorteil ausnützen müssen. Die empirischen Chemiker werden sich aber vermehrt den abstrakten mathematischen Begriffsbildungen zuwenden müssen und diese nicht nur als notwendiges Übel betrachten. Die mathematischen Methoden gehören eben wesentlich zur Darstellung der Quantenchemie, und eine naturwissenschaftliche Theorie ist erst dann voll zu beherrschen, wenn ihr mathematischer Kern ganz herausgeschält ist. Entscheidende Fortschritte in der Quantenchemie größerer Moleküle werden wir erst dann machen können, wenn es gelingt, das abstrakt mathematisch-physikalische Denken mit der empirisch-intuitiven Arbeitsweise der Chemie in engen und fruchtbaren Kontakt zu bringen. Diese Vermittlerrolle zu übernehmen, wird eine der vornehmsten Aufgaben der modernen physikalischen Chemie sein.

#### Literatur

Die Zitate beschränken sich auf einige neuere Arbeiten. Hinweise auf die außerordentlich umfangreiche Literatur der Quantenchemie der letzten fünfundsiebzig Jahre sind in den zitierten Arbeiten zu finden und in den Bibliographien von

J. S. SLATER, *Electronic Structure of Atoms and Molecules*, MIT, Solid State and Molecular Theory Group, Technical Report No. 3, February 15, 1953, NP-4541 (über 700 Referenzen aus der Periode 1927–1952).

L. KASHA und M. KASHA, *Molecular Electronic Bibliography*, Vol. 1, Publishers Press, Inc., Tallahassee (Florida) 1958, (1540 Referenzen von siebzehn Hauptautoren der Quantenchemie bis 1955).

H. YOSHIKUMI, Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics, II, Bibliographical Survey of the Historical Development with Comments, *Adv. Chem. Physics* 2 (1959) 323. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1 (1950) bis 12 (1961).

<sup>22</sup> S. GLASSSTONE, K. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, New York 1941. S. GOLDEN, *Nuovo Cimento*, No. 3 del Supplemento a [X], 15 (1960) 1.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Die binären Phasendiagramme KCl—CrCl<sub>2</sub> und CsCl—CrCl<sub>2</sub>\*

Von den binären Phasendiagrammen des CrCl<sub>2</sub> mit Alkalichloriden hat SHILOFF<sup>1</sup> das System mit NaCl untersucht. In diesem System findet sich die bei 458° inkongruent schmelzende Verbindung Na<sub>3</sub>CrCl<sub>5</sub> und ein Eutektikum bei 437° und 46,3 Mol-% CrCl<sub>2</sub>.

Mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse wurden jetzt die Systeme KCl—CrCl<sub>2</sub> und CsCl—CrCl<sub>2</sub> untersucht. Im System KCl—CrCl<sub>2</sub> (Abb. 1) finden sich die bei 495° und 481° kongruent schmelzenden Verbindungen KCrCl<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> sowie drei Eutektika bei 475° und 30 Mol-%

CrCl<sub>2</sub>, 467° und 39 Mol-% CrCl<sub>2</sub>, 472° und 64 Mol-% CrCl<sub>2</sub>. Weitere Phasentransformationen sind nicht gefunden worden.

Im Phasendiagramm CsCl—CrCl<sub>2</sub> (Abb. 2) treten die bei 718° kongruent schmelzende 1:1-Verbindung CsCrCl<sub>3</sub> sowie die bei 565° inkongruent schmelzende 2:1-Verbindung Cs<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> auf. Auf die Existenz des CsCrCl<sub>3</sub> ist schon früher hingewiesen worden<sup>2</sup>. Die zwei Eutektika liegen bei 582° und 72 Mol-% CrCl<sub>2</sub> sowie bei 518° und 19,5 Mol-% CrCl<sub>2</sub>. Außer der Transformation des CsCl bei 468° treten keine weiteren thermische Effekte auf.

\* Eingegangen am 31. Juli 1962.

<sup>1</sup> J. C. SHILOFF, *J. Physic. Chem.* 64 (1960) 1566.

<sup>2</sup> E. IBERSON, R. GUT und D. M. GRUEN, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 65.

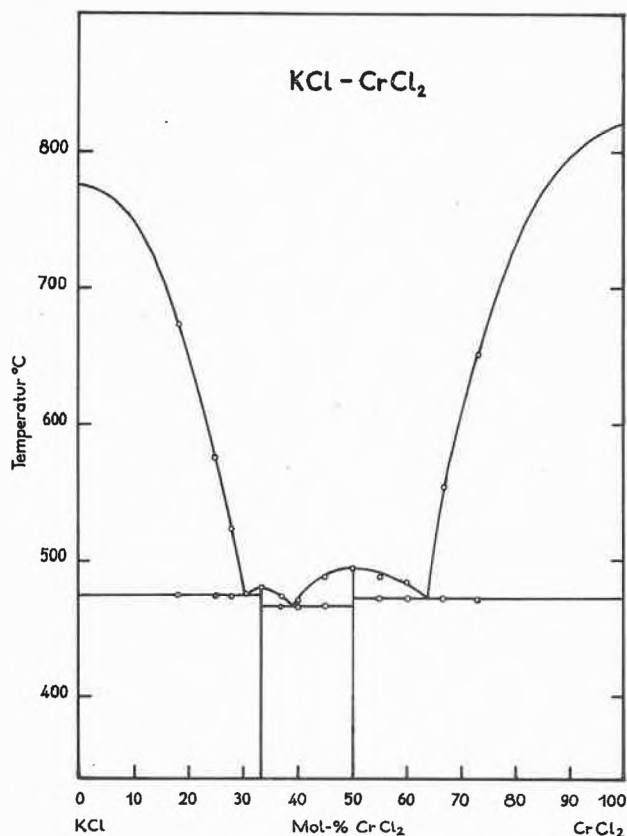


Abb. 1

Zur Herstellung der Salzgemische wurden in Reagenzgläsern aus Quarz die berechneten Mengen an Alkali-chlorid und Bleichlorid unter Argon zusammengeschmolzen und dann im Überschuß Chrommetall zugesetzt. Innerhalb zweier Stunden bildet sich unter vollständiger Ausscheidung des Bleis als Metall die entsprechende Menge  $\text{CrCl}_2$ . Die Salzschnmelzen erwiesen sich dann als völlig bleifrei. Die so erhaltenen  $\text{CrCl}_2$ -haltigen Schmelzen wurden direkt, ohne vorerst das metallische Blei abzutrennen, zur Differential-Thermo-Analyse verwendet.

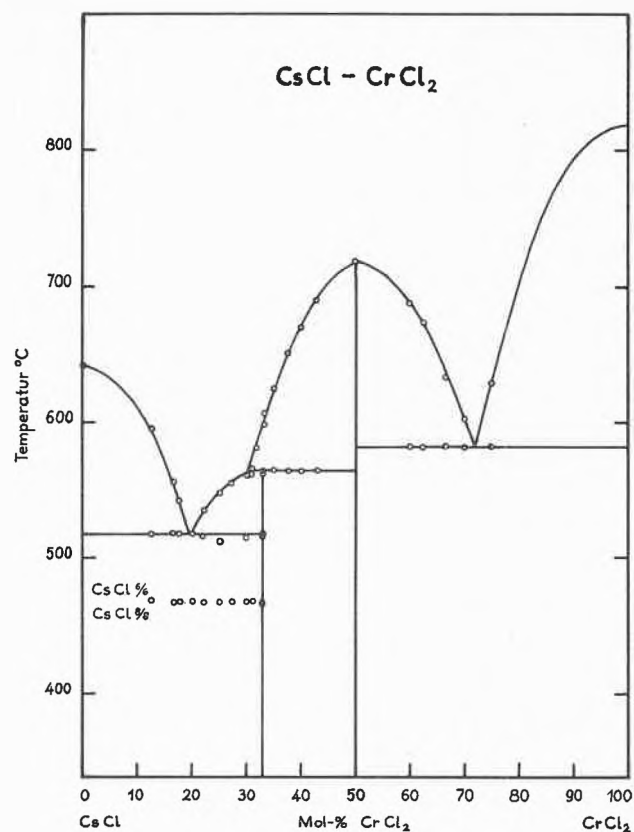


Abb. 2

Es wurden Abkühlungskurven aufgenommen bei Kühlungs-geschwindigkeiten von 3 bis 5° pro Minute. Die Differenz der Spannung der Thermo-elemente wurde mit Hilfe eines elektronischen Schreibers KIPP-Micrograph Modell BD 1 registriert, und die Temperaturen in kurzen Intervallen mit Hilfe eines Präzisionsmillivoltmeters bestimmt<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> R. GUT und D. M. GRUEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21 (1961) 259.

R. GUT und R. GNEHM

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

## Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorid\*

Über zwei thermostabile, flüssige Molekülverbindungen des Nitrosyl-fluorids mit Fluorwasserstoff,  $\text{NOF}(\text{HF})_3$  und  $\text{NOF}(\text{HF})_6$  wurde bereits berichtet<sup>1</sup>. Inzwischen ergab sich, daß auch Nitrylfluorid mit Fluorwasserstoff eine farblose, flüssige unter Normaldruck (Sdp. 62°C/735 mm Hg) und im Vakuum unzersetzt destillierbare Verbindung  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF})_5$  ergibt. Reines Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorid ist ein Nichtleiter. Die bei Zusatz von Wasser oder bei Einsatz wasserhaltigen

\* Eingegangen am 4. August 1962. Vorläufige Mitteilung.

<sup>1</sup> F. SEEL und W. BIRNKRAUT, *Angew. Chem.* 73 (1961) 531; F. SEEL, W. BIRNKRAUT und D. WERNER, *ebenda* 73 (1961) 806, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1264.

Fluorwasserstoffs festzustellende Elektrolytleitfähigkeit beruht auf der Bildung von Nitracidiumhydrogenfluorid,  $\text{NO}_3\text{H}_2^+ + \text{F}(\text{HF})_n^-$ .

Chemisch verhält sich  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF})_5$  wie ein Gemisch aus Nitrylfluorid und Fluorwasserstoff. (Einfache Reaktionsbeispiele:  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF})_5 + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{NO}_2[\text{SbF}_6]$ ,  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF}) + \text{KF} \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{KF}(\text{HF})_n$ .) Ebenso wie die Nitrosylfluorid-hydrogenfluorid reagiert Nitrylfluorid-hydrogenfluorid mit der Mehrzahl der Elemente zu Fluorverbindungen (primäre Nebenprodukte: H,  $\text{NO}_2$ ), wobei die gegenüber HF wesentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit auf der Wirksamkeit der  $\text{NO}_2\text{F}$ -Komponente beruht (z. B. werden Silicium, roter Phosphor,

Selen, Tellur und Uran rasch aufgelöst). Oxyde reagieren zu Fluoriden und Salpetersäure. Chlorverbindungen mit anion-beweglichem Chlor (z. B. Säurechloride) werden bereits unterhalb des Siedepunktes von  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF})_5$  bei Normaldruck in die entsprechenden Fluorverbindungen übergeführt (primäres Nebenprodukt:  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ). Infolge möglicher Sekundärreaktionen ( $\text{NO}_2 + \text{H}$  oder  $\text{NO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{NOF}(\text{HF})_{3/6} + \text{HNO}_3$  bzw.  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$ ) ist der Bruttoumsatz von  $\text{NO}_2\text{F}(\text{HF})_5$  oft wesentlich komplizierter als der Umsatz der Nitrosylhydrogenfluoride. So entsteht bei der Umsetzung von Phosphor das gegenüber  $\text{NO}_2\text{PF}_6$  stabilere  $\text{NOPF}_6$ .

Eine besonders charakteristische Umsetzung des Nitrylfluorid-pentahydrogenfluorides (ebenso des freien

Nitrylfluorids) ist die Eliminierung von Jod aus Gold(I)-jodid:



(Nitrosylfluorid-hydrogenfluoride greifen AuJ nicht an. Ebenso wirken Lösungen von absoluter Salpetersäure auf AuJ nicht ein. Hiermit ist bewiesen, daß solche Lösungen weder Nitrylfluorid noch das Nitrylkation,  $\text{NO}_2^+$ , enthalten können, wie gelegentlich vermutet worden ist<sup>2</sup>.)

<sup>2</sup> A. F. CLIFFORD und H. C. BEACHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1957) 57.

F. SEEL und H. SEMMLER

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

## Reinigung von Fettsäuren nach dem Zonenschmelzverfahren\*

Das Zonenschmelzen wurde erstmals 1952 von W. G. PFANN<sup>1</sup> zur Herstellung reiner Metalle beschrieben. Es hat sich nun in den letzten Jahren gezeigt, daß sich dieses Verfahren auch zur Reindarstellung organischer Substanzen, welche sich bei der Schmelzpunkttemperatur nicht zersetzen, eignet. Um auf eine detaillierte Zusammenstellung der Literatur über das Zonenschmelzen verzichten zu können, sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von W. G. PFANN<sup>2</sup>, E. F. G. HERINGTON<sup>3</sup>, N. L. PARR<sup>4</sup> und H. SCHILDKNECHT<sup>5</sup> verwiesen.

Zur Reindarstellung von Vergleichssubstanzen für analytische Zwecke, sei es als Urtiter, wie dies bereits beschrieben wurde<sup>6</sup>, sei es als Eichsubstanz für die Schmelzpunktsbestimmung oder als Vergleichssubstanz für chromatographische Analysemethoden, scheint uns das Zonenschmelzverfahren sehr geeignet zu sein. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, höhere gesättigte Fettsäuren durch Zonenschmelzen zu reinigen, damit sie als Vergleichssubstanzen in der Gaschromatographie verwendet werden könnten.

Bereits haben G. HESSE und H. SCHILDKNECHT und Mitarbeiter<sup>7, 8, 9</sup> mit einer mehrstufigen Zonenschmelzapparatur aliphatische Fettalkohole getrennt. Die Trennung wurde auf Grund von Schmelzpunktsbestimmungen und mit Hilfe radioaktiver Beimengungen verfolgt. Die Darstellung reiner Fettsäuren ist in sehr geringen

Mengen mit Hilfe der Papierchromatographie möglich<sup>10</sup>. Die präparative Gewinnung mit Hilfe der Gaschromatographie ist unseres Wissens nicht veröffentlicht, sollte aber mit einem präparativen Gaschromatographen nach E. BAYER<sup>11</sup> möglich sein. Das Zonenschmelzverfahren bietet dagegen den wesentlichen Vorteil, daß es erstens bedeutend billiger ist und zweitens so dimensioniert werden kann, daß es auch zur Reinigung im Kilogramm-Maßstab verwendet werden kann\*.

Zur Durchführung der hier beschriebenen Versuche wurde eine zehnstufige Zonenschmelzapparatur mit einem Fassungsvermögen von 15 bis 20 g verwendet\*\*. Sie entspricht grundsätzlich derjenigen von H. SCHILDKNECHT<sup>5</sup>. Die Temperatur der Heizzonen wurde mit Hilfe eines variablen Transformators der Schmelztemperatur der betreffenden Substanz angepaßt und lag normalerweise einige Grad höher als der Schmelzpunkt. Die Kühlung erfolgte durch wassergekühlte Kupferrohre. Es sind auch im Handel Zonenschmelzapparaturen erhältlich, jedoch vorwiegend nur mit einer einzigen Schmelzzone\*\*\*.

Nach Beendigung des Zonenschmelzens wurde der Schmelzling mitsamt dem Glasrohr mit einem Glasmesser in kleinere Teilstücke aufgeteilt und diese nach der Methode von METCALFE und SCHMITZ<sup>12</sup> mit Bortrifluorid-Methanol verestert und gaschromatographisch geprüft. Zum Zonenschmelzen wurden die im Handel erhältlichen Fettsäuren ohne Vorreinigung verwendet.

\* Auf diese Weise wird bereits Germanium in Mengen von mehreren Kilogrammen gereinigt, vgl.<sup>2</sup>

\*\* Diese Apparatur wurde in freundlicher Weise von Herrn PD Dr. H. SCHILDKNECHT und seinen Mitarbeitern hergestellt. Wir möchten ihm und seinen Mitarbeitern an dieser Stelle bestens danken.

\*\*\* Baird & Tatlock (London) Ltd., Freshwater Road, Chadwell Heath (Essex, England). Fisher Scientific, 711 Forbes Avenue, Pittsburgh 19 (USA). Glasapparatebau Göttingen, Helmut Rettberg, Hospitalstraße 4c, Göttingen (Deutschland).

<sup>10</sup> C. V. VISWANATHAN und B. M. BAI, *J. Chromatogr.* 6 (1961) 264.

<sup>11</sup> E. BAYER, K. P. HUPE und H. G. WITSCH, *Angew. Chem.* 73 (1961) 525.

<sup>12</sup> L. D. METCALFE und A. A. SCHMITZ, *Anal. Chem.* 33 (1961) 363.

\* Eingegangen am 8. August 1962.

<sup>1</sup> W. G. PFANN, *J. Metals* 4 (1952) 747, 861.

<sup>2</sup> W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1958.

<sup>3</sup> E. F. G. HERINGTON, *Analyst* 84 (1959) 680.

<sup>4</sup> N. L. PARR, *Zone Refining and Allied Techniques*, George Newnes Ltd., London 1960.

<sup>5</sup> H. SCHILDKNECHT, *Z. Anal. Chem.* 181 (1961) 264.

<sup>6</sup> *Chem. Age* 81 (1959) 667.

<sup>7</sup> G. HESSE und H. SCHILDKNECHT, *Angew. Chem.* 68 (1956) 641.

<sup>8</sup> H. SCHILDKNECHT, *Z. Naturforsch.* 12 (1957) 23.

<sup>9</sup> H. SCHILDKNECHT, G. RENNER und W. KEES, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 64 (1962) 493.

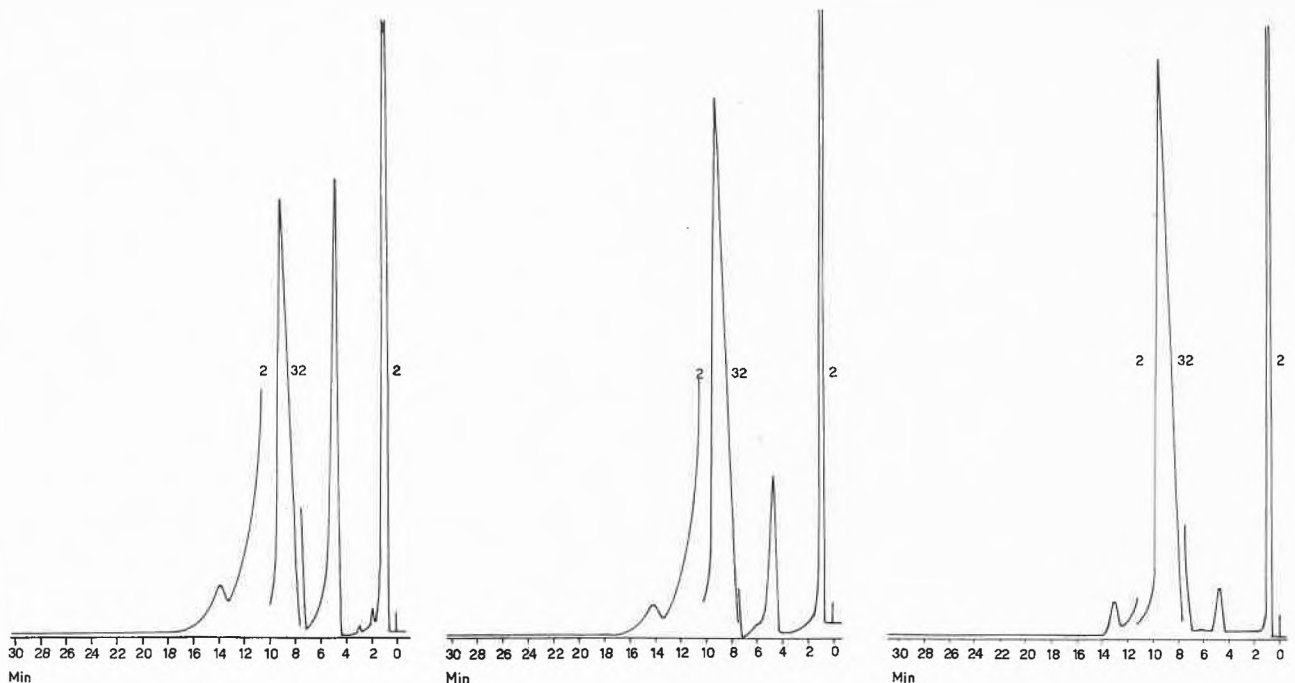


Abb. 1. Gaschromatogramme von Myristinsäure (als Methylester)

Links: Vor dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 96,2%)

Mitte: Nach dem Durchziehen durch 10 Zonen (approximativer Gehalt: 98,9%)

Rechts: Nach dem Durchziehen durch 20 Zonen (approximativer Gehalt: 99,7%)

Der erste Peak nach dem Start stammt vom Lösungsmittel (Pentan). Die Zahlen bei den Peaks bedeuten die Empfindlichkeit

Der gaschromatographisch bestimmte Gehalt dieser Fettsäuren schwankte zwischen 90 und 99,5%. In einem ersten Versuch wurde 96 prozentige Myristinsäure durch einmaliges Durchziehen durch die zehnstufige Zonenschmelzapparatur gereinigt, der Schmelzling in zehn Teile zerschnitten und diese nach erfolgter Veresterung gaschromatographisch auf den Gehalt an Myristinsäure geprüft. In einem weiteren Versuch wurde wiederum 96 prozentige Myristinsäure zonengeschmolzen, jedoch diesmal der Schmelzling hintereinander zweimal durch die Apparatur durchgezogen. Darauf wurde der Schmelzling wieder in zehn Teile zerschnitten und diese wieder gaschromatographisch untersucht. Abb. 1 zeigt die Gaschromatogramme der Methylester vor dem Zonenschmelzen, nach zehn Zonendurchgängen und nach zwanzig Zonendurchgängen (jeweils erste Fraktion).

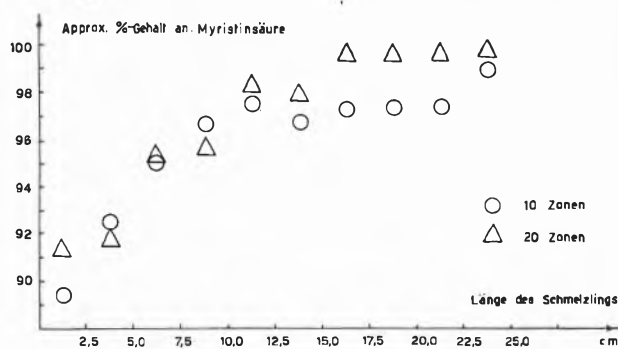


Abb. 2. Verteilung des approximativen Prozentgehaltes an Myristinsäure (als Methylester bestimmt) dem Schmelzling (Länge: 25 cm) entlang

Man sieht dabei deutlich, wie die Banden der Verunreinigungen vor und nach dem Hauptpeak kleiner werden, jedoch noch nicht ganz verschwinden. In Abb. 2 wird die Verteilung des approximativen Gehaltes an Myristinsäure den beiden Schmelzlingen entlang graphisch dargestellt. Es kann dabei festgestellt werden, daß eine wesentliche Gehaltsverbesserung an Myristinsäure nach dem zweiten Zonenschmelzen erst im letzten Drittel des Schmelzlings erkennbar ist.

Naturgemäß würde man einen höheren Reinheitsgrad erreichen, wenn man von den reinsten zurzeit im Handel erhältlichen Fettsäuren\* (durchschnittlicher gaschromatographisch bestimmter Gehalt: 99,5%) ausginge. Es stellte sich nun die Frage, ob es praktisch durchführbar wäre, Fettsäuren durch Zonenschmelzen soweit zu reinigen, bis im Gaschromatogramm unter Verwendung eines Hitzdrahtdetektors keine Verunreinigungen mehr nachweisbar wären. Diese gaschromatographisch reinen Fettsäuren könnten dann als Testsubstanzen für die Gaschromatographie verwendet werden.

Es wurden daher Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure untersucht. Durch einmaliges Durchziehen durch die zehnstufige Zonenschmelzapparatur wurden jeweils 15 g gereinigt. Die Schmelzlinge wurden wieder in zehn gleich lange Fraktionen aufgeteilt. Die reinste vorderste Fraktion wurde verestert. Auf den Abbildungen 3 bis 6 werden die Gaschromatogramme der Methylester (jeweils erste Fraktion von etwa 1,5 g) von Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure vor und nach dem

\* Lieferant: Fluka AG.

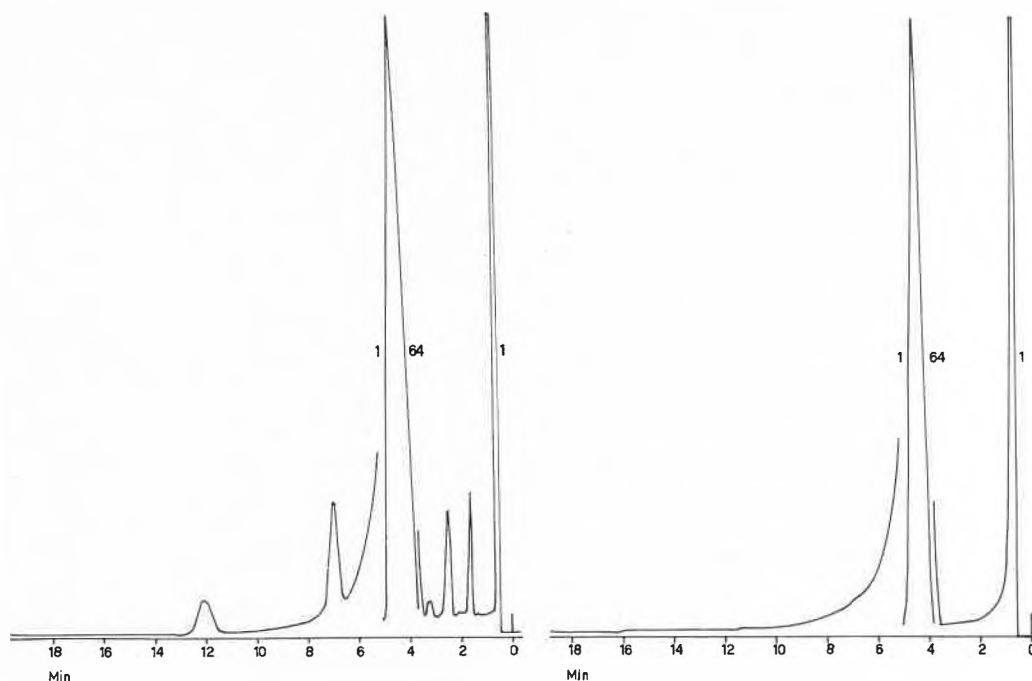


Abb. 3. Gaschromatogramme von Laurinsäure (als Methylester)

Links: Vor dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 99,6%)  
 Rechts: Nach dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 100%)

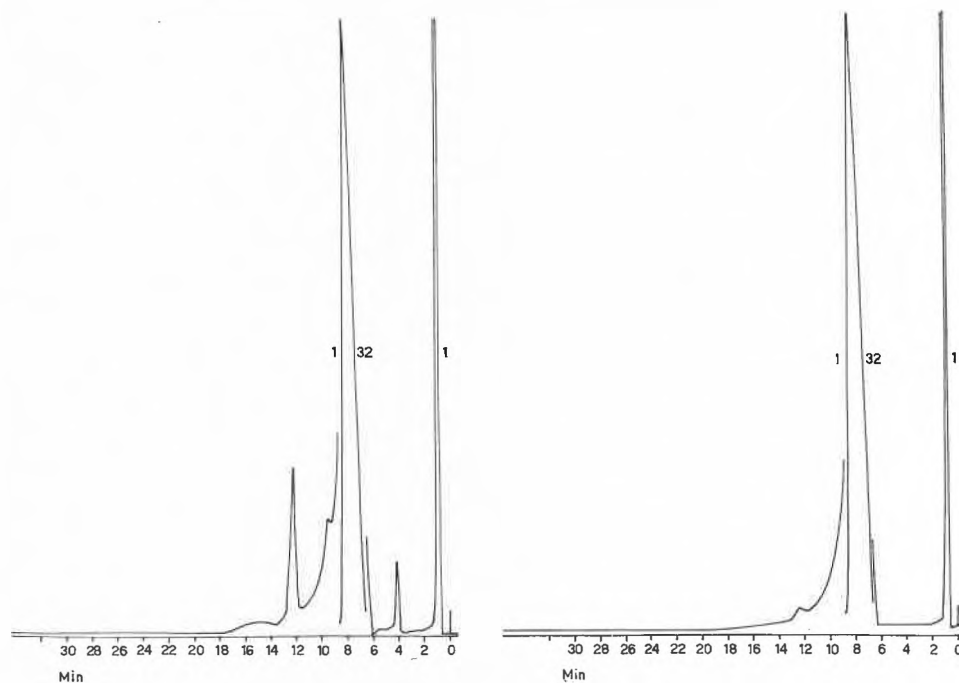


Abb. 4. Gaschromatogramme von Myristinsäure (als Methylester)

Links: Vor dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 99,1%)  
 Rechts: Nach dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 99,9%)

Zonenschmelzen gezeigt\*. Außer bei Myristinsäure verschwanden die Peaks der Verunreinigungen vollständig. Bei Myristinsäure war nach einmaligem Durchgang durch die zehn Zonen noch eine ganz geringe Verunreinigung von etwa 0,1% erkennbar, vermutlich, da die verwendete Ausgangsware im Vergleich zu den anderen Fettsäuren einen niedrigeren Gehalt aufwies. Erst nach

\* Zur Überprüfung der erhaltenen Resultate wurde am Beispiel von Laurinsäure vom Methylester vor und nach dem Zonenschmelzen je ein Massenspektrogramm aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß die nach dem Zonenschmelzen in der Probe noch festgestellten Verunreinigungen im Bereich der Feststellbarkeitsgrenze (etwa 0,01%) lagen. - Die Massenspektrogramme wurden von Herrn Dr. J. SEIBL, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der ETH in Zürich, durchgeführt. Wir möchten dafür unseren besten Dank aussprechen.

zweimaligem Durchziehen verschwand auch diese geringe Verunreinigung.

Somit ist es möglich, höhere gesättigte Fettsäuren durch Zonenschmelzen soweit zu reinigen, bis im Gaschromatogramm keine Verunreinigungen mehr nach-

weisbar sind. Bei Verwendung dieser gereinigten Fettsäuren bzw. deren Methylester als Vergleichssubstanzen für die Gaschromatographie reichte die Menge von 1,5 g, welche man aus 15 g erhielt, für etwa 50 bis 100 Gaschromatogramme.

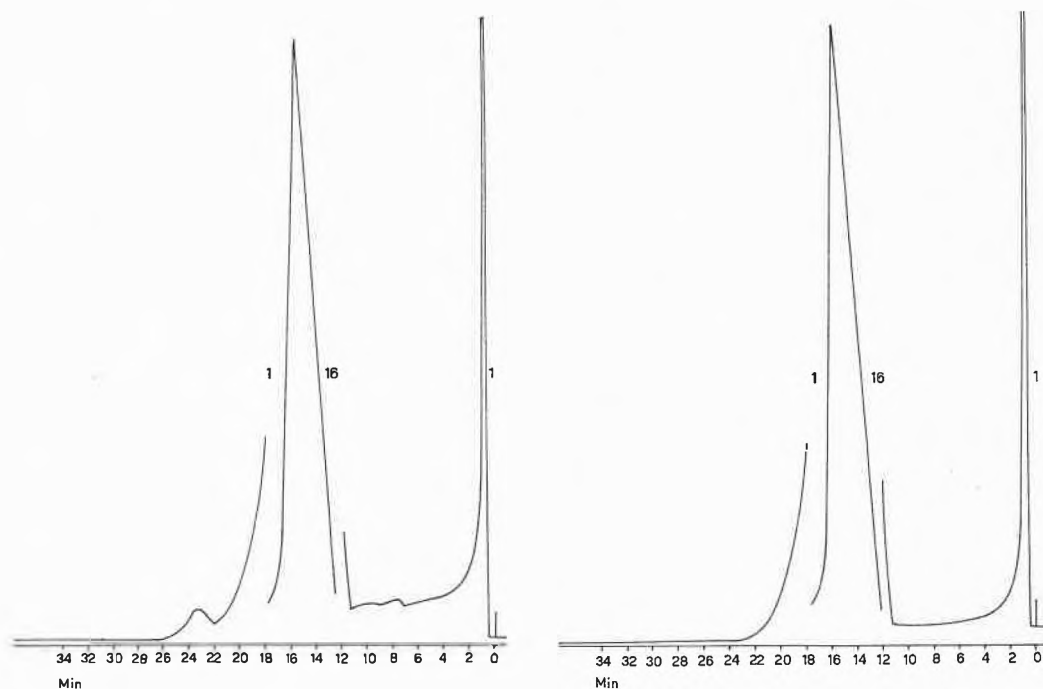


Abb. 5. Gaschromatogramme von Palmitinsäure (als Methylester)

Links: Vor dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 99,7%)

Rechts: Nach dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 100%)

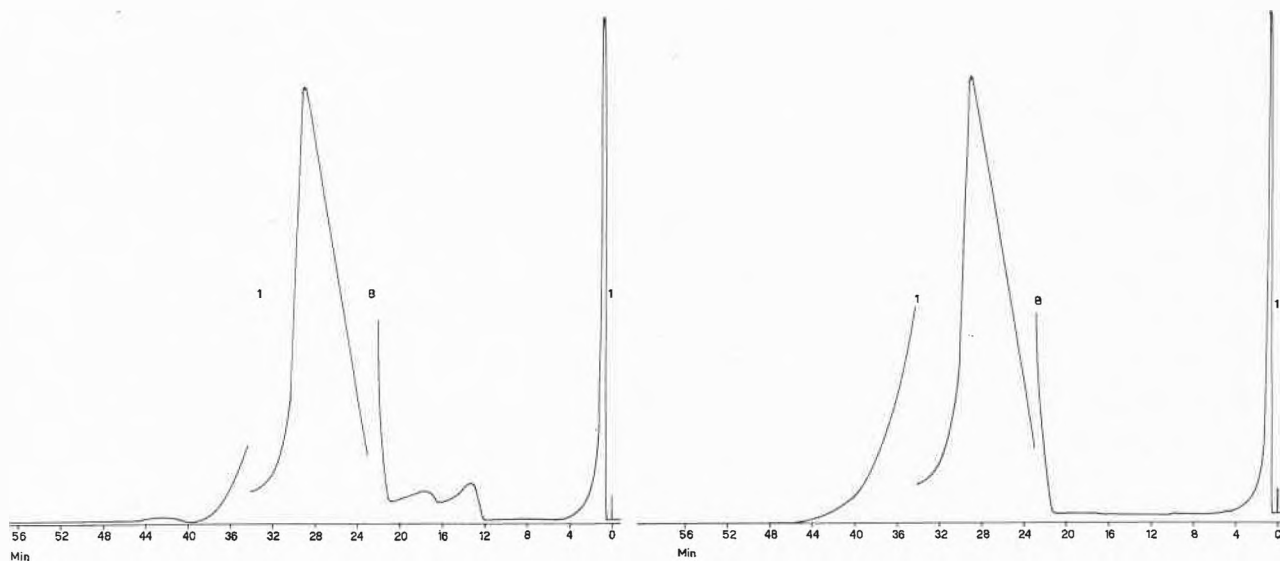


Abb. 6. Gaschromatogramme von Stearinsäure (als Methylester)

Links: Vor dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 99,5%)

Rechts: Nach dem Zonenschmelzen (approximativer Gehalt: 100%)

### Experimenteller Teil

**Zonenschmelzapparatur:** Die zehn Heizelemente der verwendeten Zonenschmelzapparatur wiesen eine Länge von je 9 mm auf und die elf Kühlelemente eine Länge von je 18 mm. Die Heizelemente wurden von einem Regeltransformator (primär: 220 Volt, sekundär: 0 bis 25 Volt, 12 Ampère, Hersteller: Firma E. Lapp & Co. AG, Zürich) gespeist. Zur besseren Einstellung der Temperatur wurde parallel dazu ein Voltmeter eingeschaltet. Auf Grund einer Eich Tabelle ließ sich die jeweilige Temperatur leicht einstellen. Der Schmelzling wurde senkrecht von unten nach oben mit Hilfe eines kleinen Synchronmotors transportiert. Auf der Motorachse war eine Scheibe mit abgestuften Durchmessern montiert, so daß vier verschiedene Geschwindigkeiten (0,5, 1, 3, 5 mm/h) eingestellt werden konnten. Die hier beschriebenen Versuche wurden mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/h durchgeführt. Es dauerte dabei ungefähr eine Woche, bis der Schmelzling von 15 g durch die zehn Zonen durchgezogen war. Sofern die Temperatur des Schmelzlings einmal eingestellt war und keine wesentlichen Netzschwankungen auftraten, konnte die Apparatur ohne Aufsicht laufengelassen werden.

**Veresterung der einzelnen Fraktionen:** Zur Veresterung wurde die Methode von METCALFE und SCHMITZ<sup>12</sup> mit geringen Änderungen übernommen. So wurde die Veresterung erst nach

Auftreten einer Trübung in der methanolischen Lösung durch abgeschiedenen Methylester abgebrochen. Zum Extrahieren wurde anstelle von Petroläther *n*-Pentan verwendet, damit bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft werden konnte. Ferner wurde mit Wasser drei- bis viermal gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

**Gaschromatographische Prüfung der Fettsäuremethylester:** Die Chromatogramme wurden auf einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen Modell 116 E mit einem Hitzdrahtdetektor durchgeführt. Es wurde die P-Kolonnen (Reoplex Succinat-Polyester) verwendet. Temperatur: 200°C, Strömungsgeschwindigkeit des Heliums: 50 ml/Min. Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach der üblichen Dreiecksmethode. Die bei den Abbildungen angegebenen Gehaltswerte sind nicht als Absolutwerte, sondern als Vergleichswerte zu betrachten.

### Summary

Higher fatty acids were purified by zone refining, till no more impurities could be observed by vapour phase chromatography.

W. H. SCHAEPI

Fluka AG, Chemische Fabrik, Buchs SG  
(Leitung: Dr. E. J. VOGEL)

## Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und corticotropen Hormone\*<sup>1</sup>

Die Schwierigkeiten, die sich der Synthese komplizierter Naturstoffe der Polypeptidreihe entgegenstellen, liegen zurzeit weniger auf dem Gebiete der Kondensationsmethoden (Knüpfung der Peptidbindung) als auf dem Gebiete der Schutzgruppen(1). Die systematische Entwicklung neuer Kombinationen von Schutzgruppen, welche eine selektive Freilegung weiter umzusetzender Amino- und Carboxyl-Gruppen gestatten, welche optimale Löslichkeitseigenschaften der Zwischenprodukte ergeben und welche eine schonende Freisetzung des Endproduktes in der letzten Synthesestufe gewährleisten, hat zur Synthese des bisher größten, mit einem Naturstoffe verwandten Polypeptidmoleküls, des  $\beta^{1-24}$ -Corticotropins, geführt(2). Die letzte Stufe der Synthese und die wesentlichsten Eigenschaften der beiden Verbindungen sind in den Abbildungen 1 und 2 angegeben.

Das Wesentliche unserer Methodik ist die Verwendung der *t*-Butoxycarbonylgruppe (BOC-) und der *t*-Butylestergruppe zum Schutze der Amino- und Carboxyl-Funktionen in den Seitenketten. Dies gewährleistet die quantitative Freisetzung des Tetrakosapeptides unter schonendsten Bedingungen (90 prozentige Trifluoressigsäure, 1 Stunde, 20°) (3).

Da eine wirklich befriedigende Synthese des wichtigen Hypophysenhormons  $\alpha$ -Melanotropin ( $\alpha$ -melanophorenstimulierendes Hormon,  $\alpha$ -MSH) nach Ansicht maßgebender Forscher noch aussteht(4), haben wir versucht,

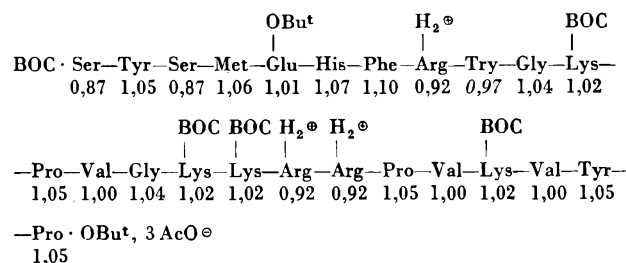


Abb. 1. Geschütztes  $\beta^{1-24}$ -Corticotropin<sup>2</sup> (10)

Die Reinigung erfolgte mittels Gegenstromverteilung nach CRAIG im System  $\text{CHCl}_3 : \text{CCl}_4 : \text{MeOH} : \text{Puffer}$  (5 : 2 : 8 : 4 Vol.),  $K = 0,45$  (Puffer: 28,5 ml Eisessig + 19,25 g Ammoniumacetat auf 1 Liter mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; pH = 4,5).

Das UV-Spektrum wurde in 0,5-N NaOH : MeOH (1:1 Vol.) bestimmt:  $\lambda_{\text{max}} = 244\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 29\,200$ ),  $284\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 9650$ ),  $290\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 9950$ ); daraus ergibt sich das Verhältnis Tyr/Try = 2,19 (10), das Molgewicht zu etwa 3700 (Triacetat).

$[\alpha]_{\text{D}} = -50,8 \pm 3^\circ$  ( $c = 0,37$  in MeOH).

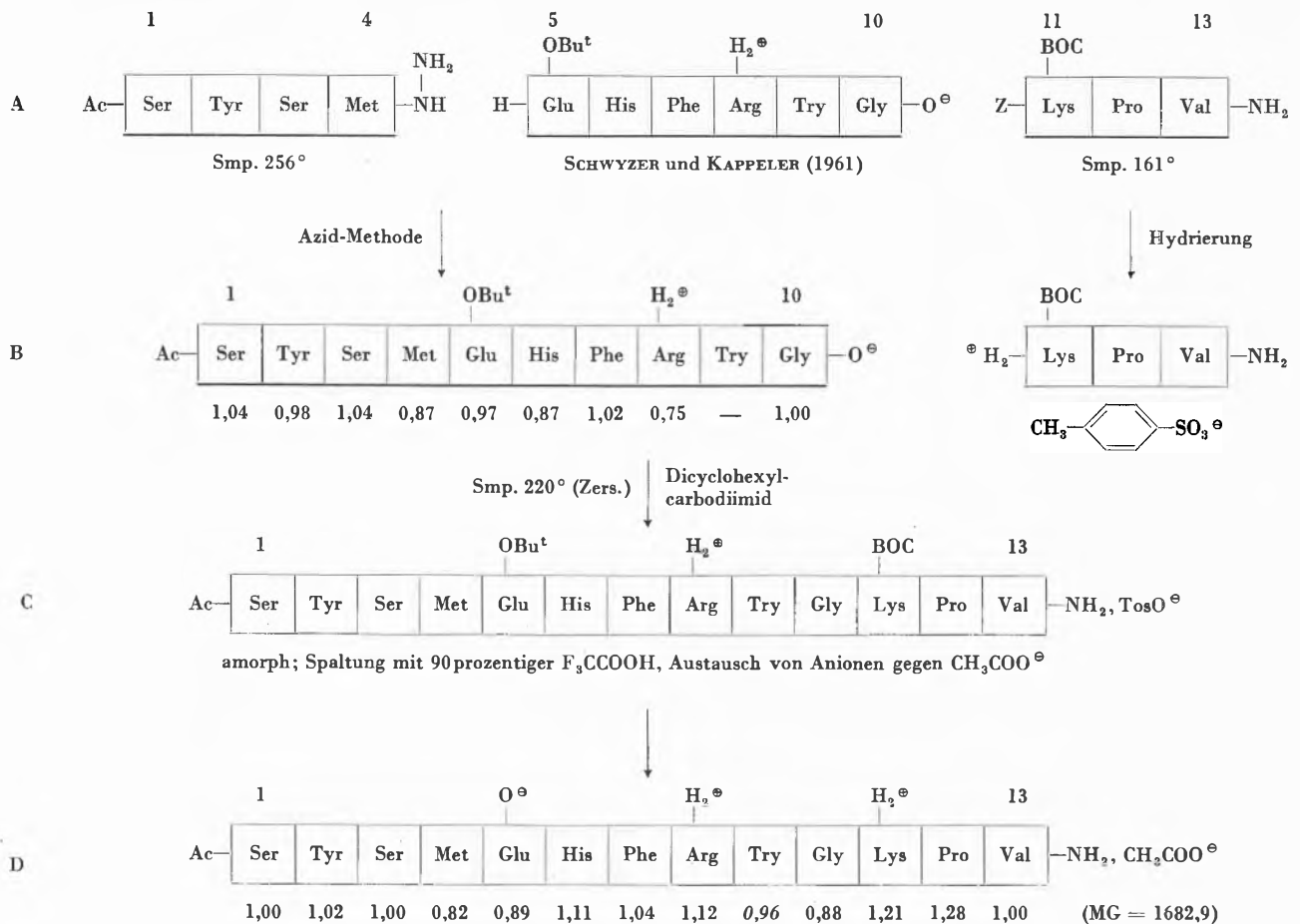
Die Zahlen unterhalb der Symbole für Aminosäurereste bedeuten analytisch festgestellte Mole der betreffenden Aminosäure pro Mol Valin im Totalhydrolysat (9).

<sup>2</sup> Aminosäuren werden hier mit den ersten drei Buchstaben ihres Trivialnamens abgekürzt. Großgeschriebene Symbole zeigen die natürliche, klein geschriebene die unnatürliche (D-) Konfiguration am -C-Atom an. Aminosäurereste werden durch Anfügen von Bindestrichen (oder Punkten) gekennzeichnet: ein Strich rechts bedeutet Fehlen von Hydroxyl an der -COOH-Gruppe, ein Strich links bedeutet Fehlen eines Wasserstoffatoms an der -NH<sub>2</sub>-Gruppe. Das Fehlen dieser Partikel an entsprechenden Funktionen der Aminosäureseitenkette wird durch einen nach oben gerichteten Strich angedeutet { z. B. -Lys- = -HNCH[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH-]CO- }. Symbole für Substituenten werden an diesen Bindestrichen angefügt; sie werden hier wie folgt abgekürzt: -OBu<sup>t</sup> = *t*-Butoxy-; Ac- = Acetyl-; BOC- = *t*-Butoxycarbonyl-; Z- = Carbobenzyloxy-. Ionenbildung wird logisch wie folgt dargestellt:

<sup>+</sup>H<sub>2</sub>-Gly- = <sup>+</sup>H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CO-; -Gly-O- = -NHCH<sub>2</sub>CO-

\* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 20. August 1962.

<sup>1</sup> Vortrag vor der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. September 1962 in Schuls-Tarasp.

Abb. 3. Synthese von α-Melanotropin (D1-13)<sup>2</sup>

Chromatographie an Carboxymethylcellulose: Essigsäuregradient von 0,001- bis 0,2-M.

Einheitlich bei Elektrophorese (1-NaAcOH, 7 V/cm, 7 Stunden) und Dünnschichtchromatographie.

Molverhältnis der Aminosäurereste vgl. Abb. 1.

Alles-L-Konfiguration: Abbau mit Trypsin und Chymotrypsin, Abbau des Totalhydrolysats mit L-Aminosäureoxydase.

$[\alpha]_D^{25} = -58,5 \pm 2,5^\circ$  (10prozentige Essigsäure).  $MG_{UV} = 1700$  bis  $1725$ .

Biologische Wirkung *in vitro* (SHIZUME *et al.* 1954): 300 bis 1000 × ACTH-Standard<sup>3</sup>.

	O <sup>⊖</sup>	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>		pH = 1,9	pH = 6,3	pH = 9,3	
⊕ H <sub>2</sub> · Ser—Tyr—Ser—Met—Glu—His—Phe—Arg—Try—Gly—Lys—					$\beta^{1-10}$	13,5 cm	4 cm	-3 cm
0,92 1,05 0,92 1,06 1,01 1,07 1,00 0,92 1,05 1,04 1,02					$\beta^{1-24}$	18 cm	11,5 cm	5,5 cm
					$\beta^{11-24}$	22,5 cm	16 cm	9 cm
	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	H <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>				
—Pro—Val—Gly—Lys—Lys—Arg—Arg—Pro—Val—Lys—Val—Tyr—								
1,05 1,00 1,04 1,02 1,02 0,92 0,92 1,05 1,00 1,02 1,00 1,05								
—Pro · O <sup>⊖</sup> , 6 AcO <sup>⊖</sup>								
1,05								

Abb. 2.  $\beta^{1-24}$ -Corticotropin<sup>2</sup> (10)

Herstellung aus der geschützten Verbindung mittels 90prozentiger Trifluoressigsäure (20°, 1 Stunde). Wenn die Vorstufe absolut rein war, ist eine Reinigung dieser Verbindung (nach Austausch der F<sub>3</sub>CCOO<sup>⊖</sup> gegen CH<sub>3</sub>COO<sup>⊖</sup>) unnötig; sie kann, wenn erforderlich, durch Chromatographie an eine Carboxymethylcellulosesäule vorgenommen werden (Gradient 0,01- bis 0,4-M Ammoniumacetat, Elution zwischen 0,2- und 0,3-M). Durch Hochspannungselektrophorese (auf Papierträger, etwa 150 V/cm, 1 Stunde) läßt sich die Verbindung gut von eventuellen Begleitpeptiden unterscheiden; die Wanderungstrecken betragen etwa:

Das UV-Spektrum wurde in 0,1-N NaOH bestimmt:  $\lambda_{max} = 283 m\mu$  ( $\epsilon = 8600$ ),  $289 m\mu$  ( $\epsilon = 8800$ ), Tyr/Try = 2,0 (10), Molgewicht = 3284 (Hexa-acetat).

$[\alpha]_D = -82,9 \pm 1^\circ$  (c = 0,479 in 1prozentiger Essigsäure).

Molverhältnis der Aminosäurereste vgl. Abb. 1.

Die biologische Aktivität beträgt in der Ratte: *in vivo* (Sayers) 80 bis 90 USP-E/mg (subkutan), *in vitro* (Saffran) etwa 110 «USP-E»/mg<sup>3</sup>. Beim Menschen erwiesen sich bei der *in-vitro*-Infusion 0,4 mg als ungefähr gleichwertig mit 25 Einheiten ACTH (Anstieg der Plasmacorticoide)<sup>4,5</sup>.

<sup>3</sup> Diese Bestimmungen verdanken wir der Biologischen Abteilung der CIBA AG, insbesondere Frau Dr. E. SCHÄR und den Herren Prof. Dr. W. SCHULER und Dr. P. DESAULLES.

<sup>4</sup> Private Mitteilung von Herrn Dr. BERNARD WEILL, Hôpital de la Pitié, Paris.

<sup>5</sup> Als Vergleichspräparat diente ACTH der Fa. Wilson & Co., Inc., Chicago (Ill.), mit 95 USP-E/mg.

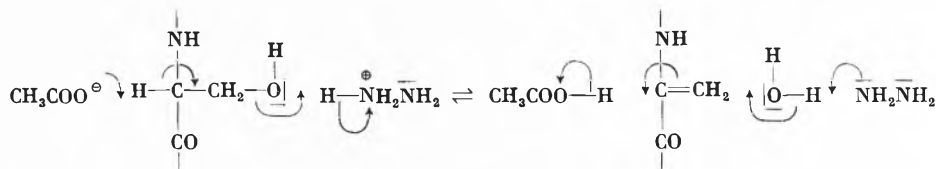


Abb. 4. Möglichkeit der Racemisierung von Serin-Resten durch Hydrazin-acetat

unsere Erfahrungen auch auf dieses Gebiet anzuwenden. Nach der in Abb.3 angegebenen Reaktionsfolge haben wir dieses Hormon in größeren Mengen und in ausgezeichneter Reinheit dargestellt(5). Erstmals kann ein Wert für die spezifische Drehung angegeben werden. Die lyophilisierte Verbindung enthält 1 Mol Essigsäure und 1 bis 2 Mole Wasser. Die biologische Aktivität bleibt beim Aufbewahren konstant.

Um Analoge des  $\alpha$ -Melanotropins herzustellen, die anstelle der Acetylgruppe am  $N^\alpha$ - des Serinrestes Nr. 1

andere Acylgruppen tragen, erschien uns der skizzierte Weg aber zu umständlich, da die  $N^\alpha$ -Acylgruppe in einem allzufrühen Stadium der Synthese eingeführt wird. Es wäre jedenfalls viel rationeller, diese Gruppe erst gegen Ende der Synthese, am besten in der zweitletzten Stufe, einzuführen. Dazu müßte aber die  $N^\epsilon$ -Gruppe des Lysins Nr. 11 in selektiverer Weise geschützt werden.

Eine ausgezeichnete Möglichkeit eines solchen selektiven Schutzes ergab sich aus der Beobachtung, daß  $N^\epsilon$ -Phthalyllysin durch Hydrazin bereits in schwach

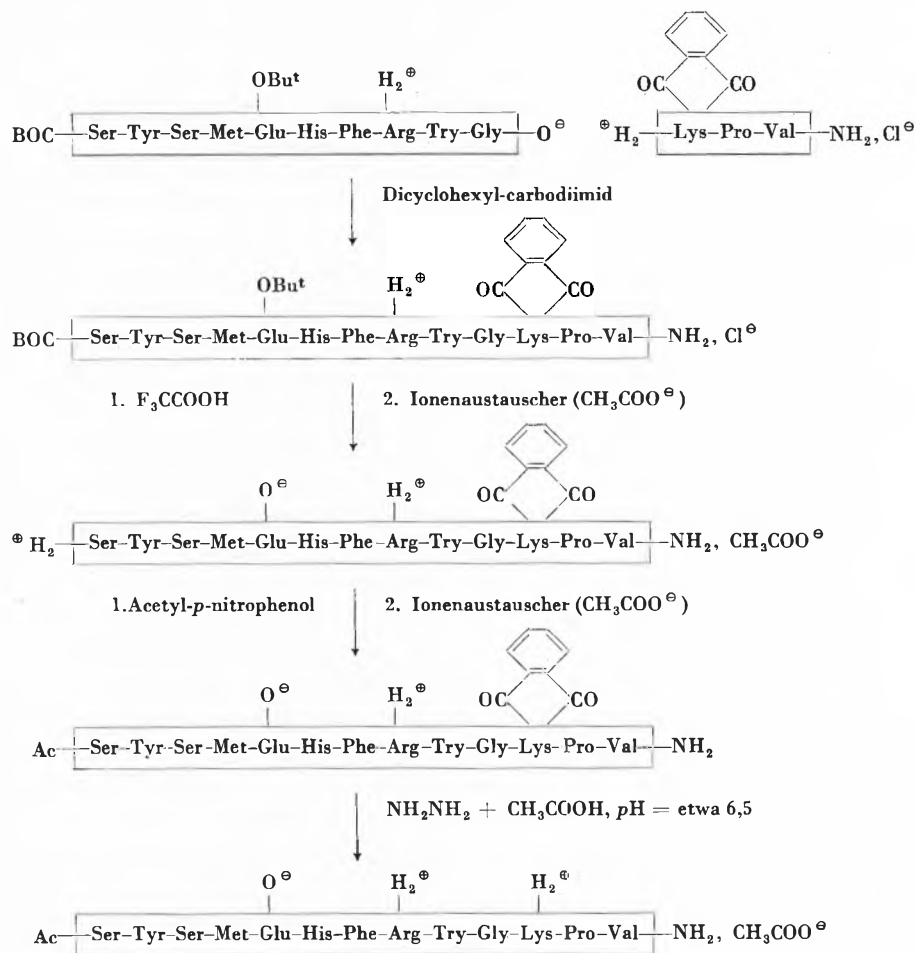


Abb. 5. Synthese von  $\alpha$ -Melanotropin über  $N^\epsilon$ -Phthalyl-lysin<sup>2</sup>  
Eigenschaften wie bei Abb. 3 angegeben.

saurer Lösung in Phthalhydrazid und Lysin gespalten werden kann. Dadurch wird die Anwendung der lange bekannten Phthalyl-Schutzgruppe auch in solchen Peptiden möglich, die (wie MSH- und Corticotropin-Peptide) gegenüber Alkali empfindlich sind. Theoretisch bestand allerdings die Gefahr einer partiellen Racemisierung der Serinreste durch Säure-Basen-Katalyse bei der Verwendung von Hydrazinacetat, wie in Abb. 4 dargestellt.

Die befürchtete Reaktion scheint aber nicht einzutreten, da das Serin, welches bei der Totalhydrolyse des nach unserer zweiten Methode dargestellten  $\alpha$ -Melanotropins entsteht, durch L-Aminosäureoxydase gleich schnell abgebaut wird wie L-Serin.

Das neue Syntheschema ist in Abb. 5 dargestellt (6). Die  $N^{\alpha}$ -Acylgruppe wird erst in der zweitletzten Synthesestufe eingeführt (am besten mittels eines aktivierten Esters (7), der nur mit Amino-, nicht aber mit Hydroxylgruppen reagiert), was eine große Vereinfachung der Herstellung mehrerer Analoga des gewünschten Typs bedeutet. Über die Herstellung und Eigenschaften weiterer solcher Verbindungen soll gesondert berichtet werden.

#### Literatur

- 1 R. SCHWYZER in *Protides of the Biological Fluids*, Ed. H. Peeters, Elsevier, Amsterdam 1962, S. 27.
- 2 H. KAPPELER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1136 sowie 1.
- 3 R. SCHWYZER, W. RITTEL, H. KAPPELER und B. ISELIN, *Angew. Chem.* 72 (1960) 915.
- 4 K. HOFMANN, H. YAJIMA und E. T. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3732; K. HOFMANN und H. YAJIMA, *ibid.* 83 (1961) 2289.
- 5 Mitgeteilt am 4. Acta-Endocrinologica-Kongreß, 4. Juli 1962, in Genf (Hauptvortrag von R. SCHWYZER).
- 6 Mitgeteilt am «Symposium on Active Sites», 141st Meeting of the American Chemical Society in Washington (D. C.), 22. März 1962 (R. SCHWYZER).
- 7 R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER sowie B. ISELIN, M. FEURER und R. SCHWYZER, *Chimia* 8 (1954) 264.
- 8 T. W. GOODWIN und R. A. MORTON, *Biochem. J.* 40 (1946) 628.
- 9 Vgl. G. BRAUNITZER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 485.
- 10 R. SCHWYZER, H. KAPPELER, B. RINIKER und H. ZUBER, unveröffentlicht.

ROBERT SCHWYZER

ANTIGONE COSTOPANAGIOTIS und PETER SIEBER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
und Forschungslaboratorien der CIBA-Aktiengesellschaft,  
Pharmazeutische Abteilung, Basel

### Chronique Chronik Cronaca

*Universität Bern.* Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT, Ordinarius für allgemeine anorganische und physikalische Chemie, ist für das Studienjahr 1962/63 zum Rektor der Universität Bern gewählt worden. – Dr. HERMANN SCHALTEGGER, Oberassistent am Institut für organische Chemie und Privatdozent für synthetische organische Chemie, wurde zum außerordentlichen Professor befördert.

*Universität Genf.* Der Genfer Staatsrat ernannte ROGER LA-CROIX zum außerordentlichen Professor für Mechanik und Atomphysik.

*Universität Neuenburg.* Der Neuenburger Staatsrat hat Dr. CHARLES ENZ zum ordentlichen Professor für theoretische Physik ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Dr. sc. nat. THEO GINSBURG hat sich für das Gebiet der numerischen Mathematik habilitiert.

*SVMT-Preis.* Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik hat seinen Preis für 1962 an Dr. ERNST ROßNER, Pretema, Zürich, für seine Entwicklung des Spektromat verliehen.

*Ernst-Späth-Preis.* Die Österreichische Akademie der Wissenschaften hat diesen neugeschaffenen und nach ihrem ehemaligen Präsidenten, Professor ERNST SPÄTH, benannten Preis an Privatdozent Dr. K. EITER, Abteilungsleiter am wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, verliehen, für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Synthese von organischen Naturstoffen.

Die «*Sir-Henry-Dale-Medaille*» wurde von der Society for Endocrinology, London, an Prof. Dr. A. BUTENANDT, Direktor des MPI für Biochemie in München, verliehen.

*Geburtstag.* Am 10. August 1962 feierte Professor ARNE TISELIUS, Uppsala (Schweden), Nobelpreisträger für Chemie 1948, seinen 60. Geburtstag.

† *Prof. Dr. Louis Locher.* Am 15. August 1962 ist der Direktor des Technikums Winterthur, Dr. LOUIS LOCHER, in den Bergen tödlich verunglückt. Der in Bern heimatberechtigte Professor LOCHER wurde 1906 geboren. 1930 promovierte er an der Zürcher Universität zum Dr. phil. und wurde 1932 Professor für Mathematik und darstellende Geometrie am Technikum Winterthur. 1937 wurde er dessen Vizedirektor, und seit 1951 stand er dem Technikum als Direktor vor. Vor drei Monaten hatte Dr. LOCHER seinen Rücktritt angekündigt und ist nun kurz vor dem Ausscheiden aus seinem Wirkungskreis verstorben.

*100 Jahre «Zeitschrift für Analytische Chemie».* Das Haus Fresenius, (Wiesbaden), und der Springer-Verlag (Berlin, Göttingen und Heidelberg) haben anlässlich des 100jährigen Bestehens der *Zeitschrift für Analytische Chemie* der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie» eine Spende in der Höhe von 10000 DM zur Verfügung gestellt. Der Vorstand der Fachgruppe «Analytische Chemie» hat beschlossen, die Summe ausschließlich zur Vertiefung des Austausches wissenschaftlicher Erkenntnisse mit dem Ausland, insbesondere zur Einladung ausländischer Wissenschaftler für Vorträge, zu verwenden.

**Informations Informationen Notizie**

*Die Verunreinigung der Atmosphäre durch Rauch und Abgase aus Heizanlagen.* Die Eidgenössische Kommission für Lufthygiene veranstaltet am 26. und 27. September 1962 im Hörsaal für Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Gloriastraße 35, Zürich, eine Vortragstagung über dieses Thema. Alle daran interessierten Kreise sind zur Teilnahme eingeladen. Das genaue Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich beim Kurssekretariat, Arbeitsärztlicher Dienst des BIGA, Kreuzstraße 26, Zürich 8. Zur Deckung der Kosten wird ein Tagungsbeitrag von Fr. 25.– erhoben.

*Jahrestreffen 1962 der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutsche Ingenieure.* Das Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure findet dieses Jahr vom 7. bis 10. Oktober in Mainz statt. Das Thema des Plenarvortrages von Prof. Dr.-Ing. G. BOCK, Darmstadt, lautet: Heutige Entwicklungsrichtungen in der Luft- und Raumfahrt. Außerdem sind 18 Fachvorträge und Besichtigungen von Industriefirmen im Raume Mainz vorgesehen. Das genaue Programm mit den Anmeldepapieren wird Interessenten unverbindlich und kostenfrei zugesandt durch die Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft VDI, Rheingauallee 25, Frankfurt am Main 7.

*Vortragstagung des Vereins Österreichischer Chemiker.* Am 12. Oktober 1962 findet in Wien die ordentliche Generalversammlung 1962 des Vereins Österreichischer Chemiker und anschließend eine Vortragstagung statt. Im Programm sind Plenarvorträge von Prof. Dr. C. A. GROB, Basel, über «Fragmentierung als Reaktionstypus in der organischen Chemie» und Prof. Dr. O. GLEMSER, Göttingen, über «Gasförmige Hydroxyde» vorgesehen. Am Nachmittag finden Diskussionsvorträge in zwei Parallelsitzungen statt. Anmeldungen sind bis zum 1. Oktober an das Sekretariat des Vereins Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, Wien I, zu richten.

*Die vorläufige Teilnehmerliste für die «macro Plastic 1962»* (18. bis 25. Oktober 1962) wird Interessenten auf Anforderung gerne zugesandt. Anfragen sind zu richten an «macro Plastic 1962», Koninklijke Nederlandsche Jaarbeurs, Vredenburg, Utrecht, (Holland).

*Premier Congrès International sur les Applications Nouvelles du Vide et du Froid dans les Industries Alimentaires.* Dieser Kongreß findet am 3. und 4. November 1962 in der Faculté des Sciences in Dijon statt. Es werden Referate über das Gefrieren, Transportieren und Konservieren verderblicher Lebensmittel, Lyophilisation von Nahrungsmitteln und Vakuumtechnik (Molekulardestillation, Gefrieren von Lebensmitteln durch Vakuum usw.) gehalten. Anmeldungen sind an die folgende Adresse zu richten: Congrès A. V. I. F. I. A., Secrétariat Général, boulevard de Champagne, Dijon (France).

*Veranstaltungen der IAEO.* Vom 19. bis 23. November 1962 findet in Athen ein Kolloquium über die Altersbestimmung mit Hilfe von Radioisotopen statt und vom 10. bis 14. Dezember 1962 im Reaktorzentrum Harwell (England) ein Kolloquium über den Nachweis und die Dosimetrie von Neutronen und über Normalisation von Neutronenquellen. Näheres ist zu erfahren durch das Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern 3.

*Abwasserbiologischer Einführungskurs.* Unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN wird vom 4. bis 8. März 1963 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München wiederum ein Abwasserbiologischer Einführungskurs zur Durchführung gelangen. Es werden folgende Themen bearbeitet: Methodik. Die Leitformen bei Gewässerverunreinigungen. Wasserhygiene. Mechanische und biologische Abwasserreini-

gung. Radioaktivität. Die Kursgebühren betragen einschließlich der Kosten für zwei Exkursionen DM 70.–. Anmeldungen sind bis spätestens zum 28. Februar 1963 zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22.

*2. Europäisches Symposium «Vakuum».* Am 5. und 6. Juni 1963 findet in Frankfurt am Main das 2. Europäische Symposium «Vakuum» als 46. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen statt. Das Generalthema lautet «Physik und Technik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen bei niederen Drücken». In vier Themengruppen werden behandelt: Die Grundlagen der physikalischen Vorgänge zwischen Gasen bzw. Dämpfen und Feststoffen; Partialdruckmessung und -meßgeräte; Technik und Anwendungen der Sorption und Desorption sowie entsprechende Vorgänge in speziellen Apparaturen (Teilchenbeschleuniger, Fusionsapparaturen und Raumkammern). Das Symposium wird vorbereitet und durchgeführt vom Deutschen Arbeitskreis Vakuum, der Nachrichtentechnischen Gesellschaft im VDE, dem Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften und der Verfahrenstechnischen Gesellschaft IVDI. Anmeldungen von Vorträgen, über deren Annahme das vorbereitende Komitee entscheidet, sind bis zum 31. Oktober 1962 dem Sekretariat des Deutschen Arbeitskreises Vakuum, Frankfurt am Main 7, Rheingauallee 25, zuzustellen, bei dem auch eine erste Mitteilung über das Symposium kostenlos erhältlich ist.

*2. IFAC-Kongreß.* Die International Federation of Automatic Control hat 1960 erstmals in Moskau getagt. Der zweite IFAC-Kongreß wird nun vom 27. August bis 4. September 1963 in der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden, da gegenwärtig ein Schweizer, Professor ED. GERECKE, Vorstand des Instituts für Automatik und Industrielle Elektronik der ETH, Zürich, Präsident der IFAC ist.

*INEL 63.* Ebenfalls in der Schweizer Mustermesse in Basel gelangt vom 2. bis 7. September 1963 eine Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik, die INEL 63, zur Durchführung. Sie soll zur Anknüpfung technischer Gespräche zwischen Herstellern und Anwendern elektronischer Geräte beitragen, wobei sich die Fachleute aus Industrie und Forschung aus der ganzen Welt in Basel treffen werden.

*Comité pour la promotion de l'arsenic.* Die wichtigsten europäischen Herstellerfirmen für Arsenik haben ein Komitee für Arsenik-Produktion geschaffen, dessen Sitz sich in Paris 9<sup>e</sup>, 26, rue La-Fayette, befindet. Es soll als Informationszentrum dienen und die Forschung über Arsenik und seine Verbindungen unterstützen.

*Unterrichtsfilme über Kunststoffe.* Vor rund zwei Jahren hat die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie gemeinsam mit dem Institut für Film und Bild in Wissenschaft und Unterricht die Farbtonfilme «Kunststoffe – ihr Aufbau und ihr Verhalten» (Vorfühdauer 17 Minuten) und «Kunststoffe – ihre Verarbeitung» (Vorfühdauer 20 Minuten) herausgebracht. Der erste Film gibt unter Verwendung neuartiger beweglicher Modelle anschaulich die Zusammenhänge zwischen chemischem Aufbau, makromolekularer Struktur und physikalischem Verhalten von Kunststoffen wieder. Der zweite Film gibt einen Überblick über die Verarbeitungsverfahren der Kunststoffe als plastische Massen. An geeigneten Stellen wird auf wichtige Anwendungsgebiete hingewiesen. Insgesamt bieten die Filme, einander ergänzend, eine unter fachlichen und pädagogischen Gesichtspunkten aufgebaute lebendige Darstellung der Grundlagen der Kunststoffkunde. Sie haben in Fachkreisen viel Anerkennung als eine neuartige instruktive und

leicht faßliche Einführung in das Kunststoffgebiet gefunden. Nunmehr sind diese Filme mit Hilfe der gemeinnützigen Arbeitsgemeinschaft Inter Nations E.V. als Tonfilme mit Belegtext in englischer, französischer und spanischer Sprache synchronisiert worden. 16-mm-Vorführkopien mit Lichttonspur in deutscher Sprache können in der Schweiz gebührenfrei bei folgenden Stellen ausgeliehen werden: Schweizerisches Film-Archiv, Ankerstraße 3, Zürich; Schweizerischer Verein für Schweißtechnik, Basel 6, Postfach. Den käuflichen Erwerb von Kopien zum Dauergebrauch vermittelt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, Frankfurt am Main 1.

**Dokumentation der Molekül-Spektroskopie.** Zu der seit 1956 in regelmäßiger Folge im Verlag Chemie, Weinheim, erschienenen DMS-Kartei erschien eine Index-Kartei, durch die eine besonders schnelle und beliebig gewählte Auswahl aus dem großen in der Kartei angesammelten Spektrenmaterial ermöglicht wird. Die DMS-Index-Karten zeigen einzeln sofort alle Spektrenkarten mit gleichem Merkmal an.

**Eine IBM 1620 im Zürcher Rechenzentrum.** Das IBM Data Processing Center am Talacker 30 in Zürich ist neu mit einer leistungsfähigen elektronischen Rechenanlage vom Typ IBM 1620 ausgerüstet worden. Die IBM 1620 ist eine Anlage mit besonderer Eignung zur Bearbeitung technischer und wissenschaftlicher Aufgaben.

**Das Europa-Büro der E. I. Du Pont de Nemours & Co.** wurde am 1. August 1962 mit dem Büro der Direktion der Europa-Abteilung des Unternehmens in Genf zusammengelegt.

**25 Jahre Max-Buchner-Forschungstiftung** lautet der Titel einer Druckschrift, die bei der Dechema, Frankfurt am Main, erschienen ist. Nach einem zusammenfassenden Überblick über die Geschichte und die Leistungen der von der Dechema verwalteten Stiftung werden die bis jetzt elf Preisträger in Wort und Bild vorgestellt und die bisher geförderten Arbeiten aufgeführt. Die gut ausgestattete Schrift vermittelt ein eindrucksvolles Bild von der Tätigkeit der Max-Buchner-Forschungstiftung. Sie ist, soweit der Vorrat reicht, kostenlos erhältlich bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7.

**Der Jahresbericht 1961 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion**, veröffentlicht in Heft 5, Mai 1962, der Zeitschrift *Werkstoffe und Korrosion*, ist als Sonderdruck erschienen und kann bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7, kostenlos bezogen werden.

**Die Tätigkeitsberichte 1961 der Dechema**, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V., die einen interessanten Einblick in die umfangreiche Arbeit dieses gemeinnützigen technisch-wissenschaftlichen Vereins vermitteln, ist erschienen und ebenfalls kostenlos erhältlich bei der Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main 7.

**Petroleum Chemistry.** Pergamon Press gibt eine englische Übersetzung der russischen Zeitschrift *Neftekhimiya* unter dem Titel *Petroleum Chemistry* heraus. Arbeiten, die für den westlichen Leser von größerem Interesse sind, werden darin im vollen Wortlaut übersetzt, weniger wichtige Artikel nur in Kurzfassung. Das Jahresabonnement kostet £ 30.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Angliker Hans-Jörg, cand. chem., Mittlere Straße 76, Basel  
Bernhard Heinz, stud. chem., Dändlikerweg 65, Bern  
Burkhard Nicolaus, stud. chem., Hallwylstraße 89, Bern  
Camag, Chemie-Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG,  
Homburgerstraße 24, Muttenz

Demme Konrad, stud. chem., Landoltstraße 19, Bern  
Elliott-Automation AG, Holbeinstraße 32, Zürich 8  
Fankhauser Peter, stud. chem., Hörnliallee 145, Riehen  
Gerber Ulrich, stud. chem., Privatstraße 332, Gerlafingen  
Guanter Richard, stud. chem., Schönauweg 21, Burgdorf  
Haas Otto, stud. chem., Meisenweg 6, Solothurn  
Ingold Dr. W., dipl. Ing.-Chem., Scheuchzerstraße 71,  
Zürich 6

Instrumenten-Gesellschaft M. Witzthum & Co.,  
Sihlfeldstraße 10, Zürich 3  
Irmiger Ueli, stud. chem., Bierhübeliweg 35, Bern

Kamber M., stud. chem., Steinhofstraße 42, Burgdorf  
Nick Paul, stud. chem., Landgarbenstraße 10, Zollikofen BE  
Poschung Martin, stud. chem., Bahnhofstraße 2, Burgdorf  
Renggli E., Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen,  
Chamerstraße, Rotkreuz  
Rolli Hanspeter, stud. chem., Humboldtstraße 43, Bern  
Roth Paul, stud. chem., Zugstraße 12, Steffisburg BE  
Sager Kurt, stud. chem., Schönauweg 21, Burgdorf  
Schaffner Hansruedi, stud. chem., Pestalozzistraße 55, Burgdorf  
Strahm Rudolf, stud. chem., Ahornweg 13, Burgdorf  
Wenger Fritz, stud. chem., Chasserweg 2, Burgdorf  
Wenger Markus, stud. chem., Flurweg 12, Aarwangen BE

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

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. Juni 1962

J. SICHER (Institut für organische Chemie und Biochemie, Prag), *Über einige neuere Resultate aus der Chemie der mittleren Ringe*

1. Aus Arbeiten von PRELOG, COPE u. a. ist bekannt, daß Reaktionen, in welchen an einem Ring intermediär ein Carbonium-Ion ausgebildet wird, bei Derivaten der mittleren

Ringe (I,  $n = 8$  bis 11) einen transannularen Verlauf aufweisen. Die sauer katalysierte Solvolyse von 1,2-Epoxycycloalkanen, welche über das protonisierte Epoxyd (II,  $X = OH$ ) verläuft, ist ebenfalls eine transannulare Reaktion.



Es stellte sich die Frage, ob elektrophile Additionsreaktionen, bei welchen auch ein geladenes Teilchen (z. B.  $\text{II}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) als Intermediat postuliert wird, transannular verlaufen würden. Wir untersuchten deshalb die Addition von Brom an einige Cycloolefine mittlerer Ringgröße.

Das *trans*-Cyclodecen lieferte in etwa 20% Ausbeute ein kristallines Dibromcyclodecan, welches seinen Reaktionen und dem Dipolmoment gemäß als *trans*-1,6-Dibromcyclodecan erkannt werden konnte. *cis*-Cyclodecen gab analog ein Dibromid, welches auf die gleiche Weise als *cis*-1,6-Dibromcyclodecan identifiziert wurde. Aus der Reaktion zwischen Brom und *trans*-Cyclononen sowie *trans*-Cycloundecen wurden keine kristallinen Produkte erhalten; doch konnte aus dem charakteristischen Verlauf einiger Reaktionen der uneinheitlichen Produkte der Schluß gezogen werden, daß auch bei diesen Verbindungen die Addition von Brom eine transannulare Reaktion darstellt.

In der Addition von Brom an Cycloalkene mittlerer Ringgröße ist somit eine neue transannulare Reaktion gefunden worden.

2. Die Röntgenstudien von DUNITZ wie auch diejenigen von NOWACKI lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß das Kohlenstoffskellett in verschiedenen Cyclodecanderivaten die gleiche Konformation besitzt. Wenn man nun in das Cyclodecan in 1,4-Stellung je ein Paar von Methylgruppen einführt, sollten diese am Cyclodecanskellett so angelagert werden, daß keine von ihnen eine energetisch ungünstige, intraannulare Stellung einnehmen müßte. Die Dunitzsche Konformation erlaubt nur eine einzige Struktur, in welcher diese Bedingung erfüllt ist (Abb. 1). Die erwähnte Bis-gem.-Dimethylsubstitution könnte demnach gewissermaßen zu einer Fixierung der Konformation verschiedener Cyclodecanderivate führen.

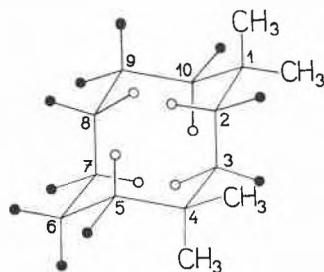
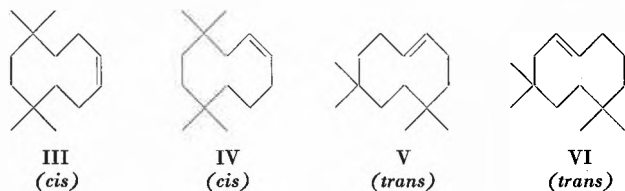


Abb. 1

- Extraannulare Wasserstoffatome
- Intraannulare Wasserstoffatome

Im Laufe von Arbeiten, welche wir in dieser Richtung ausführten, untersuchten wir u. a. das Verhalten von Cycloolefinen der Bis-gem.-Dimethylreihe in Reaktionen, welche bei Cyclodecen selbst zu transannularen Produkten führen. Zu diesem Zwecke stellten wir die Olefine III bis VI und die entsprechenden 1,2-Epoxyde her und untersuchten ihre sauer katalysierte Hydrolyse. Die Epoxyde der Olefine IV bis VI lieferten Gemische, in denen das «klassische» Produkt, d. h. das 1,2-Glycol, vollkommen fehlte.



Im Gegensatz dazu bot das dem *cis*-Olefin III entsprechende Epoxyd in sehr guter Ausbeute das «klassische» Produkt,

5,5,8,8-Tetramethylcyclodecan-*trans*-1,2-diol. Auch weitere, bei *cis*-Cyclodecen ausschließlich transannular verlaufende Reaktionen liefern bei dem Tetramethylcyclodecen III die «klassischen» Produkte. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die Konformation des *cis*-Tetramethylcyclodecens III eine andere ist als diejenige des *cis*-Cyclodecens. Dies steht im Einklang mit einfachen Modellvorstellungen, bei denen – unter Beibehaltung einer Konformation des Dunitzchen Typus – keine *cis*-Doppelbindung in die Stellung 7,8 eingebaut werden kann, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist.

3. Acetylderivate des Typus  $\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{R}'$  liefern, wie bekannt, durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak stereospezifisch die *trans*-Olefine. Die neun-, elf- und zwölfgliedrigen Cycloalkyne geben bekanntlich auch die *trans*-Cycloalkene, aber neben beträchtlichen Mengen der *cis*-Isomeren. Wir haben gefunden, daß das Cyclodecyn in dieser Hinsicht eine Ausnahme bildet, indem es sogar fast reines *cis*-Cyclodecen liefert.

Die Reduktion von 5,5,8,8-Tetramethylcyclodecyn lieferte nun in sehr guter Ausbeute überraschenderweise nicht das 5,5,8,8-Tetramethyl-*cis*-cyclodecen (III), sondern das 4,4,7,7-Tetramethyl-*cis*-cyclodecen (IV). Dieses Resultat weist darauf hin, daß die Bildung des *cis*-Olefins von einer 1,2-Verschiebung der Doppelbindung begleitet ist. Wir konnten weiter zeigen, daß eine derartige 1,2-Verschiebung der Doppelbindung im zehngliedrigen Ring auch bei anderen Reaktionen, in welchen ein Carbanion intermediär auftritt, stattfindet. Die möglichen sterischen Ursachen für diese ungewöhnliche Reaktionsweise wurden diskutiert.

Autoreferat

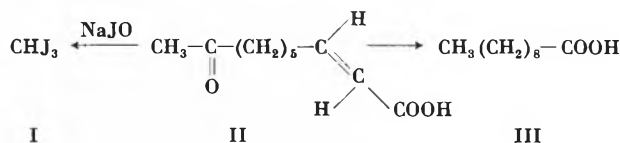
### Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. Juni 1962

Dr. O. SCHINDLER (Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern), *Isolierung und Konstitutionsermittlung von Inhaltsstoffen der Bienenkönigin*

Die Bienenkönigin bewirkt an Bienenarbeiterinnen einige spezifische Wirkungen, welche auf Pheromonen beruhen, die die Bienenkönigin produziert. Z. B. entwickeln sich die Ovarien der Arbeiterinnen, solange eine Königin im Staate ist, nicht; auch die Bildung von Weiselzellen (Wabenzellen, in denen aus der Larve eine Königin nachgezogen wird) beruht auf dem Fehlen einer Substanz, welche die Arbeiterinnen unter normalen Umständen von der Königin verabreicht erhalten.

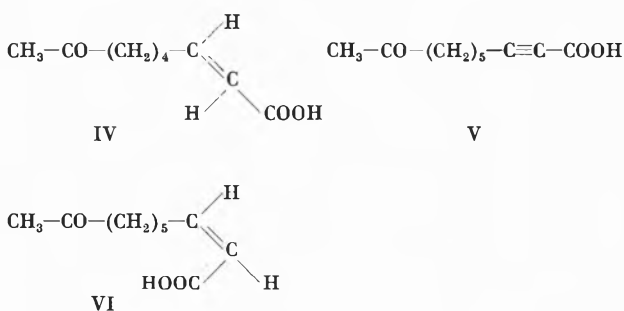
Aus alkoholischen Extrakten von Bienenköniginnen konnte das für die letztere Wirkung verantwortliche Pheromon (sogenannte Königinnensubstanz) isoliert werden. Die Substanz wurde aus angereicherten Extrakten durch präparative Papierchromatographie gewonnen. Sie erwies sich auf Grund des  $pK_a$ -Wertes und des charakteristischen UV-Absorptionsspektrums als  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure. Durch Oxydation mit  $\text{NaJO}$  wurde Jodoform (I) erhalten. Dieser Befund, zusammen mit charakteristischen Banden im IR (8,10 und  $8,65\ \mu$ ) bewies, daß die Substanz eine Methylketon-Gruppierung enthielt. Bei der Reduktion nach WOLFF-KISHNER wurde die unverzweigte Caprinsäure (*n*-Decansäure) (III) erhalten. Der Königinnensubstanz muß somit die Konstitution II zukommen. Die Stereochemie an der Doppelbindung folgte aus dem IR-Spektrum sowie durch die Synthese.



Die Synthese von II wurde durch Kondensation von 7-Keto-octanal-(1) mit Malonsäure nach DOEBNER durchgeführt.

Die synthetisierte Substanz zeigte die gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie das Naturprodukt. Auch vermochte die synthetisierte Substanz in sehr kleinen Dosen an königinnenfreien Bienenarbeiterinnen die Bildung von Weiszellen zu verhindern. Seither sind verschiedene andere Synthese-Wege in der Literatur beschrieben worden: R. K. CALLOW und N. C. JOHNSTON, *Bee World* 41 (1960) 152; R. H. JAEGER und Sir R. ROBINSON, *Tetrahedron* 14 (1961) 320; K. EITER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 619.

Der beschriebene Syntheseweg erlaubte auch den Aufbau des nächstniederen Homologen IV. Dieses zeigte die charakteristische Wirkung des Pheromones nicht mehr. Durch Partialhydrierung der Acetylenbindung in V wurde das der Königinnen-substanz entsprechende *cis*-Isomer VI erhalten. VI zeigte überraschend die gleiche biologische Wirkung wie das Naturprodukt.



Autoreferat

### Hydrobiologische Kommission der SNG

Kolloquium vom 10. August 1962 in Zürich

Dr. FRITZ SULZER (Assistant Professor, Department of Sanitary Engineering, School of Public Health, University of North Carolina, Chapel Hill [N. C., USA]), *Die Ausbildung von Fachleuten auf dem Gebiet des Gewässerschutzes in den USA*

Zu einem Verständnis der amerikanischen Schulungsmethoden für Gewässerschutzfachleute müssen die spezifisch amerikanischen Verhältnisse beachtet werden.

*Bedeutung des Gewässerschutzes in amerikanischer Sicht.* In den USA wie in andern industriellen Ländern stellten sich schon frühzeitig als Folge der ersten industriellen Revolution hygienische Mißstände, besonders auch Probleme der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, ein. Einerseits führte dies zur Errichtung von Gesundheitsämtern, die sich den hygienischen Problemen annahmen, andererseits wurde die Verfahrenstechnik für Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung entwickelt.

Heute werden große Bevölkerungsteile durch Aufbereitung von Flußwasser mit dem notwendigen Trink- und Brauchwasser versehen. Zum Schutze der verwendeten Flußwasser ist in weiten Regionen der USA die volle biologische Abwasserreinigung unter der Kontrolle der Gesundheitsämter eingeführt.

Die zweite industrielle Revolution (seit dem Zweiten Weltkrieg), von starken Bevölkerungsvermehrungen und typischen Urbanisierungen begleitet, hat neben einer Intensivierung der klassischen Gewässerschutzaufgaben neue Probleme aufgeworfen, z. B. die Planung der Maximalnutzung von Gewässern, die hygienische Bedeutung der anorganischen, organischen oder biologischen Spurenstoffe im Wasser, die Auswirkungen von synthetischen Chemikalien.

*Das amerikanische Schulsystem.* Eine gewisse Kenntnis des amerikanischen Schulsystems ist ebenfalls notwendig zum Verständnis der Ausbildungsmethoden. Praktisch alle amerikanischen Kinder besuchen heute sechs Jahre die Primarschule. Anschließend tritt ein Großteil in die untere Mittelschule (zwei Jahre) und die anschließende eigentliche Mittelschule (*high*

*school*, vier Jahre) ein. Typisch ist, daß keine Trennung der Schüler nach Begabung vorgenommen wird, dafür eine relativ beschränkte Auswahl an Fächern möglich ist. Die meisten Amerikaner beenden mit der *high school* ihre schulmäßige Ausbildung; sie werden am gewählten Arbeitsort angeleitet. Die Lehrlings- und die Techniker Ausbildung ist in den USA nicht bekannt. Das Studium an der Hochschule, d. h. im College, führt in vier Jahren zum Grad eines «Bachelor». Je nach Studienrichtung kann ein B. A. oder B. S., eventuell mit einer gewissen Spezialisierung verbunden, erworben werden. Nur wenige College-Absolventen wenden sich einer höheren Ausbildung an einer «Graduate School» (eigentliche Universität) zu, um einen «Master-» oder Dokortitel zu erlangen.

*Die benötigten Fachkräfte.* Für den Gewässerschutz werden, neben angeleiteten Arbeitern und weiterem Hilfspersonal, folgende Personen mit Hochschulausbildung benötigt:

- Inspektoren, untere Ingenieure, Chemiker, Biologen: diese sollen einen «Bachelor»-Grad haben, werden im übrigen aber am Arbeitsort angeleitet.
- Höhere Beamte, Werksleiter, höhere Ingenieure: diese müssen zumindest einen «Bachelor»-Grad, neben entsprechender Praxis, besitzen, jedoch ist ein «Master»-Grad in vermehrtem Maße erwünscht.
- Lehrpersonal und Forscher: diese sollen im Besitze eines akademischen Grades sein, vorzüglich eines Dokortitels auf naturwissenschaftlichem oder technischem Gebiet.

*Die Ausbildung an der UNC.* Die Gesundheitsingenieurabteilung an der Universität von Nordcarolina (Department of Sanitary Engineering, University of North Carolina), die hier als Beispiel herangezogen wird, hat sich zur Aufgabe gestellt, Fachleute der beiden letzteren Gruppen auszubilden. Diese Ausbildung erfolgt im Rahmen der Schule für öffentliches Gesundheitswesen (School of Public Health). Kandidaten mit einem «Bachelor»-Grad erwerben üblicherweise in einem einjährigen Kurs einen «Master»-Grad. In erster Linie wird auf eine Festigung des grundlegenden naturwissenschaftlichen Denkens gezielt. Ferner wird die Einführung in das Ideengut des «Public Health» als wichtig erachtet («Public Health befaßt sich mit der Diagnose und Behandlung des Gesundheitszustandes der menschlichen Gemeinschaften», lautet eine knappe Definition). Für Ingenieure, Gesundheitsinspektoren sowie Chemiker/Biologen werden jedoch zum Teil getrennte Fachausbildungskurse geboten. Für Ingenieure werden neben den theoretischen Grundlagen für Einrichtungen und Verfahren die praktisch angewendeten Baueinrichtungen und Verfahren behandelt. Inspektoren haben sich vornehmlich mit allgemeinen Fragen der Umgebungshygiene sowie mit der Wasser-, Milch- und Lebensmittelkontrolle zu beschäftigen. Für Chemiker/Biologen sind Kurse über die naturwissenschaftlichen Grundlagen technischer Verfahren, über Limnologie und über analytische Instrumentalmethoden vorgeschrieben. Alle drei Studentengruppen werden in ausgewählte analytische Einheitsmethoden (chemisch und bakteriologisch) sowie in die Meßmethoden und Probleme der Radioaktivität eingeführt. In vermehrtem Maße wird versucht, den Studenten ein zweijähriges Studium dieser Gebiete zu ermöglichen, da die Materialfülle überwältigend ist und nur in zweijährigem Studium eine gewisse Fächerwahl für den Studenten möglich wird. Erst in neuerer Zeit ist jedoch die entsprechende Studienfinanzierung durch großzügige Stipendien des Bundesgesundheitsdienstes möglich geworden. Bis vor kurzem waren einjährige Stipendien im Betrage von über 3000 Dollar pro Student das übliche. Auch manche Staatsgesundheitsdienste ermöglichen ihren Angestellten das Fachstudium durch Erteilung von bezahlten einjährigen Urlauben. Schließlich offeriert auch die Universität Assistentenstellen, die in Kombination mit Forschungsunterstützungen den Studenten während einer zweijährigen Ausbildungszeit den Unterhalt ermöglichen. *Autoreferat*

## Economie Wirtschaft Economia

## Schweizerische chemische Industrie

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1962, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2 705	14 082	2 654	15 019	10 656	65 023	9 348	59 521
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	43 122	266 113	43 857	227 956	27 810	178 232	28 683	182 511
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	34 848	202 029	34 158	182 735	5 754	33 447	4 390	27 621
Düngemittel .....	31 a	215	938	226	880	6 753	18 813	6 080	17 862
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	38 364	236 681	42 221	227 232	6 686	40 160	6 639	40 370
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5 312	32 602	5 730	28 408	2 835	18 184	2 945	15 733
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs .....	34	3 420	22 975	3 323	20 091	2 327	14 250	2 387	12 552
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	836	4 047	657	3 957	1 245	6 831	1 028	6 089
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	125	1 553	418	2 013	287	1 457	329	1 207
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	44	103	41	114	272	1 525	333	1 429
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie .....	38	10 858	64 921	7 362	55 195	4 727	30 370	5 222	27 984
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	8 287	51 716	8 543	48 805	17 976	102 324	14 993	90 493
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	2 798	17 071	3 239	16 983	14 363	83 820	14 725	76 733
<b>Total</b>		<b>150 934</b>	<b>914 831</b>	<b>152 429</b>	<b>829 388</b>	<b>101 691</b>	<b>594 436</b>	<b>97 102</b>	<b>560 105</b>

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1962, kumulativ für Januar bis Juni 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1961	Total Jan.-Juni 1961
Maschinen und Apparate .....	200 753	1 088 494	181 339	993 406	138 771	801 568	114 414	613 685
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	42 680	245 047	44 038	240 652	47 319	263 437	38 062	217 418
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	37 221	193 309	30 136	164 834	19 511	106 164	16 501	86 878
Diverse Fahrzeuge .....	5 705	36 726	9 561	31 544	116 001	785 205	87 211	602 122
Diverse Metalle .....	41 490	235 828	40 695	223 769	142 906	894 256	154 090	830 175
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	22 077	135 144	20 152	115 287	26 958	164 198	23 326	148 560
Uhren .....	124 679	657 130	108 818	579 920	3 669	21 551	3 377	18 966
Chemische Erzeugnisse .....	150 934	914 831	152 429	829 388	101 691	594 436	97 102	560 105
Textilien .....	80 201	537 256	77 292	504 016	84 608	578 475	81 772	542 543
Erzeugnisse übriger Industrien .....	91 873	528 779	86 306	489 295	407 075	2 285 539	383 437	2 035 032
<b>Total</b>	<b>797 613</b>	<b>4 572 544</b>	<b>750 766</b>	<b>4 172 111</b>	<b>1 088 509</b>	<b>6 494 829</b>	<b>999 292</b>	<b>5 655 484</b>

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

## Israel

Wie das Israel Directorate of Customs and Excise bekanntgab, beabsichtigt Israel, den Zolltarif der Brüsseler Nomenklatur anzupassen.

## Ägypten

Wie der ägyptische Industrieminister erklärte, erhielt die deutsche Firma Chemiebau Dr. A. Zieren in Köln den Auftrag für den Bau einer Fabrik zur Herstellung von Superphosphatdünger in der Nähe der oberägyptischen Stadt Assiut.

## Südafrika

Nachdem die Umstellung der südafrikanischen Währung von Pfund auf Rand und damit auf das Dezimalsystem reibungslos erfolgt ist, prüft die Regierung die Möglichkeiten für eine Einführung des gleichen Systems auf alle übrigen Anwendungsgebiete.

## Syrien

Am 24. Juli 1962 ist das syrische Pfund von bisher 357/358 auf 380/382 syrische Piaster je US-\$ abgewertet worden (1 syrisches Pfund = 100 Piaster).

## Philippinen

Die philippinische Zentralbank hat vor kurzem die zur Eröffnung eines Importakkreditivs erforderlichen Depots (*time deposits*) herabgesetzt. Alle Einfuhren – Transaktionen bis zu 100 \$ ausgenommen – müssen durch Akkreditive gedeckt sein. Bedingung ist, daß Einfuhren, die nicht speziellen Depotstellungen unterliegen, durch Kasse gegen Dokumente oder Dokumente gegen Akzept finanziert werden.

## Polen

In Lodz wurde mit dem Bau einer neuen Chemiefaseranlage begonnen. Das Werk wird nach dessen Fertigstellung im Jahre 1965 10 000 jato «Anilana»-Faser (Polyacrylnitrilfaser) herstellen. Die Investitionen belaufen sich auf rund 800 Millionen Zloty.

## Großbritannien

Die dem Unilever-Konzern angeschlossene Joseph Crosfield & Sons Ltd. hat in Warrington (Lancs.) eine modernste teilautomatische Seifenfabrik in Betrieb genommen. Die Baukosten beliefen sich auf etwa eine Million Sterling.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Great Chemists*. Von E. FARBER. XXVI + 1642 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1961. Gebunden 222 s. – Jedem Chemiker deutscher Zunge ist G. BUNGES zweibändiges *Buch der großen Chemiker* (Verlag Chemie) wohl bekannt. Es erschien in den Jahren 1929 und 1930 und enthält 68 Biographien. BUNGE lebt nicht mehr, und so ist es denn von EDUARD FARBER, der 1916 seine Chemikerlaufbahn am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem begann und heute in Washington (D.C.) lebt, ein verdienstvolles Unterfangen gewesen, ein neues und ergänztes Buch der großen Chemiker herauszubringen, diesmal in englischer Sprache. Das Werk umfaßt sechs historisch-zusammenfassende Kapitel und 108 Einzelbiographien. Zurzeit noch lebende Forscher wurden nicht eingeschlossen. Für die Reihenfolge der behandelten Chemiker war das Geburtsdatum maßgebend. Die Einzelbesprechungen beginnen mit PARACELSDUS (1493) und enden mit W. H. CAROTHERS (1896), dem Erfinder des Nylon. FARBER hat wohl selber einige Kapitel geschrieben, aber im übrigen ist die Zahl der Autoren fast so groß wie die Zahl der Biographien. Alle Biographen sind oder waren selber bekannte Chemiker, und von manchen findet man an anderer Stelle die eigene Biographie. Lange nicht alle Biographien sind somit speziell für das vorliegende Buch geschrieben worden. Bei einer größeren Zahl handelt es sich einfach um Übersetzungen der Biographien aus der Sammlung von BUNGE. Viele andere sind früher publizierte Nachrufe oder Jubiläumsaufsätze. Der Besitz von BUNGES Buch sollte aber nicht zum Verzicht auf FARBERS Werk verleiten. Erstens bringt letzteres zusätzlich viele neue Biographien, und zweitens wird der Vergleich zwischen den beiden Werken oft besonders interessant sein und zeigen, wie schwer es ist, das Verdienst großer Männer gegeneinander abzuwägen. So ist es z. B. sehr aufschlußreich, als Ergänzung zum ausführlichen Aufsatz über KEKULÉ bei BUNGE die Biographie von COUPER bei FARBER zu lesen. Es wird dann deutlicher, daß beide zusammen als die Begründer der organischen Strukturlehre gelten müssen. – FARBERS BUCH sollte in keiner chemischen Bibliothek fehlen, als wertvolles Nachschlagewerk für den historisch Interessierten und zur Weckung des historischen Interesses bei der heranwachsenden Chemikergeneration. Sein einziger Fehler ist die drucktechnisch mangelhafte Wiedergabe der Porträts, bei denen man glaubte, auf Kunstdruckpapier verzichtet zu können.

H. Nitschmann

*Advances in Protein Chemistry*, Vol. 16. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, K. BAILEY und J. T. EDSALL. VIII + 571 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00. – Die Buchreihe *Advances in Protein Chemistry* ist jedem, der mit Eiweißchemie zu

tun hat, bestens bekannt und bedarf keiner Empfehlung. Jedem neu erscheinenden Band sieht man sozusagen mit Begierde entgegen. Auch das Volumen 16 mit seinen sechs Kapiteln täuscht die hochgespannten Erwartungen nicht. – HARRINGTON und VON HIPPEL behandeln sehr eingehend die Struktur von Collagen und Gelatine, DESNUELLE und ROVERY die Proteine des exokrinen Pankreas. DIXON und WEBB beleuchten die quantitativen und theoretischen Grundlagen der seit Jahrzehnten für die Isolierung von Proteinen empirisch verwendeten Aussalzmethode. WITHKOP hat die nicht-enzymatischen Methoden für die bevorzugte oder selektive Spaltung und Modifizierung von Proteinen zusammengestellt. In den letzten zehn Jahren waren es ja vor allem mehr oder weniger selektive enzymatische Spaltungen, die bei der Ermittlung der Primärstruktur der Proteine eine entscheidende Rolle spielten. Heute verfügt man nun über eine Reihe zum Teil sehr spezifischer, rein chemischer Spaltungen, die auf intramolekulare Verschiebungs- oder Eliminationsreaktionen beruhen. Die sich hier ergebenden Möglichkeiten umfassend dargestellt zu haben, scheint uns besonders verdienstvoll. Die beiden letzten Kapitel befassen sich mit Fragen der molekularen Konformation, die heute ebenfalls im Brennpunkt des Interesses stehen. JEN TSI YANG behandelt die Viskosität von Makromolekülen allgemein in Beziehung zu ihrer Konformation, während URNES und DOTY die Abhängigkeit der optischen Drehung von der Konformation bei Polypeptiden und Proteinen diskutieren. Alle Kapitel sind – wie gewohnt – mit zahlreichen Literaturreferenzen versehen. Volumen 16 reiht sich würdig an seine Vorgänger.

H. Nitschmann

*Natural Organic Macromolecules*. Von B. JIRGENSONS. X + 464 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 63 s. – Der Versuch, das riesige Gebiet der natürlichen Makromoleküle in einer knappen Übersicht zu behandeln, ist gewagt. Aber zweifellos wird eine große Schar von Lesern dem Autor dankbar sein, daß er ihn unternommen hat. JIRGENSONS hat sich bemüht, von einem vorwiegend chemischen Standpunkt aus die natürlichen Makromoleküle als ein Teilgebiet der organischen Chemie zu schildern und ihre Rolle im biologischen Geschehen darzutun. – Damit wendet er sich vor allem an die Lernenden, d. h. an die Studenten, und zwar nicht nur an die Adepten der Chemie und Biochemie, sondern ganz besonders auch an die Biologen, die ja heute ohne ein vertieftes Verständnis auch der Chemie des Stofflichen ihrer Untersuchungsobjekte kaum noch auskommen. Das Buch ist denn auch bewußt so geschrieben, daß es auch vom Nichtchemiker ohne besondere Schwierigkeiten gelesen werden kann. Der Stoff ist in drei Teile aufgeteilt. Im ersten werden auf etwa 100 Seiten die Methoden der Isolierung und analy-

tischen Untersuchung einschließlich Strukturermittlung skizziert. Der zweite und umfangreichste Teil enthält eine sehr gedrängte Übersicht über die wichtigsten Vertreter unter den natürlichen organischen Makromolekülen. Der dritte Teil zeigt an ausgewählten Beispielen die Anwendung der grundlegenden Erkenntnisse der Makromolekularchemie in Medizin und Biologie, wobei sogar die neusten Ideen über den Mechanismus der Reproduktion biologischer Einheiten und das Problem der Urzeugung des Lebens zur Sprache kommen. Das Buch ist sehr klar und anschaulich, ja fesselnd geschrieben und gut illustriert. Als erste Einführung und als Übersicht kann es gerade wegen seiner Beschränkung auf das Wesentlichste sehr empfohlen werden.

H. Nitschmann

*Handbuch der mikrochemischen Methoden.* Herausgegeben von F. HECHT und M. K. ZACHERL. Band III: *Anorganische chromatographische Methoden. Anorganische Chromatographie und Elektrophorese.* Von M. LEDERER, H. MICHL, K. SCHLÖGL und A. STEGEL. *Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse.* Von G. KAINZ. IV + 225 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1961. Gebunden Fr. 72.-. – Der vorliegende dritte Band des *Handbuchs der mikrochemischen Methoden* widmet sich hauptsächlich der anorganischen Chromatographie. Ein kürzerer, etwa 30 Seiten fassender Teil orientiert über die gaschromatographische Bestimmung anorganischer Stoffe. – Einleitend werden die theoretischen Grundlagen und die allgemeine Arbeitsmethodik der verschiedenen analytischen Verfahren, wie Adsorptionschromatographie, Verteilungschromatographie, Ionenaustauschchromatographie und Papierelektrophorese, behandelt. Die Beschreibung der Ergebnisse und der konkreten Beispiele, die den Hauptteil der Monographie ausmacht, ist alsdann nach Elementen geordnet, und innerhalb jedes Abschnittes werden die Anwendungsmöglichkeiten der erwähnten vier Verfahren diskutiert. – Der Wert des Buches liegt vor allem in der außerordentlich reichen Zusammenstellung der Originalliteratur, die im allgemeinen die Publikationen bis und mit 1958 enthält. Im einleitenden Kapitel über Papierelektrophorese vermissen wir eine eingehendere Beschreibung der Methode der «elektrophoretischen Ionenfokussierung», die sich vor allem bei der Bestimmung von kleinsten Mengen von Radioisotopen bewährt hat. Der Band wird sicher nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Biologen, dem Geologen, dem Physiker usw., der sich vor anorganische analytische Probleme gestellt sieht, sehr gute Dienste leisten.

S. Fallab

*Biological Alkylating Agents.* Fundamental Chemistry and the Design of Compounds for Selective Toxicity. Von W. C. J. ROSS. Cancer Monograph Series. X + 232 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 55s. – Die vielfältigen Wirkungen, welche alkylierende Substanzen auf die Bestandteile der lebenden Materie ausüben, bringen es mit sich, daß dieser Stoffklasse von seiten der Biochemie und Biologie mehr denn je großes Interesse entgegengebracht wird. Dies vor allem deshalb, weil eine Reihe von ihnen – je nach Dosierung – eine mehr oder weniger selektive zytostatische, mutagene oder zytotoxische Wirkung ausüben vermag. Sie sind denn auch bereits mehrfach und mit wechselndem Erfolg für die Chemotherapie bösartiger Geschwülste und Blutkrankheiten (Leukämie) eingesetzt worden. Nicht weniger bedeutungsvoll ist die Eigenschaft mancher alkylierender Agenzien, Wirkungen auszuüben, welche denjenigen nach Bestrahlung auffallend ähnlich sind. Diese radiomimetischen Effekte dürften mit der Bildung von Radikalen bei der metabolischen Umsetzung dieser Stoffe in Zusammenhang stehen. – In der vorliegenden kurzgefaßten Monographie wird in einem ersten Teil auf die chemischen und biochemischen Aspekte der Alkylierung eingegangen: Nach einer systematischen Übersicht über das Wesen der Alkylsubstituierung und über die verschiedenen Gruppen alkylierender Agenzien werden anhand ausgewählter Beispiele die Wechselwirkungen zwischen nucleophilen Zentren und Alkylierungsmitteln besprochen (z. B. Senfgas, Di-epoxybutan). Ferner wird an Beispielen auf die Rolle verschiedener Versuchsfaktoren (pH, Substituenten) hingewiesen. Weitere Kapitel sind In-vitro-Reaktionen mit einzelnen Zellbestandteilen, dem Verteilungsmuster und dem Umsatz dieser Stoffe im Organismus sowie vor allem ihrer Wirkung auf Nucleinsäuren, Proteine und Enzyme gewidmet. Im letzterwähnten Abschnitt wird eher ausführlich auf das Kernproblem eingegangen, wie es nach Einwirken auf die DNS zu einer Veränderung der genetisch festgelegten Information kommen kann. – Der zweite Teil, der gleich wie der erste fünf Kapitel umfaßt, ist derjenigen Fragestellung gewidmet, welche für die praktische Anwendung alkylierender Stoffe als Krebsheilmittel ausschlaggebend ist: Wie läßt sich eine möglichst gezielte Wirkung auf Krebszellen erreichen? (Titel: The Design of

Compounds for Selective Toxicity.) Es werden die folgenden theoretischen Möglichkeiten diskutiert: a) Beeinflussung der Toxizität und des Verteilungsmusters durch Abwandlung der chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften; b) Erreichen einer gezielten Wirkung durch Verabreichung inaktiver Vorstufen, welche ausschließlich im zu beeinflussenden Gewebe (z. B. Tumor) durch enzymatische Aktivierung, z. B. Hydrolyse, Oxydation oder Reduktion, in die wirksame Form übergeführt werden; c) Selektive Schonung der normalen Gewebe durch Verabreichung aktiver Stoffe, welche daselbst rasch entgiftet werden, in den zu beeinflussenden Tumorzellen dagegen infolge Fehlens detoxifizierender Enzyme voll zur Wirkung gelangen; d) Steigerung der Wirkung durch lokale Anwendung (Perfusion), durch gezielten Schutz empfindlicher Organe oder durch Kombination verschiedener Arzneimittel. Wenn auch alle diese Möglichkeiten mit experimentellen Beispielen belegt werden können, so ist das Ziel einer idealen, d. h. auf die Dauer wirksamen und selektiven Chemotherapie des Krebses noch lange nicht erreicht. Gerade deshalb ist die Lektüre dieses klar abgefaßten, gut illustrierten und mit Literaturzitate wohlversehenen Werkes jedem Chemiker und Biologen, der am Krebsproblem interessiert ist, sehr zu empfehlen.

H. Aebi

*Mechanisms of Sulfur Reaction.* Von W. A. PRYOR. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. XIV + 241 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden 76 s. – Das Werk behandelt einen Ausschnitt aus der Chemie des Schwefels. In einem der ersten Kapitel werden die Thiole und ihre Reaktionen beschrieben; auf die meisten Kondensations- oder Ringschlußreaktionen, in denen Schwefelwasserstoff oder Sulfhydrilverbindungen beteiligt sind, hat der Verfasser verzichtet, ebenso auf die Synthese schwefelhaltiger Heterozyklen. Ausführlich werden die Chemie der Disulfide und die Reaktionen des atomaren Schwefels, so die Umsetzungen mit Olefinen und die Schwefeldehydrierungen behandelt. Im Zentrum des Buches steht daher die Oxydation ketonischer, olefinischer, Hydroxyl- oder Aminogruppen enthaltender organischer Verbindungen zu Aldehyden, Carbonsäuren oder Carbonsäureamiden, d. h. die Willgerodtsche Reaktion und ihre vielen Modifikationen. Diese dürften ziemlich quantitativ erfaßt sein. Eine 16seitige tabellarische Zusammenfassung am Schluß des Buches bringt, nach Ausgangsmaterialien geordnet, eine Übersicht der Verbindungen, die durch Schwefel oxydiert worden sind, wobei aber offenbar nur die Oxydationen unter Willgerodt-Bedingungen zu verstehen sind, Oxydationen von Typus des Diphenylamins zu Phenothiazin, um ein Beispiel zu nennen, fehlen. Einige Ausführungsbeispiele zu jedem Kapitel vervollständigen und ergänzen die Arbeit. Wertvoll an PRYORS Buch ist das ausführliche Eingehen auf die Mechanismen der beschriebenen Reaktionen. Wo sie nicht vorliegen, versucht der Autor eigene Deutungen zu geben. Der Chemiker, der sich mit Schwefelchemie befaßt, wird gerne zum vorliegenden Werke greifen, in Bibliotheken wird es eine noch vorhandene Lücke schließen (wir denken vor allem an die Willgerodt-Reaktion), für den Gebrauch zu Unterrichtszwecken oder für den Studenten wird es jedoch kaum in Frage kommen.

A. Marxer

*Progress in Stereochemistry, Vol. 3.* Von P. B. D. DE LA MARE und W. KLYNE. VIII + 368 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 75s. – Wie die beiden vorhergehenden Bände dieser Serie enthält auch Band 3 Kapitel aus der organischen, der anorganischen, der physikalischen Chemie und der Biochemie, jedes von hervorragenden Spezialisten geschrieben. Häufig handelt es sich nicht bloß um stereochemische Betrachtungen, sondern um wertvolle allgemeine Einführungen in wichtige Spezialgebiete. Dies gilt z. B. für das Kapitel von BRADLEY über die Chemie und Stereochemie der Bor- und Aluminiumverbindungen, dasjenige von GILLESPIE und WHITE über kernmagnetische Resonanz und Stereochemie, von SICHER über die Stereochemie vielgliedriger Ringe und von ARCUS über die Stereochemie von Additionspolymeren. Ein Artikel von LEVY, TALALAY und VENABLE über den stereochemischen Verlauf von enzymatischen Reaktionen an meso-Kohlenstoffatomen (d. h. an CH<sub>2</sub>-Gruppen), bringt eine Zusammenfassung von asymmetrischen Reaktionen, die an symmetrischen Substraten mit Hilfe von Wasserstoffisotopen nachgewiesen werden können. Wertvolle Fortschrittsberichte sind: TAUBE, Sterische Probleme bei der Hydratation von Ionen in Lösung; MILLEN, Drehungsbeschränkung um Einfachbindungen; GOLD, Sterische Effekte in Säuren-Basen-Reaktionen. Ohne Zweifel wird jeder an der Forschung interessierte Chemiker auch in diesem Band mehrere Kapitel finden, die ihn speziell interessieren.

H. Dahn

*Autoxidation and Antioxidants*, Vol. 1. Herausgegeben von O. LUNDBERG. Mehrere Autoren. XIV + 450 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 117 s. – Innerhalb der chemisch-technischen Forschung hat das Kapitel Autoxydation in den letzten Jahren erheblich an Interesse gewonnen. Das ist verständlich, sowohl vom Standpunkt des reinen Chemikers oder Physiko-Chemikers aus, der hier ein weites Feld experimentell und theoretisch bisher wenig bearbeiteter Probleme gefunden hat, vor allem aber auch vom Standpunkt des praktisch denkenden Forschers aus, da autoxydationsverhindernde Verbindungen heute großtechnisches Interesse besitzen. Obengenanntem Herausgeber und Verleger kommt daher für ihr Unternehmen, das bisher auf diesem Gebiet erlangte Wissen zu sammeln und als zweibändiges Werk herauszugeben, großes Verdienst zu. – Der vorliegende erste Band befaßt sich mit Autoxydationsreaktionen und mit den theoretischen Grundlagen für ein Verständnis der Wirkung von Antioxydantien. Der zweite Band, der in der nächsten Zukunft erscheinen soll, wird sich hauptsächlich mit den technischen Anwendungen, wie Konservierung von Nahrungsmitteln, Fetten, Ölen, Erdöl- und Gummiprodukten, beschäftigen. In drei größeren Kapiteln des ersten Bandes wird der Verlauf von Autoxydationsreaktionen mit Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und verschiedenen anderen Verbindungen beschrieben. Zwei von N. URI verfasste Kapitel widmen sich den physikalisch-chemischen Aspekten von Reaktionen mit molekularem Sauerstoff und geben ein abgerundetes Bild der zurzeit akzeptierten Theorien über Kinetik und Mechanismus von Autoxydationsreaktionen. Die Theorie der Radikal-Kettenreaktion nimmt innerhalb dieser theoretischen Kapitel naturgemäß einen großen Raum ein. Ein weiteres, etwas kürzeres theoretisches Kapitel handelt von Autoxydationsreaktionen, die durch Metalle und andere Agenzien katalysiert sind. Autoxydationen, die durch Photonen oder ionisierende Strahlen induziert werden, sind in besonderen Kapiteln behandelt. Etwas mager vielleicht ist der biochemische Teil ausgefallen. Der Autor des Kapitels beschränkt sich auf die experimentelle Beschreibung der autoxydationskatalytischen Wirkung von Lipoxidase und verschiedenen Hämatinverbindungen. Ein Kapitel über «Analyse von Autoxydationsmischungen», das für alle experimentell auf diesem Gebiete Tätigen wertvolle Hinweise und Informationen enthält, schließt den interessanten Band ab.

S. Fallab

*Methods in Hormone Research*. Edited by R. I. DORFMAN. Academic Press, New York/London 1962. Volume I: *Chemical Determinations*. XIV + 423 Seiten. Gebunden \$ 16.00. Volume II: *Bioassay*. XVI + 774 Seiten. Gebunden \$ 24.00. – Die endokrinologische Diagnostik ist eines jener Spezialgebiete der klinischen Chemie, auf welchem im Verlaufe des vergangenen Jahrzehnts besonders große Fortschritte zu verzeichnen gewesen sind. Dies hat einerseits wesentlich zur Präzisierung und Klärung unserer Kenntnisse über die Funktion der Inneren Sekretion beigetragen; andererseits ist aber die Methodik der Hormonbestimmung in Blut, Harn oder Gewebeproben auf Grund der sich stellenden hohen Anforderungen zu einem eigenen Spezialgebiet der klinisch-chemischen Analyse geworden. In Anbetracht der bedeutenden Rolle, welche die Hormontherapie in der modernen Medizin spielt, ist es daher sehr zu begrüßen, daß DORFMAN den Versuch unternommen hat, das methodische Rüstzeug, welches heute dem Endokrinologen zur Verfügung steht, zusammenfassend darzustellen. Wie sich bei der Durchsicht des zweibändigen Werkes unschwer feststellen läßt, ist dies dem Herausgeber und seinen 28 Mitautoren voll und ganz gelungen. Dies vor allem deshalb, weil nicht einfach eine Vielzahl von Methoden beschrieben, sondern auf eine kritische Beurteilung von Arbeitsvorschriften und Resultaten großer Wert gelegt wird. – Im ersten, die chemischen Bestimmungsmethoden enthaltenden Band, sind sieben der insgesamt neun Kapitel den Steroidhormonen gewidmet (Östrogene, 17-Ketosteroidoide und Testosteron, Progesteron, Pregnandiol und Pregnatriol, Pregnatriolon, Adrenocorticosteroidoide, Aldosteron und Metabolite), während sich die beiden restliche Beiträge mit Abkömmlingen des Tyrosins befassen (Adrenalin und Noradrenalin, Thyroxin). Der zweite, wesentlich umfangreichere Band enthält eine reiche Auslese biologischer Bestimmungsmethoden. Der Methodensammlung ist – was ganz besonders zu begrüßen ist! – als Teil I ein Abschnitt über statistische Probleme, wie sie sich bei biologischen Tests ergeben (Streuung!), vorangestellt worden. Diese Ausführungen tragen der oft gemachten Beobachtung Rechnung, daß Auswahl, Gruppierung und Behandlung der Versuchstiere in erster Linie über Erfolg – oder Mißerfolg – entscheiden. In den sieben Beiträgen des Teiles II wird mit aller nur wünschenswerten Gründlichkeit auf die für die Steroidhormone heute zur Verfügung stehenden Testmethoden eingegangen. Neben den «klassischen» Bioassay-Methoden haben darin auch eine Reihe von

*in-vitro*-Tests Aufnahme gefunden. Diese dürften zwar in der Mehrzahl der Fälle für den klinischen Routinebetrieb noch nicht «reif» sein, doch kommt ihnen im Hinblick auf die Deutung der Hormonwirkungen größtes biochemisches Interesse zu, z. B. Östrogene als spezifische Effektoren von DPN- (bzw. NAD-) abhängigen Placenta-Enzymen. Schließlich werden in besonderen Abschnitten diejenigen Methoden behandelt, welche zur Erfassung von Hormonantagonisten dienen (z. B. Antiöstrogene, Ovulationshemmer). In Teil III befaßt sich der Großteil der Beiträge mit der quantitativen Erfassung von Peptid- und Proteohormonen, deren Aktivität einzig durch biologische Testmethoden gemessen werden kann (z. B. Glucagon, Insulin, ACTH, TSH, SH, Hypophysenhinterlappenhormone). In Teil IV wird zum Abschluß ein vom Herausgeber verfaßter Überblick über die zurzeit von einer offiziellen Organisation (Cancer-Chemotherapy National Service Center Program; U.S. Public Health Service) angenommenen Standardmethoden gegeben. Die meisten Beiträge sind gut und anschaulich illustriert sowie mit Literaturzitaten (bis etwa 1960) reichlich versehen. Autoren- und Sachregister sind für Band I und II getrennt erstellt worden. Das vorliegende Werk darf ohne Zweifel als Standardwerk der endokrinologischen Methodik bezeichnet werden und dürfte allen denjenigen beste Dienste leisten, welche sich in Unterricht und Forschung irgendwie mit der Bestimmung von Hormonen zu befassen haben.

H. Aebi

*An Introduction to the Biochemistry of the Cancer Cell*. Von H. BUSCH. XIV + 424 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 13.50. – Seit dem Erscheinen von J. P. GREENSTEINS *Biochemistry of Cancer* im Jahre 1954 hat infolge der großen Fortschritte der Biochemie eine tiefgreifende Neuorientierung der Krebsforschung stattgefunden. HARRIS BUSCH hat es nun in der vorliegenden Monographie unternommen, eine Einführung in den gegenwärtigen Stand des Wissens und die modernen Anschauungen über die biochemischen Aspekte der neoplastischen Entartung zu geben. Das Buch wendet sich, entsprechend seiner Bezeichnung als «Einführung», in erster Linie an interessierte Studenten biologischer, biochemischer und medizinischer Richtung, vermag jedoch auch dem weiter fortgeschrittenen Leser viel zu bieten, obschon auf Vollständigkeit in der Darstellung bewußt verzichtet wird. Die Behandlung des Stoffes gliedert sich in zwei Teile, welche, von der üblichen Begriffsdefinition etwas abweichend, dem «Genotyp» und dem «Phänotyp» der Krebszelle gewidmet sind. Im ersten Teil werden die neueren Erkenntnisse der biochemischen Genetik, des Aufbaus und der Funktion der Nucleinsäuren und Nucleoproteine sowie deren Anwendung auf die Charakterisierung der Krebszelle, ihre Entstehung und ihre Beeinflussung durch Hemmstoffe besprochen. Im zweiten Teil kommen speziellere Funktionen der Krebszelle, wie die Produktion bestimmter Proteine, der Kohlehydrat-Stoffwechsel, der biochemische Parasitismus und das immunologische Verhalten, zur Darstellung. Die Behandlung des Stoffes dürfte gelegentlich, besonders in den einleitenden Kapiteln, entsprechend der Bezeichnung des Buches als Einführung etwas systematischer sein. Ebenso erscheint die Auswahl der Literaturangaben manchmal etwas zufällig erfolgt zu sein. Das Buch ist sehr anregend, anschaulich und flüssig geschrieben, enthält gute und instruktive Abbildungen und gibt auch einen schönen allgemeinen Überblick über das faszinierende Gebiet der modernen Nucleinsäure-Biochemie.

R. Schindler

*Statistik in der quantitativen chemischen Analyse*. Von G. GOTTSCHALK. «Die chemische Analyse», Band 49. XII + 220 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 63.–. – Nur zu oft ist für den Praktiker die Wahl von Analyseverfahren anhand der Literatur schwierig. Diskussion des Aufwands, der Schwierigkeit und der Anwendbarkeit, vor allem aber der Genauigkeit beschränken sich nur zu oft auf vielversprechende Vokabeln. Eine mathematisch statistische Würdigung fehlt sehr oft. Andererseits profitieren viele Analytiker von mathematischen Fehlerbetrachtungen wenig, weil sie keine Übung auf dem Gebiet der Ausgleichsrechnung haben. – In diesem Sinn ist das vorliegende Werk sehr wertvoll. Auf das Gebiet der Analytischen Chemie zugeschnitten, gibt der Verfasser eine umfassende Darstellung der Verfahrensbewertung. Modellanalysen, Eichmessungen und Beurteilung von Ergebnissen aus Gravimetrie, Titrimetrie, Polarographie und Spektroskopie führen sehr anschaulich die modernen Methoden der Verfahrensbewertung und Versuchsauswertung vor. In leichtverständlicher Form ist eine Einführung in die Methoden der Ausgleichsrechnung beigegeben, abgestimmt auf den Anwendungsbereich des Analytikers. – Dem Buch ist größte Verbreitung zu wünschen, im Interesse der Schaffung einheitlicher Bewertungsgrundlagen für Publikationen und neuentwickelte Verfahren. Es vereinigt die Eigenschaften eines Lehrbuches und eines Standardwerkes in einzigartiger Weise.

Hans-Jakob Tobler

*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 13. Band: *Nitro- und Nitrosfarbstoffe bis Pikrinsäure*. Herausgegeben von W. FÖRST. XVI + 823 Seiten. Sachregister für die Bände 3 bis 13: 200 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1962. Gebunden DM 128.-. – Im vorliegenden Band gelangen 32 Themen zur Darstellung. Das Kapitel «Pharmakotherapeutica» nimmt rund ein Fünftel des verfügbaren Raumes in Anspruch. Vierzig Sachbearbeiter (darunter sieben Spezialisten aus der Basler chemischen Industrie und ein Fachvertreter der Universität Basel) führen dem Leser die gewaltige Entwicklung dieses Wissensgebietes vor Augen. Die Inhaltsübersicht, die der Behandlung des Themas vorausgestellt ist, gibt Einblick in die Fülle des Dargebotenen: Allgemeines; Physiologie des Nervensystems; Mittel zur Lähmung und Mittel zur Erregung von Funktionen des Zentralnervensystems; Lokalanästhetica; Muskelrelaxantien; Herz- und Kreislaufmittel; Parasympathikomimetica; Vagolytica und muskultrope Spasmolytica; Mittel zur Behandlung der Verdauungsorgane, der Genitalorgane und der Stoffwechselerkrankungen; Diuretica; Dermatotherapeutica; Hustenmittel; Pharmakologische Prüfung; Literatur. Der thematisch übersichtlich gegliederte Inhalt liefert nicht nur die gewünschten Informationen, sondern regt darüber hinaus den interessierten Leser zur Fortsetzung der fesselnden Lektüre an. Ein umfangreicher Abschnitt des «Ullmanns» ist der «Photographie» gewidmet (93 Seiten). Theorie und Praxis – auf den heutigen Stand der Wissenschaft und Technik ausgerichtet – werden von achtzehn Spezialisten erläutert. Der mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis zusammengestellte Artikel orientiert über die Theorie des photographischen Prozesses, über Herstellung und Eigenschaften photographischer Emulsionen, über die Trägermaterialien und deren Beschichtung, über die Eigenschaften lichtempfindlicher Schichten und deren Prüfung und über die Verarbeitungsmethoden belichteter Photomaterialien. Wie zu erwarten war, findet die Behandlung der farbenphotographischen Verfahren die ihr zukommende Beachtung. Hingegen vermißt der Rezensent einen Hinweis auf die Fortschritte auf dem Gelatinegebiet in den letzten dreißig Jahren, der im Hinblick auf die beherrschende Rolle der Gelatine in der Emulsionstechnik gerechtfertigt erschiene. Trotz dieser kleinen Unterlassungssünde dürfen die Verfasser des Abschnittes «Photographie» das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, die photographisch-technologische Literatur mit einem fachlich bemerkenswerten Beitrag bereichert zu haben. Es soll anerkennend hervorgehoben werden, daß die Abhandlung eine Reihe technischer Informationen enthält, die in der deutschsprachigen Sammel-literatur bisher unberücksichtigt blieben. Aus Platzgründen muß in Kürze auf die zahlreichen anderen Stichworte hingewiesen werden, von denen jedes in einem in sich abgegrenzten Abschnitt behandelt wird, z. B. «Papier», «Pigmente», «Nucleinsäuren», «Pektin und verwandte Polysaccharide» (verfaßt von J. SOLMS und H. DEUEL †, ETH Zürich), «anorganische Peroxoverbindungen», «organische Peroxyde», «Phosphor» und «Phosphorverbindungen», «Optische Aktivität» (verfaßt von W. KUHN und K. VOGLER, Basel). Jeder «Ullmann»-Band erfreut stets aufs neue durch die Reichhaltigkeit und Qualität der Präsentation. – Gleichzeitig mit dem neuen Band bringt der Verlag ein vorläufiges Sachregister für die Bände 3 bis 13 heraus. Dieses Zwischenregister, das nach Abschluß des gesamten Werkes durch das endgültige Inhaltsverzeichnis ersetzt wird, ist eine willkommene Beigabe für die Bezieher der Enzyklopädie. Ihr Wert kann nicht hoch genug eingeschätzt werden.

H. Ammann

*Methoden der enzymatischen Analyse*. Herausgegeben von H. U. BERGMAYER. XXII + 1065 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 99.-. – Das vorliegende Werk enthält eine Sammlung von Beiträgen aus der Feder von etwa hundert Fachleuten auf dem Gebiet der Enzymologie. Die Mehrzahl der heute gebräuchlichen Methoden der enzymatischen Analyse und der Enzymbestimmungsmethoden sind darin mit den Arbeitsvorschriften zusammengestellt. Die einzelnen Abschnitte sind nach einem einheitlichen Schema gegliedert und daher recht übersichtlich. Im Vordergrund steht der Substratnachweis mit Hilfe von Enzymen (enzymatische Analyse), während die eigentlichen Enzymbestimmungsmethoden einen relativ kleinen Raum einnehmen. Als Nachteil wird empfunden, daß bei jedem Enzym andere Einheiten verwendet werden. Zwar hebt der Herausgeber hervor, daß mit der Festlegung der Internationalen Einheit «ein großer Fortschritt in der Verständigungsmöglichkeit auf dem Enzymgebiet» erzielt wurde, doch werden die Konsequenzen daraus nicht gezogen, sondern weiterhin eine Unzahl verschiedener Einheiten verwendet. Dasselbe gilt für die verwendeten Abkürzungen, die ebenfalls nicht der internationalen Konvention entsprechen

(z. B. DPNH statt NADH). Diese Einzelheiten schränken jedoch den Wert der Methodensammlung kaum ein. Besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Übersicht über die diagnostische Bedeutung der Serumenzyme von E. und F. SCHMIDT. Auf den notgedrungen unvollständigen Überblick über die histochemischen Methoden hätte verzichtet werden können. Andererseits vermißt man unter den Enzymbestimmungsmethoden relativ viele praktisch wichtige Enzyme (z. B. Lipase, Arginase, Amin-Oxydasen, Amino-Oxydasen, Ornithin-Carbamyl-Transferase, Isocitrat-Dehydrogenase, Glutathion-Reductase, Caeruloplasmin). Das Buch füllt jedoch zweifellos eine große Lücke und ist für jeden Biochemiker ein unentbehrliches Nachschlagewerk. Die Ausstattung ist sehr gut.

R. Richerich

*Was ist ein Naturgesetz?* Beiträge zum naturwissenschaftlichen Weltbild. Von E. SCHRÖDINGER. 146 Seiten. Verlag Oldenbourg, München / Wien 1962. Broschiert DM 9.80. – Diesen kleinen Band könnte man eigentlich als das philosophisch-naturwissenschaftliche Vermächtnis SCHRÖDINGERS bezeichnen. Zwei große Themenkreise bilden in immer neuer und weiter ausgearbeiteter Formulierung den Kern aller in dem Büchlein zusammengefaßten Aufsätze und Vorträge: naturwissenschaftlich die Bedeutung der Quantentheorie in der Formulierung der Wellenmechanik und philosophisch das Problem der objektiven Realität. Diese beiden Grundprobleme treffen immer wieder dort zusammen, wo SCHRÖDINGER der positivistischen Deutung der Erkenntnisse der Quantentheorie ein entschiedenes Nein entgegenstellt. Die Debatten über solche Probleme sind der Fachwelt zwar reichlich bekannt, aber was wir hier darüber lesen können, faßt das Wesentliche dessen, was bis heute über diese Probleme geschrieben und gesagt wurde, in einer so verständlichen Darstellung zusammen, daß sie den Laien ebenso wie den Physiker und Naturwissenschaftler fasziniert. Der erste, mehr philosophisch orientierte Teil des Bändchens vereinigt zwei Vorträge über die neuen Erkenntnisse von der Naturgesetzlichkeit und dem naturwissenschaftlichen Weltbild mit einer längeren, rein philosophischen Abhandlung, in der alle fruchtbaren Gedanken aufgerollt werden, die seit der Antike über den für den Naturwissenschaftler so wichtigen Begriff der objektiven Realität gedacht wurden. Der zweite Teil beginnt mit dem Nobelvortrag SCHRÖDINGERS, in dem der Grundgedanke seiner großen wissenschaftlichen Leistung in allgemeinverständlicher Form herausgearbeitet wird, und zitiert dann zwei Aufsätze, die das Problem der Materie behandeln, ein Problem, das SCHRÖDINGER bis zu seinem Tode beschäftigt hat. Diese Dokumente mögen jedem Naturwissenschaftler Anregung und Mahnung sein, die großen philosophischen Fragen über vielem Wissen nicht zu vergessen.

V. Gorgé

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Advanced Inorganic Chemistry*. A comprehensive text. Von F. A. COTTON und G. WILKINSON. XVI + 959 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York 1962. Gebunden 105 s.
- Physikalische und technologische Laboratorien*. Planung, Bau, Einrichtung. Von W. SCHRAMM. 312 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 70.-.
- Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Band II. Herausgegeben von G. BRAUER. Zweite, umgearbeitete Auflage. 727 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 108.-.
- Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel*. Von W. SCHULZE. «Die chemische Analyse», Band 50. X + 323 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 79.-.
- Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung*. Von G. BAILLEUL, K. BRATZLER, W. HERBERT und W. VOLLMER. Vierte, durchgesehene Auflage. VII + 148 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 25.20.
- Barley and Malt*. Biology, Biochemistry and Technology. Herausgegeben von A. H. COOK. XIV + 740 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 21.00.
- Durchlaufkessel*. Theorie, Bau, Betrieb und Regelung. Von R. DOLEZAL. XII + 295 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Gebunden DM 64.-.
- Tritium-Markierung*. Darstellung, Messung und Anwendung nach Wilzbach-<sup>3</sup>H-markierter Verbindungen. Von M. WENZEL und P. E. SCHULZE. XII + 176 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Gebunden DM 26.-.

*Practical Pharmaceutical Chemistry. Quantitative Analysis.* Von A. H. BECKETT und J. B. STENLAKE. 378 Seiten. The Athlone Press, University of London 1962. Gebunden 63 s.

*Chemie-Wirtschaft in Zahlen 1962.* Zusammengestellt vom Verband der Chemischen Industrie E. V. 5. Auflage. 130 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf/Wien 1962. Broschiert.

*Spectroscopy.* Report of the Conference Organized by the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum and Held in London, March 1962. Edited by M. J. WELLS. VIII + 304 Seiten. Verlag The Institute of Petroleum, London 1962 (zu beziehen bei Pergamon Press, London). Gebunden 63 s.

*Deoxyribonucleic Acid.* Structure, Synthesis and Function. Proceedings of the 11th Annual Reunion of the Société de Chimie Physique,

June 1961. XII + 235 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 60s.

*Nuclear Science Series.* National Academy of Sciences. National Research Council, Washington 1962.

Nr. 3051: *The Radiochemistry of Nickel.* Von L. J. KIRBY. 52 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

Radiochemical Techniques.

Nr. 3105: *Detection and Measurement of Nuclear Radiation.* Von G. D. O'KELLEY. VIII + 138 Seiten. Broschiert \$ 1.50.

Nr. 3106: *Paper Chromatographic and Electromigration Techniques in Radiochemistry.* Von R. A. BAILEY. VI + 48 Seiten. Broschiert \$ 0.50.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

«Mikrodispers-Granulat», eine neue Handelsform für ® Cibanon-, ® Cibacet- und ® Terasil-Farbstoffe. Die CIBA bringt seit einiger Zeit ihre Terasil-, Cibacet- und Cibanon-Farbstoffe in stets wachsender Zahl in Mikrodispers-Granulat-Form in den Handel, die gegenüber anderen Handelsformen ganz wesentliche applikatorische Vorteile bietet. Die Bezeichnung «mikrodispers» weist darauf hin, daß der Farbstoff in feinsten gleichmäßiger Verteilung vorliegt: das bedeutet eine hohe Dispersionsstabilität, leichte Dispergierbarkeit, sprickelfreie Continue-Färbungen und Drucke sowie Ausbleiben von Filtereffekten beim Färben von Spulenkörpern. Die Granulatform verhindert ein Stäuben und gewährleistet ein bequemes Hantieren und Abwägen. – Die Mikrodispers-Granulat-Handelsform hat sich in der Praxis bereits außerordentlich gut eingeführt und hat dazu beigetragen, Färb- und Druckvorgänge sicherer und wirtschaftlicher zu gestalten.

Arigal C ermöglicht auf Cellulosefaserstoffen, wie Baumwolle, Jute und Ramie, eine Verrottungsecht-Ausrüstung von bisher unerreichtem Echtheitsstandard. Die Hauptanwendungsgebiete von Arigal C sind die Konservierung von Zeltbahnen, Wagenblachen, Autoverdecken, Segeln, Storen, Gewebe für Strandstühle, Sonnenschirme, Stoffschuhe, Filter usw. gegen cellulose-abbauende Mikroorganismen sowie die Herstellung von verrottungsechten Garnen. Die Behandlung der Materialien ist sehr einfach und läßt sich praktisch in jedem Textilveredlungsbetrieb durchführen. Die Verrottungsbeständigkeit des Textilmaterials wird durch Einbau eines spezifischen Kunstharzes in die Cellulosefaser erreicht, wobei die Fixierung nach einem der CIBA patentierten Naßfixierverfahren erfolgt. Die mechanischen Eigenschaften der Faser werden durch die Arigal-C-Behandlung nicht ungünstig beeinträchtigt. Durch einbadige Kombination mit ® Fungitex 1165 läßt sich auch ein permanenter Schimmelschutz erzielen.

® Cibacronrotbraun G, ein Originalprodukt der CIBA, stellt eine interessante, einheitliche, rotstichige Braunmarke dar, mit der sich native und regenerierte Cellulosefaserstoffe vom zarten Rosenholz bis zum satten Rotbraun in einer Reihe beliebter Nuancen färben lassen. Durch Kombination mit Cibacronbraun 4GR und Cibacronschwarz BG sind Gelb- und Schwarzbraunnuancen erzielbar. Die Färbungen sind sehr gut licht-, kochwasch-, wasser- und schweißecht; sie sind für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet. Cibacronrotbraun G ist vor allem ein sehr ausgiebiger, wirtschaftlicher Ausziehfarbstoff, der sich aber auch nach den Foulard-Verfahren anwenden läßt. Zum Färben von Wolle und für den Druck wird der Farbstoff nicht empfohlen.

® Terasilschwarz SL mikrodispers Granulat, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt auf Polyesterfaserstoffen und deren Mischungen neutrale Schwarzfärbungen und Drucke von sehr guter Lichtechtheit, sehr guten Allgemeinchtheiten und sehr guter Sublimierechtheit. Das Färben kann nach dem Hochtemperatur- oder nach dem Carrier-Verfahren (o-Phenylphenol) erfolgen. Für den Druck wird das Thermofixierverfahren empfohlen, doch läßt sich der Farbstoff auch nach dem Dämpfverfahren drucken, sofern bei einer Temperatur von mindestens 130 bis 140°C gedämpft werden kann. Der Farbstoff kommt in gleichmäßig-feindisperser Mikrodispers-Form und als nichtstäubendes Granulat in den Handel.

® Registrierte Marke.

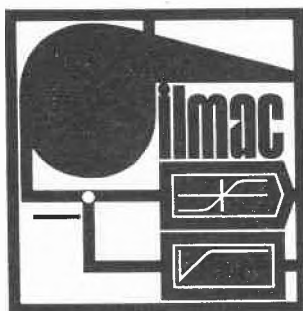
Dermabraun 5G ist ein neuer, einheitlicher Lederfarbstoff aus der Reihe der Azo-Metallkomplexfarbstoffe. Er ergibt auf chrom-, semichrom- und vegetabilisch gegerbten Ledern gelbolivestichige Brauntöne von hervorragender Egalität. Das neue Produkt besitzt eine gute Deckkraft und gewährleistet einen gleichmäßigen Nuancenausfall auf den verschiedensten Ledersorten, wie Boxcalf, Rindbox und Chevreau, reinchrom- und kombiniert gegerbt; Nubukleder, reinchrom- und chrom-synthetisch gegerbt; Chromvelours für Schuherleder; Bekleidungsleder, chrom- und semichromgegerbt als Narben- und Veloursleder; Handschuhleder, chrom- und kombiniert gegerbt; Schleifbox und Blankleder für Spritz- und Bürstfärbung. Die allgemein guten Echtheiten und Eigenschaften, besonders das gute Einfärbvermögen und die ausgezeichnete Schleifechtheit auf Veloursleder, machen Dermabraun 5G zu einer wertvollen Ergänzung des Derma-Sortimentes. Zirkular Nr. 1459/62.

® Sandothrenbordeaux F-N2G ex. f. Plv. f. Fbg., der neue, einheitliche Küpenfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zeichnet sich durch eine vorzügliche Lichtechtheit und gute bis sehr gute Naßechnheiten aus. Sandothrenbordeaux F-N2G ist zum Färben von Baumwolle und Zellwolle nach Auszieh-, Pigmentklotz- und Pigmentierverfahren geeignet und läßt sich sowohl in der Stammküpe als auch im Färbebad verküpen. In die Klasse der Warmfärber gehörend, besitzt das neue Produkt eine geringe Aufziehgeschwindigkeit und ein dementsprechend gutes Migrationsvermögen. Neben ® Foronfarbstoffen für den Polyesteranteil eignet sich Sandothrenbordeaux F-N2G sehr gut zum Färben des Celluloseanteils in Polyester/Baumwoll-Mischungen. Färbungen mit Sandothrenbordeaux F-N2G sind bis in Tiefen von 1/1 Richttyptiefe weiß ätzbar, widerstehen der Trockenreinigung mit organischen Lösungsmitteln und können ohne Echtheitseinbußen knitterfest ausgerüstet werden. Die guten Hypochlorit-, Chlorit- und Peroxydbleichtheiten gestatten die Verwendung des neuen Farbstoffes für Buntbleichartikel. Sandothrenbordeaux F-N2G ist zur Auszeichnung mit dem Felisol\*-Etikett für Wasch- und Innendekorationsstoffe angemeldet.

® Sandothrengelb F-N2G. In Form von ex. f. Plv. f. Fbg. und in ultradispers Granulat bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen, einheitlichen Küpenfarbstoff mit sehr guten Licht- und Naßechnheiten auf den Markt. Sandothrengelb F-N2G gehört in die Klasse der Warmfärber, kann jedoch mit guter Ausbeute auch nach Kalt- und Heißfärbverfahren auf nativen und regenerierten Cellulosefasern sowie auf Seide appliziert werden. Der neue Farbstoff ist sowohl in der Stammküpe als auch im Färbebad verküppbar und eignet sich für das Auszieh-, Pigmentklotz- und Pigmentierverfahren in der Stück-, Garn- und Apparatefärberei. Auf Polyester/Baumwoll-Mischgeweben lassen sich mit Sandothrengelb F-N2G und ® Foronfarbstoffen Färbungen mit höchsten Echtheiten erzielen. Der neue Küpenfarbstoff ist auf Grund seiner guten bis sehr guten Bleichtheiten für Buntbleichartikel verwendbar und kann für Vulkanisierartikel eingesetzt werden. Knitterfest-Appreturen üblicher Art üben keinen Einfluß auf die Lichtechtheit aus. Färbungen mit Sandothrengelb F-N2G können mit dem Felisol\*-Etikett für Wasch- und Innendekorationsstoffe ausgezeichnet werden.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

\* Internationaler Verband für die Echtheitsmarke Felisol.



## ILMAC 1962

2. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriumstechnik,  
 Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
 15. bis 20. Oktober 1962 in Basel

*Von vielen Seiten angeregt, hat der Schweizerische Chemiker-Verband 1959 die Initiative ergriffen, eine Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, gleichzeitig mit einer wissenschaftlichen Tagung aus dem gleichen Fachgebiet, zu veranstalten. In der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik fand er eine wertvolle Partnerin. Die große Erfahrung und die Geschicklichkeit der Organe der Schweizer Mustermesse, welche die Durchführung der Fachmesse übernommen hatten, verhiessen einen guten Verlauf der Veranstaltung.*

*Die wissenschaftliche Tagung fand größte Beachtung, und der Erfolg der Fachmesse überstieg die Erwartungen. Damit war belegt, daß eine derartige Veranstaltung in der Schweiz, und wohl besonders im chemischen Zentrum Basel, einem Bedürfnis entsprach. Der Gedanke der Wiederholung nahm bald feste Form an. Der gleiche Arbeitskreis wie 1959 hat sich zur Durchführung der ILMAC 1962 wieder zusammengefunden.*

*Das Interessengebiet wurde nicht erweitert (es findet zwar in Halle 9 der Muba zugleich die British Electronic Component and Instrument Exhibition statt) in der Meinung, daß die Messe übersehbar bleiben sollte und innert nützlicher Zeit das Gebotene wirklich erfaßt werden könne. Auch von einer wesentlichen Ausdehnung der wissenschaftlichen Tagungen haben wir abgesehen. So will auch die ILMAC 1962 eine Veranstaltung in bescheidenem, aber gediegenem Rahmen sein, der aber vielleicht gerade deshalb eine wesentliche Bedeutung zukommt. Es galt immerhin nicht, jeder Ausweitung entgegenzutreten. Wir möchten die Tatsache, daß die Zahl der Aussteller mit gegen 300 im Jahre 1959 auf über 420 und die Ausstellungsfläche von 10000 auf 17000 m<sup>2</sup> angestiegen ist, dankbar als Beweis dafür entgegennehmen, daß wir mit unseren Bemühungen vermehrtem Interesse begegnen.*

*Die wissenschaftliche Tagung ist diemal zugleich die 45. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, welche der Schweizerische Chemiker-Verband seit ihrer Gründung angehört. Sie beginnt mit den Vorträgen der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik, deren Präsident, Professor ED. GERECKE, ein Programm aufgestellt hat, das weit über die Grenzen unseres Landes auf Interesse stoßen dürfte (die Vorträge der SGA werden anfangs 1963 in der Zeitschrift Neue Technik veröffentlicht werden). Ab Donnerstag der ILMAC-Woche finden sodann die Vorträge statt, die von unserer Wissenschaftlichen Kommission (PD Dr. W. JENNY, Basel, Vorsitzender; Prof. Dr. K. HUBER, Bern; PD Dr. N. IBL, Zürich; Prof. Dr. R. MONNIER, Genf; Prof. Dr. H. SCHMID, Zürich, und Prof. Dr. R. SIGNER, Bern) in verdankenswerter Weise ausgewählt wurden. Die gediegene Auswahl kompetentester Referenten bürgt dafür, daß auch unsere Vortragsreihe (sie erscheint wie üblich nach der Tagung in der CHIMIA) reichen Gewinn bringen wird.*

*Wir laden unsere Mitglieder nochmals herzlich ein, die zweite ILMAC mit ihrer Fachmesse und ihrer Tagung zu besuchen. Unsere Studentenmitglieder machen wir darauf aufmerksam, daß sie an der Informationsstelle der ILMAC gegen Vorweisung des Mitgliederausweises eine Karte erhalten, die ihnen zu allen Veranstaltungen freien Eintritt verschafft.*

Dr. Max Lüthi

Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes  
 und des Organisationskomitees der ILMAC

## Programm der Fachtagung über Automatik

### 13. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik

Montag, den 15. Oktober 1962

- 9.30 Uhr Begrüßung und kurze Einleitung  
Professor ED. GERECKE, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

#### *Höhere Operationen der Automatik*

- 9.45 Uhr The Chronological Development of Optimum and Self-Adjusting Systems  
M. HAMZA, Institut für Automatik und Industrielle Elektronik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich
- 10.45 Uhr Übersicht über die Optimierung von Regelungssystemen  
DIETER LIPS, dipl. Ing. ETH, Institut für Automatik und Industrielle Elektronik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich
- 11.15 Uhr Analyse des systèmes de commandes optimalisants à l'aide de concepts fondamentaux de l'adaptation  
LUCAS PUN, ing.-docteur, assistant scientifique de la Cie Hispano-Suiza, Genève
- 14.30 Uhr Sampled Data and Digital Control Systems from the State Space Point of View  
S. MITTER, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Battelle Memorial Institute, Genf
- 15.30 Uhr Lernende Automaten. Mit Film  
Prof. Dr. K. STEINBUCH, Karlsruhe
- 16.45 Uhr Übersicht über die Probleme der Bionik [Biologie und Elektronik]  
Dr. ULRICH A. CORTI, Viterra Elektronische Geräte, Wallisellen/Zürich

Dienstag, den 16. Oktober 1962

#### *Elektronische, automatische und digitale Methoden beim Messen, Zählen, Wägen, Dosieren und Prüfen mit Anwendungen in der Chemie*

- 9.00 Uhr Einführungsvortrag: Die Begriffe der Automatik in Anwendung auf die Meßvorgänge  
Professor ED. GERECKE, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
- 10.00 Uhr Stand der Anwendung der elektrischen Meß- und Regelungstechnik in der chemischen Industrie  
Dr. OTTO WINKLER, Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland)
- 11.15 Uhr Automatisches, elektronisches Wägen und Dosieren  
J. EMANUEL, Ing., Spezialist für elektrisches Wägen der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland)
- 14.30 Uhr Automatische Waagen  
E. GRUNDER, dipl. Ing. ETH, Leiter der Entwicklungsabteilung der Mettler Analysen- und Präzisionswaagen, Stäfa
- 15.30 Uhr Digitale Erfassung von Meßwerten  
Dr.-Ing. ROLF METZGER, Standard Telephon und Radio AG, Zürich
- 16.30 Uhr Einheitsstromsystem-Rechenschaltungen in der chemischen Industrie, ihre Methoden und Geräte  
FRANZ RAUFENBARTH, dipl. Phys., Firma Joens & Co. GmbH, Düsseldorf

Mittwoch, den 17. Oktober 1962

Durchflußmeßtechnik in der chemischen Industrie

Dr. W. SANNER, Leiter der Abteilung Meßgeräte, Bopp & Reuther, Mannheim

Verarbeitung von Meßdaten zur automatischen Bilanzierung des Stoffmengendurchflusses

HERBERT DOMINIK, dipl. Ing., Hartmann & Braun, Frankfurt am Main

Viskositätsmessung und -regelung in der Industrie R. ZANGGER, Contraves AG, Zürich

Messung und Regelung der Feuchtigkeit und des Flächengewichtes von Papier

HANS MÜLLER, Direktor der Firma Müller-Barbieri AG, Wettswil am Albis

Automatische Steuerungen mit Lochkarten für Mischprozesse im Chargenverfahren

ROBERT C. BISCHOF, dipl. Ing. ETH, Werkzeugmaschinenfabrik Bühle & Co., Oerlikon-Zürich

Neuere Methoden der automatischen Gasanalyse

Dr. phil. HEINZ ENCELHARDT, Hartmann & Braun, Frankfurt am Main

## Programm der Fachtagung über Laboratoriums- und Meßtechnik

Schweizerischer Chemiker-Verband

Donnerstag, den 18. Oktober 1962

- 9.30 Uhr Begrüßung  
Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Trennverfahren

- 9.35 Uhr Entwicklung und Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie  
Prof. Dr. E. STAHL, Institut für Pharmakognosie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- 10.35 Uhr Dünnschicht-Chromatographie:  $R_f$ -Wert und chemische Struktur  
Prof. Dr. M. BRENNER, Institut für organische Chemie der Universität Basel
- 11.25 Uhr Die Dünnschicht-Chromatographie der Vitamine  
Dr. H. R. BOLLIGER, Hoffmann-La Roche AG, Basel
- 15.00 Uhr Präparative Gas-Chromatographie  
Dozent Dr. E. BAYER, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
- 16.00 Uhr Quantitative Aspects of Gas-Chromatography  
R. S. EVANS, Firma Pye & Co. Ltd., Cambridge (England)
- 17.00 Uhr Zonenschmelzen und Kolonnen-Kristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen  
PD Dr. H. SCHILDKNECHT, Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Freitag, den 19. Oktober 1962

### Teilchengrößenbestimmung

- 9.00 Uhr Rheologische Methoden zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekülen in Lösung  
Prof. Dr. A. PETERLIN, Research Triangle Institute, Camille Dreyfus Laboratory, Durham (N.C., USA)
- 10.00 Uhr Méthodes optiques de détermination de la grandeur et des configurations des particules  
Prof. Dr. H. BENOIT, Centre de Recherche sur les Macromolécules, Strasbourg

### Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung

- 11.00 Uhr The Determination of Molecular Structure by X-Ray Methods  
Prof. Dr. J. D. DUNITZ, Institut für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
- 15.00 Uhr X-Ray Work in Protein Chemistry  
Dr. J. C. KENDREW, Laboratory of Molecular Biology, University Post Graduate Medical School, Cambridge (England)
- 16.00 Uhr The Application of High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry  
Dr. J. D. WALDRON, Associated Electrical Industries Ltd., Urmston, Manchester (England)
- 17.00 Uhr Neuere Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie  
Dr. R. F. ZÜRCHER, Physikalische Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Samstag, den 20. Oktober 1962

- 9.00 Uhr Recent Applications of Electron-Spin-Resonance in Chemistry Dr. A. HORSFIELD, VARIAN AG, Zürich
- 10.00 Uhr Konstitutionsermittlung mit Hilfe der Rotationsdispersion Dr. H. G. LEEMANN, Analytische Laboratorien der pharmazeutischen Abteilung der SANDOZ AG, Basel
- 11.00 Uhr Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe  
Dr. A. GUYER und Dr. B. BOEHLER, Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

### Neuere analytische Verfahren

- 15.00 Uhr Thermochemical Titrations  
Prof. Dr. J. JORDAN, Pennsylvania State University, University Park (Pennsylvania, USA)
- 16.00 Uhr Analyse par fluorescence X, applications et limites  
Dr. CH. WAKKER, Analix S. A., Genève
- 17.00 Uhr Das Beta-Gamma-Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von organischen Substanzen und Lösungen  
Dr. K. H. WAECHTER, Frieseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck

### Tagungskarten

Tagungskarten (Tageskarten zu Fr. 15.– für Mitglieder, Fr. 30.– für Nichtmitglieder und Fr. 5.– für Studenten, zuzüglich einmaliger Beitrag von Fr. 4.– für Tagungsheft und ILMAC-Katalog) können an der ILMAC-Informationsstelle (Réception, Telefon [061] 323850) bezogen werden.

### Tagungsbankett

Das Tagungsbankett mit Damen (Gesellschaftsanzug) findet am 17. Oktober, 20 Uhr, im Festsaal der Schweizer Mustermesse statt. Bankettkarten können noch bis am 17. Oktober, 11 Uhr, an der ILMAC-Informationsstelle zum Preise von Fr. 30.– nachbezogen werden.

## Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumentalanalyse organischer Verbindungen\*

Von W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Der Ausdruck Instrumentalanalyse hat in den letzten Jahren verbreitet Eingang gefunden, obschon er einen Pleonasmus enthält und somit bei strenger Beurteilung falsch ist. Jede chemische Analyse wird offensichtlich mit Hilfe von irgendwelchen Instrumenten ausgeführt, und es ist *a priori* kein triftiger Grund vorhanden, die eine Gruppe von analytischen Instrumenten von einer andern abzutrennen.

Ganz allgemein besteht ein analytisches Instrument im wesentlichen aus drei Teilen (Abb. 1)<sup>1</sup>. Diese sind der Geber, die Schaltung und die Anzeige. Der Geber,

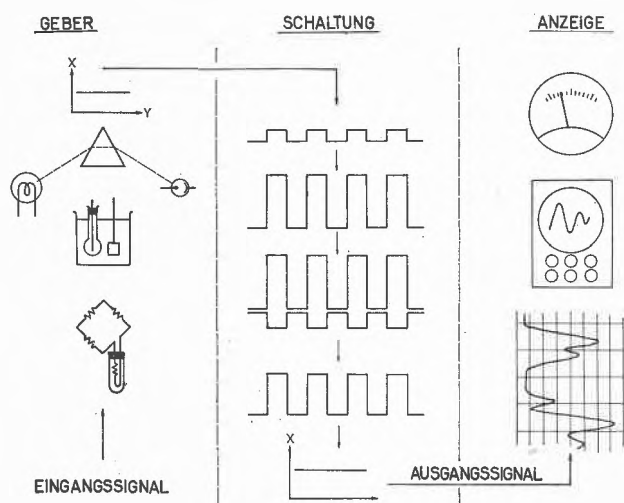


Abb. 1. Schematische Darstellung eines analytischen Instrumentes

der z. B. ein Widerstandsthermometer, eine Glaselektrodenmeßkette oder eine Lichtabsorptionsvorrichtung sei, wandelt eine Eingangsgröße wie die Temperatur, den pH einer Lösung oder die Lichtabsorption in ein geeignetes Ausgangssignal um. Dieses Ausgangssignal, das z. B. eine Spannung als Funktion der Zeit sei, wird in der Schaltung umgewandelt. Im vorliegenden Falle (Abb. 1) wird es zerhackt, verstärkt, mit einem Referenzsignal verglichen und wieder gleichgerichtet. Das Ausgangssignal dieses Netzwerkes wird schließlich einem Anzeigeelement, wie z. B. einem Schreiber, Kathodenstrahloszillographen, Voltmeter oder menschlichen Sinnesorganen, zugeführt. In den einen Instrumenten lassen sich die erwähnten Teile deutlich erkennen, in anderen Geräten hingegen wird die Funktion von mehr als einem dieser Teile durch ein einzelnes Element erfüllt.

\* Antrittsvorlesung, gehalten am 10. Februar 1962.

Ein analytisches Instrument läßt sich somit als ein Gerät definieren, das eine bestimmte Eigenschaft eines Systems in eine brauchbare Anzeige umwandelt<sup>1</sup>.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der sogenannten Instrumentalanalyse beruhen nun hauptsächlich darauf, daß der Zusammenhang zwischen dem Eingangssignal und der Anzeige im Laufe der Zeit ganz beträchtlich spitzfindiger geworden ist. Vor nur etwa zwanzig Jahren bestand das Instrumentarium eines Chemikers lediglich aus Waagen, volumetrischen Glaswaren, Kolorimetern bzw. Photometern und besonders einfachen elektrischen Geräten basierend auf der Poggendorffschen Kompensationsschaltung oder der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Die Entwicklung der Elektronenröhre und der Elektronik hat in der analytischen Instrumentierung nach etwa 1940 vor allem infolge der Einführung von drei Elementen revolutionierend gewirkt<sup>1</sup>. Es sind dies a) die Verstärker hoher Eingangsimpedanz, b) die Stabilisierung von Schaltungen durch Feedback und c) die Servo-Mechanismen, die den Weg zur automatischen Registrierung von Daten sowie zur Automation allgemein wiesen.

Heute werden in einem organisch-chemischen Laboratorium Methoden wie UV-, IR-, Kernresonanz-Spektroskopie, Spektroskopie im sichtbaren Gebiet, Massenspektrometrie, Röntgenanalyse und Gas-Chromatographie neben den klassischen Analysenmethoden auf breiter Basis eingesetzt, wie dies aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Es handelt sich in Tabelle 1 um die pro Jahr anfallende Zahl von Spektren im infraroten sowie ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, von Kernresonanzspektren, Gas-Chromatogrammen und schließlich von Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen. Die Anzahl Messungen wurde einerseits für einige Laboratorien der Basler chemischen Industrie und andererseits für das Organisch-Chemische Labor der ETH ermittelt. Als Einzugsgebiet ist jene Anzahl von Akademikern bezeichnet worden, der das betreffende analytische Labor zur Verfügung steht (Tabelle 1, letzte Kolonne). Die erstaunlich großen Zahlen zeigen, daß die Analytik in den betreffenden Laboratorien tatsächlich eine bedeutende Stellung einnimmt und daß als Folge des großen Verhältnisses der Anzahl Messungen zum Einzugsgebiet der Chemiker sich laufend mit der Interpretation der verschiedenen analytischen Daten auseinanderzusetzen hat.

Von den physikalisch-chemischen Kenngrößen, die in zunehmendem Maße zur Charakterisierung von organischen Verbindungen verwendet werden, lassen sich

<sup>1</sup> S. Z. LEWIN, *Anal. Chem.* 33 (1961) 23 A.

Tabelle 1: Anzahl Messungen pro Jahr

	IR	UV/Sichtbar	NMR	C/H	Gas-Chromatographie	Einzugsgebiet
Organisch-Chemisches Labor der ETH	9000	2000	1000	5000	9000	117
Basler chemische Industrie	3800	15000	1000	7000	2200	65
	(5000)	(20000)	—	25000	(2000)	?
	800	32000	?	20000	1200	?

Anmerkung: Die eingeklammerten Zahlen sind unsicher.

einige auf rein theoretischer Basis aus der Konstitution und Konstellation der betreffenden Verbindung eindeutig ableiten. Für eine Gruppe anderer Kenngrößen ist dies jedoch nicht der Fall, so daß letztere im wesentlichen zur Klassifikation von organischen Verbindungen herangezogen werden. Das Ziel einer derartigen Klassifikation ist es, schließlich mehr oder weniger empirische Korrelationen zwischen der Konstitution und Konstellation der Verbindungen und ihren Kenngrößen herzuleiten. Eine solche Verwendung bedingt jedoch einerseits, daß die betreffenden Größen mit hoher Reproduzierbarkeit bestimmt werden können, und daß andererseits ein möglichst großes Vergleichsmaterial gesammelt wird. Es ist naheliegend, diese doppelte Zielsetzung durch eine Automatisierung des Bestimmungsprozesses zu erreichen. Dadurch wird die Beeinflussung der Analysenergebnisse durch menschliche Unzulänglichkeiten weitgehend eliminiert, die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse steigt, und gleichzeitig werden die Möglichkeiten geschaffen, mit einem minimalen Arbeitsaufwand das notwendige Vergleichsmaterial zu ermitteln.

Ein Beispiel für die Zunahme der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse durch die Einführung der Automation ist in der Mikrobestimmung von Dissoziationskonstanten in nichtwässrigen Lösungsmitteln gegeben<sup>2</sup> (vgl. Tabelle 2). Die mit  $pK^*_{MCS}$  bezeichneten Größen<sup>2</sup> sind durch Titration von 0,1 bis 1,5 mg der zu unter-

Tabelle 2: Standardabweichung  $s$  von  $pK^*_{MCS}$ -Werten<sup>2</sup>

Bestimmung	$s$	Freiheitsgrade
Manuell	0,14	232
Vollautomatisch	0,06	458

suchenden Säuren oder Basen in einem bestimmten Lösungsmittel (80 Gewichtsprozent Methylcellosolve[MCS]/20 Gewichtsprozent Wasser) entsprechend einem Standardverfahren ermittelt worden. Der  $pK^*_{MCS}$ -Wert entspricht dem bei halber Neutralisation der Probe beobachteten, mit einem Glaskalomelektrodensystem ermittelten sogenannten praktischen  $pH$ -Wert<sup>3</sup> der Lösung.

<sup>2</sup> W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1835.

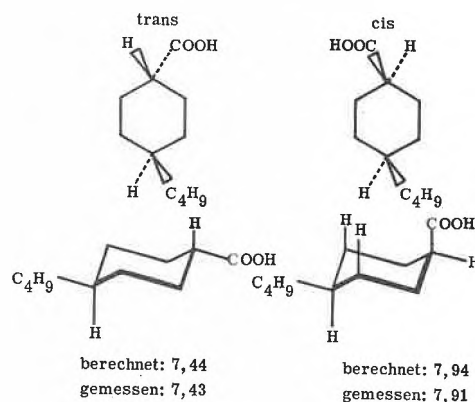
<sup>3</sup> R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, New York/London 1954, S. 31 und 150.

K. SCHWABE, *Fortschritte der pH-Meßtechnik*, Berlin 1953, S. 23.

Bei manueller Durchführung der Messungen ließ sich aus den über mehrere Jahre gesammelten Ergebnissen eine Standardabweichung der ermittelten  $pK^*_{MCS}$ -Werte von 0,14  $pK^*_{MCS}$ -Einheiten errechnen. Durch Einführung der vollautomatischen Bestimmung<sup>4</sup>, in der sowohl die Probeneinfüllung in das Meßgefäß als auch die Titration und Spülung der Meßgefäße automatisiert ist, konnte eine Reduktion der Standardabweichung um mehr als einen Faktor 2 beobachtet werden. Die Verkleinerung des Meßfehlers ist darauf zurückzuführen, daß die durch den Menschen verursachten Schwankungen im Operationsablauf weitgehend eliminiert wurden.

Auf Grund des großen Tatsachenmaterials, das infolge der Automation dieses Bestimmungsprozesses gesammelt werden konnte, ließen sich wertvolle Zusammenhänge zwischen der Konstitution und Konstellation von Verbindungen und ihren  $pK^*_{MCS}$ -Werten aufdecken, von denen hier lediglich ein Beispiel erwähnt sei:

Es ist seit längerem bekannt<sup>5</sup>, daß deutliche Unterschiede in der Acidität zwischen den beiden isomeren Cyclohexancarbonsäuren mit äquatorialer und axialer Lage der Carboxylgruppe bestehen. Die geringere Acidität des axialen Isomeren (höherer  $pK^*_{MCS}$ -Wert, vgl. Abb. 2) kann darauf zurückgeführt werden, daß die

Abb. 2.  $pK^*_{MCS}$ -Werte von 4-t-Butylcyclohexan-carbonsäuren<sup>6</sup>

<sup>4</sup> W. SIMON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 210.

<sup>5</sup> R. D. STOLOV, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5806; J. F. J. DIPPY, S. R. C. HUGHES und J. W. LAXTON, *J. Chem. Soc.* 1954, 4102; H. VAN BEKKUM, P. E. VERKADE und B. M. WEPSTER, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. (Amsterdam)* B 64 (1961) 161.

<sup>6</sup> M. TICHY, J. JONAS und J. SICHER, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 24 (1959) 3434.

Solvatation des Anions infolge der räumlichen Nähe der beiden axialen Wasserstoffatome (Abb. 2) zusätzlich gestört wird<sup>6</sup>. Unter Annahme der Additivität der Einflüsse dieser axialen Substituenten in 3-Stellung relativ zur axialen Carboxylgruppe lassen sich die  $pK^*_{MCS}$ -Werte gewisser Verbindungen im wesentlichen durch einfaches Abzählen analoger Wechselwirkungen abschätzen (Abb. 2)<sup>7</sup>. Die Regel zur Abschätzung dieser  $pK$ -Werte ist bis heute an etwa 45 zum Teil recht komplizierten Verbindungen bestätigt worden (Abb. 3). Ausnahmen sind uns bis jetzt noch keine bekanntgeworden.

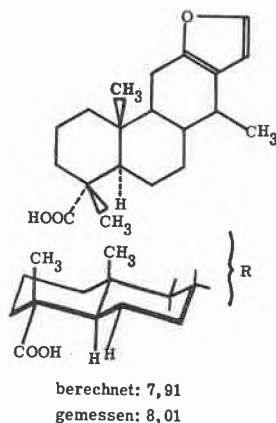


Abb. 3.  $pK^*_{MCS}$ -Werte von Vinhaticoesäure

Anmerkung: Die Wechselwirkung des äquatorialen Wasserstoffatoms mit der äquatorialen Carboxylgruppe ist geometrisch äquivalent derjenigen zwischen den entsprechenden axialen Substituenten.

Die größte soweit beobachtete Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten beträgt 0,23  $pK^*_{MCS}$ -Einheiten. Eine typische Anwendung der Methodik ist in Abb. 4 wiedergegeben. Von R. F. C. BROWN<sup>8</sup> sind zwei

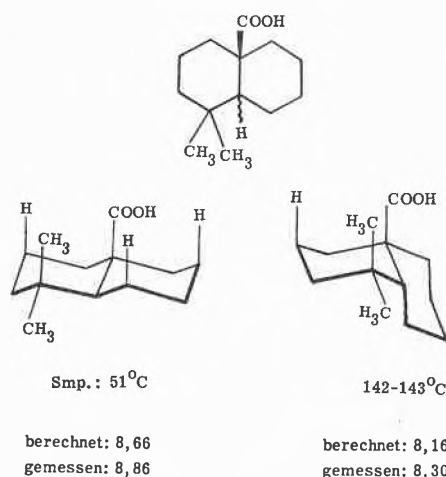


Abb. 4.  $pK^*_{MCS}$ -Werte von Decalin-carbonsäuren<sup>8</sup>  
(R. F. C. BROWN, Privatmitteilung)

<sup>7</sup> P. F. SOMMER, V. P. ARYA und W. SIMON, *Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 20, S. 18.

<sup>8</sup> R. F. C. BROWN, Australian National University, Canberra, danken wir aufrichtig für die Zusendung der Proben und die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Daten.

isomere Verbindungen synthetisiert worden, von denen die eine einen Schmelzpunkt von 51°C, die andere von 142 bis 143°C aufweist. Es stellte sich die Frage, welcher der beiden Proben die *cis*- bzw. *trans*-Ringverknüpfung zuzuordnen ist. Die Titration von je 0,7 mg der beiden Verbindungen ergab innerhalb einer Stunde die notwendige Information. Auf Grund der gemessenen  $pK^*_{MCS}$ -Werte und ihres Vergleichs mit den berechneten Werten ist der Verbindung mit dem Schmelzpunkt von 51°C eindeutig die *trans*-Anordnung zuzuschreiben. Eine klare Zuordnung mit Hilfe anderer Methoden wäre kaum möglich gewesen und hätte einen wesentlich größeren Aufwand bedingt.

Bei der Automation analytischer Prozesse lassen sich prinzipiell zwei Wege beschreiben. Der erste besteht darin, daß die Laborarbeit des Analytikers in den wesentlichen Schritten nachgebildet wird. Der zweite im allgemeinen vorzuziehende Weg beruht auf dem Einsatz von Arbeitsmethoden, die grundlegend von der manuellen Arbeitstechnik abweichen, indem beispielsweise kontinuierliche Prozesse angewendet werden. Ein Gerät dieser Art ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die zu analysierenden Proben werden in Präparatgläsern auf einem horizontal liegenden Teller vorgelegt (Abb. 5, rechts). Mit Hilfe eines Pumpensystems erfolgt selbsttätig ein Absaugen der Proben aus den einzelnen Gläsern. In gleicher Weise werden die notwendigen Reagenzien kontinuierlich aus den entsprechenden Vorratsgefäßen entnommen und mit der Probelösung in einer Mischspirale vereinigt. Eventuell vorhandene störende Verunreinigungen lassen sich in einem Dialysator (Abb. 5, Mitte) abtrennen. Nach der Erwärmung des strömenden Gemisches, die zur Ausbildung einer Farbreaktion zwischen der zu bestimmenden Komponente und den Reagenzien führt, erfolgt eine Messung der Lichtabsorption der Lösung in einem Durchflußkolorimeter. Das Ergebnis wird schließlich mit Hilfe eines Schreibers (Abb. 5, links) festgehalten. Die Meßanlage läßt sich allgemein auf Bestimmungen anwenden, die auf der Ausbildung einer Farbreaktion beruhen. Für eine Einzelbestimmung beansprucht die selbsttätig arbeitende Apparatur in günstigen Fällen eine Zeit von weniger als 2 Minuten.

Eine ähnliche Arbeitstechnik hat in der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Aminosäuren besonders befruchtend gewirkt. Infolge der Tatsache, daß in den letzten Jahren in den verschiedensten Laboratorien Arbeiten auf dem Gebiete der Eiweißchemie beträchtlich intensiviert wurden, ist das Interesse für Methoden zur Bestimmung von Aminosäuren in Geweben, physiologischen Flüssigkeiten und Proteinhydrolysaten entsprechend gestiegen. Grundlegende Arbeiten dazu sind von STEIN, MOORE und SPAKMAN<sup>9</sup> durchgeführt worden, indem Trennungen von kleinen Mengen von Aminosäuren an Ionenaustauschharzen vorgenommen wurden. Diese Arbeitstechnik hat unmittelbar nach ihrer

<sup>9</sup> S. MOORE und W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.* 192 (1951) 663, 211 (1954) 893.



Abb. 5. Technicon Auto Analyzer

Automation und nach der Veröffentlichung der entsprechenden Arbeiten<sup>10</sup> im Jahre 1958 allgemein Eingang gefunden. Normalerweise werden Mengen von Proteinhydrolysaten von etwa 2 bis 3 mg verwendet, die auf eine Ionenaustauschkolonnen aufgezogen werden. Die Elution der einzelnen Aminosäuren erfolgt selbsttätig durch die Anlage, indem Pufferlösungen verschiedener pH-Werte durch die Kolonne gepumpt werden. Die am Kolonnenende austretende Lösung wird mit Ninhydrin vermischt und die nach dem Aufwärmen der Mischung

durch Reaktion der Aminosäuren mit dem Ninhydrin auftretende Blaufärbung kontinuierlich gemessen und registriert. Ein typisches Chromatogramm ist in Abb. 6 wiedergegeben, in der die Lichtabsorption der Lösung in Funktion der durch die Kolonne gepumpten Puffermenge dargestellt ist<sup>11</sup>. In einer Zeit von etwa 24 Stunden lassen sich sämtliche in Eiweißstoffen normalerweise vorhandenen Aminosäuren auftrennen. Aminosäuren in Mengen von je zwischen 20 bis 300  $\gamma$  sind mit einer Präzision von etwa 1 bis 3% erfassbar.

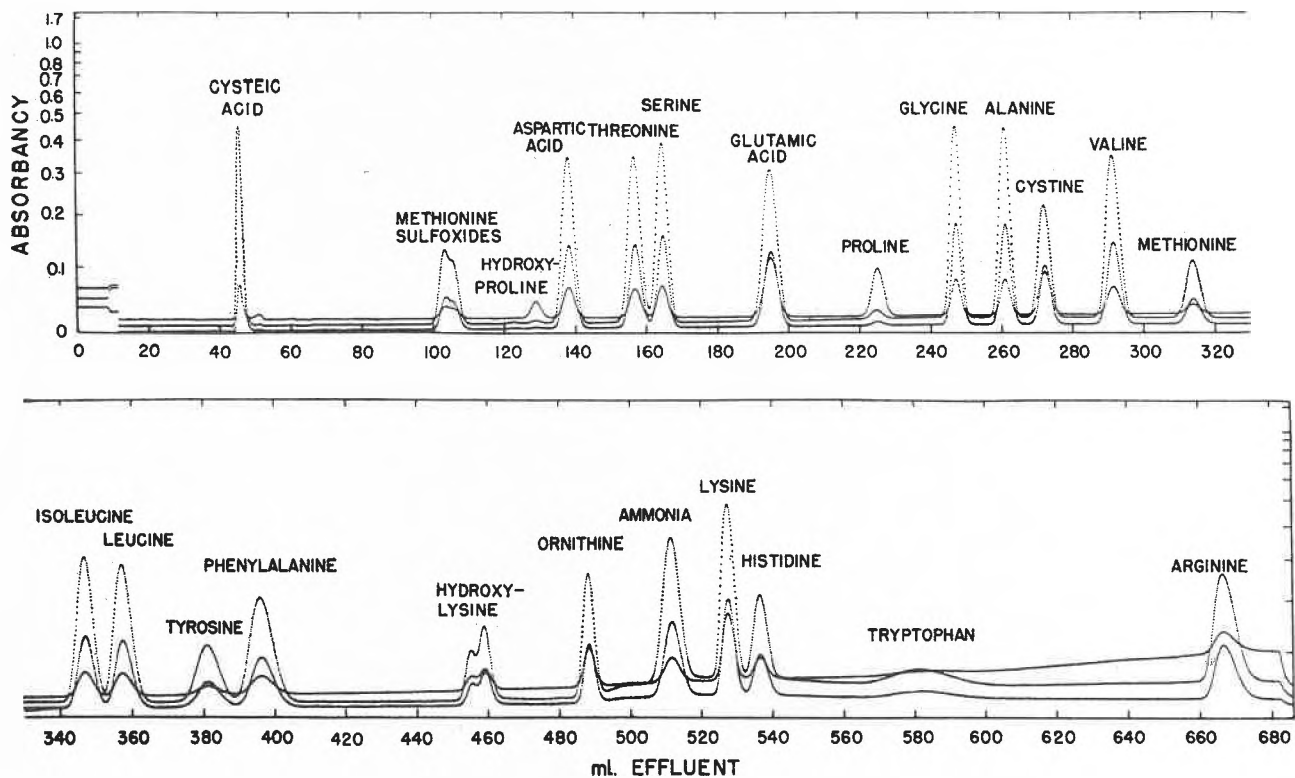


Abb. 6. Chromatogramm eines Aminosäuregemisches (K. A. PIEZ und LOUISE MORRIS, *Anal. Biochem.* 1 [1960] 187)

<sup>10</sup> D. H. SPAKMAN, W. H. STEIN und S. MOORE, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1190.

<sup>11</sup> K. A. PIEZ und LOUISE MORRIS, *Anal. Biochem.* 1 (1960) 187.

Die rasche und zuverlässige Routinebestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen an kleinen Probemengen ist ein aktuelles Problem der Analytik. Für Verbindungen mit Molekulargewichten unter etwa 600 lassen sich zwar im allgemeinen mit Hilfe der Massenspektrometrie Bestimmungen hoher Präzision durchführen; die notwendige Meßapparatur ist jedoch recht anspruchsvoll und teuer<sup>12</sup>. Eine weitere zuverlässige Methodik der Molekulargewichtsbestimmung ist die Röntgenanalyse, die leider ebenfalls einen beträchtlichen apparativen Aufwand bedingt und verhältnismäßig viel Arbeitszeit beansprucht. Zur Anwendung der Methodik sind zudem Kristalle notwendig, für die eine Dichtebestimmung vorgenommen werden muß, die denn auch die Hauptfehlerquelle der Methodik bildet<sup>13</sup>.

Eine vielversprechende Methodik der Molekulargewichtsbestimmung ist in den letzten drei Jahren in verschiedenen Laboratorien intensiv bearbeitet worden und basiert auf einer Beobachtung von HILL<sup>14</sup> aus dem Jahre 1930<sup>15</sup>. Das Prinzip der Methodik ist in Abb. 7 dargestellt. In einer auf etwa  $\pm 0,001^\circ\text{C}$  thermostatierten

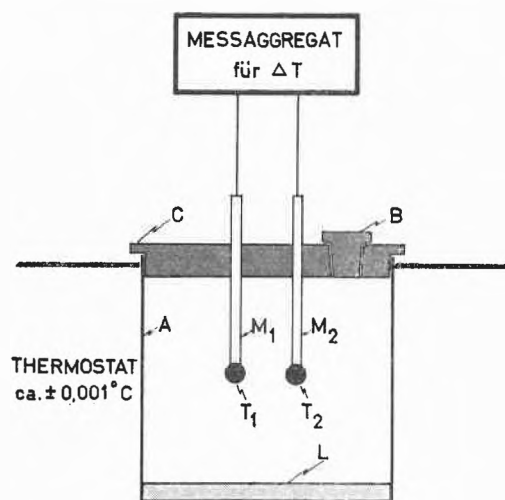


Abb. 7. Schematische Darstellung des Arbeitsprinzips der thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmung

A Meßzelle. B und C Stopfen.  $M_1$  und  $M_2$  Sonden zur Temperaturmessung.  $T_1$  Lösungsmitteltropfen.  $T_2$  Lösungstropfen. L Lösungsmittel

Zelle befindet sich ein geeignetes Lösungsmittel. In die an Lösungsmittel gesättigte Zellenatmosphäre ragen zwei Temperaturmeßelemente, vorteilhaft Thermistoren. Auf den einen Thermistor wird ein Tropfen Lösungsmittel, auf den zweiten Thermistor ein Tropfen der Lösung der zu untersuchenden Verbindung im gleichen Lösungsmittel gebracht. Bei Versuchsbeginn seien die

Temperaturen der beiden Tropfen und der Zelle gleich groß. Der Dampfdruck an der Lösungstropfenoberfläche ist somit kleiner als jener der Zellenatmosphäre, so daß eine Kondensation von Lösungsmittel am Lösungstropfen stattfindet. Dieser wärmt sich so lange auf, bis schließlich ein Dampfdruckgleichgewicht herrscht. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tropfen wird in diesem semistationären Zustand gemessen. Aus dieser Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Konzentration der eingebrachten Probelösung läßt sich nach der Eichung der Meßapparatur das Molekulargewicht der Probe berechnen. Im Gegensatz zu den konventionellen kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden kann hier bei Zimmertemperatur gearbeitet werden, so daß Probenzersetzungen und Reaktionen der Proben mit dem Lösungsmittel kaum auftreten. Die Anforderungen, die an die Temperaturmessung gestellt werden, sind recht hoch. Bei den etwa 0,01-molaren untersuchten Lösungen betragen die Größen  $\Delta T$  etwa  $0,01^\circ\text{C}$ , die auf mindestens 1% genau gemessen werden müssen. Somit sind Temperaturdifferenzen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}^\circ$  zu erfassen. Ein in unserem Laboratorium entwickeltes Gerät, das in der Routinebestimmung von Molekulargewichten Eingang gefunden hat, ist in Abb. 8 dargestellt<sup>16</sup>. Mit Hilfe dieser Apparatur lassen sich im allgemeinen Molekulargewichte an Probemengen von etwa 1 mg innerhalb von etwa 20 Minuten mit einer Standardabweichung von etwa 2%



Abb. 8. Gesamtansicht der Apparatur zur thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmung

Links: Speisegerät sowie Einrichtung zur Messung der Temperaturdifferenz. Rechts: Thermostat mit Injektionsvorrichtung für die Proben sowie Beobachtungsrohr

bestimmen<sup>16</sup>. Über ein Beispiel für den praktischen Einsatz der Methodik ist von KELLER-SCHIERLEIN und PRELOG<sup>17</sup> im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen an den Ferrioxaminen berichtet worden. Die Ferrioxamine sind eisenhaltige Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. Der eisenfreie Grundkörper des Ferrioxamins E erwies sich überraschenderweise mit dem früher aus einem *Nocardia*-Stamm isolierten Nocard-

<sup>12</sup> J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Amsterdam/London/New York/Princeton 1960.

<sup>13</sup> W. L. BRAGG, *Acta Crystallogr.* 1 (1948) 46; *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham 1962.

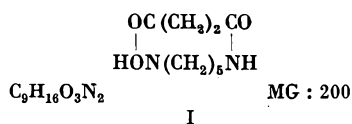
<sup>14</sup> A. V. HILL, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 127 (1930) 9.

<sup>15</sup> Vgl. dazu W. SIMON und C. TOMLINSON, *Chimia* 14 (1960) 301.

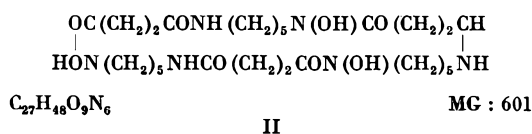
<sup>16</sup> DOROTHÉE WEGMANN, C. TOMLINSON und W. SIMON, *Microchem. J.*, im Druck.

<sup>17</sup> W. KELLER-SCHIERLEIN und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1981.

amin<sup>18</sup> identisch, für das seinerzeit die Konstitution mit dem 11-gliedrigen Ring vorgeschlagen wurde<sup>19</sup>.



Auf Grund des spektroskopischen und polarographischen Verhaltens von Ferrioxamin E wäre jedoch für den eisenfreien Grundkörper ein 33-gliedriger Ring mit einem Molekulargewicht von 601 adäquater gewesen.



Die Überprüfung der Molekulargewichtsbestimmungen, die seinerzeit zur Formel I führten, zeigte, daß diese nicht genügend zuverlässig waren. Die kryoskopische Methodik nach RAST mit Campher als Lösungsmittel war nicht anwendbar, da das Lösungsmittel beim Erhitzen mit dem Nocardamin reagierte. Die Methode der isothermen Destillation nach SIGNER mit Methanol als Lösungsmittel gab große Streuungen in den Meßergebnissen, da die Löslichkeit des Nocardamins zu gering war. Mit Hilfe der thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmung<sup>16</sup> ergab sich nun in Methanol und Pyridin als Lösungsmittel ein Molekulargewicht von  $545 \pm 55$  für Nocardamin bzw. von  $716 \pm 14$  für das Acetyl-nocardamin ( $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{N}_6$ , MG : 727) in bester Übereinstimmung mit der Konstitution II, die dem 33-gliedrigen Ring entspricht und die inzwischen durch Synthese des Ferrioxamins E bewiesen wurde<sup>20</sup>.

Die Gas-Chromatographie ist zweifellos neben der Kernresonanzspektroskopie die wertvollste Bereicherung auf dem Gebiete der organischen Analytik, die uns das letzte Jahrzehnt gebracht hat. Mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie lassen sich bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen praktisch alle Trennprobleme der analytischen organischen Chemie lösen, vorausgesetzt, daß die Verbindungen genügend flüchtig und stabil sind. So sind z. B. Alkaloide<sup>21</sup>, Steroide<sup>22</sup>, Isotopen<sup>23</sup> sowie optische Isomere<sup>24</sup> erfolgreich getrennt

worden. Die Veröffentlichung der ersten Arbeiten auf dem Gebiete der Gas-Flüssigkeit-Chromatographie erfolgte bekanntlich durch JAMES und MARTIN<sup>25</sup> im Jahre 1952, und bereits heute, also zehn Jahre später, wird in nahezu jedem organisch-chemischen Laboratorium diese Arbeitstechnik täglich eingesetzt. Ein Hinweis auf den durchschlagenden Erfolg dieser Methodik ist auch darin zu finden, daß gegenwärtig auf der ganzen Welt fünf- und vierzig bis fünfzig Firmen gas-chromatographische Geräte herstellen und tatsächlich auch verkaufen.

Die Bedeutung der Kernresonanzspektroskopie (NMR) für die organische Chemie ist erst nach 1951, also erst etwa fünf Jahre nach der Entdeckung der Kernresonanzspektroskopie<sup>26</sup>, offensichtlich geworden. Es hat sich um diese Zeit gezeigt, daß die Frequenz der Absorption von Energie von gewissen Kernen in einem Magnetfeld deutlich von der Umgebung der entsprechenden Kerne abhängt (Chemical Shift), daß also aus der Absorptionsfrequenz Rückschlüsse auf die Struktur von Molekeln gezogen werden können<sup>27</sup>. Noch vor etwa 1958 waren verhältnismäßig wenig Anwendungen auf Probleme der organischen Strukturanalyse bekannt, so daß eine Anschaffung der recht kostspieligen Instrumente nur für wenige Laboratorien in Frage kam. Heute, also etwa drei Jahre später, sind Laboratorien, die nicht im Besitze eines hochauflösenden Kernresonanzspektrometers sind, gegenüber den übrigen Laboratorien entschieden im Nachteil<sup>28</sup>.

Neben dem Einsatz für die reine Strukturanalyse läßt sich die NMR-Spektroskopie, wie dies aus Tabelle 3 ersichtlich ist, unter anderem auch für genaue Wasserstoffbestimmungen heranziehen. Die Präzision der Ergebnisse ist durch andere Methoden kaum zu übertreffen.

Tabelle 3: Quantitative Wasserstoffbestimmung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie<sup>29</sup>

Verbindung	% H theoretisch	% H NMR
Naphthalin	6,29	6,28 ± 0,01
Äthylbenzol	9,48	9,48 ± 0,04
Wasser	11,17	11,08 ± 0,04
Chloroform	0,843	0,830 ± 0,01
Dioxan	9,16	9,13 ± 0,09
17 $\alpha$ -Hydroxyprogesteron	9,16	9,18 ± 0,04
3 $\alpha$ -Acetoxypregnanon-(20)	9,99	9,99 ± 0,06

<sup>18</sup> A. STOLL, A. BRACK und J. RENZ, *Schweiz. Z. Path. Bakt.* 14 (1951) 225; A. STOLL, J. RENZ und A. BRACK, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 862.

<sup>19</sup> R. F. C. BROWN, G. BÜCHI, W. KELLER-SCHIERLEIN, V. PRELOG und J. RENZ, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1868.

<sup>20</sup> W. KELLER-SCHIERLEIN und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 590.

<sup>21</sup> H. A. LLOYD, H. M. FALES, P. F. HIGHER, W. J. A. VANDEN HEUVEL und W. C. WILDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 379.

<sup>22</sup> W. J. A. VANDEN HEUVEL, C. C. SWEETLEY und E. C. HORNING, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3481.

<sup>23</sup> E. GLUECKAUF und G. P. KITT, *Disc. Faraday Soc.* 7 (1949) 199.

<sup>24</sup> G. GOLDBERG und W. A. ROSS, *Chem. & Ind.* 1962, 657; G. KARAGOUNIS und G. LIPPOLD, *Naturwiss.* 46 (1959) 145. Vgl. hingegen N. A. GOECKNER, *Diss. Abstr.* 19 (1959) 3127.

<sup>25</sup> A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 50 (1952) 679; *Analyst* 77 (1952) 915.

<sup>26</sup> E. M. PURCELL, H. C. TORREY und R. V. POUND, *Physic. Rev.* 69 (1946) 37; F. BLOCH, W. W. HANSEN und M. E. PACKARD, *Physic. Rev.* 69 (1946) 127.

<sup>27</sup> W. D. KNIGHT, *Physic. Rev.* 76 (1949) 1259; W. G. PROCTOR und F. C. YU, *Physic. Rev.* 77 (1950) 717; G. LINDSTRÖM, *Physic. Rev.* 78 (1950) 817; H. A. THOMAS, *Physic. Rev.* 80 (1950) 901; W. C. DICKINSON, *Physic. Rev.* 77 (1950) 736.

<sup>28</sup> D. H. R. BARTON in L. M. JACKMAN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, London/Oxford/New York/Paris 1959, S. ix.

Zur Messung erfolgte eine Integration der Resonanzsignale sämtlicher Protonen der betreffenden Probe. Diese Integrale wurden mit jenen von Standards verglichen<sup>29</sup>. Das heute am meisten verbreitete und billigste Gerät, daß immerhin noch etwa 110 000 Schweizer Franken kostet und zur Untersuchung von Wasserstoffkernen allein eingesetzt werden kann, ist in Abb. 9 dargestellt.

Es ist interessant, festzustellen, daß trotz der Einführung von neueren Analysenmethoden auch klassische Verfahren, wie z. B. die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindun-

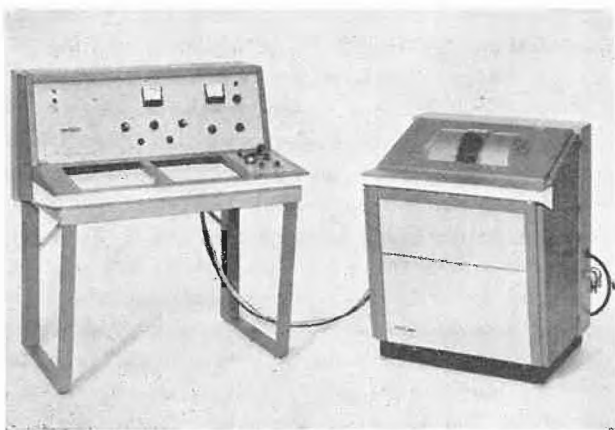


Abb. 9. Kernresonanz-Spektrometer Modell A-60 der Firma Varian Associates, Palo Alto (California, USA)

gen, immer noch verbreitet eingesetzt werden und sogar an Interesse gewinnen. Eine Umfrage in den Laboratorien der Basler chemischen Industrie ergab, daß die Anzahl ausgeführter Kohlenstoff/Wasserstoff-Bestimmungen durchwegs etwa parallel der Anzahl aufgenommener Spektren im infraroten sowie ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich um etwa 20% pro Jahr steigt. Der Anstieg ist entschieden größer als der Zuwachs an Chemikern, den diese Firmen erfahren. Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist im allgemeinen heute die in organisch-analytischen Laboratorien am häufigsten durchgeführte Analyse. In der Routinebestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die rund fünfzig Jahre alte PREGLSche Methodik mit bescheidenen Abänderungen allgemein verwendet. Die Methodik besteht darin, daß Probemengen von 3 bis 4 mg verbrannt und die Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser durch selektive Absorption getrennt werden. Die Menge an gebildetem Kohlendioxyd und Wasser wird durch Messungen der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bestimmt. Eine Störquelle der Methodik besteht darin, daß kleine Gewichtszunahmen von verhältnismäßig schweren Absorptionsvorrichtungen bestimmt werden müssen. Es ist dies am besten mit

<sup>29</sup> J. N. SHOOLERY, *NMR & EPR Spectroscopy*, Oxford/London/New York/Paris 1960, S. 122.

der Methodik zu vergleichen, nach der das Gewicht eines Kapitans ermittelt wird durch Wägen des Schiffes mit Kapitän, Wägen des Schiffes ohne Kapitän und anschließender Differenzbildung. Eine prinzipielle Grenze in der Anwendbarkeit des PREGLSchen Verfahrens liegt darin, daß es auch beim Einsatz empfindlicherer Waagen nicht möglich ist, diese Methodik ohne großen Verlust an Meßgenauigkeit auf Probemengen von 1 mg und weniger anzuwenden<sup>30</sup>. Der Hauptnachteil der Methodik ist jedoch der, daß sie nur dann zu reproduzierbaren Analyseergebnissen führt, wenn sämtliche Versuchsparameter peinlich genau konstant gehalten werden. Dadurch werden an den Analytiker hohe Anforderungen hinsichtlich Geschicklichkeit und besonders hinsichtlich Konzentrationsfähigkeit gestellt. Da sich einerseits die meisten auszuführenden Operationen in jedem Analysengang in derselben genau vorgegebenen Weise wiederholen und da andererseits ein gleichförmiger Operationsablauf von besonderer Wichtigkeit ist, dürfte eine Automation des Bestimmungsprozesses angezeigt sein.

Eine Methodik zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen, die dazu geeignet wäre, die allgemein verwendete PREGLSche Methodik zu ersetzen, muß folgende Bedingungen erfüllen:

- a) Es muß eine Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in einem Analysengang an Proben organischer Verbindungen verschiedenster Zusammensetzung möglich sein.
- b) Die Standardabweichung einer Einzelbestimmung darf bei einer Probenmenge von rund 1 mg nicht größer sein als jene der konventionellen gravimetrischen Verfahren mit Probemengen von etwa 3 bis 4 mg (Standardfehler einer Einzelbestimmung < 0,2% absolut).
- c) Der für eine Einzelbestimmung benötigte Zeitaufwand muß kleiner sein als jener der konventionellen gravimetrischen Verfahren (< 20 Minuten).
- d) Die Methodik darf keine besonderen Ansprüche hinsichtlich Geschicklichkeit und Konzentrationsfähigkeit des Analytikers stellen, so daß die Beeinflussung der Analyseergebnisse durch menschliche Unzulänglichkeiten auf ein Minimum reduziert wird.
- e) Der apparative Aufwand soll infolge der bestehenden Einfachheit der konventionellen Apparaturen zur gravimetrischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung verhältnismäßig klein gehalten werden (unter etwa 15 000 Schweizer Franken).

Die Suche nach einer Methodik zur Umgehung der gravimetrischen Erfassung der Verbrennungsprodukte ist besonders in den letzten Jahren intensiv betrieben worden. So sind Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen die Verbrennungsprodukte manometrisch bzw. gasvolumen-

<sup>30</sup> J. A. KUCK, P. L. ALTIERI und A. K. TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1954, 1; J. R. M., *Chem. Products* 21 (1958) 446; G. KAINZ, *Mikrochem.* 40 (1953) 299; *Österr. Chemiker-Ztg.* 57 (1956) 216.

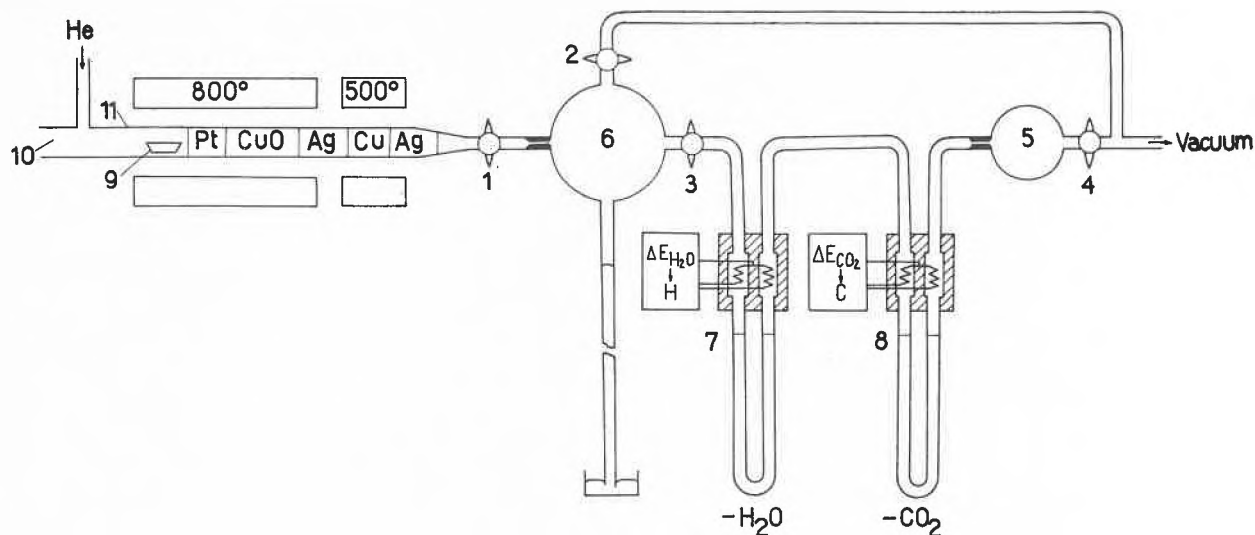


Abb.10. Schematische Darstellung der Apparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (Wärmeleitfähigkeit)

trisch<sup>31</sup>, maßanalytisch<sup>32</sup>, konduktometrisch<sup>33</sup>, massenspektrometrisch<sup>34</sup>, spektroskopisch<sup>35</sup> sowie mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen in strömenden Systemen<sup>36</sup> quantitativ bestimmt wurden. Keine der vorgeschlagenen Methoden vermochte jedoch den gestellten Bedingungen voll und ganz gerecht zu werden. Der Einsatz von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen schien besonders vielversprechend zu sein. Der von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrittene Weg besteht darin, daß nach der Verbrennung der Probe die Oxydationsprodukte oder ihre Konversionsprodukte im allgemeinen gas-chromatographisch getrennt und mit Hilfe eines Trägergases einem Katharometer zugeführt werden<sup>36</sup>. Die Menge Oxydationsprodukte ergibt sich nach der zeitlichen Integration des Katharometersignals und Vergleich mit Standards. Die erzielten Genauigkeiten lassen aus verschiedenen Gründen zu wünschen übrig. Fehler entstehen durch die Integration, die zudem kostspielig ist, durch Schwan-

kungen in der Trägergasversorgung, durch Instabilität der Signale von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen in strömenden Systemen, sowie Nichtlinearität. Diese Störungen lassen sich durch die in Abb. 10 gegebene einfache Meßanordnung weitgehend beheben<sup>37</sup>.

In das einseitig offene Verbrennungsrohr 11 strömt mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 ml/min Helium, das über Kupferoxyd bei 700° sowie über Natronasbest und Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur gereinigt wird. Die Hauptmenge des Heliums verläßt das Verbrennungsrohr durch das offenstehende Ende 10. Die Verbrennung läßt sich auch in Sauerstoff ausführen, wobei Helium anschließend lediglich als Spülgas verwendet wird.

Vorerst wird die Apparatur bei geschlossenem Hahn 1 und geöffneten Hähnen 2, 3 und 4 auf weniger als 1 Torr mit einer konventionellen Ölpumpe evakuiert. Hahn 2 und 3 werden geschlossen, die gewogene Probe in einem Platinschiffchen 9 in die Verbrennungszone geschoben und gleichzeitig der zum etwa 700 ml fassenden, evakuierten Glaskolben 6 führende Glashahn 1 geöffnet. Die Verbrennungsprodukte strömen nun im Verlaufe von etwa 5½ Minuten zusammen mit dem Helium durch ein zwischen dem Hahn 1 und der Kugel 6 sich befindende Verengung (Kanüle von 50 mm Länge mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,1 mm) so lange ein, bis ein am Gefäß 6 angeschlossenes Quecksilbermanometer einen Druck von 700 Torr anzeigt. Hahn 1 und 4 werden nun geschlossen, und nach dem unmittelbar folgenden Öffnen von Hahn 3 strömt das Gas durch die Katharometer 7 und 8 sowie durch eine in der Nähe der Glaskugel 5 angebrachte Verengung (Kanüle von 25 mm Länge mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,1 mm) in das etwa 30 ml fassende Gefäß 5 ein. Der

<sup>31</sup> R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE und A. A. BOTHNER-BY, *Analyt. Chem.* 24 (1952) 1298; G. BERRAZ, *An. Inst. Invest. Ci. Tecnol. (Argentina)* 7 (1937) 70; *An. Soc. Ci. Argent., Secc. Santa Fé* 9 (1937) 9; D. R. CHRISTMAN, N. E. DAY, P. R. HANSELL und R. C. ANDERSON, *Analyt. Chem.* 27 (1955) 1935; W. KIRSTEN, *Chim. Analyt.* 40 (1958) 253; J. J. NAUGHTON und M. M. FRODYMA, *Analyt. Chem.* 22 (1950) 711.

<sup>32</sup> A. JOHANSSON, *Analyt. Chem.* 26 (1954) 1183; J. LINDNER, *Z. analyt. Chem.* 66 (1925) 305; *Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse*, Berlin 1935, S. 367; J. UNTERZAUCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 22 (1950) 39; *Mikrochim. Acta* 1957, 448.

<sup>33</sup> H. MALISSA, *Mikrochim. Acta* 1957, 553, 1960, 127.

<sup>34</sup> A. V. GROSSE, S. G. HINDIN und A. D. KIRSHENBAUM, *Analyt. Chem.* 21 (1949) 386; A. D. KIRSHENBAUM, S. G. HINDIN und A. V. GROSSE, *Nature* 160 (1947) 187.

<sup>35</sup> J. A. KUCK, J. W. BERRY, A. J. ANDREATCH und P. A. LENTZ, *International Symposium on Microchemical Techniques, August 13-18, 1961*, The Pennsylvania State University, University Park (Pennsylvania, USA).

<sup>36</sup> O. E. SUNDBERG und CH. MARESH, *Analyt. Chem.* 32 (1960) 274; A. A. DUSWALT und W. W. BRANDT, *ibid.* 32 (1960) 272; M. VECERA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 2298, 2308; W. WALISCH, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2314.

<sup>37</sup> P. F. SOMMER, W. SAUTER, J. T. CLERC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 595.

Druckausgleich stellt sich nach etwa 30 sec ein. Die Differenzsignale der Katharometer 7 und 8 werden anschließend mit einer Präzision von  $\pm 10 \mu\text{V}$  gemessen.

Zwischen den beiden Meßkanälen des ersten Katharometers 7 wird das Wasser aus dem Gasgemisch entfernt, so daß das im stationären Zustand am ersten Katharometer gemessene Differenzsignal  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$  proportional dem Wassergehalt des Gasgemisches ist. Analog wird zwischen den beiden Meßkanälen des zweiten Katharometers 8 das Kohlendioxyd entfernt, so daß das Differenzsignal  $\Delta E_{\text{CO}_2}$  der zweiten Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 8 proportional dem Kohlendioxydgehalt der Gasphase ist. Die Differenzsignale  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\Delta E_{\text{CO}_2}$  werden relativ zu jenen Signalen bestimmt, die in analoger Weise ohne Einführung einer Probe erhalten werden (Nullpunktbestimmung). Das Volumen des Meßsystems (Gasraum zwischen Hahn 1 und 4) sowie der Druck des Gasgemisches im Gefäß 6 vor der Dilatation sind konstant, so daß die Größen  $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$  bzw.  $\Delta E_{\text{CO}_2}$  direkt der Menge Wasserstoff  $\mu\text{gH}$  bzw. Kohlenstoff  $\mu\text{gC}$  in der untersuchten Probe proportional sind\*:

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mu\text{gH} \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \cdot \mu\text{gC} \quad (2)$$

Die Proportionalitätskonstanten  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $k_{\text{CO}_2}$  sind zeitlich invariante Apparatekonstanten und können durch Eichung mit Testverbindungen ermittelt werden.

Das Meßprinzip weist gegenüber den in neuerer Zeit bekanntgewordenen Verfahren<sup>36</sup> die Vorteile auf, daß erstens in einem statischen System gearbeitet wird, in welchem die Signale der Katharometer wesentlich reproduzierbarer sind, als dies in dynamischen Systemen der Fall ist, und daß zweitens keine zeitliche Integration des Katharometersignals notwendig ist. Damit werden die großen durch die zeitliche Integration und die Schwankungen in der Geschwindigkeit des Trägergasstromes verursachten Meßfehler eliminiert, und der verhältnismäßig große Aufwand, der durch Integratoren einer Präzision von etwa 0,1% bedingt ist, entfällt. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, die mit Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen zur quantitativen Erfassung der Oxydationsprodukte arbeiten<sup>36</sup>, sind hier ebenfalls jene Fehler weitgehend eliminiert, die auf eine nichtlineare Beziehung zwischen dem Katharometersignal und der Konzentration an zu messender Komponente in der Gasphase zurückzuführen sind. Der Grund dafür liegt darin, daß die in den Meßzellen 7 und 8 auftretenden Wasser- und Kohlendioxydkonzentrationen maximal etwa 1% betragen. Bei anderen Verfahren sind dagegen im Bereiche der Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen Konzentrationen an

\* Infolge der Entfernung von Wasser aus der Gasphase zwischen den beiden Meßkanälen des Katharometers 7 ergeben sich Konzentrationsänderungen, die zur Erzielung einer hohen Meßgenauigkeit durch einfache Korrekturen rechnerisch berücksichtigt werden können.

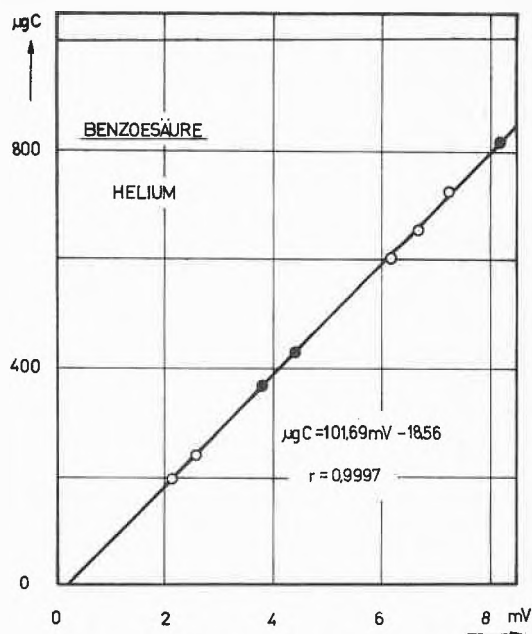


Abb. 11. Eichung für Kohlenstoff

zu bestimmen Komponenten bis zu 10% durchaus möglich<sup>36</sup>. Die experimentelle Bestätigung der in Gleichung (2) formulierten Linearität ist in Abb. 11 zu finden. Ein Anhaltspunkt über die Größe der verwendeten Proben, die universelle Anwendbarkeit der Methodik sowie die Meßgenauigkeit geben die in Tabelle 4 zusammengestellten Meßergebnisse. Messungen können in einer Zeit von nur etwa 7 min an Mengen von 1 mg und weniger vorgenommen werden. Die Methodik läßt sich zudem für eine gleichzeitige Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Bestimmung als auch für Sauerstoffbestimmungen einsetzen. Eine Automation des Verfahrens ist besonders leicht erreichbar. Gegenwärtig befindet sich eine Anlage im Aufbau, die die Anzahl Mikrogramme Kohlenstoff und Wasserstoff der analysierten Probe in digitaler Form selbsttätig auf einen Papierstreifen aufgedruckt liefert. Die gestellte Zielsetzung ist somit voll und ganz erreicht worden.

Tabelle 4: Meßergebnisse von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen (Wärmeleitfähigkeit)

Probe	Menge (mg)	C (%)		H (%)	
		theor.	gem.	theor.	gem.
Benzoesäure	0,5370	68,84	68,50	4,95	5,04
	0,6255		68,89		5,06
	1,1881		68,63		4,79
Acetanilid	0,6704	71,09	70,95	6,71	6,33
p-Nitrophenol	0,9033	51,80	52,21	3,62	3,71
Benzylsulfid	0,9192	68,25	68,48	5,73	5,57
Chlordinitrobenzol	1,9102	35,58	35,60	1,49	1,45
	1,5780		35,35		1,42

Anmerkung: Die Proben wurden vor der Verbrennung entweder mit Kaliumchlorat vermischt oder mit Kobaltoxyd überschichtet. Sämtliche Wägungen, die den Ergebnissen der Tabelle sowie den schwarz markierten Punkten der Abb. 11 entsprechen, erfolgten mit der Ultramikrowaage Typ 25 UM der Firma Paul Bunge, Hamburg.

Ich glaube, daß man zusammenfassend sagen darf, daß die Analytik organischer Verbindungen in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem beachtlichen Wissensgebiet herangewachsen ist, in welchem sich die folgenden drei Tendenzen abzeichnen:

1. Der Einsatz von Instrumenten mit einer Anzeige, die in spitzfindiger Weise mit der zu messenden Eigenschaft des untersuchten Systems zusammenhängt.
2. Die Verdrängung von rein chemischen Analysemethoden durch physikalisch-chemische Methoden.
3. Die Automation von Analyseprozessen mit dem Ziele, menschliche Unzulänglichkeiten zu eliminieren, eine höhere Genauigkeit in den Meßergebnissen zu erhalten, und die Leistungsfähigkeit analytischer Laboratorien den Bedürfnissen anzupassen.

Leider sind gegenwärtig die Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Analytik organischer Verbindungen oft stark danach ausgerichtet, Analysemethoden für eng begrenzte Verwendungszwecke auszuarbeiten. Diese Methoden werden oft lediglich auf Grund großer experi-

menteller Erfahrung, jedoch ohne genaue Kenntnis der zugrunde liegenden Zusammenhänge ausgearbeitet. Es ist dringend notwendig, eine Reihe derartiger Lücken zu schließen, und es ist zu hoffen, daß der Grundlagenforschung entschieden mehr Beachtung geschenkt wird.

Ein sehr aktuelles Problem besteht zudem darin, daß die rasche Entwicklung von modernen Analysemethoden dazu geführt hat, daß im Unterricht ernste Schwierigkeiten entstehen, das entsprechende Wissen zu vermitteln. Die heutige Lage läßt sich am besten mit einigen Worten von LEWIN<sup>1</sup> umreißen:

“The character of chemical laboratory instrumentation has undergone a revolutionary change in the past three decades, and most of the more experienced scientists among us (and a great many of the more recent graduates, as well) have a considerable gap to close between their academic training in the use of the tools of their trade, and the current proper practice”.<sup>1</sup>

Abb. 10 und 11 sowie Tab. 4 aus P. F. SOMMER, W. SAUTER, J. T. CLERC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 595.

## Über medikamentöse Möglichkeiten in der Behandlung rheumatischer Erkrankungen<sup>1</sup>

Von E. JUCKER

Pharmazeutisch-chemische Laboratorien, SANDOZ AG

Die Bezeichnung Rheumatismus stammt aus der Zeit HIPPOKRATES' und leitet sich vom griechischen Wort für «fließen» ab. Dieser Ausdruck war damals etwa gleichbedeutend mit «Katarrh», und es wurde vermutet, daß die rheumatischen Erkrankungen ihre Ursache in einem vom Kopf her fließenden und die verschiedenen Körperteile erreichenden Schleim haben. Im 16./17. Jahrhundert hat BALLONIUS (1538–1616) als erster den Begriff «Rheumatismus» zur Kennzeichnung einer klar umrissenen Form der akuten Arthritis verwendet. In der Folgezeit bildeten rheumatische Erkrankungen immer wieder Gegenstand eingehender Untersuchungen und Diskussionen, ohne daß es gelungen wäre, Klarheit in dieses schwierige und komplexe Gebiet zu bringen. Noch heute wissen wir eigentlich nicht, was Rheumatismus ist; charakteristisch für das Krankheitsbild ist die Tatsache, daß in erster Linie die Bewegungs- und Stützorgane des Körpers betroffen werden. Darin werden Schmerzen, Funktionsstörungen und anatomische Veränderungen verursacht.

In den letzten zehn Jahren ist wiederholt versucht worden, sämtliche Krankheiten, die unter den Oberbegriff «Rheumatismus» fallen, zusammenzustellen und zu sichten. Ohne daß wir hier auf Details eingehen, sei in Übereinstimmung mit der Ansicht von A. BÖNI<sup>2</sup> der ganze Rheumakomplex in zwei Hauptgruppen eingeteilt, nämlich in den *degenerativen Rheumatismus* und den *entzünd-*

*lichen Rheumatismus*, wobei der Anteil dieser beiden Formen am gesamten Komplex sich wie 9:1 verhält. Die degenerativen rheumatischen Erkrankungen überwiegen somit bei weitem.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß diese beiden großen Gruppen auch noch feiner unterteilt werden können<sup>3</sup>:

- A. *Entzündlicher Rheumatismus* (allgemeine Erkrankungen)
  1. Febris rheumatica (akuter Gelenkrheumatismus)
  2. Chronische Polyarthritis: a) typische Formen; b) Sonderformen
  3. Infektarthritiden einerseits, Rheumatoide andererseits
  4. Allergische Arthritiden
  5. Weitere sogenannte «Kollagen-Krankheiten»
  6. Pelvi-Spondylitis ossificans (= Spondylitis ankylopoetica = Morbus Pierre-Marie-Strümpell-Bechterew)
- B. *Degenerativer Rheumatismus* (lokale Erkrankungen)
  1. Osteoarthronosis deformans der Extremitätengelenke (Grundlage: involutiv-degenerativer Verschleißprozeß des Gelenkknorpels)
  2. Chondrosis intervertebralis (Zermürbungsprozeß der intervertebralen Bandscheiben)
  3. die daraus resultierende reaktive Spondylosis (deformans)

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten am 14th Indian Pharmaceutical Congress in Puri, 29. bis 31. Dezember 1961.

<sup>2</sup> A. BÖNI, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 98 (1960) 169.

<sup>3</sup> Diese Zusammenstellung entstammt einer Publikation von W. MOLL, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 99 (1961) 190.

4. Spondylarthronosis (Osteoarthronosis der Zwischenwirbelgelenke)  
vorwiegend degenerativ:
5. Sogenannter Weichteilrheumatismus = extraartikulärer Rheumatismus = «Fibrositis»  
(involutiv-degenerative Veränderungen einerseits der gelenknahen – «periartikulären» – Gewebe, andererseits des subkutanen Binde- und Fettgewebes schlechthin) *inklusive* psychosomatischer Rheumatismus:  
«psychogenic rheumatism» des amerikanischen Schrifttums, nach amerikanischen Autoren überhaupt den Großteil dieser (nach angelsächsischen Statistiken häufigsten) Erscheinungsform des «Rheumatismus» ausmachend!

Nach diesem Versuch einer Umschreibung des Rheumakomplexes sei noch ganz kurz auf mögliche Erkrankungsursachen eingegangen, die MOLL, *l. c.*, wie folgt umschreibt: «infektiöse, infektiös-toxische, chemische, physikalische (besonders mechanische und atmosphärische) sowie nicht zuletzt psychische Einflüsse einerseits, Störung des Stoffwechselsystems, des endokrinen Systems und des Nervensystems andererseits. Von größter Bedeutung – besonders auch in therapeutischer Hinsicht – ist die Erkenntnis, daß gerade für die Entstehung der rheumatischen Krankheiten die – auf die aufgezählten schädigenden Momente der Umwelt erfolgende – Reaktionsweise des Körpers ebenso wichtig, wenn nicht noch wichtiger sogar als diese äußeren Faktoren selbst, ist, denen zu Unrecht häufig alleinursächliche Bedeutung beigemessen wird.»

In zahlreichen Ländern ist versucht worden, rheumatische Erkrankungen in bezug auf Häufigkeit und Auswirkung auf die Volkswirtschaft (Arbeitsausfall) statistisch zu erfassen. Aus diesen Untersuchungen geht eindeutig hervor, daß Rheumatismus ein großes sozialmedizinisches und sozialökonomisches Problem darstellt. Schon vor zwanzig Jahren hat der bekannte amerikanische Rheumatologe CONROE die Behauptung aufgestellt, daß Rheumaerkrankungen verbreiteter seien als Tuberkulose, Zuckerkrankheit, Krebs und Herzkrankheiten zusammen. Um das Gesagte zu illustrieren, seien noch folgende Zahlen angeführt, die zum Teil dem WHO-Report<sup>4</sup> entstammen:

Im Jahre 1951 litten in USA ungefähr zehn Millionen Personen der Altersgruppe über vierzehn Jahren an irgendeiner «arthritischen» oder «rheumatischen» Erkrankung; dies entspricht etwa 10% der über vierzehn Jahre alten Bevölkerung. Von diesen 10 Millionen Rheumakranken waren etwa 190 000 totalinvalid und etwa 1 134 000 teilsinvalid, die letzteren mit einer durchschnittlichen Arbeitsunfähigkeit von fünf Monaten pro Patient und Jahr. Erschreckend ist dabei auch die Tatsache, daß 50% der Rheumainvaliden jünger als fünf- und vierzigjährig waren. 26% der Rheumatiker mußten sich einer weitgehenden Berufsumstellung unterziehen.

1949 wurde eine sehr ausgedehnte statistische Untersuchung in der Stadt Leigh (Lancs., England) durchge-

führt, wobei jedes zehnte Haus erfaßt und darin alle Bewohner, die älter als 15 waren, befragt und medizinisch untersucht wurden. In diese Untersuchung wurden 3515 Personen einbezogen, wovon 1407 mit rheumatischen Beschwerden behaftet waren. 1309 davon sind ärztlich untersucht worden, und es wurde festgestellt, daß die Mehrzahl dieser Beschwerden unter die Begriffe Osteoarthritis, rheumatoide Arthritis, Diskusbeschwerden und Schmerzen unbekannter Art fielen.

Ähnliche Untersuchungen sind auch in Frankreich durchgeführt worden, wo in genau überprüften 50 000 Testfällen mit langer Krankheitsdauer (Krankheitsdauer über sechs Monate, aber nicht länger als drei Jahre) etwa 6% auf rheumatische Erkrankung entfielen.

Eine analoge Untersuchung in Schweden ergab, daß 1943 etwa 90 000 Patienten mit rheumatischen Erkrankungen ärztliche Pflege erhielten und etwa 30 000 davon spitalpflegebedürftig waren.

Aus dem Gesagten geht die volkswirtschaftliche und sozialmedizinische Bedeutung rheumatischer Erkrankungen hervor. So soll im Jahre 1953 in den USA der Volkswirtschaft durch Rheumakrankheiten ein Verlust von etwa 400 Millionen Dollar erwachsen sein. Für die Schweiz wurde in den letzten Jahren ein Rheumapassivum von bis zu 430 Millionen Franken genannt. So ist es zu verstehen, daß sich heute die verschiedensten Zweige der Arzneimittelforschung für die Möglichkeiten der Rheumabehandlung interessieren und aktive Forschungsarbeit leisten. Bevor wir nun zu den zurzeit vorhandenen medikamentösen Möglichkeiten übergehen, sei schon einleitend festgehalten, daß sich die Rheumatherapie auch heute noch in erster Linie auf die Bekämpfung des Schmerzes und die Rückbildung entzündlicher Vorgänge beschränkt. Trotz großen allseitigen Bemühungen ist es leider bis heute noch nicht gelungen, gut wirkende und verträgliche kausale Mittel zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen zu finden; in den meisten Fällen handelt es sich nur um symptomatische Behandlung, ohne daß es gelingt, die Krankheit oder ihre Ursache grundlegend zu beeinflussen. Andererseits darf nicht vergessen werden, daß es wohl utopisch ist, nach einem universellen «Rheumamittel» zu suchen; in Anbetracht der Vielzahl unter «Rheuma» zusammengefaßter Krankheiten wird man sich viel eher mit spezifischen, ein enges Gebiet umfassenden Mitteln begnügen müssen!

Eine Übersicht der heute dem Arzt auf dem Rheumasektor zur Verfügung stehenden Mittel zeigt, daß diese Präparate sich in fünf Hauptgruppen einteilen lassen:

1. Derivate der Salicylsäure
2. Organische Goldverbindungen
3. Antimalariamittel
4. Corticosteroide
5. Pyrazolderivate

In den folgenden Ausführungen werden wir versuchen, diese Gruppen etwas eingehender zu behandeln und im

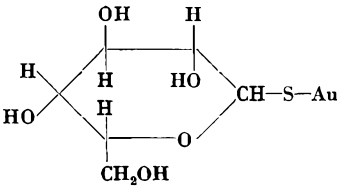
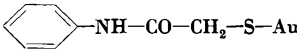
<sup>4</sup> World Health Organization Technical Service 1954, No. 78: «Expert Committee on Rheumatic Diseases, First Report.»

Rahmen dieser Betrachtungen auch auf neuste, zum Teil in den eigenen Forschungslaboratorien durchgeführte Arbeiten etwas näher einzugehen.

Seit über einem Jahrhundert sind Salicylsäure und ihre Derivate auf Grund der analgetischen Eigenschaften in größtem Umfange verwendet worden. Salicylsäuremethylester ist eines der ältesten Mittel zur äußeren Anwendung gegen Neuralgien und Muskelschmerzen. Die freie Salicylsäure und das Natriumsalz fanden ebenfalls schon sehr früh Anwendung bei rheumatischen Erkrankungen; die unangenehmen Eigenschaften dieser Verbindungen legten jedoch die Suche nach besser einzunehmenden und verträglicheren Derivaten nahe. Aus diesen Bestrebungen resultierte zunächst Salol (Salicylsäurephenylester), später die Acetylsalicylsäure. Dann folgten das Salicylsäureamid und in neuester Zeit auch hydroxylierte Salicylsäuren. All diese Präparate, vor allem aber die Acetylsalicylsäure, gehören nach wie vor zu den wichtigsten Mitteln bei rheumatischen Erkrankungen. Ihre Wirkung ist ungeklärt; sie besitzen wahrscheinlich einen gewissen entzündungshemmenden Effekt, ihren Erfolg verdanken sie aber hauptsächlich der guten analgetischen Wirkung und Verträglichkeit.

Gold hat bereits im Mittelalter das Interesse der Alchimisten und Mediziner beansprucht; erst in neuerer Zeit ist es aber gelungen, Goldpräparate auf wissenschaftlicher Basis in den Dienst der Heilkunde zu stellen. Etwa in den letzten zwanzig Jahren hat die Goldtherapie der Rheumaerkrankungen sehr an Bedeutung gewonnen und gehört heute mit zu den wichtigsten Möglichkeiten in der Behandlung rheumatischer Prozesse, deren aktive Phase noch nicht abgeklungen ist. Die Präparate dieser Art sind echte Salze, wobei die Säurekomponente organisch ist und die Bindung des Goldes über ein Schwefelatom erfolgt.

#### Goldpräparate zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen

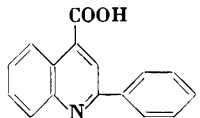
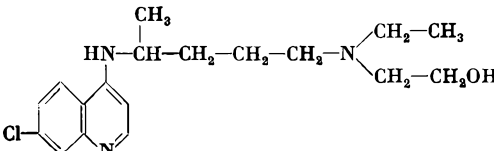
Präparat	Formel
<i>Myochrysin</i> Natrium aurothiomalicum	$\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 - \underset{\text{S}-\text{Au}}{\text{CH}} - \text{COONa}$
<i>Solganal</i> Aurothio-glucose	
<i>Lauron</i> Aurothio-glycamid	
<i>Aurol-Sulfide</i>	$\text{Au}_2\text{S}_2$
<i>Fosfocrisolo</i>	$\text{H}_3\text{C} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{P}(\text{OH})(\text{ONa}) \dots [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^- 3 \text{Na}^+$

Statistische Untersuchungen in Europa und in den USA zeigen, daß die Anwendung von Goldpräparaten im Anfangsstadium rheumatischer Affektionen in 70 bis 80% der Fälle eine über mehrere Jahre anhaltende «Heilung» herbeiführt. Bei der weiter fortgeschrittenen Phase ist die Erfolgsquote noch 20 bis 25%, währenddem die Spätphasen mit abgeklungener Entzündung auf Gold praktisch nicht mehr reagieren. Über die Wirkungsweise dieser Präparate weiß man noch fast nichts.

Im Verlaufe der letzten zehn Jahre ist oft über die gute Wirkung von als Antimalariamittel benutzten Chinolinderivaten bei rheumatischen Erkrankungen berichtet worden. Die Anwendung dieser Mittel hat jedoch erst an wenigen medizinischen Zentren stattgefunden, und es fällt zurzeit schwer, sich ein richtiges Bild von ihrer Bedeutung zu machen. Wie bei den Goldverbindungen ist auch bei diesen Chinolinderivaten die Wirkungsweise völlig unbekannt, obwohl es Hypothesen gibt, die eine Hemmung der Serotoninbildung im Organismus und eine Wirkung als Plasmagift in der Albuminfraktion annehmen. Je länger je mehr scheint sich die Ansicht durchzusetzen, daß Antimalariamittel, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind, am ehesten nach erfolgreicher Gold- oder Corticosteroidtherapie anzuwenden sind. Obwohl sie für sich allein keine überzeugenden Resultate ergeben, scheinen sie einen stabilisierenden Effekt auszuüben.

Corticosteroide haben in den letzten paar Jahren zur Behandlung verschiedener Rheumaformen sowohl in den angelsächsischen Ländern als auch in Europa große Bedeutung erlangt. Sie werden vor allem bei der primären chronischen Polyarthritiden verwendet<sup>5</sup>. Im Gegensatz zu

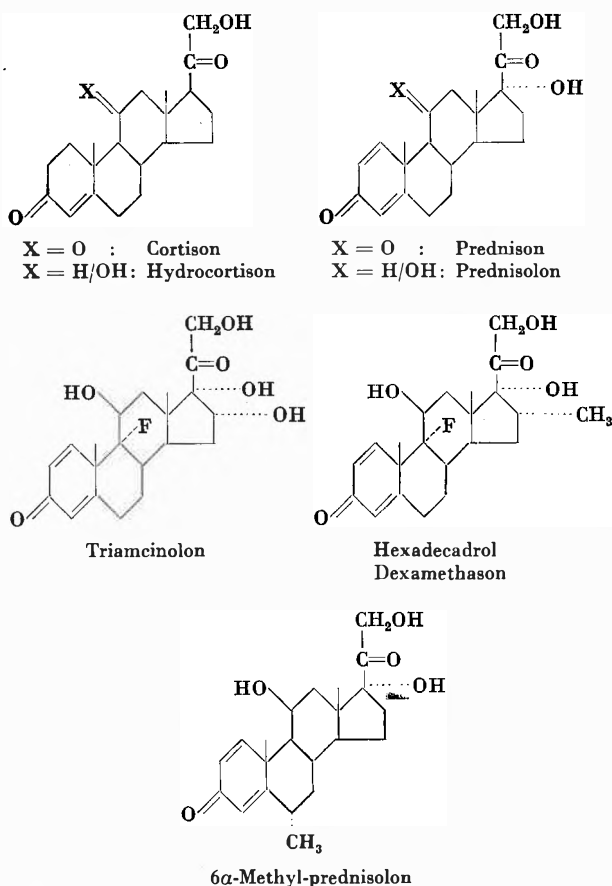
#### Chinolinderivate zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen

Präparat	Formel
<i>Atophan</i> Cinchophen	
<i>Neatophan</i> <i>Tolysin</i> Neocinchophen	$\text{H}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_8\text{H}_6\text{N} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$
<i>Atochinol</i>	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
<i>Plaquenil</i> Hydrochloroquine	

<sup>5</sup> P. S. HENCH, E. C. KENDALL, C. H. SLOCUMB und H. F. POLLEY, *Proc. Staff Meet. Mayo Clin.* 24 (1949) 181.

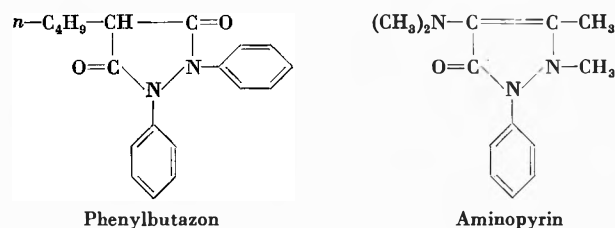
Gold- und Antimalariamitteln ist man über ihre Wirkungsweise etwas besser orientiert: Cortison und Derivate<sup>6, 7, 8</sup> üben einen doppelten Effekt aus, indem sie einerseits entzündungshemmend, andererseits antiallergisch wirken<sup>9</sup>. Nach Verabreichung von Corticosteroiden kann eine rapide Änderung der Fibroblastenstruktur, die auf einen entzündungshemmenden Effekt hinweist, mit dem Elektronenmikroskop festgestellt werden. Dazu kommt noch, daß kleine Dosen von Corticosteroiden die intrazelluläre Histaminproduktion in den sensibilisierten Zellen hemmen. Hohe Corticosteroiddosen vermindern oder verhindern die Bildung spezifischer Antikörper in den Plasmazellen und Lymphozyten<sup>10</sup>. Es resultiert eine Unterdrückung der allergischen und entzündlichen Phänomene, womit ein beträchtlicher Anstieg der normalen Abwehrkraft des Organismus einhergeht. Leider besitzen auch die Corticosteroide nur eine symptomatische Wirkung; eine kausale Therapie ist mit ihnen nicht möglich. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten der heute praktisch verwendeten Corticosteroide zusammengefaßt:

Corticosteroide zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen



Leider ist die interessante und auch praktisch wertvolle Wirkung der Corticosteroide von ausgeprägten Nebenerscheinungen begleitet; eine der unangenehmsten davon ist die Natriumretention, die zu Gesichts- und Körperödemen führen kann, womit auch eine starke Gewichtszunahme einhergeht. Bei den neuesten Corticosteroiden, wie z. B. Prednison und Prednisolon, ist die Natriumretention weniger stark als beim Cortison oder Hydrocortison; beim Triamcinolon fehlt sie ganz. Eine weitere bedenkliche Nebenwirkung ist in der negativen Stickstoffbilanz zu sehen, wodurch eine Reduktion der Körperproteine eintritt, die u. U. mit Muskelatrophie verbunden sein kann.

In den ungefähr letzten zehn Jahren waren es vor allem Pyrazolderivate, die als Antirheumatika eine ganz besondere große Beachtung fanden. Diese Entwicklung hatte ihren Ursprung in der Einführung des Phenylbutazons<sup>11</sup>, das zurzeit wohl das verbreitetste und meist angewandte Antirheumatikum/Antiphlogistikum ist. Chemisch ist Phenylbutazon nah verwandt mit Aminopyrin:



Phenylbutazon beansprucht seit seiner Einführung in die Therapie großes Interesse, und seine pharmakodynamischen Eigenschaften bildeten Gegenstand zahlreicher, eingehender Untersuchungen. Es besitzt sehr ausgeprägte antiphlogistische, antirheumatische und auch analgetische Eigenschaften<sup>12, 13, 14</sup> und wird in dieser Beziehung von keinem andern praktisch verwendeten Präparat der Pyrazolreihe erreicht. Der Erfolg des Phenylbutazons als Antirheumatikum hat den Impuls gegeben zur Durchführung zahlreicher Untersuchungen auf dem Pyrazolgebiet, und in den letzten Jahren ist eine fast unübersehbare Zahl von Pyrazolonen, Pyrazolidin-dionen und anderen Pyrazolderivaten synthetisiert und pharmakologisch untersucht worden. Überraschenderweise haben diese Arbeiten zu keinem ähnlich wirkenden oder besser verträglichen Präparat geführt, was darauf schließen läßt, daß Phenylbutazon eine außerordentlich hohe Wirkungsspezifität besitzt. Vor kurzem ist es allerdings gelungen<sup>15</sup>, ein Hydroxyphenylbutazon, das von BRODIE *et al.* als ein Stoffwechselprodukt des

<sup>6</sup> H. L. MASON, CH. S. MEYERS und E. C. KENDALL, *J. Biol. Chem.* 114 (1936) 613.

<sup>7</sup> O. WINTERSTEINER und J. J. PFIFFNER, *J. Biol. Chem.* 111 (1935) 599, 116 (1936) 291.

<sup>8</sup> T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 19 (1937) 1107.

<sup>9</sup> H. SELYE, *Canad. Med. Ass. J.* 61 (1949) 553.

<sup>10</sup> E. E. FISCHEL, M. LEMAY und E. A. KABAT, *Immun.* 61 (1949) 89.

<sup>11</sup> Schweiz. Pat. 266236; D. P. 814150; H. STENZL, J. R. Geigy AG.

<sup>12</sup> J. P. CURRIE, *Lancet* 263 (1952) 15.

<sup>13</sup> W. C. KUZELL, R. W. SCHAFFARZICK, B. BROWN und E. A. MANKLE, *J. Amer. Med. Assoc.* 149 (1952) 729.

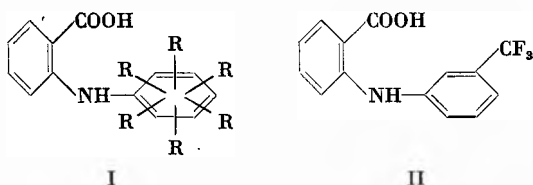
<sup>14</sup> H. K. VON RECHENBERG, *Schweiz. med. Wschr.* 83 (1953) 159.

<sup>15</sup> R. PEISTER und F. HÄFLIGER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 395.

Phenylbutazons aufgefunden wurde<sup>16</sup>, ebenfalls der praktischen Verwendung zuzuführen. Diese beiden Pyrazolidin-dione sind denn bis heute auch die einzigen Antiphlogistika/Antirheumatika der Pyrazolreihe geblieben, die sich mit überzeugendem Erfolg praktisch verwenden lassen.

Damit schließen wir die Behandlung der heute verwendeten Rheumamedikamente ab. Wenn diese Übersicht auch nicht ganz vollständig ist, so enthält sie doch die wichtigsten Präparate, illustriert zugleich aber auch, wie wenig Mittel dem Arzt auf diesem Gebiet zur Verfügung stehen. Die Erkenntnis der Bedeutung dieses Krankheitskomplexes hat nun gerade in den letzten Jahren zu einer sehr starken Intensivierung der chemischen Forschung geführt, und wir möchten in den nachfolgenden Ausführungen über einige dieser neusten Richtungen berichten.

Während Strukturabwandlungen der Salicylsäure wohl zu besser verträglichen, aber nicht anders oder besser wirkenden Präparaten geführt haben, scheint sich eine von der Firma Parke Davis (USA) entwickelte Substanzgruppe<sup>17</sup> durch interessante und auch praktisch verwertbare antiphlogistische/antirheumatische Eigenschaften auszuzeichnen. Es sind dies N-Phenyl-anthranilsäuren, bei denen die Carboxylgruppe im allgemeinen frei ist und der an der Aminogruppe haftende Phenylrest verschiedenartige Substituenten, so z. B. Alkyle, Halogen, Trifluormethyl usw., trägt. Die Präparate dieser neuen Substanzreihe entsprechen der allgemeinen Formel I, wobei das Trifluormethylderivat II besonders hervorgehoben wird:



R = H; Alkyl; Halogen; CF<sub>3</sub>

Die eigenen, in Richtung Antiphlogistika durchgeführten Untersuchungen<sup>18</sup> führten indessen in Gebiete komplizierter zusammengesetzter, zum Teil neuartiger heterozyklischer Hydrazinderivate, von denen einige Vertreter sich durch analgetische, antiphlogistische und serotoninhemmende Wirkungen auszeichnen. Im folgenden sei auf diese neue Forschungsrichtung, die heute schon recht abgerundet vorliegt, etwas näher eingegangen. Schon zu Beginn dieser Untersuchungen lag der Gedanke nahe, den Ausgangspunkt in einer Gruppe neu-

artiger Hydrazinderivate zu wählen. Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß die neuen Heterozyklen keine Anilin- oder Hydrazobenzolgruppierung mehr enthalten sollten, wurde versucht, neuartige Hydrazinderivate zu synthetisieren, in denen die Hydrazinmolekel nicht mehr mit Phenyl, sondern mit einem organischen, weitere Stickstoffatome enthaltenden Rest substituiert war. Dieses Vorhaben konnte durchgeführt werden, und eine ganze Anzahl solcher «basischer» Hydrazine wurde im Verlaufe der letzten Jahre aufgebaut<sup>19</sup>. Diese Forschungsrichtung hat sich sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt aus als interessant erwiesen; es sind ihr bereits praktisch verwertbare Pharmaka entsprossen, und weitere Präparate mit interessanten Wirkungen befinden sich noch in eingehender pharmakologischer und klinischer Überprüfung. Um das Gesagte zu illustrieren, sei hier eine Übersicht der Typen dieser basisch substituierten Hydrazine gegeben:

#### Basisch substituierte Hydrazinderivate

Chemische Reihe	Beispiele
I Monosubstituierte Hydrazine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ $\text{N-Alkylen}-\text{NH}-\text{NH}_2$ 
II 1,2-Disubstituierte Hydrazine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{---} \text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ $\text{N-Alkylen}-\text{NH}-\text{NH}-$ <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Acyl (IIa) oder Alkyl, Aryl (IIb)</div> <div style="margin-left: 10px;">   </div> </div>
III 1,1-Disubstituierte Hydrazine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{---} \text{N}-\text{NH}_2$ $\text{N-Alkylen}-\text{N}-\text{NH}_2$ <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Acyl</div> <div style="margin-left: 10px;">   </div> </div>

Diese Hydrazine können auf mehreren Wegen dargestellt werden; wir führen in den nachfolgenden drei Tabellen verschiedene dieser Möglichkeiten auf:

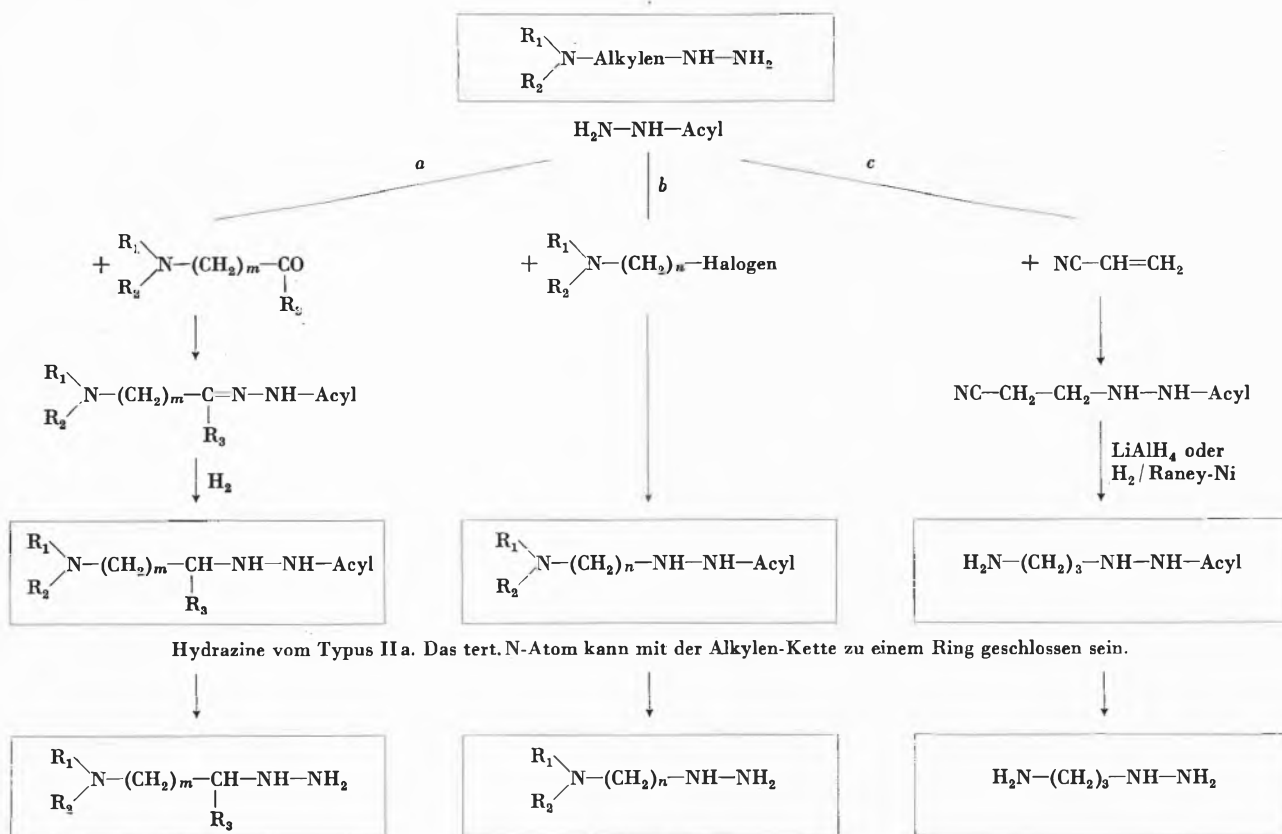
<sup>16</sup> J. J. BURNS, R. K. ROSE, S. GOODWIN, J. REICHTHAL, E. C. HORNING und B. B. BRODIE, *J. Pharmacol. Exper. Therap.* 113 (1955) 481.

<sup>17</sup> Belg. Pat. 605 302, 605 303, 605 304, 606 715.

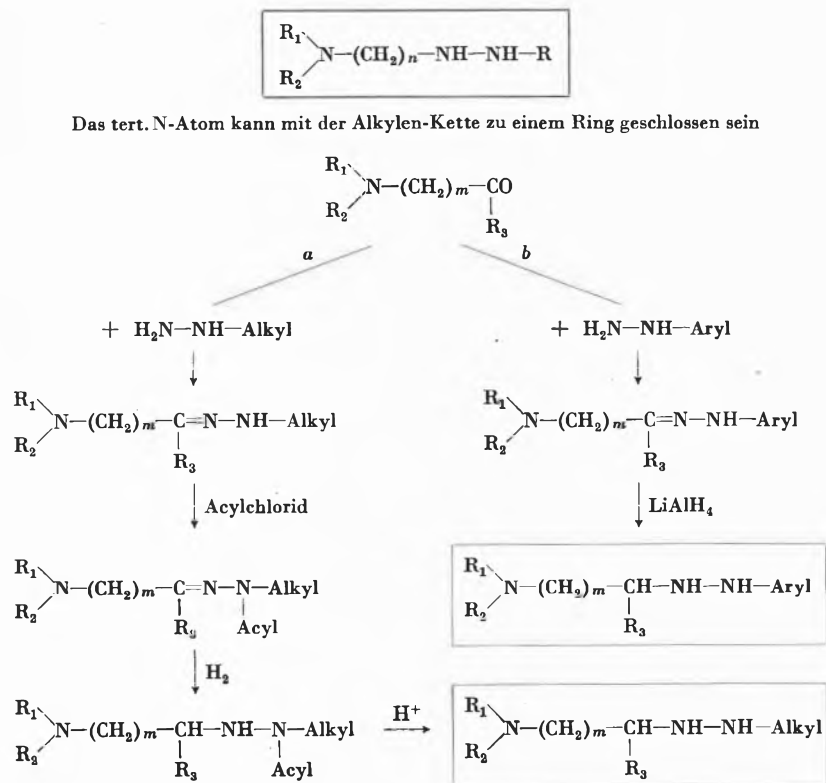
<sup>18</sup> Vgl. E. JUCKER, *Angew. Chem.* 71 (1959) 321.

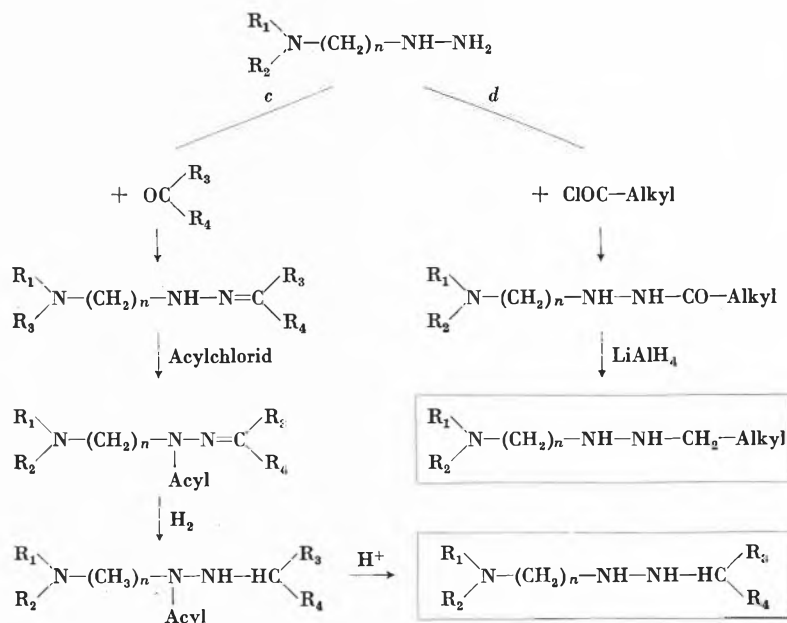
<sup>19</sup> A. EBNÖTHER, E. JUCKER, A. LINDENMANN, E. RISSI, R. STEINER, R. SÜESS und A. VOGEL, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 533.

## Synthese von Hydrazinen vom Typus I

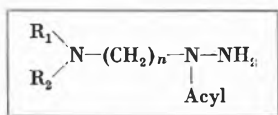


## Synthese von Hydrazinen vom Typus II b

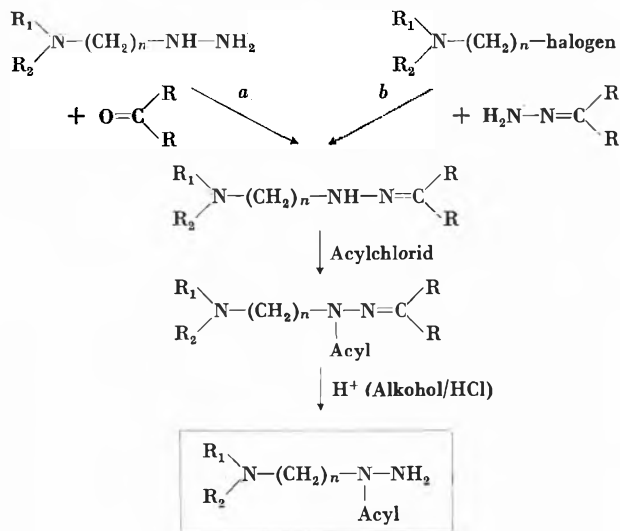




Synthese von Hydrazinen vom Typus III

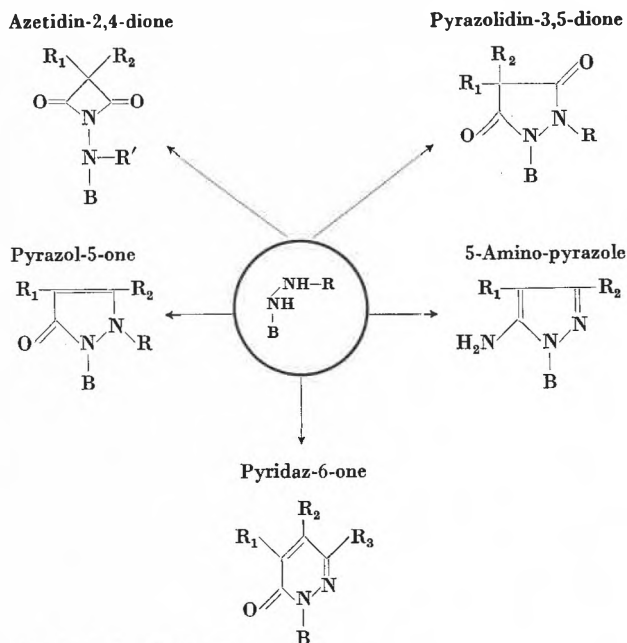


Das tert. N-Atom kann mit der Alkylen-Kette zu einem Ring geschlossen sein

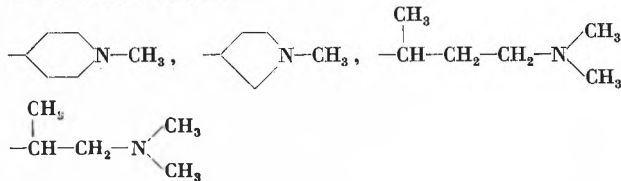


Einzelne dieser Hydrazine besitzen bemerkenswerte monoaminoxidasehemmende Wirkungen. Ihre Hauptverwendung besteht aber in der Möglichkeit, aus ihnen 4-, 5- und 6-gliedrige Heterozyklen zu synthetisieren. Diese sind insofern neuartig, als sie als Substituenten an einem Ring-N Reste mit basischem Stickstoff enthalten. In der folgenden Tabelle sind Prototypen von Ring-systemen aufgeführt, die wir ausgehend von den neuen Hydrazinen aufgebaut haben;

Neue heterozyklische Derivate von basisch substituierten Hydrazinen



B = basischer Rest, z. B.



Bevor wir zur eingehenderen Besprechung dieser neuen Entwicklungen übergehen, sei noch erwähnt, daß die auf diese Weise erstmals dargestellten N-Amino-azetidin-dione im pharmakologischen Versuch sehr ausgeprägte antiphlogistische Wirkungen entfalten, die Amino-

pyrazole ein interessantes, sehr breites Wirkungsspektrum aufweisen, das analgetische, antiphlogistische, serotoninhemmende und adrenolytische, blutdrucksenkende neben narkosepotenzierenden Eigenschaften umfaßt. Die Pyrazolone zeichnen sich in erster Linie durch praktisch verwertbare analgetische, spasm-analgetische und serotoninhemmende Wirkungen aus, wobei namentlich die letzteren bei Hydrazinderivaten bis anhin nicht beobachtet wurden und somit ein Novum darstellen. Basisch substituierte Pyrazolidindione zeigten im pharmakologischen Versuch gute antiphlogistische Eigenschaften, und Pyridazone waren charakterisiert durch analgetische Effekte. Im folgenden wollen wir dazu übergehen, diese Substanzgruppen ausführlicher zu behandeln, wobei besonderes Gewicht auch auf die Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung gelegt wird.

Während Pyrazolone und Pyrazolidindione seit der Entdeckung des Antipyrins in praktisch nicht nachlassendem Maß chemisch bearbeitet worden sind, ist die Gruppe der Pyrazole bedeutend schwächer ausgebaut worden. Dies hängt vielleicht auch damit zusammen, daß bis heute nur wenige Pyrazolderivate eine praktische Bedeutung als Arzneimittel erlangt haben, die sich bei weitem nicht mit der Bedeutung des Antipyrins, Amidopyrins, Phenylbutazons messen läßt. Zu Beginn unserer Untersuchungen waren Amino-pyrazole noch sehr wenig bekannt, und kein Präparat dieser Reihe war unseres Wissens jemals praktisch als Medikament verwendet worden, wenn man von einem bakteriostatisch wirksamen Sulfonamidderivat absieht. Da Amino-pyrazole in tautomeren Formen vorliegen können, haben sie uns auch deshalb schon ganz besonders interessiert, weil wir durch vergleichende Untersuchungen die Wechselbeziehungen Struktur-Wirkung bei diesen Verbindungen im Vergleich zu den später noch zu erwähnenden Pyrazolonen abklären wollten. Ausgehend von diesen Über-

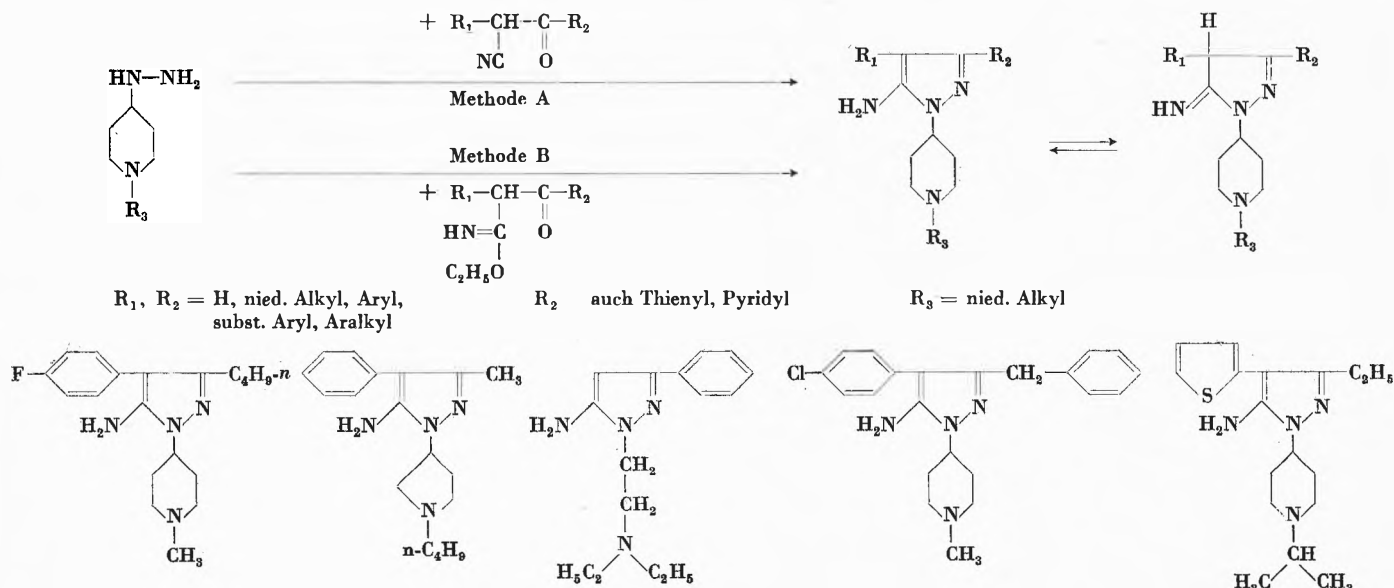
legungen, wurde eine recht große Zahl von 5-Aminopyrazolen synthetisiert, die alle dadurch gekennzeichnet waren, daß sie am Stickstoffatom 1 noch einen basischen Rest tragen. Die untenstehende Tabelle faßt die wichtigsten Gruppen dieser neuen Reihe zusammen. Sie zeigt auch, daß der Substituent am Stickstoffatom 1 aus einem Aminoalkyl- oder einem Pyrrolidyl- bzw. Piperidyl-Rest besteht.

Auch die übrigen Stellen der Molekel sind recht mannigfaltig substituierbar: So kann am C3 eine Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder auch Trifluormethyl-Gruppe haften. C4 trägt bei unsern Präparaten im allgemeinen eine Phenyl-, Thienyl- oder *p*-Halogen-phenyl-Gruppe. Die fünfständige Aminogruppe schließlich kann frei oder substituiert vorliegen.

Die Synthese dieser Verbindungen wurde so durchgeführt, daß die früher schon erwähnten basisch substituierten Hydrazine mit einem substituierten Acyl-essigsäurenitril kondensiert wurden. Die Substituenten dieses Nitrils erscheinen dann als Substituenten am C3 und C4 des Pyrazolringes.

Im Rahmen einer Übersichtsdarstellung kann jede einzelne Substanzgruppe aus naheliegenden Gründen nicht bis in alle Details behandelt werden. Wir werden somit auch bei diesen Amino-pyrazolen nur einige besonders charakteristische Merkmale herausgreifen und besprechen. Besonders augenfällig ist das breite Wirkungsspektrum dieser Substanzgruppe. Die Untersuchungen von A. CERLETTI, M. TAESCHLER und Mitarbeitern in unsern medizinisch-biologischen Laboratorien, die an zahlreichen Amino-pyrazolen obiger Art durchgeführt wurden, haben folgendes ergeben: Amino-pyrazole mit einem basischen Substituenten am N1 und aliphatischen bzw. aromatischen Resten an C3 und C4 zeigen ganz allgemein eine adrenalinhemmende Wirkung, eine sehr ausgeprägte Serotoninhemmung, Narkose-

#### Synthese und Beispiele von 5-Amino-pyrazolen



potenzierung, Hemmung des Formalin- und des Serotoninödems, eine ausgeprägte Blutdrucksenkung, Hemmung des Nicotinstreckkrampfes, sowie Analgesie. Dieses Wirkungsspektrum spricht für eine zentralnervöse Wirkung dieser Präparate, wobei nicht alle Vertreter dieser neuen Gruppe all diese Wirkungen in gleichem Maße besitzen. Die wirksamsten Vertreter dieser Reihe enthalten in Stellung 3 eine Alkylgruppe und in Stellung 4 eine *p*-Chlor- oder *p*-Fluorphenyl-Gruppe. Auch Trifluormethyl und Benzyl an C3 ergeben sehr wirksame Präparate. Am N1 führt eine N-Alkyl-piperidyl-Gruppe zu wirksamsten Präparaten, während Aminoalkyl-Substitution einen starken Wirkungsabfall bewirkt. Vergleicht man nun die einzelnen der hier aufgezählten Wirkungen bei einzelnen Prototypen dieser Serie mit typischen Vergleichssubstanzen, dann muß man feststellen, daß es sich in jedem Fall um ausgeprägte, zum Teil spezifische Wirkungen handelt.

Es wurde auch schon erwähnt, daß bisher praktisch alle Abwandlungen der Amidopyrinstruktur zu unwirksamen Substanzen geführt haben und daß sich bis heute aus der Gruppe der klassischen Pyrazolone und Pyrazolidindione lediglich etwa ein halbes Dutzend Präparate zur Verwendung als Analgetika und Antiphlogistika eig-

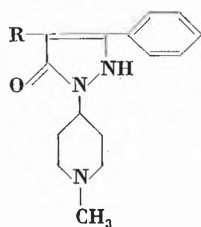
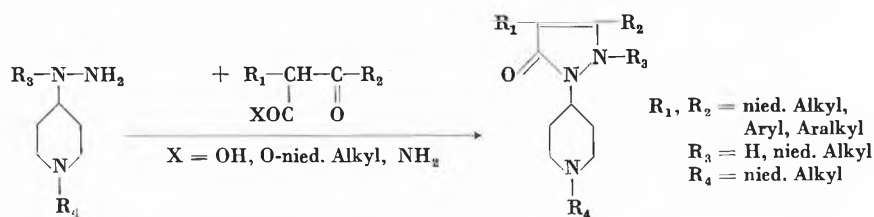
### Beziehungen zwischen Struktur und Wirkung bei einigen 5-Amino-pyrazolen

		Adrenalinhemmung <i>in vitro</i> x mal schwächer als DHE	Serotoninhemmung <i>in vitro</i> x mal stärker als Piperylon	Narkosepotenzierung ED <sub>50</sub> mg/kg s.c. (Mäuse)	Ödemhemmung bei Ratten ED <sub>20</sub> mg/kg s.c.	Formalinödem	Hemmung des Nikotinstreck- krampfes bei Mäusen ED <sub>50</sub> in mg/kg s.c.	Akute Toxizität (Mäuse) LD <sub>50</sub> in mg/kg s.c.
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>							
CH <sub>3</sub>	H	55	41	10	27	7	450	
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	30	22	3,3	0,3	4	180	
CF <sub>3</sub>	Cl	7,5	4,4	4,4	1,2	1,4	250	
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F	15	130	8,5	0,28	2,8	200	

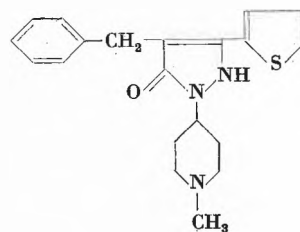
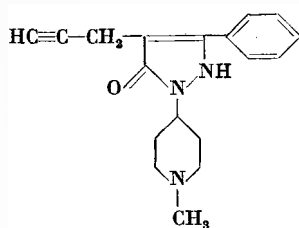
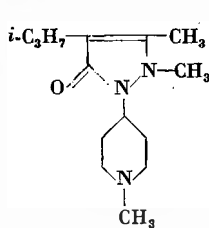
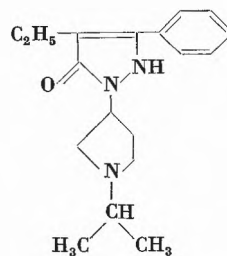
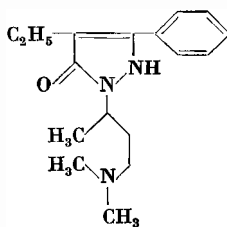
nen. Um so erstaunlicher war es eigentlich, daß sich eine ganze Reihe basisch substituierter Pyrazolone als interessante, auch bei rheumatischen Erkrankungen praktisch verwertbare Analgetika, Spasmo-Analgetika und Serotoninhemmer erwiesen hat.

Die Synthese dieser neuartigen Pyrazolon-Verbindungen konnte auf mehreren Wegen bewerkstelligt werden. Hier sei z. B. der Umsatz geeigneter substituierter  $\beta$ -Keto-carbonsäuren und entsprechender reaktionsfähiger Derivate mit den basisch substituierten Hydrazinen erwähnt:

### Synthese und Beispiele von Pyrazol-5-onen



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Piperylon  
 R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Benzpiperylon

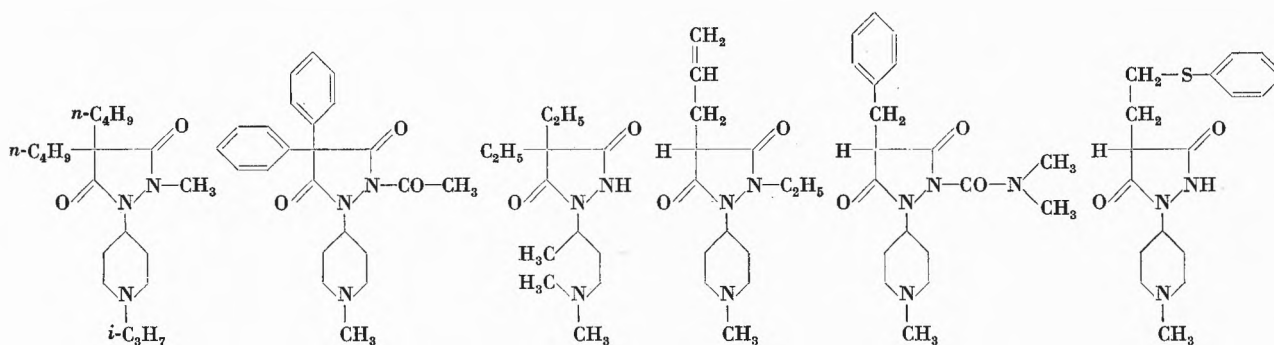
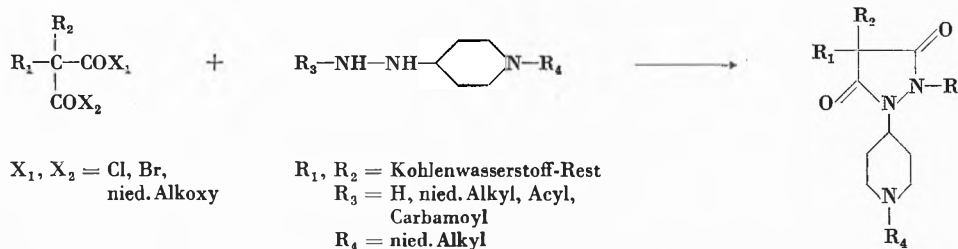


Die pharmakologische Prüfung hat gezeigt, daß einzelne Vertreter dieser basisch substituierten Pyrazolone charakteristische analgetische und antiphlogistische Wirkungen, vor allem aber einen namhaften Antagonismus gegen Serotonin aufweisen. Gerade diese letztgenannte Wirkung ist bei den klassischen, phenylsubstituierten Pyrazolonen, wie Aminopyrin, Antipyrin und Phenylbutazon, praktisch nicht vorhanden. Aus der Reihe dieser Substanzen ging bereits ein Präparat, das Piperylon, als gut verträgliches und mildes Analgetikum und Spasmolytikum hervor, und weitere Substanzen dürften auf Grund ihrer erwähnten Eigenschaften bei rheumatischen Affektionen praktisch verwertbar sein. Es ist überraschend, daß einzelne Präparate dieser Reihe bei direktem Vergleich am gleichen Organ in zahl-

trale antiemotionalle Wirkung ausübt, die sich im betreffenden Versuch in der Hemmung der emotionalen Defäkation äußert.

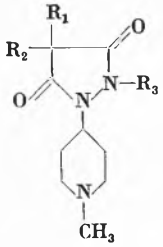
Während der Bearbeitung der eben besprochenen Pyrazolone war es naheliegend, auch die entsprechenden basisch substituierten Pyrazolidin-dione zu synthetisieren. Diese Klasse schien uns damals von besonderem Interesse, weist sie doch eine gewisse Ähnlichkeit mit Verbindungen von der Art des Phenylbutazons auf. Im Gegensatz zu diesen letzteren Substanzen figuriert Phenylhydrazin nicht mehr als Bestandteil der Molekel, und es war somit anzunehmen, daß aus beiden Reihen verschiedene Stoffwechselprodukte hervorgehen würden. Wir haben im Laufe dieser Arbeiten folgende Gruppen von Pyrazolidin-dionen aufgebaut:

#### Synthese und Beispiele von Pyrazolidin-3,5-dionen



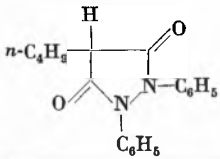
reichen Versuchen als Serotonin-Hemmer sich gewichtsmäßig als dem Lysergsäure-diäthylamid ebenbürtig erweisen. Von besonderem Vorteil erscheint auch die geringe Toxizität und das praktisch vollständige Fehlen von Nebenwirkungen bei Piperylon und Benzpiperylon. So ist z. B. die ulcerogene Wirkung bei beiden Präparaten praktisch nicht vorhanden. Die eingehende pharmakologische Prüfung hat darüber hinaus eindeutig gezeigt, daß sowohl Piperylon als auch Benzpiperylon eine zen-

Die Synthese dieser Präparate erfolgte durch Umsatz von reaktionsfähigen Malonsäurederivaten mit den basisch substituierten Hydrazinen. Die so erhaltenen Pyrazolidin-dione wurden eingehend pharmakologisch geprüft. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, daß verschiedene Präparate dieser Reihe im Formalinödemtest an der Ratte eine ausgeprägte, besonders in niedrigen Dosen eindrucksvolle antiphlogistische Wirkung entfalten:



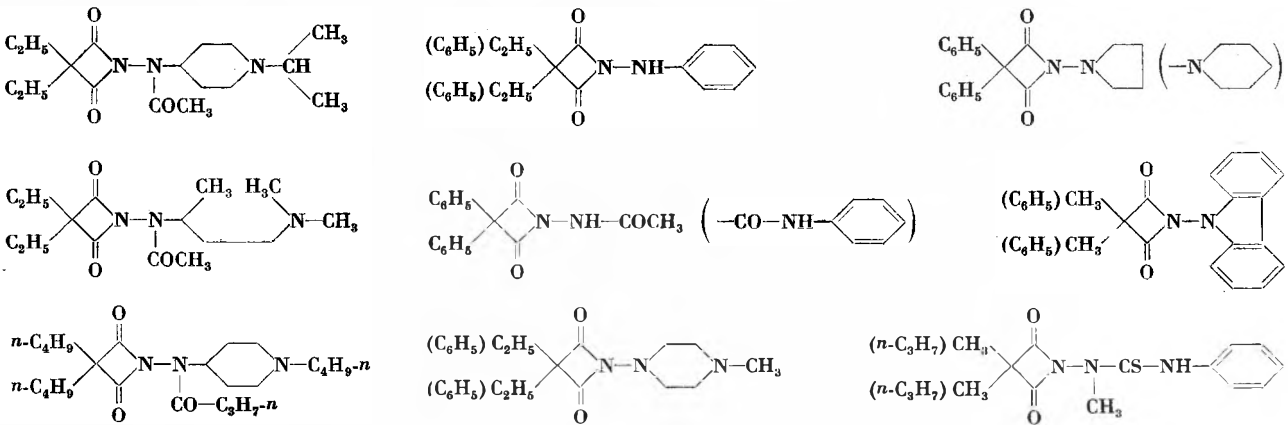
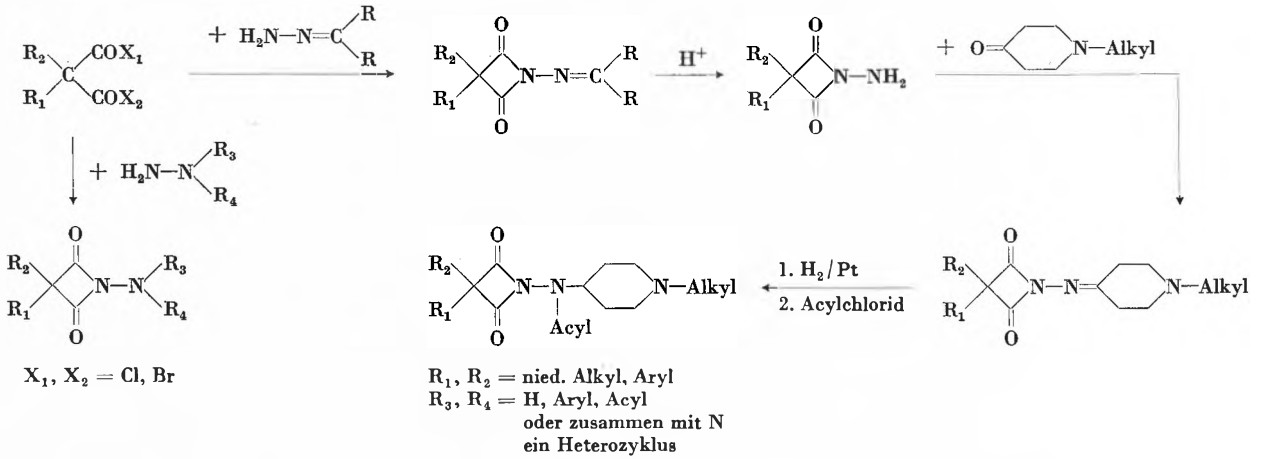
Antiphlogistische Wirkung einiger Pyrazolidin-3,5-dione im Formalinödeme-test (Mäuse)

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Dosierung (mg/kg)			
			25	50	100	200
n-Propyl	H	i-Propyl	-6,4	- 8,4	-14,4	-22,0
Cyclohexyl	H	i-Propyl	-3,4	- 5,7	- 8,4	-21,4
Äthyl	Äthyl	H	-3,8	-12,8	-10,6	-10,9
Benzyl	Benzyl	H	-1,9	- 4,8	- 6,8	-15,0
Äthyl	Äthyl	i-Propyl	-0,5	-10,0	-15,0	-22,3
n-Butyl	n-Butyl	i-Propyl	-6,8	-13,0	-20,9	-36,5
Äthyl	Äthyl	Acetyl	-5,0	-11,4	-15,9	-13,0
n-Butyl	H	Dimethyl-carbamoyl	-7,8	-10,4	- 9,0	-14,7
Phenylbutazon			0	- 1,9	-12,1	-28,0



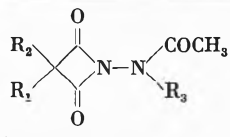
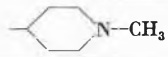
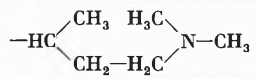
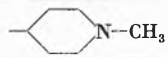
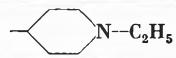
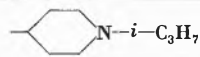
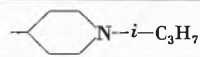
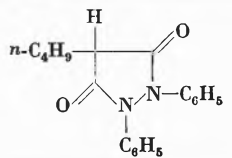
Beim Umsatz von Hydrazinen oder Aminen mit Malonsäuren sind in erster Linie die entsprechenden Dihydraze bzw. Diamide und Dioxo-pyrazolidine als Reaktionsprodukte zu erwarten. Bei den eben beschriebenen entsprechenden Synthesen entstand aber in manchen Fällen außer dem erwarteten Dioxopyrazolidin noch ein weiteres Reaktionsprodukt, dessen Struktur mit Sicherheit als die eines Malonimids ermittelt werden konnte. Imide von Dicarbonsäuren mit fünf- und sechsgliedrigen Ringen waren schon seit langem bekannt und gut untersucht. Die Darstellung einer Verbindung mit Malonimidstruktur, obwohl mehrmals vermutet, war aber erst STAUDINGER und Mitarbeitern 1914 gelungen, und zwar beim Umsatz von Diphenylketen mit Phenylisocyanat. Seither waren bis zur Inangriffnahme unserer eigenen Arbeiten lediglich zwei weitere Malonimide beschrieben worden, und zwar 1953 von LANDQUIST und STACEY. Die Tatsache, daß diese interessanten Vierringverbindungen sich bei unsern Umsetzungen zwischen disubstituierten Malonsäurederivaten und Hydrazinen bzw. primären Aminen leicht bildeten, hat uns überrascht und auch veranlaßt, diese interessante neuartige Substanzgruppe eingehend zu untersuchen. Im Verlaufe dieser Arbeiten wurde eine große Zahl von Azetidin-dionen hergestellt, die den folgenden Gruppen entstammen:

Synthese und Beispiele von Azetidin-2,4-dionen



Einzelne dieser Präparate zeigten im pharmakologischen Versuch nach der Granulobutelmethode eine sehr ausgeprägte antiphlogistische Wirkung:

*Antiphlogistische Wirkung einiger Azetidin-2,4-dione im Formalinödemtest (Mäuse)*

			Formalinödembremung (%) bei ... mg/kg						Wirkungs- vergleich mit Phenylbutazon
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	6,25	12,5	25	50	100	200	
Äthyl	Äthyl		0	0	- 5,2	-16,6	-22,5	-32,0	260
Äthyl	Äthyl		0	0	- 6,9	-11,9	-23,7	-31,5	250
n-Butyl	n-Butyl		-5,0	-10,2	-21,8	-17,7	-21,0	-30,9	700
Äthyl	Äthyl		0	0	- 6,8	-17,4	-28,6	-40,7	280
Äthyl	Äthyl		0	-9,2	-19,2	-23,5	-30,5	-37,7	730
n-Propyl	n-Propyl		-4,6	-16,9	-25,9	-28,1	-28,4	-	1000
	Phenylbutazon		0	0	0	- 1,9	-21,1	-28,0	100

In dieser Zusammenstellung bedeuten die den einzelnen Dosen zugeordneten Zahlen Prozentwerte, und zwar in bezug auf die Hemmung des Exsudates. Der Versuch selbst wird so durchgeführt, daß unter der Rückenhaut der Mäuse zunächst ein Luftbeutel gebildet wird, in welchen eine geringe Menge Crotonöl injiziert wird, worauf sich ein Granulombbeutel bildet. Die entzündeten Wandgewebe reagieren daraufhin mit einer Exsudatbildung, und es ist so möglich, durch Verabreichung der zu prüfenden Substanz und Vergleich mit Kontrolltieren die Hemmung der Exsudatbildung zu bestimmen und in Prozenten auszudrücken.

Wir haben im letzten Teil dieser Ausführungen versucht, einige neue Entwicklungen auf dem Sektor der chemischen Rheumaforschung anzudeuten. Dabei kann es sich natürlich nur um eine beschränkte Auswahl aus den zahlreichen Bestrebungen zur Schaffung von neuen, beim Rheumakomplex wirksamen Heilmitteln handeln. Die Erkenntnis der Bedeutung der rheumatischen Erkrankungen hat zu einer enormen Intensivierung der chemischen, biochemischen, pharmakologischen und klinischen Untersuchungen geführt, und es ist anzunehmen, daß im Laufe der nächsten Jahre dem Arzt weitere Medikamente zur Bekämpfung dieser Krankheiten oder zur Milderung der Leiden zur Verfügung gestellt werden

können. Nur am Rande sei hier erwähnt, daß dieses Forschungsgebiet ganz besonders deshalb schwierig und zeitraubend ist, weil noch keine eindeutig schlüssigen pharmakologischen Testmethoden vorhanden sind, die eine klare Beurteilung der Wirkungen dieser Präparate erlauben. Gerade dieser Faktor erschwert hier die Forschungsarbeit, so daß die chemische Rheumaforschung zu den langwierigsten und schwierigsten Forschungsarbeiten überhaupt gezählt werden muß. In Anbetracht der großen Bedeutung, die diesem Problem in jeder Hinsicht zukommt, bemühen sich Arbeitsgruppen in allen Teilen der Welt um seine Lösung, und es ist im Interesse aller der vom Rheumakomplex Betroffenen zu hoffen, daß diese Bestrebungen von Erfolg gekrönt sein werden.

Der Verfasser möchte auch hier seinen Mitarbeitern, den Herren Dres. EBNÖTHER, GADIANT, GMÜNDER, LINDENMANN, RISSI, STEINER, SÜESS und VOGEL, die seit Jahren an der Bearbeitung dieser Probleme mitbeteiligt sind, bestens danken. Herrn Dr. RENZ sei Dank ausgesprochen für anregende Diskussionen und Herrn Dr. CERLETTI, Herrn Dr. TAESCHLER und ihren Mitarbeitern für die medizinisch-biologische Untersuchung der synthetisierten Präparate. Herrn Dr. FROSSARD sei für seine wertvolle Hilfe bei der Ausarbeitung des Manuskriptes gedankt.

## In der Natur vorkommende Metallkomplexe\*

Von ERNST BAYER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

In der Natur kommen Verbindungen mit einem komplex gebundenen Metallatom sehr häufig vor. So dienen für die meisten lebenswichtigen Reaktionen in Organismen Metallkomplexe als Katalysatoren. Der Kreislauf des Kohlenstoffes in der Natur beginnt schon unter Mitwirkung eines Magnesiumkomplexes, und beim Aufbau, der Umwandlung und beim Abbau der organischen Substanzen sind weiterhin viele Enzyme beteiligt, die Metalle enthalten oder durch Metallionen aktiviert werden. Man ist verwundert, daß neben den häufiger auftretenden Kupfer-, Eisen- und Magnesiumkomplexen auch weniger verbreitete Elemente, wie Molybdän, Vanadium und Kobalt in biologisch wichtigen Verbindungen enthalten sind.

Es erhebt sich die Frage, wie es zu dieser beherrschenden Bedeutung der Metallkomplexe als Katalysatoren in der Natur kommen konnte. Nun ist es auffällig, daß oft die katalytische Wirkung eines Metallchelates, wenn auch in wesentlich bescheidenerem Umfang, schon durch das anorganische Metallion selbst hervorgerufen wird. Ein Beispiel hierfür ist die eisenhaltige Katalase, welche die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser katalysiert. Auch anorganische Eisenionen weisen schon eine katalytische Aktivität bei dieser Reaktion auf. Es ist deshalb anzunehmen, daß die komplizierten, meist mit hochmolekularen Eiweißkörpern verbundenen, metallhaltigen Enzyme sich im Verlauf der

Evolution der Lebensprozesse und der Lebewesen gebildet haben, während bei der davor stattgefundenen Evolution der notwendigen organischen Substanzen in einer unbelebten Welt die anorganischen Ionen die katalytischen Funktionen zu erfüllen hatten.

In diesem Zusammenhang erscheint es auch interessant zu untersuchen, welche Metalle in Form von Komplexen in der Natur vorkommen. Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß mit Ausnahme des Molybdäns alle in der Natur gefundenen Chelate von Metallionen der Nebengruppenelemente der ersten Langperiode des periodischen Systems gebildet werden. Chrom- und Nickelkomplexe sind bisher nicht entdeckt worden.

Allerdings wird berichtet, daß Nickel in niederen Organismen in größeren Mengen aufgefunden worden sei. Es wäre daher nicht verwunderlich, wenn auch ein Nickelkomplex aus biologischem Material isoliert werden könnte. Bei Chrom dürfte dies nicht zu erwarten sein, da dieses Element nach den vorliegenden Untersuchungen schädlich zu sein scheint.

Es erhebt sich die Frage, ob das Vorkommen von Metallionen in Organismen in einer gewissen Beziehung zu der Häufigkeit ihres Vorkommens in der Erdrinde steht. Aus rein statistischen Gründen sollte man nämlich erwarten, daß die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung und die Evolution von natürlichen Komplexen bei denjenigen Metallen am größten ist, die am häufigsten auftreten. Nach der Tabelle 2 scheint dies beim Eisen auch zuzutreffen, welches die meisten in der Natur

\* Hauptvortrag, gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 17. Februar 1962.

Tabelle 1: Die Stellung der biologisch wichtigen Haupt- und Nebengruppenelemente

Gruppe	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
Periode											
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F	H	He	
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar	
3	Ar	Ka	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
4	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		X	
5	X	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	-		Rn	
6	Rn	-	Ra	Ac	Th	Pa	U				

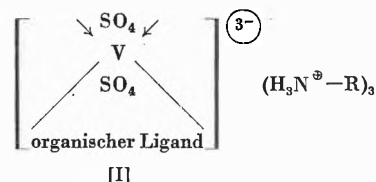
Tabelle 2: Häufigkeit einiger Metalle in Atomprozenten

Reihenfolge der Häufigkeit	Metall	Atom-%	Vorkommen in natürlichen Komplexen
7	Eisen	1,49	sehr häufig
10	Titan	0,15	nicht bekannt
15	Mangan	0,028	kommt vor (selten)
19	Chrom	0,0064	nicht bekannt
21	Vanadium	0,0049	kommt vor (selten)
22	Nickel	0,0046	nicht bekannt
25	Zink	0,0033	kommt vor
27	Kupfer	0,0028	kommt vor
29	Kobalt	0,0012	kommt vor (selten)

aufgefundenen Metallchelate bildet und worunter sich viele lebensnotwendige Enzyme befinden. Bei den anderen Elementen ist eine solche Korrelation nicht zu entdecken. So ist z. B. Kupfer relativ seltener als Nickel, und kupferhaltige Metallkomplexe sind in Pflanzen und wirbellosen Tieren sehr häufig, während ein Nickelkomplex bisher nicht aufgefunden worden ist. Diese Betrachtungen lehren uns zugleich, daß es in der Natur Organismen gibt, welche befähigt sind, seltene Elemente wie Vanadium oder Kupfer anzureichern. So vermögen die im Meer lebenden Ascidien spezifisch das Vanadium des Meerwassers zu binden und in dem vanadiumhaltigen Farbstoff ihrer Blutzellen, dem *Hämovanadin*, auf das Millionenfache anzureichern. Andererseits können Tintenfische das Kupfer des Meerwassers in ihrem Blutfarbstoff, dem *Hämocyanin*, spezifisch binden. Diese Leistung, daß unter den vielen im Meerwasser vorhandenen Elemente nur das Vanadium oder das Kupfer spezifisch eingelagert werden, macht die Erforschung der Struktur der komplexbildenden organischen Gruppierung besonders interessant. Denn eine spezifische Anreicherung von Metallionen ist auch für analytische und technische Metalltrennungen bedeutsam. Im Falle des Vanadiums läßt sich sogar zeigen, daß vermutlich eine biogene Anreicherung auch für die Lagerstättenbildung verantwortlich ist. In vielen Sedimenten biogenen Ursprungs sind größere Mengen Vanadium enthalten. So kommen in manchen Aschen von Erdöl, von Kohlen und von Bitumen über 50% Vanadiumpentoxyd vor, und solche Verbrennungsrückstände stellen heute Quellen zur Gewinnung des Vanadiums dar. Auch die früher ausgebeuteten Vanadiumvorkommen in Minasragra in Peru liegen in biogenen Sedimenten.

Bisher weiß man noch relativ wenig über die Struktur der Vanadiumverbindungen des Erdöls. A. TREIBS<sup>2</sup> hat Vanadiumporphyrinkomplexe isoliert, und diese Tatsache war eine wesentliche Stütze für die Ansicht, daß das Erdöl biologischen Ursprungs sei. Man hat oft auch das Hämovanadin mit den Vanadiumporphyrinkomplexen des Erdöls in Zusammenhang gebracht, indem man annahm, daß die Vanadiumverbindungen der Sedimente Abbauprodukte von ähnlichen Verbindungen seien. Diese direkte Umwandlung darf jedoch nicht angenommen werden, da das Hämovanadin nach den Un-

tersuchungen von BIELIG, BAYER und Mitarbeiter<sup>1</sup> kein Porphyrinkomplex ist, sondern eine Disulfato-vanadin(III)-säure mit einem sehr unbeständigen organischen Liganden, der noch nicht in metallfreier Form rein gewonnen werden konnte. Dem bei der Hämolyse der Blutzellen entstehenden rotbraunen Hämovanadin vom Molekulargewicht 24000 ist Struktur [I] zugeordnet worden, wonach das Protein salzartig an das Anion der Disulfatovanadin(III)-säure [I] gebunden ist.



Da nach den obigen Ausführungen im Hämovanadin kein Porphyrin sondern eine sehr labile andere organische Gruppe als Komplexbildner fungiert und bisher in der Natur außer dem Hämovanadin keine anderen vanadiumhaltigen Komplexe aufgefunden worden sind, müssen die Vanadiumporphyrinkomplexe im Erdöl Sekundärprodukte sein. So haben schon A. TREIBS<sup>2</sup>, BADER<sup>3</sup> sowie PFEIFFER und Mitarbeiter<sup>4</sup> angenommen, daß das Vanadium von der Verwitterung umgebender Gesteine her stamme und dann das weniger fest gebundene Magnesium und Eisen aus den entsprechenden Porphyrinkomplexen verdrängt habe. Da es aber nicht erwiesen ist, daß in der Umgebung der Erdöllagerstätten besonders vanadiumreiche Gesteine vorhanden sind und das nahezu ebenso häufig in der Lithosphäre auftretende Kupfer nicht in vergleichbarem Umfang in die Porphyrine des Erdöls eingelagert wird, dürfte diese Anschauung keineswegs als gesichert gelten. Denn dann sollte gerade das von Porphyrinen am stabilsten gebundene Kupfer wesentlich häufiger als Vanadium anzutreffen sein.

Zwangloser wird die sekundäre Einlagerung von Vanadium im Erdöl dadurch erklärt, daß es bei der Entstehung des Erdöls durch Zerstörung des sehr empfindlichen Hämovanadins oder ähnlicher Substanzen freigesetzt ist und dann in das Porphyrin eintritt. Somit wäre auch das Vanadium im Erdöl biogenen Ursprungs. Offenbar waren in der Zeit, als die vanadiumreichen Erdöle entstanden sind, Organismen mit Vanadiumkomplexen weiter verbreitet als heute, wo nur noch Tunicaten größere Mengen Vanadium enthalten. Vorderhand hat man noch keine Anhaltspunkte über die biologische Bedeutung des Hämovanadins. Vielleicht gibt eine Aufklärung der biologischen Wirkung des Hämovanadins

<sup>1</sup> H.-J. BIELIG und E. BAYER, *Hoppe-Seyler-Thierfelder; Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, 10. Auflage, Band IV/1, S. 714, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.

<sup>2</sup> A. TREIBS, *Angew. Chem.* 49 (1936) 682.

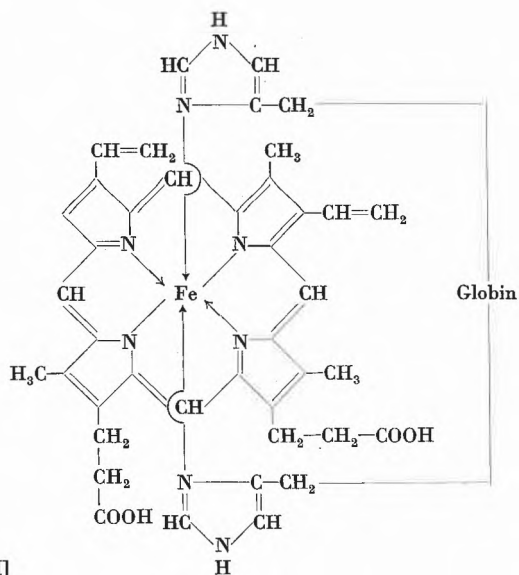
<sup>3</sup> E. BADER, *Zbl. Mineralog. Geol. Paläontol. A* 1937, 164.

<sup>4</sup> P. PFEIFFER, H. THIELERT und H. GLASER, *J. prakt. Chem.* 152 (1939) 145.

auch Hinweise auf die Entstehung des Erdöls und Einblick über den Entwicklungsstand der Lebewesen in dieser Zeitepoche.

Nachdem einige allgemeine Fragen über das Vorkommen von Metallkomplexen in der Natur aufgeworfen worden sind, wollen wir etwas spezieller werden und uns der Konstitution einiger Chelate zuwenden. Das gesamte Gebiet auch nur annähernd zu umfassen, wäre in diesen Ausführungen unmöglich, da neben der den anorganischen und organischen Chemiker interessierenden Konstitution der Substanzen die den Biochemiker interessierende Wirkungsweise abzuhandeln wäre und – wie wir schon oben gesehen haben – Verzahnungen auch zur analytischen Chemie, zur Geochemie und zu den anderen Nachbarwissenschaften bestehen.

In den meisten Fällen setzen sich die in der Natur vorkommenden Komplexe nicht nur aus dem jeweiligen Metallatom und einem niedermolekularen Liganden zusammen. Es tritt noch eine dritte, hochmolekulare Komponente, ein Protein hinzu. Dieses Protein kann, wie im Falle des Hämoglobins [II], koordinativ an das Metall-



ion gebunden oder aber auch, wie beim Hämovanadin [I], salzartig gebunden sein. Diese Zusammensetzung findet sich bei der überwiegenden Zahl der als Enzyme aufgefundenen Metallkomplexe. Um nur einige Beispiele zu nennen, seien Katalase, Cytochrome und Peroxydase erwähnt.

Neben diesem Typ von Komplexen gibt es aber noch Chelate, bei denen das Metallion nicht zunächst an einen niedermolekularen Komplexbildner gebunden wird, sondern direkt an das hochmolekulare Protein. Dieser Komplex Typ ist erst kürzlich von uns mit Sicherheit beim Hämocyanin, dem blauen Blutfarbstoff von Schnecken und Tintenfischen, nachgewiesen worden<sup>5</sup> (BAYER, FIED-

Tabelle 3: Prozentuale Aminosäurezusammensetzung von Hämocyanin und Apohämocyanin

Aminosäure	Hämocyanin %	Apohämocyanin %
Asparaginsäure	12,3	10,0
Threonin	4,7	4,6
Serin	3,6	3,4
Glutaminsäure	11,4	10,5
Prolin	4,9	4,6
Glycin	3,3	3,0
Alanin	4,8	4,2
Cystein	0,5	0,45
Valin	5,4	5,1
Methionin	2,0	1,4
Isoleucin	5,0	4,8
Leucin	9,2	9,0
Tyrosin	4,6	3,9
Phenylalanin	7,6	6,7
Histidin	6,5	6,0
Lysin	6,0	5,2
Arginin	5,8	5,0
Summe:	97,6	87,85
Amid-N	1,34	1,28
Gesamt-N	15,8	15,34
Cu	0,25	0,07
Cystein, direkt nach B. VASSEL,	1,05	1,12

*J. Biol. Chem.* 140 (1941) 323

LER, SCHENK). Hämocyanin dient – wie Hämoglobin – zur reversiblen Bindung und zum Transport von Sauerstoff.

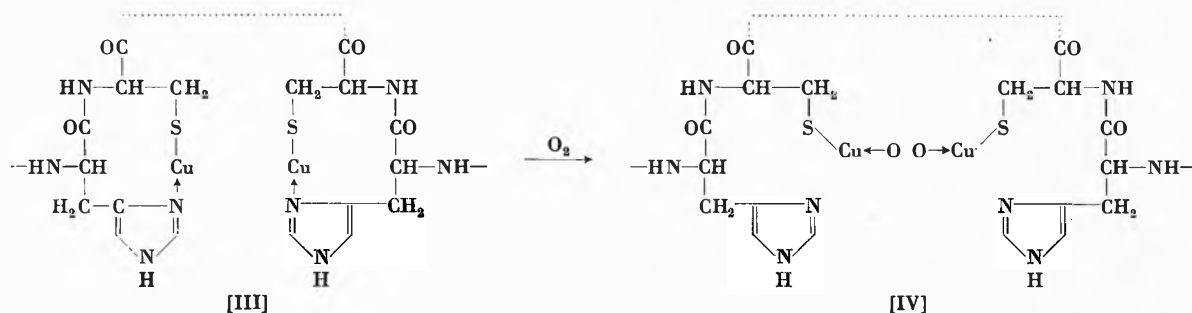
Das aus dem Blut von *Octopus vulgaris* gewonnene Hämocyanin enthält nach den Messungen der Elektronenresonanzabsorption<sup>5</sup> und nach Austauschversuchen mit  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dichinoly<sup>5</sup> einwertiges Kupfer. Auch bei der Anlagerung von Sauerstoff ändert sich die Wertigkeit nicht. Damit werden Untersuchungen von KLOTZ<sup>6</sup> widerlegt, der beim Oxyhämocyanin sowohl ein- wie zweiwertiges Kupfer angenommen hat. Beim Abbau von Hämocyanin können außer den üblichen Aminosäuren keine anderen organischen Substanzen nachgewiesen werden. Somit ist keine «prothetische» Gruppe, kein niedermolekularer Komplexbildner vorhanden. Dies wird auch dadurch nahegelegt, daß sich das Kupfer zu etwa 75% entfernen läßt und durch einfache Zugabe von Kupfer (I)-ionen das zur reversiblen O<sub>2</sub>-Bindung befähigte Hämocyanin wiedergebildet wird. Die in Tabelle 3 angeführte Aminosäurezusammensetzung des Hämocyanins läßt zunächst keine außergewöhnlichen Aminosäuren erkennen, die für eine Bindung des Kupfers in Betracht gezogen werden müßten. Interessant ist aber, daß bei der sauren Hydrolyse und anschließender Auftrennung nach STEIN und MOORE eine dem Kupfergehalt äquivalente Menge Cystein gefunden wird. Da bei der genannten Arbeitstechnik nahezu alles Cystein verloren gehen müßte, aber in unabhängigen wiederholten Versuchen immer 1 Cystein auf 1 Kupfer gefunden wird, lag der Schluß nahe, daß dieses Cystein besonders ge-

<sup>5</sup> E. BAYER und H. FIEDLER, *Liebigs Ann. Chem.* 653 (1962) 149; E. BAYER und G. SCHENK, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

<sup>6</sup> I. M. KLOTZ und T. A. KLOTZ, zitiert bei R. J. P. WILLIAMS, *Science* (Washington) 122 (1955) 558.

schützt sei und daher für die Bindung des Kupfers verantwortlich ist.

Diese Anschauung, daß das einwertige Kupfer im Hämocyanin an das Anion der Sulfidgruppierung des im Protein enthaltenen Cysteins hauptvalent gebunden ist, konnte nun direkt bewiesen werden. So läßt sich im Oxyhämocyanin mit Raney-Nickel der Schwefel des Cysteins bis auf einen Gehalt, der 0,5% Cystein entspricht, entfernen. Mehr Cysteinschwefel kann jedoch unter keinen Umständen entfernt werden. Das spricht eindeutig für den Schutz des Schwefels durch Kupfer und damit dessen Bindung an das Sulfidanion. Da Kupfer(I)-komplexe die Koordinationszahl 2 oder manchmal auch 4 aufweisen, muß noch mindestens ein weiterer Ligand am Kupfer fixiert sein. Hierbei muß es sich um einen neutralen Donor handeln, da die Ladung des Kupfers bereits abgesättigt ist. Zwei gewichtige Befunde sprechen nun dafür, daß im Hämocyanin eine weitere Valenz des Kupfers zum heterocyclischen Stickstoff des Histidins betätigt wird. Hämocyanin zeigt wie das Hämoglobin nach WOLVEKAMP<sup>7</sup> einen Bohr-Effekt und diese pH-Abhängigkeit der Sauerstoffbindung ist wie beim Hämoglobin zu interpretieren, wo bekanntlich ebenfalls die Bindung des Proteins über den Imidazolstickstoff erfolgt. Außerdem sprechen Modellbetrachtungen mit synthetischen Cystein-Histidin-Peptiden für eine sterisch leicht mögliche Bindung des Kupfers gemäß folgendem Schema (III):



Bei der Sauerstoffanlagerung wird die Valenz zum Imidazolring gelöst, und 1 Molekül Sauerstoff wird von 2 Atomen Kupfer, die räumlich genügend benachbart stehen müssen, koordinativ gebunden, entsprechend Formel (IV). Beim Hämocyanin wäre somit die Bindung des

Kupfers durch eine bestimmte Reihenfolge der Aminosäuren im Protein selbst gewährleistet. Während bei den üblichen, in der Natur auftretenden Chelaten die komplexbildende Gruppierung leicht abspaltbar und niedermolekular ist, ist beim Hämocyanin der Komplexbildner in den hochmolekularen Verband des Proteins fest eingebaut und nur durch einen vollständigen Abbau des Polypeptides vom Molekulargewicht 2,7 Millionen zu erhalten.

Dieser neue Komplextyp kommt nun gewiß nicht nur im Hämocyanin vor. Auch die kupferhaltigen Phenoloxidasen dürften dazu gehören. Ziemlich sicher dürften auch die Eisenspeicher- und Eisentransportproteine von Säugetieren, das Ferritin und das Siderophilin, dieses Bauprinzip aufweisen. Nach unseren Untersuchungen enthält auch der braunrote, eisenhaltige Blutfarbstoff aus den Meereswürmern *Sipunculus nudus*, das *Hämerythrin*, nur Aminosäuren, so daß auch hier das Eisen an das Protein direkt gebunden ist.

Es ist interessant, daß die Natur für die gleiche Reaktion, nämlich die Bindung und den Transport des Sauerstoffes, mindestens drei völlig verschiedene Substanzklassen entwickelt hat, wie Tabelle 4 zeigt. Sowohl grundverschiedene Komplextypen als auch verschiedene Zentralatome erzielen die gleiche Wirkung. Das in Tabelle 4 ebenfalls aufgeführte Hämovanadin ist sicher kein Blutfarbstoff im herkömmlichen Sinne, da es zur reversiblen Sauerstoffbindung nicht fähig ist.

<sup>7</sup> H. P. WOLVEKAMP, Z. vgl. *Physiol.* 25 (1938) 541.

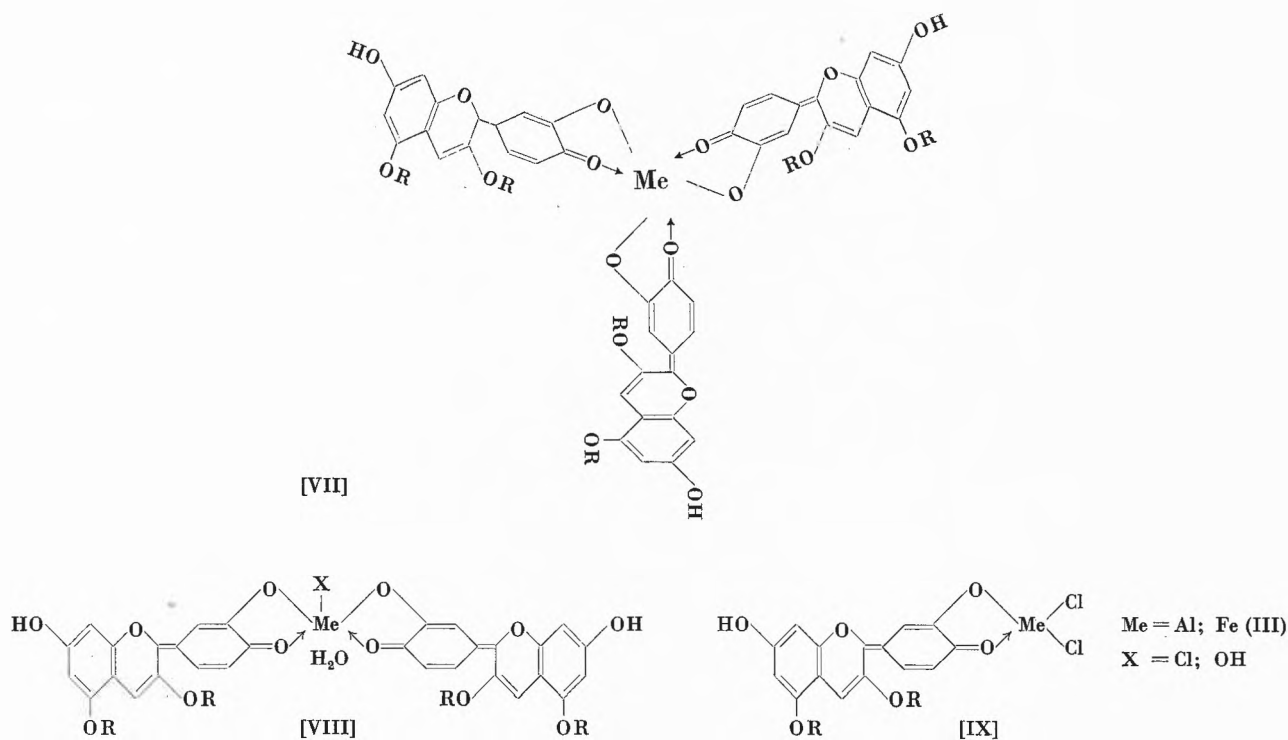
Tabelle 4: Blutfarbstoffe

Verbindung	Abspaltbare Wirkgruppen	Zentralatom	Protein	Vorkommen
Hämoglobin	Porphyrin	Fe <sup>2+</sup>	MG = 62 000 (Globin)	Säugetiere
Hämocyanin	keine	Cu <sup>2+</sup>	MG = 0,4 bis 7 · 10 <sup>6</sup>	Krebse, Spinnen, Tintenfische
Hämerythrin	keine	Fe <sup>2+</sup>	MG = 60 000 bis 120 000 (Globulin)	Molluscoideen, Anneliden
Hämovanadin	Enol oder Phenol	V <sup>3+</sup>	MG = 24 000	Tunicaten



Die aus Cyanin und Fe(III) und Al gebildeten Komplexe sind nun isoliert worden und drei verschiedene Typen der Strukturen (VII-IX) gemeinsam mit H. EGETER und K. NETHER dargestellt worden:

molekularen Verhalten völlig dem Protocyanin entspricht. An Stelle der einfachen Anionen Cl- oder OH- tritt bei dem künstlichen und dem natürlichen Protocyanin das Anion der Carboxylgruppe der Polygalak-

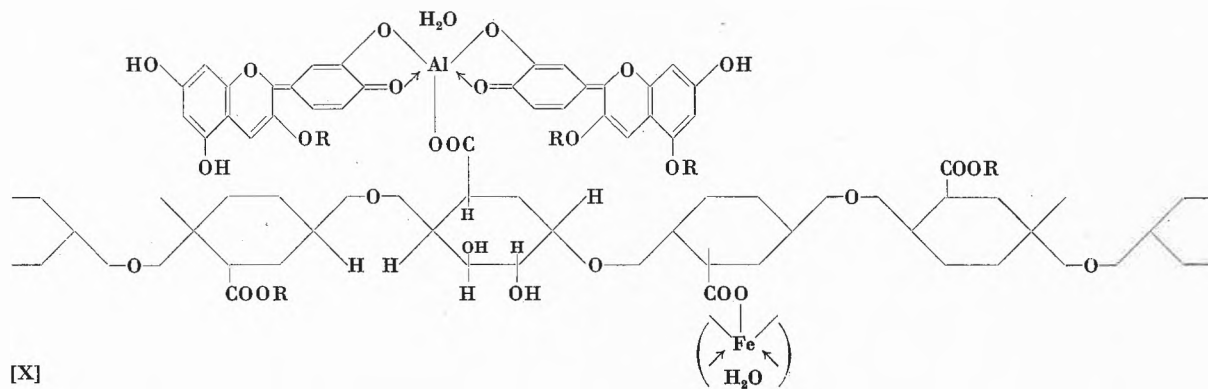


Die Komplexe leiten sich von der Anhydrobase des Cyanins ab. Da im natürlichen Protocyanin das Verhältnis Cyanin : Metallion 2 : 1 beträgt, ist Verbindung [VIII] das synthetische Modell für den Kornblumenfarbstoff. In *pH*-Stabilität und Lichtabsorptionsspektren sind [VIII] und Protocyanin schon identisch. Lediglich die Bindung der Polygalakturonsäure blieb noch zu klären. Wenn man die Darstellung des Cyaninkomplexes [VIII] nun bei Gegenwart von Pektin ausführt, erhält man einen gut wasserlöslichen, tiefblauen Komplex, der nicht mehr dialysiert und somit auch in seinem hoch-

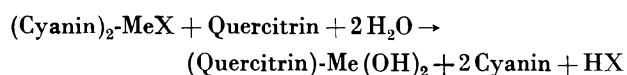
turonsäure, und dem Protocyanin kommt somit die in Formel [X] wiedergegebene Konstitution zu.

Eine scheinbar schon lange abgeschlossene Frage hat damit eine überraschende Lösung erfahren, und die natürlichen Komplexe sind dadurch um einen neuen Typ bereichert worden.

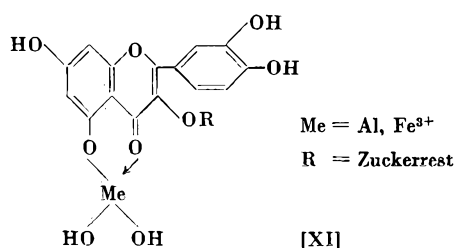
Allerdings hat sich aus diesen Arbeiten eine neue Fragestellung entwickelt. Es wäre nach den oben angeführten Ergebnissen zu erwarten, daß das Cyanin der Rose, welches ja prinzipiell zur Komplexbildung befähigt ist, ebenfalls dunkelblaue Komplexe bildet. Somit wäre die



Züchtung blauer Rosen, ein alter Traum der Gärtner, durchaus denkbar. Da dies trotz intensiver Bemühungen bisher nicht gelungen ist, muß eine Erklärung auf der Basis der oben erhaltenen Ergebnisse gefunden werden. Man würde zunächst daran denken, daß schon durch Begießen mit Aluminiumalaun- oder Eisenalaunlösungen sich rote in blaue Rosen umwandeln, ähnlich wie es die Gärtner schon seit über hundert Jahren auch ohne Kenntnis der Komplexe zur Verwandlung roter in blaue Hortensien durchführen. Nun kann man aber weder durch Begießen mit Alaun noch durch Einstellen von Schnittrosen in Alaunlösungen eine blaue Farbe erhalten. Das Cyanin der Rosen ist demnach an einer Komplexbildung gehindert. Hierfür kann es zwei Gründe geben. Einmal könnte der absolute Gehalt an Eisen(III)- und Aluminiumionen in den Blütenblättern zu gering sein oder die komplexbildenden Ionen werden von stärkeren Komplexbildnern gebunden und stehen für die Bildung blauer Cyaninchelate nicht mehr zur Verfügung. Da der Aluminium- und Eisengehalt von Rosen nicht auffallend gering ist, sollte die zweite Anschauung von der komplexen Maskierung der Metallionen zutreffen. Auf der Suche nach den Verbindungen, die Eisen(III) und Aluminium stärker binden als Cyanin, sind wir auf eine Arbeit von KARRER<sup>10</sup> gestoßen, der über das Vorkommen eines Quercetinglykosides in Rosen berichtet. Nach gemeinsam mit H. EGETER ausgeführten Experimenten über die Struktur der Flavonkomplexe war uns schon bekannt, daß die Al- und Fe-Flavonchelate wesentlich stabiler als die Anthocyan Komplexe sind. Wenn man einen synthetischen Cyaninkomplex oder auch den natürlichen Kornblumenfarbstoff mit Quercitrin versetzt, wird innerhalb weniger Stunden eine Entfärbung der blauen Lösung und die Bildung der entsprechenden Metallflavonkomplexe beobachtet. Der Austausch des Metallions vom einen zum anderen Komplexbildner vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Es ist interessant, daß an der 3-Stellung glykosidifizierte Flavonolglykoside, wie z. B. Quercitrin, nur 1:1-Komplex Typen [XI] ausbilden.



Der oben angeführte Tausch eines Metalles zwischen zwei Komplexbildnern unterschiedlicher Bindungs-

denz für Metallionen ist im übrigen ein in der Natur weit verbreiteter Mechanismus, der bei dem Stoffwechsel der Metalle eine ausgedehnte Anwendung findet.

Nachdem prinzipiell nahegelegt war, daß Flavone die Ausbildung blauer Rosen verhindern können, wurde nochmals untersucht, welche Flavonole in Rosen vorkommen. Hierbei sind in allen zur Verfügung stehenden Sorten Glucoside der Kämpferols und des Quercetins gefunden worden.

Wenn man demnach blaue Rosen züchten wollte, müßte man zunächst flavonfreie Rosen züchten.

Mittels der entwickelten Vorstellungen läßt sich heute die Variation der Blütenfarben auf der Grundlage der Komplexbildungstendenz der Anthocyane gut übersehen. Da zur Komplexbildung zwei benachbarte Hydroxylgruppen im ankondensierten Seitenphenylring notwendig sind, ist leicht ersichtlich, warum bei Blüten mit den Glykosiden von Pelargonidin, Päonidin und Malvidin, die alle nur eine freie Hydroxylgruppe im Seitenphenyl enthalten, niemals tiefblaue Varietäten ausgebildet werden. Bei Delphinidinglykosiden mit drei benachbarten Hydroxylgruppen können natürlich blaue Anthocyan Komplexe entstehen. Andererseits können diese Glykoside als einzige Anthocyane auch ohne Metallkomplexbildung schon blaue Färbungen hervorrufen, da bei ihnen die blaue Anhydrobase im pH-Bereich von 4 bis 7 stabil ist.

Von vielen möglichen Beispielen sei hier nur noch eine Erklärung der Farbe der roten Kornblume gegeben. ROBINSON<sup>11</sup> hat die rote Farbe auf eine «Kopigmentierung» mit Chlorogensäure zurückgeführt. Unter «Kopigmentierung» versteht ROBINSON den Einfluß einer Fremdschubstanz auf das Lichtabsorptionsspektrum des Anthocyan in der Zelle. In gewisser Weise kann man sagen, daß wir mit dem eindeutigen Nachweis der Komplexbildung und der Bindung der Komplexe an die Pektine sowie mit den Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Komplexbildnern dem schon 1939 geprägten, wenn auch seinerzeit noch vagen Begriff «Kopigmentierung» eine reale, chemische Bedeutung unterlegt haben. Bei der roten Kornblume ist allerdings die Kopigmentierung nicht von Bedeutung. Denn das Anthocyan der roten Kornblume ist Pelargonin, welches nur eine Hydroxylgruppe im Seitenphenyl trägt und bei dem somit nach unseren Anschauungen keine Komplexbildung zu erwarten ist.

Die hier angeführten Beispiele natürlich vorkommender Komplexe mögen gezeigt haben, wie vielfältig die Aspekte dieser Verbindungen in die heute üblicherweise immer mehr abgegrenzten verschiedenen Gebiete der Chemie hineinwuchern. Aus diesem Grund ist dieses oberflächlich speziell erscheinende Arbeitsgebiet eines der wenigen, bei dem die gesamte Chemie angesprochen werden kann.

<sup>10</sup> P. KARRER und K. SCHWARZ, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 916.

<sup>11</sup> R. ROBINSON und G. M. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1606.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Dosage de traces de vitamines B<sub>12</sub>\*

La méthode proposée consiste à doser colorimétriquement le cobalt renfermé dans la vitamine B<sub>12</sub> après destruction de celle-ci. Comme il s'agit de doser des  $\mu\text{g}$  de substance et que la vitamine B<sub>12</sub> ne renferme que 4% de cobalt, la méthode choisie doit être très sensible. Avec le nitrososel-R on peut encore doser facilement 0,1  $\mu\text{g}$  de cobalt, ce qui correspond à 2,5  $\mu\text{g}$  de vitamine.

de la séparation on observe une perte de cobalt de 6%. Heureusement, ce cobalt est retenu irréversiblement sur la résine. En effet, après la séparation, la vitamine B<sub>12</sub> ne présente plus aucune radioactivité.

Le fer ionique en grande quantité gêne la détermination par sa coloration. Il est éliminé par la méthode de séparation que nous venons de décrire.

Macro et semi-micro dosage indirect de la vitamine B<sub>12</sub>  
Calcul des erreurs

Valeur initiale Vitamine B <sub>12</sub> $\mu\text{g}/\text{ml}$	Densité optique obtenue		moy.	Valeurs trouvées B <sub>12</sub> $\mu\text{g}/\text{ml}$	Erreurs relatives	Erreurs extrêmes %	
min.	max.	min.				max.	
<i>Macro-dosage</i>							
Volume final de 10 ml							
10	0,0685	0,072	0,07	9,99	$\pm 0,01$	- 1,5	+ 2
8	0,0545	0,058	0,0558	7,99	$\pm 0,01$	- 2,5	+ 3,7
5	0,034	0,037	0,036	5,15	$\pm 0,15$	- 3	+ 5,5
4	0,0265	0,0315	0,0285	4,1	$\pm 0,1$	- 5	+ 10
3	0,0175	0,021	0,0201	2,8	$\pm 0,2$	- 13	+ 0
2	0,0125	0,015	0,0135	1,95	$\pm 0,05$	- 10	+ 7,5
<i>Semi-micro dosage</i>							
1) Volume final de 5 ml							
6	0,04	0,042	0,041	5,9	$\pm 0,1$	- 4,1	0,00
4	0,0245	0,0285	0,0265	3,8	$\pm 0,2$	- 10	+ 2,5
2	0,013	0,0145	0,014	1,999	$\pm 0,001$	- 6,5	+ 4
2) Volume final de 2,5 ml							
6	0,0395	0,042	0,041	5,9	$\pm 0,1$	- 5	0,00
4	0,0245	0,028	0,0268	3,9	$\pm 0,1$	- 10	0,00
3	0,020	0,024	0,0215	3,05	$\pm 0,05$	- 4,2	- 12,0
2	0,0135	0,015	0,0142	2,05	+ 0,05	0,0	- 7,5

La minéralisation de quelques  $\mu\text{g}$  de vitamine est délicate et doit être effectuée dans des conditions bien déterminées pour éviter pertes et contaminations. Ces dernières sont déterminées par un blanc ; elles sont faibles. Par contre, les pertes sont plus difficiles à éviter ; elles sont dues principalement aux phénomènes d'absorption. Pour les diminuer au cours des diverses opérations et principalement de la destruction, on travaille en présence de NaCl 2%. Dans ces conditions, les pertes ne dépassent pas 5%. La vitamine B<sub>12</sub> est souvent accompagnée de cobalt ionique (produits pharmaceutiques). Aussi, pour que la méthode soit utilisable, il est nécessaire de disposer d'une méthode de séparation rigoureusement quantitative. On l'effectue sur résine Amberlite-CG50. L'emploi de <sup>60</sup>Co a montré qu'au cours

La vitamine B<sub>12</sub> est éluée de la colonne par une solution dioxane-HCl. Au moyen de la vitamine B<sub>12</sub> marquée au <sup>60</sup>Co, il a été possible de fixer les dimensions idéales de la colonne et les conditions d'éluion.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage de traces de vitamines B<sub>12</sub> (de l'ordre du  $\mu\text{g}$ ) dans plusieurs produits pharmaceutique polyvitaminés. Comme les substances liposolubles, telles que les vitamines A, D et E gênent par leur coloration, il faut les éliminer. Pour ce faire il suffit, après la séparation du cobalt et du fer ionique, de laver la colonne avec de l'acétone : celles-ci passent dans l'éluat et la B<sub>12</sub> est quantitativement retenue sur l'amberlite.

\* Communication présentée à l'assemblée d'été de la société suisse de chimie le 8 septembre 1962 à Schuls (Grison).

## Kritik der elektrostatischen Elektrollytheorie\*

Die Theorien über Elektrollytlösungen können in zwei gegensätzliche Gruppen eingeteilt werden. Die einen<sup>1-3</sup> anerkennen die Möglichkeit einer Assoziation der Ionen zu Ionenpaaren. Dabei stehen Ionen und Ionenpaare miteinander in einem Gleichgewicht, welches in irgendeiner Art und Weise durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt ist. Die elektrostatische Theorie von DEBYE und HÜCKEL<sup>4</sup> lehnt jegliche Assoziation ab. Nun beruhen aber beide Theorien auf den gleichen Grundlagen, dem Coulombschen Gesetz und der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich die beiden Theorien zueinander verhalten.

RAMSAY und DENISON<sup>3</sup> berechneten Dissoziationsenergie und Gleichgewichtskonstante elektrostatisch. Unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades

$$\lim_{c \rightarrow 0} (1-a) = x_{MX}/c = x_c/k_c = x_c \cdot e^{\varepsilon^2/aD_0kT}$$

wird die mittlere elektrostatische Energie  $\bar{g}$  pro Ion bei niederen Konzentrationen:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \bar{g} = -x_c \frac{\varepsilon^2}{aD_0} e^{\varepsilon^2/aD_0kT}$$

Dabei bedeuten  $x_c$  die analytische Konzentration in Molenbrüchen,  $x_M$ ,  $x_X$  und  $x_{MX}$  die Molenbrüche der Ionen  $M^+$  und  $M^-$  und des Ionenpaares  $MX$ ,  $a$  ist der Kernabstand des Ionenpaares,  $D_0$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $\varepsilon$  die Ladung eines einwertigen Ions,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

DEBYE und HÜCKEL integrieren über die elektrostatische Wirkung aller umgebenden Ionen. Jedes Integral kann aber als Summe geschrieben werden. Dies ist im gegebenen Fall um so eher gerechtfertigt, als nur sehr wenige Ionen an der sogenannten Ionenwolke teilnehmen. Die mittlere Energie ist im Sinne von DEBYE und HÜCKEL:

$$\bar{g} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\varepsilon^2}{D_0 r_i} e^{-\varepsilon \psi_i / kT} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{j=n} \frac{\varepsilon^2}{D_0 r_j} e^{\varepsilon \psi_j / kT}$$

wobei  $r_i$  und  $r_j$  die Kernabstände zwischen dem Zentralion und den umgebenden Ionen  $i$  und  $j$  sind.  $\psi_i$  und  $\psi_j$  sind daher die individuellen Potentiale der Ionen  $i$  und  $j$  und können durch konkrete Funktionen ersetzt werden. Vernachlässigen wir alle außer den nächsten Nachbarn, so erhalten wir:

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. September 1962.

<sup>1</sup> N. BJERRUM, *Kgl. Danske Vidensk. Selskab.* 7 (1926) Nr. 9.

<sup>2</sup> R. M. FUOSS und C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 1019.

<sup>3</sup> J. T. DENISON und J. B. RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2615.

<sup>4</sup> P. DEBYE und E. HÜCKEL, *Physik. Z.* 24 (1923) 185.

$$\bar{g} = -\frac{\varepsilon^2}{D_0 r} e^{\varepsilon^2/r D_0 kT}$$

Der Kernabstand wird gleich  $a$ , wenn sich die beiden Ionen berühren (intimes Ionenpaar). Aus den Gleichungen 2 und 4 läßt sich das Verhältnis der beiden Theorien zueinander leicht erkennen. Die elektrostatische Theorie berücksichtigt im Gegensatz zur Gleichgewichtstheorie sämtliche umgebenden Ionen, vernachlässigt aber den Faktor  $x_c$ . Dieser Faktor rührt von der Gleichgewichtskonstanten her. Gelingt es nun nachzuweisen, daß die Gleichgewichtskonstante auch bei starken Elektrolyten existiert, so wäre der heutigen Form der elektrostatischen Theorie ein Fehler von  $x_c$  nachgewiesen. Die nach dem Grenzesetz berechnete elektrostatische Energie ist bei  $10^{-3}$ -molarer Lösung  $10^6$  mal zu groß.

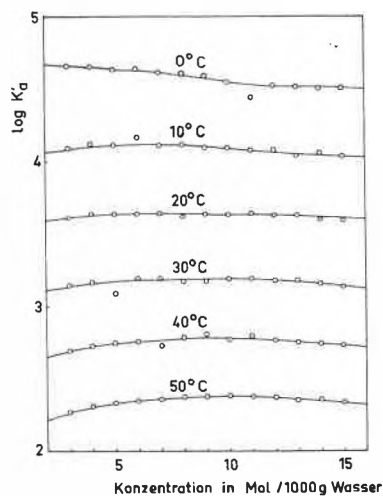


Abb. 1

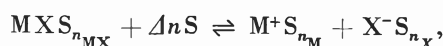
Es ist bekannt, daß das klassische Massenwirkungsgesetz nicht in der Lage war, das Verhalten starker Elektrolyte zu erklären. Dividieren wir aber das Produkt der Ionenaktivitäten durch die gemessene Aktivität des Ionenpaares, so erhalten wir das Aktivitätsprodukt  $K_a'$ , welches sich nur sehr wenig mit der Konzentration ändert (Abb. 1). Die Schwankungen sind geringer als die Meßfehler. Abb. 1 wurde nach Werten von AKERLÖF und TEARE<sup>5</sup> und ZEISBERG<sup>6</sup> für Salzsäure berechnet. Die Aktivität des Ionenpaares ist nur bei wenigen Säuren direkt meßbar. In andern Fällen ist eine indirekte Bestimmung mit Hilfe des Gesetzes von GIBBS, MARGULES und DUHEM möglich.  $K_a'$  ist eine willkürliche Dissoziationskonstante. Sie kann jedoch mit einer einfachen Rechenoperation in die sogenannte wahre ther-

<sup>5</sup> G. AKERLÖF und J. W. TEARE, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1856.

<sup>6</sup> F. C. ZEISBERG, *Chem. Met. Eng.* 32 (1925) 326, siehe *International Critical Tables*, Band III, S. 301.

modynamische. Dissoziationskonstante  $K_a$  übergeführt werden, deren Existenz bei starken Elektrolyten damit bewiesen wäre.

Der Beweis gegen die elektrostatische Theorie ist erst dann wirklich vollständig, wenn es gelingt, den Grund des Scheiterns des klassischen Massenwirkungsgesetzes zu erklären und einen neuen gangbaren Weg aufzuzeigen. Sowohl die Ionen als auch das Ionenpaar bilden Komplexe mit dem Lösungsmittel (S). Die vollständige Dissoziationsgleichung heißt also:



wobei  $n_{\text{M}}$ ,  $n_{\text{X}}$  und  $n_{\text{MX}}$  die Solvatationszahlen von  $\text{M}^+$ ,  $\text{X}^-$  und  $\text{MX}$  sind. Das entsprechende Konzentrationsprodukt (Massenwirkungsgesetz) lautet:

$$K_{\text{diss}}^{\text{a}}(c) = x_{\text{M}} \cdot x_{\text{X}} / x_{\text{MX}} \cdot x_{\text{S}}^{\Delta n}$$

Es kann thermodynamisch berechnet werden aus den Gleichungen:

$$G_{\text{diss}}^{\text{a}}(c) = G_{\text{diss}}^{\text{G}} - G_{\text{S}}^{\text{M}}(c) - G_{\text{S}}^{\text{X}}(c) + G_{\text{S}}^{\text{MX}}(c)$$

$$G_{\text{diss}}^{\text{a}}(c) = RT \ln K_{\text{diss}}^{\text{a}}(c).$$

Dabei muß berücksichtigt werden, daß die freien Solvatationsenergien der Ionen,  $G_{\text{S}}^{\text{M}}(c)$  und  $G_{\text{S}}^{\text{X}}(c)$  und die freie Solvatationsenergie des Ionenpaares,  $G_{\text{S}}^{\text{MX}}(c)$ , konzentrationsabhängig sind. Die freie Energie der Dissoziation in der Gasphase  $G_{\text{diss}}^{\text{G}}$  dagegen darf im in Frage kommenden Konzentrationsbereich als konstant betrachtet werden.

BORN berechnete die Solvatationsenergie durch Integration des elektrostatischen Potentials des Ions von der Elektronenschale bis ins Unendliche. In Wirklichkeit steht jedem Ion nur ein sehr beschränktes Volumen zur Verfügung. Daraus berechnet sich die Abnahme der freien Solvatationsenergie mit der Konzentration:

$$\Delta G_{\text{S}}^{\text{M}}(c) = G_{\text{S}}^{\text{M}}(o) - G_{\text{S}}^{\text{M}}(c) = N \cdot 0,0855 \varepsilon \sqrt{c} (1 - 1/D_0).$$

Die Abnahme der freien Solvatationsenergie des Ionenpaares ergibt sich nach bekannten Gleichungen aus den Partialdrücken:

$$\Delta G_{\text{S}}^{\text{MX}}(c) = RT \ln 760/p_{\text{MX}} + RT \ln X_{\text{MX}}.$$

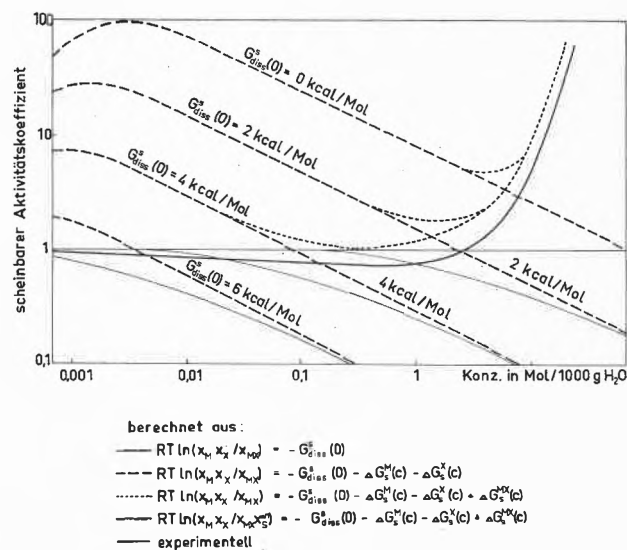


Abb. 2

Abb. 2 zeigt nun, wie sich die theoretischen Werte den gemessenen Aktivitätskoeffizienten nähern, wenn die Konzentrationsabhängigkeit aller beteiligter Energien berücksichtigt wird. Berücksichtigen wir noch, das  $\Delta n$  von 10 bis gegen 500 wächst, so wird vollkommene Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt.

R. HÜMBELIN  
Basel

## Sebacinsäure- $\alpha$ -Dinaphthylester\*

Für die strahlenchemische Untersuchung von Arylverbindungen benötigten wir in unserem Laboratorium den Sebacinsäure- $\alpha$ -Dinaphthylester und andere Diarylester, wie z. B. den Sebacinsäuredibenzylester<sup>1</sup> und den Sebacinsäurediphenylester<sup>2</sup> sowie die analogen Malonsäureester.

Zur Darstellung des noch nicht bekannten Sebacinsäure- $\alpha$ -Dinaphthylesters gingen wir vom Sebacinsäuredichlorid und  $\alpha$ -Naphthol aus. Die Veresterungsreaktion

wurde im Dreihalskolben versehen mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler (abgeschlossen mit einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gaswaschflasche) durchgeführt. 2,04 Mol mehrfach umkristallisiertes und sublimiertes  $\alpha$ -Naphthol (Fp. 94 °C) wurde bei 120 °C vorgelegt, durch den Tropftrichter 1 Mol Säurechlorid zugegeben und die Lösung 20 Minuten auf 100 °C gehalten (Ölbadtemperatur 110 °C). Die heiße Lösung wurde hierauf mit Xylol verdünnt und der Ester bei 0 °C auskristallisiert. Nach dem Abnutschen erhielt man ein hellgraues Rohprodukt mit einer Ausbeute von 61 %. Dieses wurde zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und mehrmals umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug noch 37 % der Theorie.

\* Eingegangen am 14. September 1962.

<sup>1</sup> R. E. BURNETT und J. J. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 2246.

<sup>2</sup> C. MARANZONI, *Atti R. Istit. Veneto Scienze* II 97 (1937) 209.

$\alpha$ -Dinaphthyl-Sebacat zeigt die folgenden Eigenschaften: Der Ester ist geruchlos und bildet beim Kristallisieren farblose Blättchen. Der Schmelzpunkt ist  $74,5^\circ\text{C}$ , die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt  $1,028\text{ g/ml}$ , und die Schmelze beginnt sich bei  $260^\circ$  ( $760\text{ mm}$ ) zu zersetzen. Der Ester ist in aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Xylol und Toluol, gut löslich, in Äthylalkohol nur in der Wärme und in Ligroin unlöslich. Mit

Eisen-III-chlorid gibt er keine Färbung, die alkalische Verseifung liefert Sebacin säure und 2- $\alpha$ -Naphthol zurück.

Für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Ber. C 79,32%	H 6,62%
	Gef. C 79,20%	H 6,71%

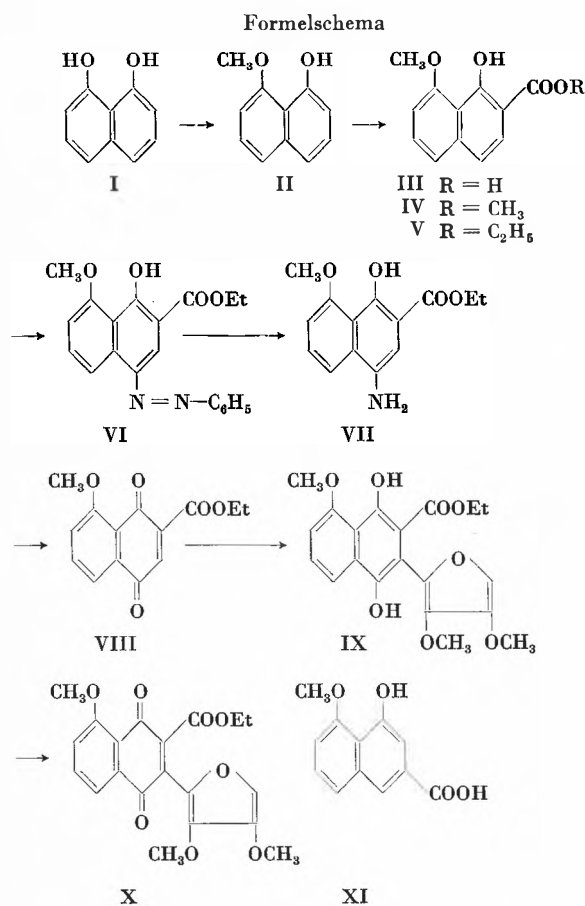
R. HÄBERLI, S. AGARWAL und P. KELLER  
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung  
Würenlingen

## Orthofurylierung eines Carboxychinons: Juglon-3-carbonsäure-5-methyläther

### 6. Mitteilung in der Reihe « $\beta$ -Hydroxyfurane»\*

In zwei früheren Arbeiten beschrieben wir<sup>1</sup> die Addition von Furanen mit freier  $\alpha$ -Stellung an Acetylbenzo- und Acetylnaphtho-quinone zu 2-Acetyl-3-( $\alpha$ -furyl)-hydrochinonen bzw. deren Chinonen.

Nachfolgend sind Versuche beschrieben, welche zeigen, daß sich eine solche Addition eines Furans auch an einen *Chinoncarbonester* ausführen läßt. Das bisher noch unbekanntes Ausgangsmaterial, nämlich die Juglon-methyläther-3-carbonsäure, präparierten wir auf folgendem eindeutigen Weg:



\* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 18. September 1962.

<sup>1</sup> C. H. EUCSTER und P. BOSSHARD, *Chimia* 15 (1961) 528, 16 (1962) 45.

1,8-Dihydroxynaphthalin (I) wurde mit Diazomethan monomethyliert<sup>2</sup>. Das kristallisierte 1-Hydroxy-8-methoxynaphthalin (F = 56 bis  $57^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  226 / 303 / 310 / 318 / 324 / 332,5  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon$  58300 / 7320 / 5630 / 7360 / 4340 / 8740) ließ sich in einer Kolbe-Reaktion zu III carboxylieren (Kaliumsalz,  $\text{CO}_2$ ,  $170^\circ$ , 50 atm). Ausbeute 70%, F = 196 bis  $198^\circ$  (Aufschäumen unter Decarboxylierung). Eisen-III-chloridreaktion in Methanol: intensiv blaugrün. Die neue Säure hat  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  242 / 287 / 298 / 311 / 356 / 369  $\text{m}\mu$ ,  $\epsilon$  42500 / 3070 / 4020 / 4180 / 9110 / 7840. IR:  $1623\text{ cm}^{-1}$  (KBr), cheliertes Carboxyl. Methyl-ester IV, feine Nadeln, hat F = 134 bis  $136^\circ$ . Der Äthyl-ester V schmilzt bei  $93$  bis  $95^\circ$ .

Der Gibbs-Test in der Ausführung von<sup>3</sup> am Ester ist positiv (intensive grünblaue Färbung).

Daß bei der Kolbereaktion die Carboxylgruppe in *ortho*-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eingetreten ist, ergibt sich aus dem Vergleich mit der bekannten *Eleutherolsäure* (XI)<sup>4</sup>:

III $pK^*_{\text{MCS}}$ 4,45 <sup>5</sup>	XI $pK^*_{\text{MCS}}$ 6,40
(Salicylsäure 4,62)	( <i>p</i> -Hydroxybenzoesäure 7,23)

IV IR ( $\text{CCl}_4$ ) $1667\text{ cm}^{-1}$ (Carbonyl)	XI-Methyl-ester $1730\text{ cm}^{-1}$
- (Hydroxyl)	$3413\text{ cm}^{-1}$

Der hohe  $pK$ -Wert, die niedere Carbonylfrequenz des Esters sowie das Fehlen einer OH-Bande im Bereich um  $2,8\mu$  sind nur mit einer chelierten Carboxylgruppe zu vereinbaren. Der Ester V läßt sich mit  $\text{CrO}_3$  in Aceton-Schwefelsäure<sup>6</sup> direkt zum Chinon VIII oxydieren. Die

<sup>2</sup> J. BÖESEKEN und L. G. SMITT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 58 (1939) 125.

<sup>3</sup> F. E. KING und L. C. MANNING, *J. Chem. Soc.* 1957, 563.

<sup>4</sup> Abbausäure aus Eleutherol: H. SCHMID, Th. M. MEIJER und A. EBNÖTHER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 595; Synthese: R. G. HABER, A. EBNÖTHER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1529. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. SCHMID für die Überlassung der Vergleichssubstanzen.

<sup>5</sup> Bestimmt durch Herrn H. FROHOFER nach der Technik von W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1835.

<sup>6</sup> Oxydationsmethode von K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.* 1946, 39.

Ausbeuten sind aber nicht besonders gut. Vorteilhafter wird der Weg über das Aminonaphthol VII eingeschlagen.

Kupplung von V mit Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin bei 0° erfolgte glatt (Ausbeuten über 90%). Der Azofarbstoff VI bildet nach dem Umkristallisieren aus Äthanol orangefarbene Nadelchen,  $F = 122$  bis  $124^\circ$ .  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  212 / 240 / 386 m $\mu$ ,  $\epsilon$  30600 / 33900 / 18270.

Die Reduktion mit Palladium (5% auf Kohle, in Alkohol) verlief bei Normaldruck und Zimmertemperatur leicht. Das Aminonaphthol VII bildet aus Alkohol gelbe Nadelchen mit  $F = 163$  bis  $164^\circ$ , Ausbeute über 90%. Die Oxydation zum Chinon VIII bietet einige Schwierigkeiten, da bei der Empfindlichkeit der Verbindung verschiedene Methoden versagen. In kleinen Ansätzen konnte mit konzentrierter Salpetersäure in Äther (!) eine Ausbeute von 40% erzielt werden.

Das reine Chinon VIII kristallisiert aus Äther in bronzefarbenen Blättchen mit  $F = 102$  bis  $103^\circ$  (Zers.)  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  246 / 326 / 403 m $\mu$ ,  $\epsilon$  14750 / 1420 / 3540. IR

(Chlf.) 1736 cm $^{-1}$  (Estercarbonyl) 1667 / 1587 cm $^{-1}$  (Chinon)<sup>7</sup>.

Das Chinon VIII reagierte mit 3,4-Dimethoxyfuran<sup>8</sup> in Toluol ohne Schwierigkeit zu einem Gemisch von Hydrochinon IX und Chinon X. Nach Oxydation und chromatographischer Trennung ließ sich das ortho-Furylchinon X leicht kristallisieren. Aus Äther kupferige Blättchen mit  $F = 165^\circ$  (Zers.)  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  212 / 260 / sh 314 / 450 m $\mu$ ,  $\epsilon$  31850 / 16520 / (4250) / 7900. IR (Chlf.): 1734 cm $^{-1}$  (Estercarbonyl), 1675 / 1645 cm $^{-1}$  (Chinon), 1595 / 1550 cm $^{-1}$  (Aromat. und Furan?).

Über Umsetzungen an dieser Verbindung gedenken wir später zu berichten.

Wir danken der J. R. Geigy AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und R. GOOD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

<sup>7</sup> 2-Acetyl-naphthochinon-(1,4) zeigt in CCl<sub>4</sub>-Lösung Banden bei 1706 (CH<sub>3</sub>CO) und 1672 / 1595 cm $^{-1}$  (Chinon).

<sup>8</sup> C. H. EUGSTER und A. HOFMANN, *Chimia* 15 (1961) 518.

### Chronique Chronik Cronaca

**Ruzicka-Preis.** Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1962 an Dr. A. DREIDING, Privatdozent für spezielle Gebiete der organischen Chemie an der Universität Zürich, verliehen, in Anerkennung der Entwicklung der nach ihm benannten Molekularmodelle und für seine ausgezeichneten Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution von Betacyaninen.

**Marcel-Benoist-Stiftung.** Der Bundesrat hat unter Verdankung der geleisteten Dienste vom Rücktritt von Prof. Dr. H. R. SCHINZ, Zürich, als Mitglied der Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung Kenntnis genommen. Er wählte zu seinem Nachfolger Prof. Dr. G. TÖNDURY, Zürich.

**Gordon-Dean-Fonds.** Die amerikanische Nuclear Science and Engineering Corporation (NSEC) hat zur Erinnerung an den vor vier Jahren bei einem Flugzeugunglück ums Leben gekommenen ehemaligen Präsidenten der US-Atomenergiekommision und Mitbegründer der NSEC, GORDON DEAN, einen Stipendienfonds für Studien und Forschung auf dem Gebiete der Kernenergie geschaffen. Ex-Präsident Truman hat das Ehrenpräsidium der Stiftung übernommen.

**Universität Basel.** Prof. Dr. PAUL SCHERRER, emeritierter Ordinarius der ETH Zürich, wurde ein Lehrauftrag für Physik

(Vorlesungen auf dem Gebiet «Struktur der Materie») erteilt und Privatdozent Dr. H. R. STRIEBEL ein solcher für Kernphysik. – Dr. ing. chem. A. MARXER, Privatdozent an der Universität Bern, wurde eine Gastdozentur für Arzneimittelsynthese übertragen.

**Universität Bern.** Privatdozent Dr. HEINZ SCHILT wurde zum Honorarprofessor für klassische Physik ernannt. – Dr. GEORGES CVIJANOVITCH wurde mit einem Lehrauftrag für Anwendungen der theoretischen Physik betraut.

**Universität Neuenburg.** Der Neuenburger Staatsrat hat Frl. Dr. EDITH MÜLLER zur außerordentlichen Professorin für Astrophysik ernannt.

**Beteiligung der Schweiz an der Raumforschung.** Ein Abkommen über die Schaffung einer Europäischen Organisation für Raumforschung ist von neun Staaten, darunter der Schweiz, unter Ratifikationsvorbehalt unterzeichnet worden. Das Abkommen gleicht weitgehend jenem über die Schaffung einer Europäischen Organisation für kernphysikalische Forschung. Sie hat rein wissenschaftlichen Charakter und die Versuchsergebnisse sollen veröffentlicht werden. Die Kosten werden auf die Mitgliedstaaten im Verhältnis zum Nettovolkseinkommen verteilt. Für die Schweiz bedeutet das einen Anteil von 3,27 Prozent oder 3,6 bis 5,6 Millionen Franken im Jahr.

### Informations Informations Notizie

#### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 25. Oktober: Prof. Dr. K. HOFMANN (University of Pittsburgh), Certain Aspects of Lipid Metabolism in Lactobacilli. – 8. November: Dr. B. VATERLAUS (Hoffmann-La Roche AG, Basel), Die Synthese des Novobicins.

**Berner Chemische Gesellschaft und Biochemische Vereinigung.** 2. November: Prof. Dr. K. HOFMANN (University of Pitts-

burgh), Speculations Pertaining to the Mode of Action of Hormones with Special Emphasis on the Adenohypothesis.

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 24. Oktober: Prof. Dr. K. HOFMANN (University of Pittsburgh), Synthetic NSH and ACTH Preparation and their Effects in Man. – 14. November: Prof. Dr. F. CRAMER (Technische Hochschule Darmstadt), Enzym-Modelle.

*Société chimique de Genève*. 31. Oktober: Prof. Dr. K. HOFMANN (University of Pittsburgh), Speculations Pertaining to the Mode of Action of Hormones with Special Emphasis on the Adenohypothesis. (Ecole de chimie, petit amphithéâtre).

*Photographisches Kolloquium ETH*. 8. November: Dr. E. MOISAR (Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk), Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem Kornaufbau. (17.15 h. im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

*British Electronic Component and Instrument Exhibition*. Diese Ausstellung findet gleichzeitig mit der ILMAC in der Schweizer Mustermesse in Basel statt.

Die 7. Schweizerische Elektronenmikroskopie-Tagung findet am 9. November in Fribourg statt.

*Seminar über praktische Anwendung kurzlebiger Radioisotopen aus Versuchsreaktoren*. Die Internationale Atomenergieagentur, Kärtner Ring 11, Wien I, veranstaltet vom 5. bis 9. November 1962 in Wien ein Seminar über praktische Anwendung kurzlebiger Radioisotopen aus Versuchsreaktoren.

*Eine Tagung über Kernenergiestrahlung in der Landwirtschaft* veranstaltet das Deutsche Atomforum am 16. November 1962 in Jülich, Deutschland. Auskunft erteilt: Deutsches Atomforum e. V., Kaiserstraße 201, Bonn (Deutschland).

Das 100. Dechema-Kolloquium findet am 14. Dezember 1962 im Hörsaal des Dechema-Instituts in Frankfurt am Main statt. Der Dechema-Preis 1961 wird verliehen werden, und der Preisträger wird über seine Arbeiten berichten.

*IBM-Kursprogramm für das Wintersemester 1962/63*. Die International Business Machines, Extension Suisse, hat ein reichhaltiges Kursprogramm für das Winterhalbjahr 1962/63 zusammengestellt. Alle Kurse sind für die Teilnehmer kostenlos und umfassen folgende Gruppen: Kurse für die Direktion und Persönlichkeiten in leitender Funktion. Einführungskurse. Schaltkurse. Programmierkurse für kommerzielle Anwendungen. Programmierkurse für technisch-wissenschaftliche Anwendungen. Für nähere Auskunft wende man sich an IBM, Talstraße 66, Zürich 1.

*Polymetron AG, Zürich, baut neue Fabrikationsanlagen*. Dieses im Jahre 1946 gegründete Unternehmen für industrielle und wissenschaftliche Spezialapparate hat das Aktienkapital auf eine Million Franken erhöht. Die neuen Mittel sind in erster

Linie zur Finanzierung eines neuen, in Glattbrugg bei Zürich zu erstellenden Fabrikations- und Verwaltungsgebäudes vorgesehen.

*Methods of Enzymatic Analysis*. Der Verlag Chemie, Weinheim, teilt mit, daß er in Zusammenarbeit mit Academic Press, New York und London, demnächst eine englische Übersetzung des Werkes *Methoden der enzymatischen Analyse* von H. U. BERGMAYER herausbringen wird (Besprechung in *Chimia* 16 (1962) 307). Der Preis wird DM 120.- oder \$ 30.00 betragen.

*Uran als Abschirmmaterial*. Die United Kingdom Atomic Energy Authority (UK AEA) bietet jetzt reines Uran 238 als Abschirmmaterial für starke Gamma-Quellen, Röntgengeräte, Transportflaschen und -behälter an. Durch die Verwendung von abgereichertem Uran anstelle von Blei lassen sich bei der Rundum-Abschirmung einer punktförmigen Strahlungsquelle bis zu 87,5 % an Volumen und bis zu 75 % an Gewicht sparen. Bei Transportbehältern läßt sich das Volumen durch die Verwendung von Uran anstelle von Blei auf 55 % reduzieren. Das abgereicherte Uran wird von den UK AEA in Form fertiger Werkstücke nach den Zeichnungen der Kunden oder in der Form von Ziegeln geliefert.

*Benzol, ein tödliches Blutgift*. In Nr. 45 vom Juli 1962 der von der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt in Luzern herausgegebenen *Schweizerischen Blätter für Arbeitssicherheit* wird eingehend über die Gefährlichkeit von Benzol berichtet. Benzol ist äußerst giftig und vor allem wegen seiner schädigenden Wirkung auf die blutbildenden Organe des Knochenmarks gefürchtet. Schwere Blutschädigungen mit tödlichem Ausgang sind in den letzten Jahren namentlich in der Uhrenindustrie aufgetreten. Benzol wird noch in verschiedenen Berufszweigen verwendet z. B. als Lösungsmittel für Klebstoffe, Lacke und Farben, als Reinigungsmittel und als Extraktionsmittel. Die beste Schutzmaßnahme ist der Ersatz des Benzols durch einen harmloseren Stoff, was nach den angestellten Erhebungen ohne weiteres möglich ist, ausgenommen in der chemischen Industrie, wo aber gewöhnlich in geschlossenen Apparaturen gearbeitet und damit der Austritt von gefährlichen Dämpfen verhindert wird. Wo das Benzol nicht ganz ausgeschaltet werden kann, müssen medizinische Eintritts- und Kontrolluntersuchungen vorgenommen werden. Die Bemühungen zur Bekämpfung der Benzolvergiftung werden nur dann erfolgreich sein, wenn Lieferanten und Verbraucher benzolhaltiger Produkte loyal zusammenarbeiten.

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Bernener Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 8. Juni 1962

Prof. Dr. G. BRAUER (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau): Metalloxide, -nitride und -carbide als binäre Phasen

In der Metallkunde dienen die von G. TAMMANN eingeführten binären thermischen Zustandsdiagramme oder Phasendiagramme zur möglichst vollständigen Beschreibung des wechselseitigen Verhaltens zweier Metalle zueinander. Die moderne anorganische Chemie der einfachen binären festen Verbindungen beginnt, sich mit Vorteil der gleichen Darstellungsweise zu bedienen, um die aus zwei Elementen möglichen Verbindungen im Zusammenhang zu betrachten. Man faßt also z. B. Metalloxide, -nitride, -carbide, -hydride usw. als intermediäre Phasen der Systeme Metall-Sauerstoff, Metall-Stickstoff, Metall-Kohlenstoff, Metall-Wasserstoff usw. auf.

Es wird unter Berücksichtigung der neueren Literatur und der Arbeiten aus den Chemischen Laboratorien der Universität Freiburg erläutert, wie sich unter solchem Gesichtspunkt die speziellen Systeme der Oxide, Nitride und Carbide der Metalle Vanadium, Niob und Tantal darstellen. Manche dieser Systeme sind reich an verschiedenen einzelnen Phasen, die trotz der Erscheinungen der «stöchiometrischen Unschärfe» (Homogenitätsgebiete) der «stöchiometrischen Anomalie» (keine einfache Formel mit ganzzahligen Koeffizienten) und der «Gitterdefekte» als echte chemische Individuen aufzufassen sind. Die thermische Stabilität spielt eine wesentliche Rolle; es gibt Phasen, die nur in bestimmten Temperatur- oder Druckbereichen stabil existieren können. In einzelnen Fällen läßt sich der Weg einer chemischen Reaktion in einfachen Zusammenhang mit den Änderungen der Kristallgitter bringen.

Es werden schließlich noch ternäre Systeme, wie Carbonitride (Nb-C-N) und die Probleme der Präparation und Analyse reiner Produkte aus den besprochenen Stoffklassen besprochen. Auf Anwendungen (Halbleiter, Supraleiter) wird hingewiesen.

G. Brauer

### Third International Course on Freeze-Drying

In der Zeit vom 17. bis 28. Juli 1962 organisierte die «Association des Cours Internationaux de Lyophilisation» im Institut National des Sciences Appliquées in Lyon den dritten Internationalen Kurs über Lyophilisation. Unter der bewährten Leitung von Professor LOUIS R. REY von der Universität Dijon nahmen 130 Personen aus 23 verschiedenen Ländern daran teil. Die Referate, praktische Arbeiten und Demonstrationen wurden von Diskussionen, Filmvorführungen und Besichtigungen verschiedener Institute und Fabrikationsanlagen begleitet.

Es wurden in vier Gebieten folgende Vorträge gehalten:

#### 1. Physical Aspects of Freeze-Drying

Prof. REY (Dijon), *Theory of Lyophilisation*. Die Lyophilisation kann in drei Schritte eingeteilt werden: 1. Einfrieren des Produktes. Das Produkt wird direkt mit einer Kältequelle in Berührung gebracht (Trockeneis, flüssige Luft, flüssiger Stickstoff, Kühltruhe usw.), durch einen starken Luftstrahl abgekühlt oder durch *evaporating freezing* eingefroren. Oft ist die Einfriereschwindigkeit sehr wesentlich. Auf jeden Fall muß man mit der Temperatur unter den eutektischen Punkt kommen. – 2. Primäre Trocknung. Dieser Prozeß ist sehr heikel! Es müssen verschiedene Faktoren kontrolliert werden: Vakuum, Kondensortemperatur, Produkttemperatur und Temperatur der Plateaux, auf welchen das Produkt ist. Die Wärmezufuhr ist, da im Vakuum gearbeitet wird, schwierig. Die Temperaturmessung im Produkt gibt einen Wert, der aus den Temperaturen des bereits trockenen Produktes, des verdampfenden Wassers und des gefrorenen Materials zusammengesetzt ist. – 3. Sekundäre Trocknung. Der Restfeuchtigkeitsgehalt wird auf einen, je nach Produkt verschiedenen Wert gebracht. Dabei wird das Produkt in einer Kammer ohne Kondensator, aber mit Phosphorpentoxid und einer Rotationshochvakuumpumpe oder einer Diffusionspumpe nachgetrocknet. In biologischen Produkten ist die Bestimmung der Restfeuchtigkeit schwierig; die Karl-Fischer-Methode gibt nicht immer richtige Resultate. Werte aus verschiedenen Methoden können nicht miteinander verglichen werden.

Dr. MERYMAN (Bethesda, USA), *Mechanics of Freeze-Drying*. Beim Entwässern von gefrorenem Material werden drei Stufen unterschieden: 1. Wärmezufuhr, damit die nötige Sublimationswärme vorhanden ist. 2. Der Durchgang von Wasserdampf vom sublimierenden Eiskristall durch die schon trockene Schicht. 3. Der Wegtransport des Wasserdampfes, der die Oberfläche des Materials erreicht hat.

Prof. GREAVES (Cambridge, England), *Heat Transfer in Freeze-Drying Systems*. Die Geschwindigkeit einer Lyophilisation hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die nötige Sublimationswärme zugeführt werden kann. Nach der Gleichung von CLAPEYRON beträgt der Wärmeverlust bei der Sublimation von Eis im Temperaturbereich von  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  672 cal/g. Die Geschwindigkeit, mit welcher 1 g Eis getrocknet werden kann, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher man dem System die 672 cal zuführen kann. Diese Geschwindigkeit ist abhängig: Von der Art des Lyophilisationsapparates; vom Material, in welchem das zu trocknende Gut (Metallbehälter, Glasampullen usw.) ist; von der Natur des zu trocknenden Materials (Eiweißlösung, Salzlösung, Zuckerlösung, Zellmembranen usw.); ob Bakterienfilter vorhanden sein müssen, um die Sterilität zu gewährleisten; von dem Verhältnis von Oberfläche zu Schichtdicke. Zur Wärmezufuhr werden verschiedene Methoden verwendet: Leitung, Strahlung, dielektrische Heizung und Heizung mit trockenem Gas.

Dr. HACKENBERG (Köln), *Physical and Biological Problems of Freeze-Drying and their Technical Implementation*. Durch Verwendung einer Lyophilisationsanlage, die mit einem Ge-

wichtsregistrierungssystem ausgerüstet ist, war es möglich, für verschiedene Produkte Trocknungszeiten und Trocknungskurven zu bestimmen. Anwendung in der Lebensmittel-trocknung.

#### 2. Theory and Design of Freeze-Drying Apparatus

Mr. ROWE (Grawley, England), *Vacuum. Technical and Measurement Problems, Rotary Pumps, Diffusion Pumps*. In sehr klarer Weise wurde über den Aufbau, den Einsatz und die Anwendungsbereiche von Vakuumpumpen und Vakuummeßgeräten berichtet.

Prof. MOSNIER (Paris), *Cold. General Data and Measures*. Außer den bekannten Absorptions- und Kompressionsmaschinen wird seit einigen Jahren auch das auf dem Peltier-Effekt beruhende thermoelektrische System zur Kälteerzeugung verwendet. Die Erfolge auf dem Gebiet der Halbleiter ließen dieses Verfahren sehr stark verbessern.

Mr. RIEUTORD (Paris), *Refrigeratory Systems – Compressors – Dry Ice and Liquid Gases. General Characteristics of Industrial Freeze-Drying Apparatus*. Die verschiedenen Apparattypen, welche zurzeit auf dem Markt sind, wurden mit ihren verschiedenen Vor- und Nachteilen besprochen. Im Gegensatz zu früher wird für die Primärtrocknung heute nicht mehr ein so tiefes Vakuum angestrebt, um eine bessere Wärmeübertragung in das Produkt zu erhalten. Die Trocknungszeit wird so verkürzt. Bei den neuesten Apparaten wird zu gewissen Zeiten eine kleine Menge eines Gases (Stickstoff, Kohlensäure, Luft usw.) in die Trocknungskammer geleitet und so der Druck bis zum Beginn der sekundären Trocknung auf einem Wert von etwa 0,5 Torr gehalten. Zu Beginn der sekundären Trocknung wird die Gaszufuhr abgestellt und bei einem wesentlich kleineren Druck fertig getrocknet.

Prof. REY (Dijon), *Automatic Regulation of Freeze-Drying Systems*. Auch in der Lyophilisation geht das Bestreben dahin, den ganzen Vorgang möglichst automatisch ablaufen zu lassen, nicht um die Arbeit an den Apparaten zu verkürzen, sondern um möglichst immer gleiche Trocknungsbedingungen und damit ein stets gleichbleibendes Produkt zu haben. Die Geschwindigkeit der Primärtrocknung wird durch die Wärmezufuhr zum Produkt bestimmt. Die automatische Regulierung kann in Abhängigkeit von der Produkttemperatur vorgenommen werden. Da jedoch auch z.B. bei einer Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  wegen Kristallisationsverzögerungen oder infolge einer schwierigen Nukleation ein Produkt noch teilweise flüssig sein kann, gibt eine Steuerung in Abhängigkeit der Produkttemperatur nicht immer ein einwandfreies Ergebnis. REY konnte zeigen, daß die Veränderungen der elektrischen Eigenschaften eines Produktes eine einwandfreie Steuerungsmöglichkeit bieten, weil sie genau den inneren Veränderungen eines Produktes entsprechen: Ein sehr hoher Widerstandswert zeigt einen Zustand großer Festigkeit an, während ein plötzliches Absinken des Widerstandswertes ein Auftauen anzeigt. Die sehr hohe Präzision elektrischer Messungen und die sehr starken elektrischen Veränderungen des Produktes in Abhängigkeit von seiner Struktur erlauben, diese Methode sehr empfindlich zu machen, die Gefahr des Auftauens sofort zu erkennen und zu verhindern.

#### 3. Pharmaceutical, Medical and Biological Application of Freeze-Drying

Dr. GREIFF (Milwaukee, USA), *Freeze-Drying in Biochemistry*. Die biologische Integrität von verschiedenen Materialien wird durch die Lyophilisation über mehr oder weniger lange Zeit gewährleistet. Die Erfolge sind abhängig von verschiedenen Faktoren: Suspensionsmedium, Menge die gefroren wird, Behälterform, Behältermaterial, Einfriereschwindigkeit, Temperatur des gefrorenen Materials, Dauer der Lyophilisation,

Lagerungszeit, Lagerungstemperatur, Zugabe von Schutzlösungen, Rehydratierung usw.

Prof. GORET (Alfort), *Freeze-Drying in Veterinary Medicine*. In der Veterinärmedizin ist die Lyophilisation von Spermatozoen interessant. Unter Erhaltung der Befruchtungsfähigkeit konnten diese über längere Zeit gelagert werden.

Dr. MACKOWIAK (Lyon), *Industrial Freeze-Drying of Vaccine Virus*. Es wurde speziell darauf aufmerksam gemacht, daß in einem Betrieb alle Lyophilisationen durch eine Stelle ausgeführt werden sollten. Das Personal dieser Abteilung habe die notwendige Erfahrung und sei in der Lage, aus dem Labormaßstab auf die industrielle Produktion überzugehen, ohne nochmals mit allen Versuchen von vorne zu beginnen. Jeder Lyophilisationsapparat – auch zwei gleiche Typen vom gleichen Hersteller – ist von einem anderen verschieden; Vorschriften die für einen Apparat gültig sind, können nicht auf den andern übertragen werden.

Prof. GREAVES (Cambridge, England), *Freeze-Drying of Bacteria and Protective Agents*. Lyophilisierte Bakterienstämme sind gut haltbar und es ist nicht notwendig, daß wöchentliche Passagen durchgeführt werden. Die Schutzlösungen haben den Zweck, die Lebensfähigkeit der Bakterien bei der Lyophilisation zu erhalten. Es werden verschiedene Stoffe dazu verwendet: Lactose, Glucose, Natriumglutamat, Dimethylsulfoxyde, Pepton, inaktiviertes Serum usw. Die Überlebensraten sind sehr verschieden.

Dr. POLGE (Cambridge, England), *Freeze-Drying in Parasitology*. Außer den Schutzmedien ist bei den Parasiten die Einfriergeschwindigkeit von sehr großer Wichtigkeit. Der Erfolg oder Mißerfolg der Lyophilisation kann unter Umständen nur von diesem Faktor abhängig sein.

Prof. GREAVES (Cambridge, England), *Plasma Drying*. Zur Vergrößerung der Oberfläche des Produktes wird dieses *shell* eingefroren: Die Behälter werden während dem Einfrieren um ihre Längsachse rotiert. Die Sterilität wird gewährleistet, indem entweder in vollkommen sterilen Räumen gearbeitet wird oder aber der Inhalt der Plasmaflaschen durch ein Bakterienfilter geschützt wird. Dieses Bakterienfilter darf aber dem Wasserdampf einen nur sehr geringen Widerstand entgegenzusetzen.

Dr. RINFRET (Tonawanda, USA), *Freezing of Blood and Blood Products*. Wenn Blut in Tropfenform gefroren wird, ist es möglich, 95 % der roten Blutkörperchen am Leben zu erhalten. Der Tropfendurchmesser muß möglichst genau 1 mm betragen; Maximaldurchmesser 2 mm, Minimaldurchmesser 0,5 mm. Das Einfrieren der Blutropfen geschieht in sterilem, flüssigen Stickstoff und die Einfrierdauer für 600 ml Blut beträgt 20 bis 30 Minuten.

Dr. MERYMAN (Bethesda, USA), *The Freeze-Drying of Living Cells*. Das Trocknen lebender Zellen ist im Anfangsstadium. Bisher konnten nur zwei Zellarten von Säugetieren getrocknet werden nämlich *Erythrocyten* und *Spermien*. Die Zellen können geschädigt werden: 1. Während dem Gefrieren mechanisch durch Reißen der Zellwand durch Eis, und chemisch durch Konzentrationserhöhung der Salze in den Zellen. 2. Während dem Trocknen durch Entfernung des freien Wassers oder durch Entfernung des gebundenen Wassers. 3. Während der Rekonstituierung mechanisch und chemisch.

Prof. BASSETT (New York), *Tissue Bank*. In USA wurde die Tissue bank durch die Naval Medical School in Bethesda vor elf Jahren gegründet. Es zeigte sich, daß lyophilisierte Gewebe, Knochen, Blutgefäße usw. ebensogut oder besser vertragen wurden, als gleiches, gefrorenes Material. Auch ist lyophilisiertes Material, unter Vakuum verschlossen, bei Raumtemperatur stabil.

Infiziertes Material kann unter Umständen auch verwendet werden, wenn diese mit 2000 000 r.e.p. (roentgen equivalent physicals) eines 3-MeV-van-de-Graff-Generators bestrahlt (in gefrorenem Zustande!) wurde. Eine weitere Sterilisationsmöglichkeit für weiches Material ist die Anwendung von Äthylen-

oxyd oder von  $\beta$ -Propiolacton. Bei Knochen ist die Durchdringungsfähigkeit zu klein, Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$  gibt gute Resultate; die Sterilisationszeiten bei großen Stücken sind aber viel zu lang.

Prof. ANDJUS (Belgrad), *Freezing of Living Tissues and the Limits of the Resistance of Organisms to Cold and Freezing*. Die Körpertemperatur von Goldhamstern und andern Tieren wurde auf eine Temperatur gebracht, welche etwa  $0,2^\circ\text{C}$  über dem Gefrierpunkt des Blutes liegt. Die Stoffwechselfvorgänge hören praktisch auf. Durch langsames Erwärmen können die Tiere wieder belebt werden, ohne daß sie einen Schaden davon tragen.

#### 4. Freeze-Drying in Foodstuffs Industry

Prof. KUPRIANOFF (Karlsruhe), *Fundamental Aspects of Freezing of Foodstuffs*. Das Gefrieren von Lebensmitteln ist eine bekannte Konservierungsmethode. Das Einfrieren hat keinen konservierenden Effekt; vorhandene Bakterien verändern aber das Gut bei tiefen Temperaturen nicht. Bei den meisten Lebensmitteln ist bei etwa  $-5^\circ\text{C}$  75 % des gesamten Wassers ausgefroren. Einen eigentlichen Gefrierpunkt haben die Lebensmittel nicht. Der Hauptgrund irreversibler Veränderungen während des Gefrierens ist die Konzentration der in Lebensmitteln enthaltenen Lösungen.

Dr. HACKENBERG (Köln), *Freeze-Drying of Foodstuffs*. Die ideale Konservierungsmethode von Lebensmitteln wäre eine Methode, durch welche alle chemischen und bakteriologischen Veränderungen während unbegrenzter Zeit verhindert werden könnte, ohne daß die Lebensmittel dabei chemische oder strukturelle Veränderungen erlitten. Praktisch müssen aber solche Veränderungen während dem Konservierungsprozeß, der Lagerungszeit und der Rehydratierung in Kauf genommen werden. Die Qualität des Ausgangsproduktes bestimmt die Qualität des Endproduktes.

Mr. TEASE (Philadelphia, USA), *Progress of Food Freeze-Drying in USA*. Seit etwa 1940 werden Orangenjuice, verschiedene Gemüse, Fleisch, Kaffee, und Milchprodukte in kleinen Mengen lyophilisiert. Erst seit 1959 wurde in den USA durch eine Firma eine Großanlage in Betrieb genommen. Heute sind es über fünfzig Anlagen, wovon 10 % dieser Anlagen eine Tageskapazität von 5 bis 15 t Frischgewicht haben. Die Apparate sind von den in der pharmazeutischen Industrie verwendeten völlig verschieden und arbeiten vollautomatisch.

Prof. GREAVES (Cambridge, England), *High Vacuum Spray Freeze-Drying*. Von einer Düse wird das zu trocknende Material auf eine rotierende Scheibe gespritzt. Bei einer bestimmten Tourenzahl dieser Scheibe und bei einer bestimmten Zuflußmenge bildet sich auf der Scheibe ein sehr dünner Film. Dieser gefriert und kann von einem Schaber entfernt werden. Bei anderen Umdrehungszahlen und Zuflußgeschwindigkeiten kann die Flüssigkeit in Tropfenform gefroren werden. Diese gefrorenen Tropfen fallen in eine Kammer, wo sie bei einer maximalen Oberfläche und geringer Dicke sehr rasch trocknen. Mit einer Laboranlage konnte pro Stunde 100 ml bis 7 l getrocknet werden.

Dr. OETJEN (Köln), *Lyophilisation of Foodstuffs. Technical and Economical Considerations*. Der Preis zur Lyophilisation von Lebensmitteln in Großanlagen variiert sehr stark, dürfte aber unter Fr. -50 pro kg Ausgangsprodukt liegen. Gewisse Probleme bildet die Verpackung, indem diese absolut luftdicht und feuchtigkeitsundurchlässig sein muß, da sonst das Material verdirbt. Das geringe Gewicht und die Temperaturunempfindlichkeit (es sind keine Kühlräume nötig) fallen bei den Transportspesen sehr wesentlich ins Gewicht.

Von dem Ausstellungsmaterial gefielen ganz besonders die gezeigten Apparate der Firma Usifroid, Paris, durch klare, saubere und sehr robuste Konstruktion. Der nächste, vierte internationale Kongreß über Lyophilisation wird 1964 stattfinden.

R. Herren

### Internationales Symposium über lokale Eigenschaften perfekter Kristalle

Unter dem Titel «Lokale Eigenschaften perfekter Kristalle» organisierte das Battelle-Institut in Genf vom 16. bis 24. Juli 1962 ein internationales Symposium. Dr. LAURENS JANSEN war Vorsitzender, und MAURICE PAQUET amtierte als Sekretär.

Der Einladung zur Teilnahme am Symposium folgten fünf- und fünfzig Wissenschaftler aus praktisch allen westeuropäischen Ländern einschließlich Großbritannien und Skandinavien und aus den Vereinigten Staaten von Amerika.

Einführende Übersichtsvorträge wurden gehalten, damit jeder Teilnehmer den nötigen Überblick über die außerhalb seiner Spezialisierung liegenden Fachgebiete erhalten konnte. Typische Themen solcher Vorträge waren «Quantenchemie und Festkörperphysik», «Chemische Bindung in festen Körpern», Fehlergrenzen für Eigenwerte und Erwartungswerte hermitescher Operatoren», «Direkte Beobachtung von Gitterfehlstellen in Metallen», «Neueste Ergebnisse in der theoretischen Begründung der Einelektron-Näherung», «Erforschung der Spektren von Ionenkristallen im Bereich des fernen Ultrarots», «Resonanzeffekte im Festkörper».

Über einzelne Aspekte der obengenannten Fachgebiete, von neuen Methoden zur Herstellung von Halbleitermaterial bis zu einer mathematischen Beschreibung erzwungener Schwingungen, wurde in neunzehn Kurzreferaten berichtet.

Eine Diskussion über die Einelektron-Operator-Näherung in der quantenmechanischen Beschreibung von Vielelektronensystemen gehörte zu den fruchtbarsten Aussprachen dieses Symposiums. Es kam klar zum Ausdruck, daß – obgleich Energieterme außerordentlich gut durch Bahnkonfigurationen beschrieben und eingeteilt werden können – kein Zweifel über die starke Abweichung der wirklichen Dichtematrizen zweiter Ordnung von diesem Bild besteht. Verschiedene neue Ideen wurden zu diesem Thema formuliert. Eine weitere Neuigkeit, die am Symposium vorgetragen wurde, war eine einheitliche Ableitung verschiedener Methoden zur Bestimmung unterer Grenzen von Eigenwerten hermitescher Operatoren und eine Anwendung dieser neuen Theorie auf komplexe Molekülsysteme.

Die Veröffentlichung in Buchform der neun Einführungsvorträge sowie der Zusammenfassungen der neunzehn Kurzreferate und sämtlicher Diskussionsbeiträge ist für das Frühjahr 1963 vorgesehen.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1962, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Kapitel	Beträge in 1000 Franken							
		Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2370	16 452	2 732	17 751	10 716	75 739	9 890	69 411
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	49 485	315 598	36 241	264 197	31 992	210 224	28 267	210 778
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	32 743	234 772	34 280	217 015	5 592	39 039	5 394	33 015
Düngemittel .....	31 a	269	1 207	161	1 041	5 124	23 937	4 979	22 841
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	39 653	276 334	38 783	266 015	6 783	46 943	6 910	47 280
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5 227	37 829	5 086	33 494	4 018	22 202	3 138	18 871
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 292	27 267	3 479	23 570	2 362	16 612	2 455	15 007
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	623	4 670	666	4 623	1 115	7 946	882	6 971
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	858	2 411	306	2 319	336	1 793	233	1 440
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	21	124	12	126	149	1 674	82	1 511
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 090	72 011	7 204	62 399	5 775	36 145	5 277	33 261
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	8 986	60 702	7 722	56 527	18 449	120 773	14 914	105 407
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3 322	20 393	3 209	20 192	16 479	100 299	13 565	90 298
<b>Total</b>		<b>154 939</b>	<b>1 069 770</b>	<b>139 881</b>	<b>969 269</b>	<b>108 890</b>	<b>703 326</b>	<b>95 986</b>	<b>656 091</b>

a Ohne Position 3101. – b Ohne Position 3607.10. – c Nur Position 3708.01. – d Ohne Position 3907. – e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. – 7 0706. – 11 1108, 1109. – 12 1201.30, 1207, 1208. – 13 1301, 1302, 1303. – 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – 19 1901, 1902. – 21 2107.10. – 22 2208.20. – 23 2305.01. – 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. – 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – 40 4006.10/20/30. – 48 4812.01. – 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1962, kumulativ für Januar bis Juli 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1961	Total Jan.-Juli 1961
Maschinen und Apparate .....	203243	1291737	179726	1173132	142444	944012	116233	729918
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	41746	286793	47852	288504	46934	310371	41420	258838
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	34344	227653	30778	195612	19167	125331	15508	102386
Diverse Fahrzeuge .....	6842	43568	6131	37675	97430	882635	78906	681028
Diverse Metalle .....	40492	276320	39943	263712	150162	1044418	149451	979626
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	22549	157693	20294	135581	26754	190952	26687	175247
Uhren .....	130363	787493	125029	704949	4281	25832	3815	22781
Chemische Erzeugnisse .....	154939	1069770	139881	969269	108890	703326	95986	656091
Textilien .....	82247	619503	81797	585813	89139	667614	76347	618890
Erzeugnisse übriger Industrien .....	95315	623734	85910	575205	450055	2735594	360496	2395528
<b>Total</b>	<b>812080</b>	<b>5384264</b>	<b>757341</b>	<b>4929452</b>	<b>1135256</b>	<b>7630085</b>	<b>964849</b>	<b>6620333</b>

#### Ägypten

Ägypten hat für Einfuhren im Haushaltjahr 1962/63 Devisen in Höhe von 335 Millionen ägyptischen Pfund festgesetzt, wofür Einfuhrlizenzen ausgegeben werden. Hiervon entfallen auf die Einfuhr von Medikamenten 15 Millionen ägyptische Pfund.

#### Cypern

Die Parität für das cyprische Pfund ist auf 0,357143 cyprische Pfund je US-\$ festgesetzt worden. Dies entspricht einem Kurs von 2.80 US-\$ je cyprisches Pfund.

#### Argentinien

Das am 2. Juli 1962 beschlossene Importdepot von 20% wurde wieder aufgehoben. Auch der 20prozentige Einfuhrsonderzuschlag auf Rohstoffen für Medikamente und Unkrautvertilgungsmittel soll wieder fortfallen.

#### Iberoamerika

Im Rahmen der ersten Interamerikanischen Konferenz der Pharmaindustrie wurde in Bogota unter Beteiligung von 19 amerikanischen Staaten die «Federacion Interamericana Quimico-Farmaceutica» gegründet. Sie bezweckt u. a. die Zusammenarbeit in Fragen der Preise, des Handels der Iberoamerikanischen Freihandelszone, der Ausschaltung des unlauteren Wettbewerbs und der Beibehaltung des freien Wettbewerbs.

#### Ecuador

In Ecuador ist am 2. Juli 1962 ein neuer Zolltarif in Kraft getreten. Das Schema entspricht dem alten Tarif und enthält ebenfalls Wert- und Gewichtszölle. Es wurden eine Reihe von Zollsenkungen vorgenommen. Unter den chemischen Produkten, deren Zollsätze ebenfalls gesenkt wurden, sind die Pharmazeutika besonders begünstigt. Einige wichtige Medikamente können nunmehr sogar zollfrei eingeführt werden.

#### Jamaica

Die Währung von Jamaica bleibt dem Pfund Sterling angeschlossen. Wie der Finanzminister ausführte, soll die Parität der beiden Währungen (1:1) beibehalten werden.

#### Israel

Israel hat in einer weiteren Liberalisierungsliste u. a. die Einfuhr von medizinischer Watte sowie Phenolformaldehyd für die Kunststoffindustrie freigegeben.

#### Chile

Gemäß Zirkular Nr. 209 der chilenischen Zentralbank vom 31. Juli 1962 wurde eine neue Warengruppe «F» geschaffen, für die eine Depotstellung von 10000% auf den cif-Wert der Ware vorgeschrieben ist. In dieser Warengruppe sollen nur wenige chemische Produkte enthalten sein.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Elementare Übungen zur Kernstrahlungsmessung.* Von G. BÖHLER. Thieme Taschenbuch, Band 1. 126 Seiten. Verlag Thieme, München. Broschiert DM 9.80. – Der erste Band einer neuen, im Herbst 1961 erschienenen physikalischen Taschenbuchserie behandelt das Wesen der Kernstrahlung mit spezieller Betonung der Meßtechnik, entsprechend gestaltet durch 24 Übungsbeispiele. Die Praktikumsaufgaben, das Gerüst des Bandes, dienen der Ausbildung von Fachleuten zur selbständigen Kernstrahlungsmessung. Einleitend kommen die mathematischen Gesetzmäßigkeiten der Zer-

fallsvorgänge zur Sprache. Anhand einfacher Aufgaben werden die wichtigsten Meßgeräte erläutert. Einen großen Teil nehmen Messungen charakteristischer Strahlungseigenschaften ein. Wichtige Einflüsse der Meßanordnung und Präparatbeschaffenheit bilden mit zwei Aktivitätsmessungen den Schluß des Büchleins. Dieser erste Band ist durch seine ausführliche, experimentelle Darstellung zweckmäßig ausgewählter Aufgaben eine wertvolle Ergänzung der Strahlungstheorie.

E. Kopp

*Praktische Durchführung von Abschirmungsberechnungen.* Von K. H. LINDACKERS. Thiemig Taschenbuch, Band 3. 106 Seiten. Verlag Thiemig, München. Broschiert DM 9.80. – Das im Oktober 1961 erschienene Bändchen gestattet durch seine gut ausgewählte Zusammenstellung von Theorie und Tabellen, einfache Abschirmungsrechnungen der Neutronen-,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung ohne weitere Hilfsmittel auszuführen. Der Inhalt beschränkt sich ausschließlich auf Fragen, die direkt mit der praktischen Berechnung in Beziehung stehen. Der erste Teil beschreibt die Berechnungsgrundlagen der direkten und sekundären Strahlungseffekte von Neutronen-,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung, mit besonderem Augenmerk auf Reaktorverhältnisse. Eine Sammlung der für die Berechnung wichtigsten Werte und Diagramme finden wir im zweiten Teil. Zum Abschluß werden zwei praktische Abschirmungsbeispiele durchgerechnet. Für Fragen, die den Rahmen des Bändchens überschreiten würden, ist ein gut ausgewähltes Literaturverzeichnis aufgeführt. E. Kopp

*Einführung in die Kernphysik für Techniker.* Von W. PORSCHEN. Thiemig Taschenbuch, Band 4. 57 Seiten. Verlag Thiemig, München. Broschiert DM 4.80. – Dieser im Januar 1962 erschienene Band streift in elementarer Art einige Begriffe und Gebiete der Kernphysik. In einem ersten Kapitel werden Fragen des Atombaus, Kernbaus und die verschiedenen Strahlungsarten erläutert. Die Bindungsenergie und das Wesen der Kernreaktionen beschließt diesen Abschnitt. Der Mittelteil befaßt sich mit den Neutronen, ihren Nachweisarten, Erscheinungs- und Reaktionsformen. Der letzte Teil wird der Kernspaltung gewidmet. Einige Tabellen und fünf elementare Prüfungsaufgaben im Anhang dienen zum besseren Verständnis und als Anregung. Dieser vierte Band vermittelt in einer leicht verständlichen Art, ohne viel mathematische und physikalische Vorkenntnisse vorauszusetzen, einen kurzen ersten Einblick in das neue wichtige Wissensgebiet. E. Kopp

*Catalysis by Metals.* Von G. C. BOND. X + 519 Seiten. Academic Press, London/New York 1962. Gebunden 100 s. – Die heterogene Katalyse durch Metalle ist heute eines der bedeutendsten Kapitel der technischen Chemie. Eine Unzahl verschiedener Katalysatoren wird für viele großtechnische Prozesse gebraucht. Die vorliegende Monographie über dieses komplexe Gebiet ist besonders deshalb zu begrüßen, weil der Autor nicht der Versuchung erlegen ist, rein deskriptiv Hunderte von Beispielen aufzuzählen. Er legt das Hauptgewicht auf die wissenschaftlichen Grundlagen. Dieses Buch zeigt deutlich, daß das Wesen der modernen technischen Wissenschaften darin besteht, Grundlagenerkenntnisse (hier aus der Physik, der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie) auf empirisch entwickelte technische Prozesse anzuwenden, um ihre tiefen Ursachen aufdecken zu können. Zunächst werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Oberflächen besprochen. Vier Kapitel befassen sich mit experimentellen Methoden, Thermodynamik und Kinetik der Adsorption. In zwei Kapiteln werden die Mechanismen von Wasserstoff- und Deuteriumreaktionen an Oberflächen diskutiert, die dann in fünf weiteren Kapiteln auf die Hydrierung von Olefinen, Alkinen, Aromaten, Heterozyklen, Carboxylverbindungen, Nitroverbindungen, CO und CO<sub>2</sub> übertragen werden. Daran schließt sich die Besprechung der Ammoniaksynthese, der Hydrogenolyse, der Dehydrierung, der Oxydation und ihrer Anwendungen in der Erdölindustrie an. Besonders erwähnenswert ist das sehr anregende letzte Kapitel, in dem der Autor in origineller Weise die möglichen Ursachen für die katalytischen Effekte zusammenfassend diskutiert. Das Buch ist in einem guten, klaren, ja oft spannenden Stil geschrieben. Es kann in jeder Beziehung sehr empfohlen werden. H. Zollinger

*Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes.* Von C. K. JØRGENSEN. XII + 352 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 70 s. – Der moderne Komplexchemiker wird geneigt sein, dieser anspruchsvollen Monographie prinzipiell eine ähnliche Bedeutung zuzumessen, wie sie vor zwanzig Jahren das Werk PAULINGS, *The Nature of Chemical Bond*, erhalten hat. PAULING hat damals ein großes Tatsachenmaterial der strukturellen Chemie mit der Resonanzhypothese konfrontiert; JØRGENSEN arbeitet nun die Aussagen der Absorptionsspektren von Komplexen mit der eindeutigen Absicht heraus, die Vorstellungen von der chemischen Bindung auf den heute zu verantwortenden Stand zu bringen. Die damit verbundene innere Dynamik gestattet keine lehrbuchmäßige Darstellung und kein ausgedehntes Anhalten bei

einzelnen Stufen vorangegangener Entwicklungen der Theorie. Der Leser wird unmittelbar mit der ganzen stupenden theoretischen und phänomenologischen Sachkenntnis des Autors konfrontiert, wobei alle relevanten Gedanken der Literatur angetönt und kommentiert werden. Ein volles Verständnis in allen Teilen wird nur nach der Lektüre z. B. ausgewählter Kapitel von GRIFFITHS *Theory of Transition-Metal Ions* möglich sein und von Ergänzungen aus der Originalliteratur, die über das umfangreiche Literaturregister aufgefunden werden kann. – Das erste Kapitel, «Historische Einführung», läßt durchblicken, daß JØRGENSEN den Chemiker anregen möchte, bezüglich der Bindungsfragen auf dem Boden der Vertrautheit mit den chemischen Tatsachen nicht abzuwarten, bis der sogenannte reine Theoretiker seine Deduktionen *ab initio* vollendet hat. In den folgenden drei Kapiteln werden der Reihe nach die wichtigsten Probleme der quantenmechanischen Beschreibung von zentralsymmetrischen Mehrelektronensystemen, sowie die Bedeutung gruppentheoretischer Gesichtspunkte bei der Klassifizierung von Energieniveaus hervorgehoben, und ihre generelle Klassifizierung auf der Basis von Molekülorbitalen wird begründet. Ein spezielles Kapitel behandelt die interelektronische Wechselwirkung und schließt den allgemeineren Teil ab. Dem speziell den Spektren gewidmeten Hauptteil geht eine Besprechung der Charakteristik von Absorptionsbanden voraus, worauf die spektrochemische Reihe und die nephelauxetische Reihe erläutert werden, sowie die zwei wichtigsten Parameter, in denen sich Ligandfeldtheorie und Phänomenologie kreuzen (oktaedrischer Ligandfeldparameter  $\Delta$  und nephelauxetischer Koeffizient  $\beta$ ). Das Gewicht der eigenen Arbeiten JØRGENSENS tritt ganz besonders in den Abschnitten über «Elektrontransferspektren» und «Energieniveaus in Komplexen mit annähernd sphärischer Symmetrie» hervor. Eine Besprechung von Übergängen in Komplexen mit inhomogener Ligandsphäre schließt den spezielleren Teil ab, in dem an Hand eines großen Tatsachenmaterials jene Argumente und Belege herausgearbeitet wurden, die im Kapitel «Chemical Bonding» noch einmal zusammengefaßt für die MO-Theorie als adäquates Instrument sprechen. Den Tabellen ausgewählter Daten ist eine Übersicht über die Chemie der Schwermetalle vorangestellt. Rückblick und Ausblick sind unter die fast ironisch anmutende Frage «What is the Use of Absorption Spectra?» als Titel gestellt. Wer sich diese Frage stellt, muß das Buch lesen. W. Schneider

*Einfache Versuche zur allgemeinen und physikalischen Chemie.* Zusammengefasst von E. DEHN. Sammlung Göschen, Band 1201/1201 a. 272 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert DM 5.80. – Diese Zusammenstellung von 351 Versuchen (mit 40 Abbildungen und sehr vielen Literaturhinweisen) ist hauptsächlich für den Lehrer sehr wertvoll und wird bestimmt auch bei Mittelschülern und Studenten großen Anklang finden. Eingehende, knappe und klare Versuchsbeschreibungen ermöglichen die Durchführung der Versuche ohne Schwierigkeiten. Der apparative Aufwand ist in allen Fällen so, daß er ohne große Kosten bewältigt werden kann. Die einführenden Erläuterungen zu den einzelnen Kapiteln sind kurz und zweckmäßig. Versuche zu neueren Gebieten der Chemie, wie Chromatographie, Ionenaustauscher, anodische Oxydation usw., fehlen nicht. Immerhin wäre es wünschenswert, wenn bei einer Neuauflage zugunsten einiger einfacher Versuche auch wenige anspruchsvollere zugefügt würden (z. B. selbst aufgebauter Gaschromatograph, Hydrierung mit Raney-Nickel, Dünnschichtchromatographie, MILLERScher Versuch zur Herstellung von Aminosäuren aus «Uratmosfera» usw.). Ein umfangreiches Stichwortverzeichnis erleichtert die schnelle Orientierung. Dem ausgezeichneten Büchlein ist weiteste Verbreitung zu wünschen. E. Rey

*Kunststoffindustrie der Schweiz, Band 1: Firmenkundlicher Teil.* 4. Auflage. 222 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1962. Gebunden Fr. 22.–. – Die soeben erschienene 4. Auflage dieses vom Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich, herausgegebenen Werkes vermittelt in ihrem ersten Teil eine Übersicht über Kunststoffe herstellende, verarbeitende und im Großhandel umsetzende Firmen. Die ausführliche und doch kurz gehaltene Charakteristik über jedes der etwa 600 Unternehmen sichert dem Werk zweifellos eine große Nachfrage aus Industrie und Gewerbe. Manche Geschäftsleitung steht heute vor der Notwendigkeit, ihr Fabrikationsprogramm unter Berücksichtigung neuester Werkstoffe, also vor allem der Kunststoffe, zu überprüfen. Die Konsultation dieses Buches wird ihr ermöglichen, rasch die für eine gute Dokumentation und Mitarbeit beim Studium der sich ergebenden Fragen prädestinierten Firmen zu ermitteln. Eine interessante Ergänzung bilden die Sonderabschnitte über kunststoffverarbeitende Spenglerereien, Sanitärgeschäfte, Uhren-

und Lederwarenfabriken. Sollte ein Weiterausbau des Werkes beabsichtigt sein, dann empfehlen wir im Interesse einer guten Übersichtlichkeit das Studium einer zusätzlichen graphischen Markierung nach Art der verwendeten Kunststoffe einerseits und hergestellten Objekte andererseits.

W. Mäder

*Science du lait et principes des techniques laitières.* Von CH. ALAIS. 449 Seiten. Verlag Sepaic, Paris 1961. Gebunden. – Die Herausgabe des Werkes in französischer Sprache ist sehr zu begrüßen, da neuere Werke in dieser Sprache nicht bestehen. Dem Lehrbuch liegt der am Landwirtschaftlichen Institut von Beauvais seit zwölf Jahren erteilte Unterricht zugrunde. Der Autor, CH. ALAIS, Professor am genannten Institut und Mitarbeiter des «Institut National de la Recherche Agronomique», verfügt über eine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Milchwirtschaft und hat durch eigene Forschungen, vor allem über die Milchproteine, Wesentliches zur Bereicherung und Vertiefung unserer Kenntnisse über die Milch beigetragen. Das Buch ist in fünf Abschnitte eingeteilt: Einführung: Allgemeines über die Milch und die Milchprodukte. 1. Teil: Zusammensetzung und Eigenschaften der Milch. Veränderungen, denen die Hauptbestandteile unterliegen. 2. Teil: Mikrobiologie und Hygiene der Milch und Milchprodukte. 3. Teil: Die Milcherzeugung. 4. Teil: Behandlung und Verarbeitung der Milch. Durch vorsichtige Auswahl des Stoffes gelang es, das Werk nicht zu umfangreich werden zu lassen. Es vermittelt vor allem neuzeitlichere Kenntnisse, und das zitierte Schrifttum umfaßt fast ausschließlich die Zeit ab 1950. Vermißt wird das Schlagwortverzeichnis. Studierenden und allen, die ihre milchwirtschaftlichen Kenntnisse zu ergänzen und zu vervollständigen wünschen, ist das Werk sehr zu empfehlen.

H. Hostettler

*Chemische Bindung und Molekülstruktur.* Von L. E. SUTTON. Übersetzung von E. FLUCK. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band III. Herausgegeben von M. BECKE-GOEHRING. VIII + 122 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1961. Broschiert DM 19.80. – Grundlagen der BOHRschen Atomtheorie und der Wellenmechanik; Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom. Näherungen für Zweizentrenfunktionen nach HEITLER, LONDON und nach HUND (Valenzbindungs- und Molekülorbitalbehandlung). Hybridisierung und Stereochemie. Resonanz, Elektronendelokalisierung. Bedeutung der *d*-Orbitale für die chemische Bindung (Hauptkapitel). PAULINGS Theorien, Ligandenfeld- und Molekülorbitaltheorie für Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. Aromatische Komplexe der Übergangsmetalle (Cyclopentadienyl-Komplexe usw.). – Dies ist in Stichworten der Inhalt eines Buches, welches die wesentlichen Gedanken eines Seminars zusammenfaßt, das Dr. L. SUTTON im Sommersemester 1960 als Gast an der Universität Heidelberg hielt. – Jeder moderne Chemiker muß von der Bindungstheorie etwas verstehen. Er muß insbesondere auch wissen, daß sie keine abgeschlossene Wissenschaft ist, sondern sich ständig in Entwicklung befindet und daß man versucht, durch Näherungsmethoden und einfache Annahmen die in der Natur beobachteten Gesetze zu erklären. Diese ganze Problematik und Unvollständigkeit zu zeigen, ist dem Autor ausgezeichnet gelungen. Natürlich ist es nicht möglich, auf kaum 120 Seiten irgendwelche mathematischen Ableitungen oder Rechnungen durchzuführen. Deshalb ist versucht worden, den Stoff möglichst anschaulich mit gegen 80 Abbildungen und 15 Tabellen zu erklären. Leider ist aber die Formulierung vielfach (und oft in den Grundlagen) zu knapp und zu wenig präzise, so daß man dank den Abbildungen mehr ein bestimmtes Gefühl als eine klare Vorstellung bekommt. Trotzdem wird verschiedenes mit Hilfe der

Anschauung sehr eindrücklich illustriert, so z. B. die Hybridisierung oder die Energieaufspaltung der *d*-Orbitale eines Zentralatoms im Felde der Liganden. Dem oben geschilderten Nachteil sind weitere Vorteile, wie die außerordentlich große Zahl von praktischen Beispielen aus der anorganischen Chemie oder die vielen (etwa 70) bis in die neueste Zeit (1960) reichenden Literaturzitate, gegenüberzustellen. In Anbetracht der besprochenen Tatsachen ist es schwierig, zu beantworten, ob sich das Buch als Einführung an einen Anfänger oder als Zusammenfassung an einen Fortgeschrittenen richtet.

H. U. Wenger

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Introductory Organic Quantum Chemistry.* Von G. KARAGOUNIS. Translated from the German by F. C. NACHOD. VIII + 204 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 6.50.
- Horizons in Biochemistry.* Von A. SZENT-GYÖRGYI. XIV + 604 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00.
- Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie.* Von E. S. GOULD. Übersetzt von G. KOCH. XVI + 982 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 58.–.
- Progress in Inorganic Chemistry.* Herausgegeben von F. A. COTTON. Vol. 3. 551 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 113 s.
- Fundamental Chemistry.* Von D. H. ANDREWS and R. J. KOKES. XVI + 814 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 60 s.
- Lehrbuch der organischen Chemie. Band II: Theoretische und allgemeine organische Chemie.* Von F. KLAGES. 3., völlig neubearbeitete Auflage. XX + 639 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1962. Gebunden DM 56.–.
- The Surface Chemistry of Solids.* Von S. J. GREGG. 2. Auflage. XVIII + 393 Seiten. Chapman & Hall, London 1961. Gebunden 60 s.
- Methods of Organic Elemental Microanalysis.* Von G. INGRAM. XVI + 511 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1962. Gebunden 75 s.
- Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Band I.* Von H. LIEBMANN. 2. Auflage. XII + 588 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1962. Gebunden DM 78.–.
- Dictionary of Chemistry and Chemical Technology in four Languages English, German, Polish, Russian.* Von Z. SOBECKA, W. BIERNACKI, D. KRZYŻ, T. ZADROŻNA, H. STEPHEN und T. STEPHEN. 724 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden £ 10.
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry for the Period 1940–1960.* Von N. KHARASCH, W. WOLF und E. C. P. HARRISON. VIII + 345 Seiten. Pergamon Press, Oxford/New York/London/Paris/Los Angeles 1962. Gebunden 70 s.
- Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen.* Von K. DOERFFEL. IV + 98 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Broschiert DM 14.80.
- Die Belastungsverhältnisse in Füllkörpersäulen unter Destillationsbedingungen.* Von H. STAGE und K. BOSE. *Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen*, Band 13. VIII + 116 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 24.–.
- Industrieöfen und Ölfeuerungen. Feuerfeste Baustoffe.* Mehrere Autoren. 95 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1962. Broschiert DM 9.60.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### 50-Tonnen-Stahlblock im Vakuum-Lichtbogenofen geschmolzen

Im März 1961 wurde bei der Firma Midvale-Heppenstall in Philadelphia (USA) der größte Vakuum-Lichtbogenofen der Welt in Betrieb genommen. Der Ofen wurde von der W. C. Heraeus GmbH, Hanau am Main, konstruiert und gemeinsam mit der Consolidated Vacuum Corporation, Rochester, N. Y. (USA), gebaut.

Anfang Juli 1962 wurde nun in diesem Ofen der größte Block geschmolzen, der jemals in einem Vakuum-Lichtbogenofen hergestellt wurde. Sein Durchmesser beträgt 60 Zoll = 152 cm, sein Gewicht 52

Tonnen. Die Umschmelzzeit für einen Block dieser Größe beträgt rund 40 Stunden.

Damit wurde zum erstenmal demonstriert, daß Blöcke so großer Durchmesser im Vakuum-Lichtbogenschmelzverfahren geschmolzen werden können. Zugleich steht nunmehr endgültig der Weg offen, Vakuum-Lichtbogenöfen für noch wesentlich größere Blockgewichte (100 bis 200 Tonnen) zu bauen. Infolgedessen lassen sich alle durch dieses Schmelzverfahren erzielbaren Qualitätsverbesserungen auch bei der Herstellung sehr großer Schmiedeböcke aus mittel- oder niedriglegierten Stählen ausnutzen.

### Union Carbide Normal Paraffin Recovery Process

The first commercial installation of an economical new process for recovering normal paraffins—with investment and operating cost substantially lower than present commercial methods—was revealed in a paper by H. F. AVERY and M. N. Y. LEE of Union Carbide, at the initial annual meeting of the National Petroleum Refiners Association in San Antonio (Texas).

Known as the IsoSiv Process, Union Carbide's new proprietary method utilizes Molecular Sieves and can best be described as a fixed bed, pressureswing, adsorption process for the separation of normal paraffins from branched-chain and cyclic compounds in a charge stock. The original commercial unit, which was placed on-stream last December at Silsbee (Texas), is owned and operated by the South Hampton Company of Houston, under a license agreement with Union Carbide.

Adsorption, a long-known but little understood operation, has yielded to technological advances and has become the heart of the IsoSiv Process, the Union Carbide engineers told a technical session at the NPRA meeting. It was further stated that commercialization of the IsoSiv Process marks the advent of a new bulk separation process utilizing adsorption. It has handed the petrochemical processor a new tool with which he may widen his field of operation. At the same time, it has given him the key to a new and potentially large market—that of normal paraffins.

The South Hampton plant requires only two adsorption vessels or beds. One bed is used to adsorb the normal or straight-chain hydrocarbons from the feed stock and produce a non-normal hydrocarbon by-product that is 99.9 per cent normal-free. At the same time, the other bed is desorbed to obtain 99.8 per cent recovery of previously adsorbed normal product at a purity of above 95 per cent.

Typical feed stocks which may be processed are light of heavy naphthas, kerosenes, or even gas oils. By alternating the feed from one bed to the other, a batch process is converted internally to an externally continuous process.

The actual separation is accomplished with Union Carbide Molecular Sieves which admit the normal paraffins for internal adsorption and exclude the larger branch-chain and cyclic hydrocarbons. The proper selection of the Molecular Sieve adsorbent is an important factor in design of IsoSiv Plants.

### Im Kampf gegen die Luftverunreinigung

Eine Vorrichtung, die eine wichtige Hilfe im Kampf gegen die Luftverschmutzung zu werden verspricht, ist von der General Electric Company (USA) entwickelt worden. Sie soll so empfindlich sein, um ein einzelnes bestimmtes Staubkörnchen aus 1000 Trillionen anderen ohne weiteres ausfindig machen zu können. Das würde etwa das gleiche bedeuten, als wollte man ein einziges weißes Sandkorn aus einem Strand voller gelber Sandkörnchen herausfinden.

Die neue Vorrichtung ist dazu bestimmt, die Kondensation der kleinsten aller Luftpartikelchen nachzuweisen: die Kondensation der «Nuclei». So winzig, daß man sie nur durch ein Elektronenmikroskop erkennen kann, sind die Nuclei nichtsdestoweniger äußerst zahlreich und spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle bei der Bildung des sogenannten *smog* (*smoke* und *fog*), einer Mischung von natürlicher Luftfeuchtigkeit und Industrierauch, welche die Luft vieler Städte verunreinigen.

General Electric ist der Überzeugung, daß der Nuclei-Detektor eine willkommene und wichtige Hilfe für alle gegen die Luftverunreinigung unternommenen Maßnahmen sein wird und die Konstruktion von Luft-Filtern ermöglicht, deren Wirksamkeit alle bisher existierenden bei weitem übertrifft. Obwohl diese Vorrichtung noch nicht im Handel erhältlich ist, kann doch schon gesagt werden, daß sie auch für die Industrie von großer Bedeutung sein wird. Außerdem könnte der Apparat mit einer zusätzlichen Einrichtung zur Feststellung von radioaktiven Teilchen eingesetzt werden, so daß man auf diese Weise in den meisten Fällen fähig wäre, ihre Ursache und Quelle festzustellen. Eine mögliche weitere Anwendung findet sie bei der Verhütung von Waldbränden: zu Überwachungs- und Kontrollzwecken in Wüsten- und Waldgebieten.

Der Detektor arbeitet im Prinzip folgendermaßen: Er verursacht Tröpfchen, die sich um jedes der Nuclei bilden und alsdann groß genug werden, um eine Zerstreung eines in ihre Mitte gerichteten Lichtstrahles zu produzieren. Elektronisch gemessen, zeigt die Licht-

streuung die Konzentration der Nuclei an. Die Sensitivität ist dabei so groß, daß es möglich ist, ein Teilchen zwischen 1000 Trillionen anderer Partikelchen nachzuweisen.

Um eine maximale Genauigkeit und Empfindlichkeit des Detektors zu gewährleisten, ist es unbedingt wichtig, daß der Apparat ununterbrochen in Betrieb ist. Bei früheren Laboratoriumsmodellen war das nicht der Fall: Sie machten zeitweilig aussetzende Messungen – und zwar in einem jeweiligen Abstand von mehr als einer Minute – und erzielten damit Resultate, die nicht verwendbar und unter jedem Durchschnitt waren.

Da dieser Apparat nun ohne Unterbruch in Tätigkeit gehalten wird, ist er laut General Electric fähig, die Luft an einem entfernten Ort automatisch zu überwachen und zu kontrollieren und außerdem Gase nachzuweisen und zu identifizieren. Letzteres kann mit dieser Vorrichtung allerdings nicht auf direktem Wege erreicht werden; aber eine indirekte Messung ist möglich, wenn die Gasmoleküle mit Substanzen kombiniert werden, die ihnen eine feste oder flüssige Form geben können. Das erfolgt mit Hilfe eines Converters, der speziell den Bedürfnissen jeder Basisgruppe von Gasen angepaßt und entsprechend konstruiert ist. Nur die edlen Gase – wie Helium, Argon und Krypton – eignen sich nicht für diese Art von Behandlung, da sie sich nicht mit anderen Substanzen verbinden.

Als Anwendungsbereiche in der Industrie führt General Electric unter anderen an, daß die neue Vorrichtung z. B. eine verbesserte Methode für die «Kohlebürsten» in Elektromotoren darstellt: Funkenbildung, die durch mangelhafte Montage verursacht wird, erzeugt Nuclei, die dann die Störungsstelle sofort anzeigen. Ähnlich könnte der genaue Temperaturbereich für elektrische Isolierung schnell und genau bestimmt werden, ohne daß dabei das getestete Material beschädigt oder gar zerstört wird: indem nämlich die Isolation bis zu dem Punkt erhitzt wird, bei dem sie unsichtbare Nuclei freigibt.

### Lichtstrahl durchbohrt Diamanten

Ingenieure der General Electric Company (USA) ist es gelungen, einen Diamanten mit Hilfe eines Lichtstrahls zu durchbohren.

Dieses Forschungsergebnis wurde im Rahmen der jüngsten Entwicklungsarbeiten der General Electric mit LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) erzielt – einem Prozeß, der auch als optischer MASER bekannt ist (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Bei dem Experiment wurde der vom Laser-Apparat erzeugte dünne Strahl von Hochenergielicht auf einen ¼ zölligen Industrie-Diamanten gerichtet. In einer zweihundertmillionstel Sekunde wurde ein Loch von 1/50 Zoll Durchmesser in den Diamanten gebohrt.

Das Auftreffen des Strahls, der die Oberfläche des Diamanten zum Verdampfen bringt, erzeugt ein explosives Geräusch und entwickelt Temperaturen im Bereich von 5500°C. Am Einfallspunkt des unsichtbaren Lichtstrahles schießt eine aus verdampften Diamantpartikeln bestehende blauweiße Wolke auf. Bei der anschließenden Untersuchung des durchbohrten Diamanten konnte festgestellt werden, daß seine Struktur nicht beschädigt wurde.

Diese Diamantenexperimente sind bahnbrechend für eine zeit- und kostensparende Bearbeitung von extrem harten Materialien, denn wenn ein Lichtstrahl sogar Diamanten durchschneiden und durchbohren kann, dann kann er zwangsläufig alles schneiden. Bei früheren Experimenten im Laboratorium wurden bereits mit dem Laser-Apparat Löcher in rostfreien Stahl, in Wolfram und andere Metalle gebohrt, die mit gewöhnlichen Verfahren nur schwer zu bearbeiten sind.

Diamanten können auch im Elektronenstrahl-Verfahren gebohrt werden, doch verspricht das Laser-Verfahren eine Anzahl von Vorteilen wie geringere Kosten und größere Arbeitsgeschwindigkeit. Ferner erfordert Laser – im Gegensatz zum Elektronenstrahl – kein Vakuum.

Der Mittelpunkt der Vorrichtung, die den diamantenschneidenden Strahl erzeugt, ist ein Rubin in Form eines 8 Zoll langen Stabes von etwas mehr als ½ Zoll Durchmesser. Zur weiteren Konzentration des Lichtes wird zwischen das «Laser-Geschütz» und Werkstück noch eine Fokussierungslinse angebracht.

Bei den Experimenten der General Electric ist bei Zimmertemperatur gearbeitet worden. Noch höhere Energien jedoch können bei einer Kühlung des Rubinkristalls mit flüssigem Stickstoff erreicht werden.

## Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen\*

Von F. BOHLMANN

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

### Summary

After a short introduction the properties and methods of isolation and structure determination of naturally occurring acetylenic compounds are discussed together with some examples of compounds isolated in the last time. After the description of synthetic methods some biogenetical aspects are pointed out. First investigations with labelled compounds are mentioned.

Das Gebiet der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen ist in den letzten Jahren zu einer neuen Naturstoffklasse angewachsen. Bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurden allerdings die ersten Vertreter dieser Gruppe aufgefunden. Schon vor fünfundsiebzig Jahren hat F. SEMMLER<sup>1</sup> das Carlina-Oxyd aus

der Silberdistel isoliert, aber unter dem Eindruck der Arbeiten A. v. BAYERS<sup>2</sup>, der gerade die Instabilität der ersten synthetischen Polyacetylene aufgezeigt hatte, hielt er das Vorkommen von Acetylenverbindungen in der Natur für unwahrscheinlich und formulierte das Carlina-Oxyd als Allen (I). Erst fünfzig Jahre später konnte die Struktur II für diesen Naturstoff bewiesen werden<sup>3</sup>:



Es ist das Verdienst von N. A. SÖRENSEN und seinen Mitarbeitern<sup>4</sup>, daß sie gezeigt haben, daß derartige Substanzen in höheren Pflanzen häufiger zu finden sind.

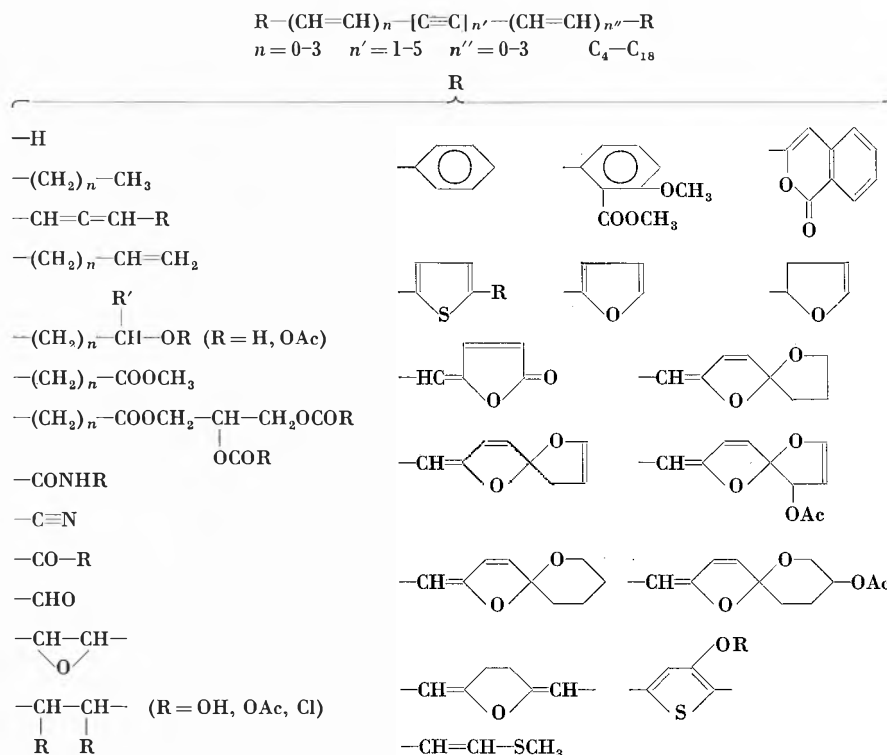


Abb. 1

\* Vortrag, gehalten an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. September 1962 in Schuls-Tarasp.

<sup>1</sup> F. W. SEMMLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 726; F. W. SEMMLER und E. ASCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 42 (1909) 2355.

<sup>2</sup> A. v. BAYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 18 (1885) 674, 2269.

<sup>3</sup> H. GILMAN, P. R. VAN ESS und R. R. BURTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 3461.

<sup>4</sup> N. A. SÖRENSEN, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 98.

Inzwischen kennen wir etwa 180 natürlich vorkommende Acetylenverbindungen der verschiedensten Struktur, die etwa zu zwei Drittel aus höheren Pflanzen und zu einem Drittel aus Mikroorganismen, insbesondere von E. R. H. JONES und Mitarbeitern<sup>5</sup>, isoliert worden sind. In Abb. 1 ist schematisch die Mannigfaltigkeit dieser Verbindungsklasse wiedergegeben.

Neben einfachen Acetylenen sind Di-, Tri-, Tetra- und sogar Pentaacetylene bekanntgeworden, die neben olefinischen Doppelbindungen die verschiedensten funktionellen Gruppen tragen können. Darüber hinaus sind zahlreiche heterozyklische Ringsysteme, die bisher zum Teil unbekannt waren, Bestandteile derartiger Verbindungen<sup>6</sup>.

Die große Zahl natürlich vorkommender Acetylene wirft naturgemäß die Frage auf, warum diese Verbindungen erst so spät entdeckt worden sind. Hierfür sind mehrere Gründe anzuführen. Zunächst einmal sind die meisten Vertreter als konjugierte Polyine äußerst instabil, so daß ihre Handhabung spezielle Arbeitsmethoden erforderte. Bemerkenswert ist vor allem die Instabilität der Polyine gegen Licht und Wärme. Oft werden die reinen Substanzen bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden in dunkelgefärbte, unlösliche Polymerisate verwandelt, oder es tritt explosionsartige Zersetzung ein. In Lösung sind die Substanzen jedoch relativ stabil.

Erschwerend für die Auffindung dieser Naturstoffe war ferner die äußerst geringe Konzentration, in der diese Verbindungen in den Pflanzen vorliegen. Erleichtert wird die Auffindung allerdings oftmals durch die sehr charakteristischen UV-Spektren vieler Vertreter. Die Gesetzmäßigkeiten der UV-Absorption sind zunächst an synthetischen Grundtypen eingehend studiert worden, so daß heute die Struktur des UV-Spektrums sofort wichtige Aufschlüsse über die Art des chromophoren Systems geben kann<sup>5,6</sup>. Bei relativ einfachen Typen sind dann nur noch wenige Reaktionen notwendig, um die Konstitution zu klären. Besonders wichtig ist neben der IR-Spektroskopie auch die Gaschromatographie der hydrierten Verbindungen, die es vielfach gestattet, mit Mengen von etwa 1 mg die Struktur aufzuklären.

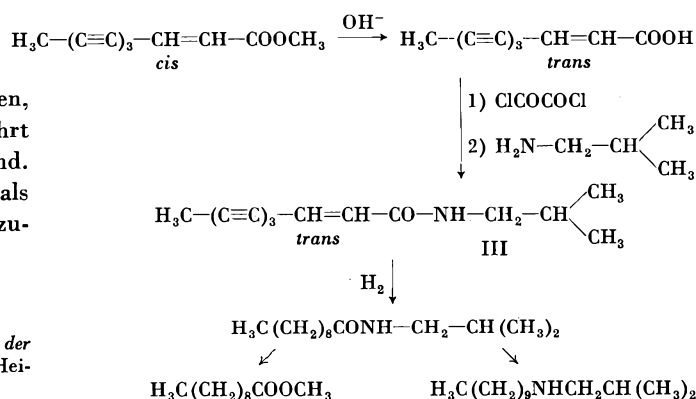
Von den chemischen Reaktionen sind vor allem die partiellen Reaktionen von Polyinenen zu nennen. Da Polyine im Gegensatz zu Polyenen nur sehr schwer elektrophilen Reaktionen zugänglich sind, können an derartigen Systemen partielle Ozonisierungen, Epoxydierungen und andere Oxydationen durchgeführt werden, die für die Strukturaufklärung sehr wichtig sind. In neuester Zeit ist natürlich auch die Kernresonanz als wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung hinzugekommen.

<sup>5</sup> E. R. H. JONES, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1960, 199.

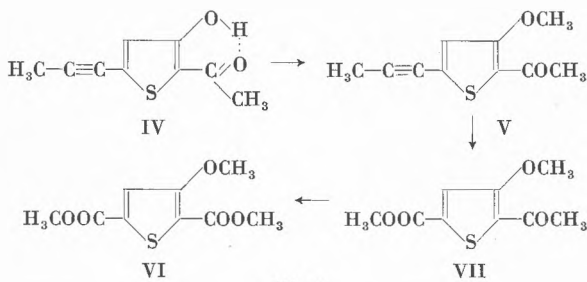
<sup>6</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und CHR. ARNDT, *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, im Druck.

Ein gewisses Problem ist auch heute noch die Isolierung und Reindarstellung dieser Verbindungen. In der Regel enthalten die Pflanzen nebeneinander mehrere sehr ähnliche Acetylenverbindungen in äußerst geringer Konzentration und weiterhin zahlreiche ähnliche Substanzen ohne C≡C-Bindungen, so daß meistens erst nach zahlreichen sorgfältigen Chromatographien der Pflanzenextrakte, die naturgemäß sehr schonend bereitet werden müssen, eine Reindarstellung einzelner Verbindungen gelingt. Da es unmöglich ist, an dieser Stelle alle Verbindungen abzuhandeln, sollen im folgenden an einigen Beispielen die Strukturaufklärung von derartigen Verbindungen, die wir in den letzten Monaten untersucht haben, aufgezeigt werden.

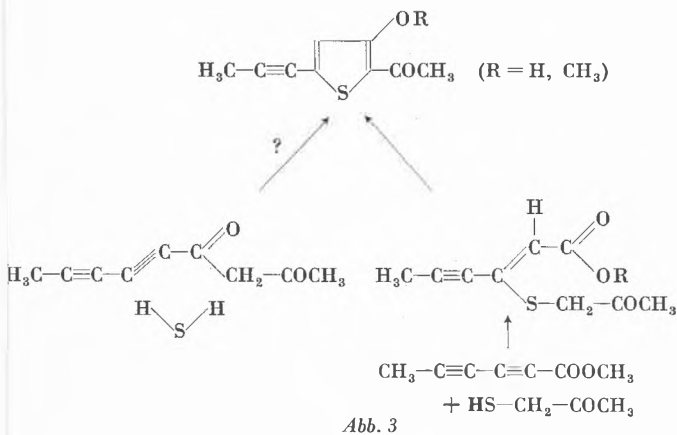
In der Gattung *Achillea* L. findet man neben dem Triin-trien-kohlenwasserstoff, dem Ponticaepoxyd und dem Dehydromatricariaester in sehr kleiner Menge ein sehr polares Polyin. Die Konzentration in den Wurzeln der Schafgarbe ist etwa 0,001%. Nach mehrfachen Chromatographien erhält man eine Fraktion, die neben 2 g eines Ölgemisches etwa 4 mg der gesuchten Verbindung enthält. Nach Gegenstromverteilung läßt sich schließlich 2 mg der Substanz kristallin erhalten. Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines primären  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Amids, während aus dem UV-Spektrum zu entnehmen ist, daß der Typ des Dehydromatricariaesters vorliegt, die Maxima sind jedoch etwas hypsochrom verschoben. Das rechtfertigt die Annahme, daß ein Amid des Dehydromatricariaesters vorliegt. Die wichtigste Aufgabe war somit, mit der verfügbaren Menge die Art des Amidrestes und die Kettenlänge zu bestimmen. Es wird zunächst durch Hydrierung das gesättigte Amid dargestellt, von diesem die Hälfte verseift und die erhaltene Säure in den Methylester übergeführt. Dieser läßt sich gaschromatographisch eindeutig als *n*-Decansäureester identifizieren. Die zweite Hälfte wird mit Lithiumalanat reduziert und das erhaltene Amin gaschromatographisch durch Vergleich mit verschiedenen Decylaminen als *n*-Decylisobutylamin identifiziert. Damit kommt für den Naturstoff nur die Struktur III in Betracht, die *trans*-Doppelbindung folgt aus dem IR-Spektrum. Durch Synthese haben wir schließlich die Struktur endgültig gesichert. Die Reaktionen sind nachfolgend schematisch zusammengestellt:



Aus den Wurzeln einer sizilianischen Artemisia-Art haben wir zwei eng verwandte schwefelhaltige Acetylenverbindungen isoliert. Die bei der Chromatographie zuerst eluierte Substanz läßt sich durch Methylierung in die zweite Verbindung überführen, so daß sich das Strukturproblem auf eine Substanz reduziert. Der Alkohol zeigt im IR-Spektrum eine starke H-Brücke zu einer Ketogruppe sowie eine C=C-Bindung. Die analytische Zusammensetzung wurde zu  $C_9H_8O_2S$  bestimmt. Die im folgenden zusammengestellten Abbauergebnisse lassen sich nur mit der Struktur IV bzw. V für die neuen Acetylenverbindungen vereinbaren. Durch Synthese der Abbauprodukte VI und VII sowie schließlich durch Synthese der Naturstoffe IV und V konnten die Strukturen endgültig sichergestellt werden:



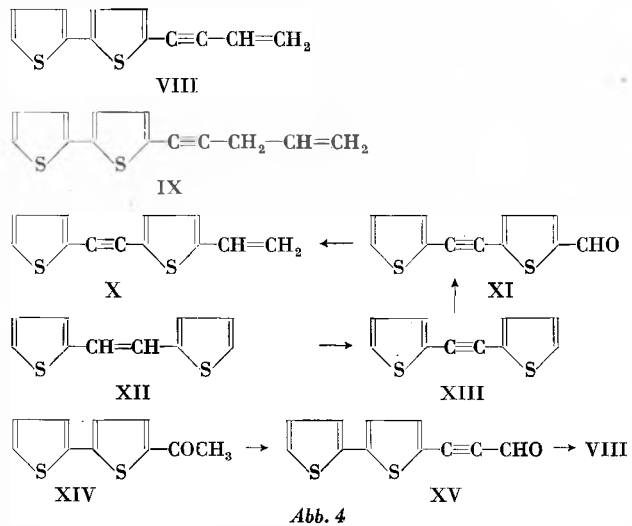
Der Aufbau von V gelingt durch alkalikatalysierte Addition von Thiooxyaceton an Hexadiensäureester. Die Struktur dieser Verbindungen läßt erstmals klar die biogenetische Beziehung zu  $\beta$ -Dicarbonyl-Vorstufen erkennen.



Eine weitere, schon von UHLENBROEK<sup>7</sup> untersuchte Thiophenverbindung haben wir erneut isoliert, da inzwischen Zweifel an der Struktur aufgetaucht sind. Die von UHLENBROEK vorgeschlagene Struktur VIII war zunächst schwer mit dem UV-Spektrum zu vereinbaren, da N. A. SÖRENSEN und Mitarbeiter<sup>4</sup> fanden, daß bereits Dithienyle mit nur einer weiteren ungesättigten Bindung praktisch die gleiche Lichtabsorption zeigen. Sie

<sup>7</sup> J. H. UHLENBROEK und J. D. BIJLOO, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 382.

zogen daher IX als mögliche Struktur in Betracht. Das NMR-Spektrum, der aus Tagetes-Arten isolierten Verbindung, zeigt jedoch, daß IX nicht zutreffen kann. Dagegen war die Struktur X nicht auszuschließen. Da hiermit eventuell auch die spektralen Daten besser in Einklang zu bringen waren, haben wir X nach dem unten wiedergegebenen Schema synthetisiert. Das UV-Spektrum von X stimmt zwar praktisch mit dem des Naturstoffs überein, jedoch ist das IR-Spektrum völlig verschieden. Somit müßte die ursprünglich vorgeschlagene Struktur zutreffen. Durch Synthese von VIII konnte schließlich die endgültige Bestätigung erbracht werden. Dithienyl liefert mit Acetylchlorid und Zinn-tetrachlorid glatt das Keton XIV, das über das Dichlorid in das Dithienylacetylen verwandelt wurde. Nach Überführung in den Aldehyd XV gibt schließlich die Wittig-Reaktion das Dithienylvinylacetylen, das mit dem Naturstoff völlig identisch ist.



Zahlreiche weitere Schwefelverbindungen haben wir aus Vertretern der Gattung *Anthemis* L. isoliert, jedoch reichten die bisher verfügbaren Mengen nicht aus, um eine Strukturaufklärung durchzuführen. Eine dieser Verbindungen der Summenformel  $C_{12}H_{12}O_2S$  muß nach dem NMR-Spektrum eine S-Methylgruppe aufweisen. Die einzige Struktur, die mit allen Daten vereinbar ist, wäre XVI. Mit Persäuren erhält man nämlich ein Sulfon, das das typische UV-Spektrum eines Endiinenesters aufweist. Die Struktur bedarf jedoch noch der endgültigen Bestätigung.



UV breit, IR -COOR, C=C- stark

NMR: 2  $CH_3$  (scharf), 2 identische olefinische H, 1 anderes olefinisches H, 1  $OCH_3$

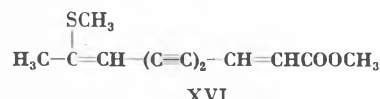
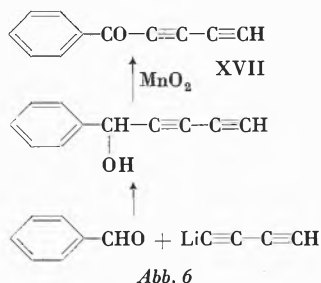
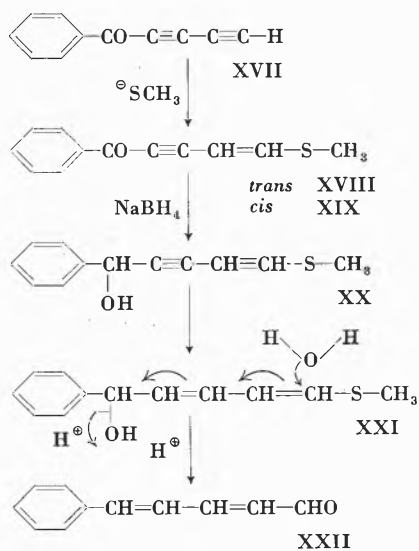


Abb. 5

Ganz andere Schwefelverbindungen haben wir aus der gelb blühenden *Chrysanthemum segetum* L. isoliert. Insgesamt enthalten die Wurzeln dreizehn verschiedene Acetylenverbindungen, von denen neun bereits früher von uns isoliert wurden. In sehr kleiner Menge ließ sich das Keton XVII mit freiem Acetylenwasserstoff isolieren. Die Struktur der kristallinen Substanz konnte durch Synthese eindeutig gesichert werden.

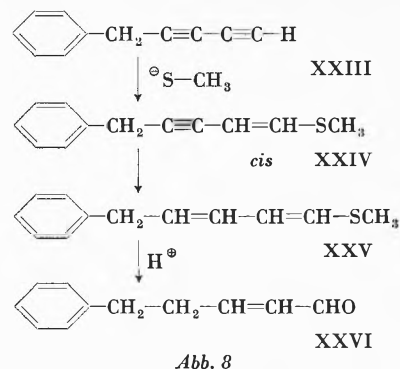


In enger biogenetischer Beziehung zu XVII stehen die beiden *cis-trans*-Isomeren XVIII und XIX. Die Summenformel wurde zu  $C_{12}H_{10}OS$  ermittelt, während die NMR-Spektren das Vorliegen eines Phenylketons, einer S-Methylgruppe und einer olefinischen Doppelbindung aufzeigte. Somit kamen die Strukturen XVIII bzw. XIX in Betracht, die durch Abbau und Synthese sichergestellt wurden.

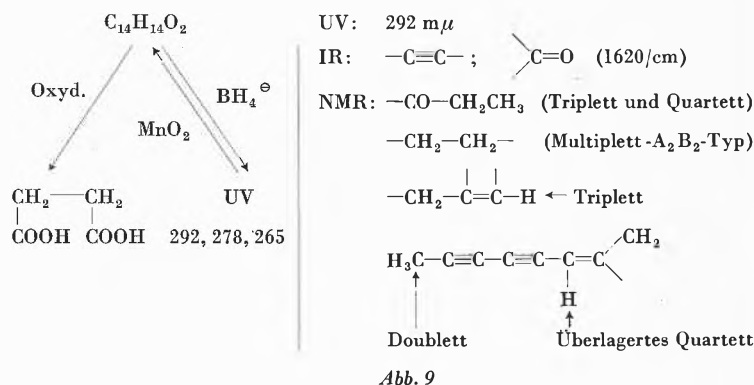


Die Bildung dürfte vielleicht auch in der Pflanze über die außerordentlich leichte Addition von Methylmercaptan an XVII verlaufen.

Ein analoges Paar ist ebenfalls aus *Chrysanthemum segetum* L. zu isolieren. Neben dem bereits bekannten Benzylacetylen (XXIII) konnten wir eine Schwefelverbindung isolieren, in diesem Fall nur die *cis*-Verbindung, deren Struktur durch Abbau und Synthese sichergestellt wurde. Die Reaktionen sind in nachfolgendem Schema zusammengestellt:

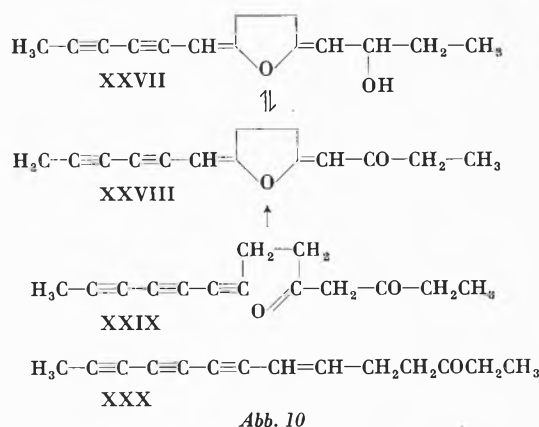


Bei der Untersuchung von Anacyclus-Arten stießen wir neben bekannten Verbindungen auf eine Substanz mit der Summenformel  $C_{14}H_{14}O_2$ . Die ermittelten Daten der kristallinen, optisch inaktiven Verbindung sind aus der folgenden Übersicht zu entnehmen:



Die ungewöhnlich langwellige Absorption der CO-Gruppe im IR-Spektrum hat zunächst Deutungsschwierigkeiten bereitet, während das NMR-Spektrum weitgehende Aufschlüsse über die vorliegenden Gruppierungen brachte.

Zusammen mit den UV-Spektren des Naturstoffs und dem des Reduktionsproduktes, das sich mit Braunstein zum Naturstoff zurückoxydieren läßt, sowie dem Ergebnis des oxydativen Abbaus kann dem Naturstoff nur die Struktur XXVIII zukommen.



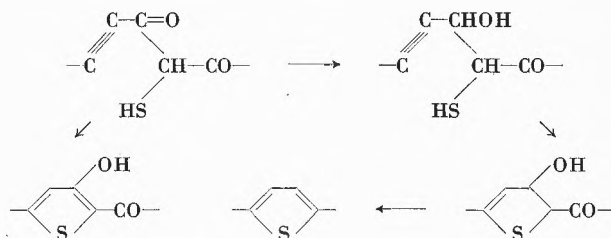


produkt ist Oxalessigsäure, es findet also zunächst eine Hydratisierung der Dreifachbindung statt. Wenn diese enzymatisch verlaufende Reaktion reversibel ist, wäre damit ein Beispiel für die Bildung der C≡C-Bindung gegeben.

Neben diesem Problem interessiert naturgemäß auch die Frage der möglichen biogenetischen Umwandlungen von Acetylenverbindungen in der Pflanze.

In diesem Zusammenhang ist das gemeinsame Vorkommen offensichtlich eng verwandter Verbindungen sehr interessant. Sehr häufig ist das gleichzeitige Vorkommen von Polyinen und Verbindungen, die an Stelle von zwei Dreifachbindungen einen Thiophenring enthalten, also formal durch H<sub>2</sub>S-Addition entstanden sind<sup>6</sup>. So findet man neben dem *cis*- bzw. *trans*-Dehydromatricariaester die entsprechenden *cis*-*trans*-isomeren Paare der Thiophenverbindungen XLVII und XLVIII. Durch Verfütterung von radioaktiv markierter Dehydromatricariaesäure konnte bei *Anthemis nobilis* L. in der Tat der aktive Thiophenester nachgewiesen werden.

ben. Grundsätzlich ist naturgemäß auch denkbar, daß für die Polyine und die entsprechenden Thiophene gemeinsame Vorstufen möglich sind, die entweder in der einen oder anderen Richtung weiter umgewandelt werden. Diese Möglichkeit ist vor allem nach dem Auffinden des  $\beta$ -Hydroxythiophenderivats IV bedeutungsvoll geworden. Die Bildung des Thiophenringes wäre dann wie folgt denkbar:



Eindeutige Antworten auf diese Fragen erfordern noch zahlreiche Experimente mit markierten Verbindungen.

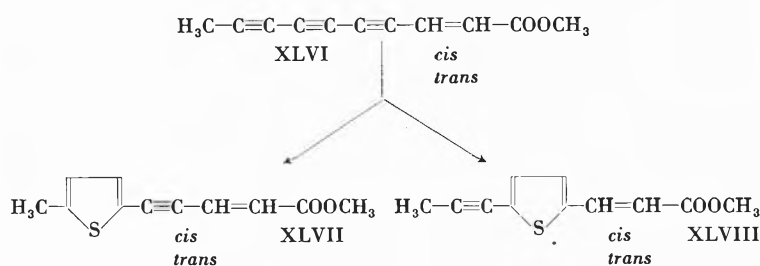


Abb. 14

Weitere Beispiele derartiger Paare sind im folgenden zusammengestellt:

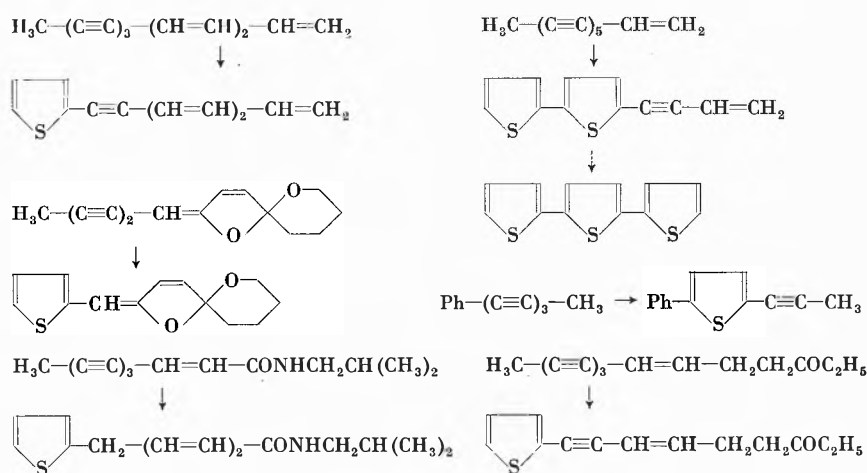
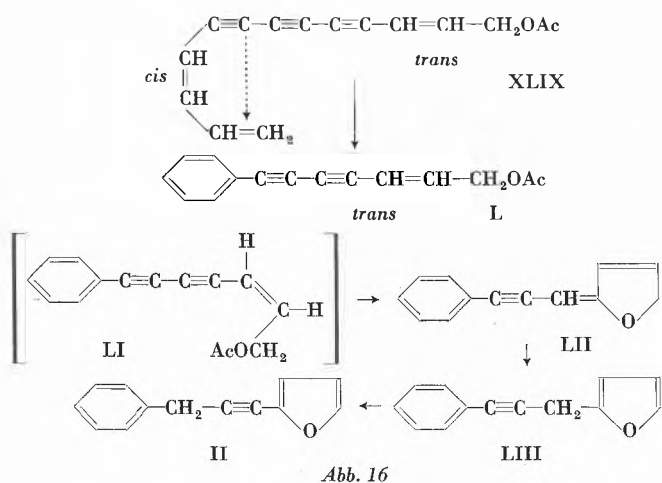


Abb. 15

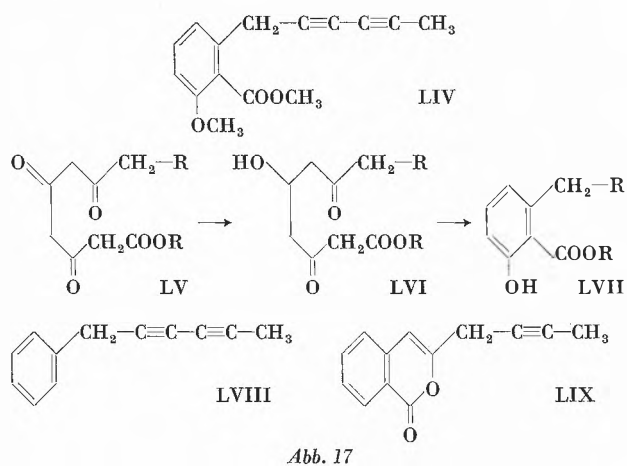
Auffällig ist, daß vielfach bei den Thiophenverbindungen die endständige Methylgruppe im Vergleich mit den entsprechenden Polyinen fehlt. Trotzdem sind die Beziehungen offensichtlich recht eng. Versuche mit markierten Verbindungen müssen hier weitere Klarheit ge-

Ähnliche Beziehungen liegen auch bei Phenyl- und Furan-Verbindungen vor. In der Gattung *Carlina* findet man das Acetat XLIX mit *cis*-Doppelbindung. Auch die entsprechende Phenylverbindung L ist bekannt. Ob eine naheliegende Phenylring-Bildung aus XLIX wirk-

lich erfolgt, muß noch geprüft werden. Ebenfalls in der Gattung *Carlina* findet man das Carlinaoxyd (II). *In vitro* konnte gezeigt werden, daß das *cis*-Acetat LI leicht in LII übergeht. Mit Protonen geht LII in LIII über, das dann zu II isomerisiert werden müßte. Ob dieser Weg auch in der Pflanze beschriftet wird, muß ebenfalls geprüft werden.

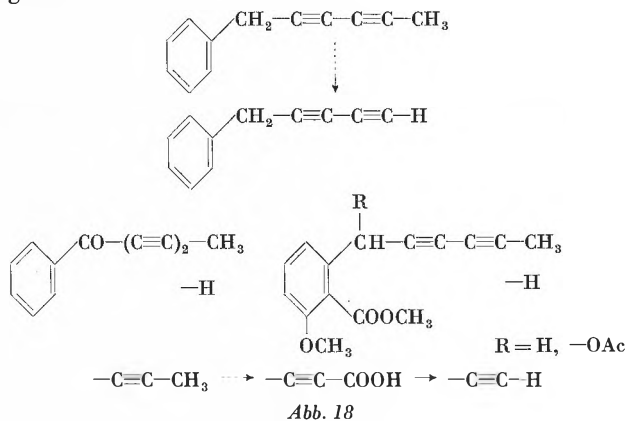


Für die Frage der Biogenese der Phenylreste ist das gemeinsame Vorkommen verschiedener Typen in *Chrysanthemum frutescens* L. sehr interessant. Bei Verbindungen vom Typ LIV ist die Bildung aus Acetat- und Malonateinheiten etwa nach dem Schema LV → LVI → LVII sehr plausibel und würde völlig der Biogenese der 6-Methylsalicylsäure entsprechen<sup>12</sup>. Falls in LVI eine weitere CO-Gruppe biologisch reduziert würde, könnte jedoch auch LIX und durch Decarboxylierung LVIII gebildet werden.

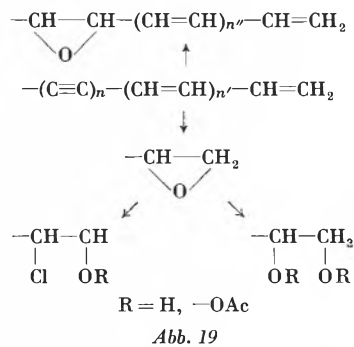


In der letzten Zeit sind mehrere Verbindungen mit freiem Acetylenwasserstoff aufgefunden worden, so daß die Frage der Bildung dieser Substanzen interessant ist. Das Nebeneinandervorkommen von Verbindungen mit Methylendgruppe und solchen, bei denen diese Gruppe

fehlt, läßt vermuten, daß die Methylgruppen biologisch abgebaut werden können. Bei Mikroorganismen hat man nachweisen können, daß bestimmte Fermente Acetylen-carbonsäuren zu Substanzen mit freiem Acetylenwasserstoff decarboxylieren<sup>13</sup>. Wenn man bei den höheren Pflanzen zusätzlich die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe als möglich annimmt, wäre somit der Weg aufgezeigt. Im folgenden sind einige Beispiele aufgeführt.



Eine weitere sehr häufige Umwandlung von Polyinen scheint die Bildung von Epoxyden zu sein, die dann weiter umgewandelt werden. Für diese Annahme sprechen zahlreiche Beispiele, in denen gezeigt wird, daß derartige Verbindungen nebeneinander vorkommen<sup>6</sup>. Die aufgefundenen Typen sind im folgenden schematisch dargestellt:



Die Epoxydierung führt zu optisch aktiven Verbindungen, deren absolute Konfiguration im Falle des sogenannten Ponticaepoxyds bestimmt wurde<sup>14</sup>. Diese steht im Einklang mit der angenommenen Bildung. Versuche mit markierten Polyinen haben gezeigt, daß in der Tat das erste Folgeprodukt ein Epoxyd zu sein scheint.

Im nachfolgenden Schema ist als Beispiel die Synthese des tritierten Äthusanols aufgeführt, das als Betainester der Pflanze zugeführt wurde. In der Pflanze wurde der Ester sofort verseift und der entstandene Alkohol sehr rasch umgewandelt. Bereits nach wenigen Stunden läßt sich das markierte Epoxyd isolieren.

<sup>12</sup> J. D. BU<sup>1</sup>LOCK und H. SMALLEY, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 209.

<sup>13</sup> J. D. BU<sup>1</sup>LOCK, *Quart. Rev. Chem. Soc. (London)* 10 (1956) 371; J. N. GARDNER, G. LOWE und G. READ, *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 1532.

<sup>14</sup> F. BOHLMANN und H. JASTROW, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1742.

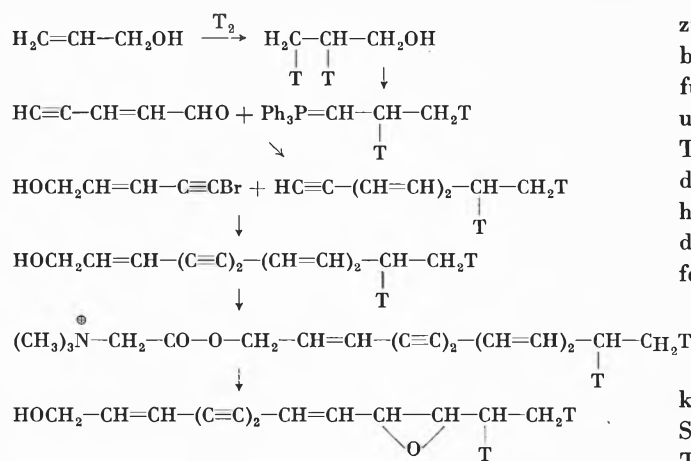


Abb. 20

Im weiteren Verlauf entstehen dann sehr polare Folgeprodukte, deren Struktur noch nicht geklärt werden konnte.

Das Vorkommen der zahlreichen Acetylenverbindungen in den Pflanzen wirft natürlich die Frage nach ihrer Bedeutung auf. Entweder handelt es sich um Abfallprodukte aus fehlgeleiteten Synthesewegen oder es sind reaktionsfähige Vorstufen, die die Pflanze zum Aufbau noch nicht bekannter Verbindungen, die eventuell für die Pflanzenphysiologie wichtig sind, benutzt. Die ungewöhnlich rasche Umwandlung spricht für die letzte Annahme. Wir sind momentan damit beschäftigt, den Werdegang von Acetylenverbindungen mit markierten Substanzen zu verfolgen. Die minimalen Konzentrationen erschweren naturgemäß die Untersuchungen außerordentlich. In allen bisher untersuchten Fällen werden die markierten Polyine relativ schnell in sehr polare Substanzen umgewandelt.

Abschließend soll noch kurz ein Überblick über die Verbreitung der natürlichen Acetylenverbindungen gegeben werden. Wie bereits eingangs erwähnt, ist etwa ein Drittel aus Mikroorganismen isoliert worden. Hier sind bisher nur die Basidiomyceten näher untersucht, so daß Zusammenhänge mit der Systematik noch nicht

zu beurteilen sind. Bei den höheren Pflanzen hat man bisher in etwa zehn Familien Acetylenverbindungen gefunden. Eingehender sind jedoch nur die Umbelliferen und besonders die Kompositen, die etwa den zehnten Teil aller Samenpflanzen ausmachen, untersucht. In dieser Familie zeichnen sich bereits deutlich Zusammenhänge mit der Pflanzensystematik ab. In den 12. Tribus der 1. Unterfamilie, deren Arten alle wie die der Umbelliferen Ölgänge aufweisen, findet man fast immer Acetylenverbindungen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen und der verschiedensten Struktur. In dem einzigen Tribus der 2. Unterfamilie, deren Arten keine Ölgänge besitzen, findet man dagegen keine Polyine. Sehr weit verbreitet ist das  $\text{C}_{13}$ -Pentainen, das für neun Tribus typisch ist.

Besonders komplex ist der Tribus *Anthemideae* L., der auch botanisch große Schwierigkeiten bereitet. Gerade hier könnten jedoch die chemischen Inhaltsstoffe die Klassifizierung umstrittener Arten sehr erleichtern.

Die Frage, ob in einigen Pflanzen überhaupt keine Acetylenverbindungen vorkommen, ist sehr schwer eindeutig zu beantworten. Die Konzentration des Pentainens ist oft nur 1 : 10 Millionen, so daß die Auffindung nur dem sehr charakteristischen, intensiven UV-Spektrum dieses Polyins zu verdanken ist. In nicht so günstigen Fällen wäre eine Entdeckung von Verbindungen in derartig geringer Konzentration praktisch unmöglich. Wenn die Acetylenverbindungen wichtige Vorstufen für Synthesen in den Pflanzen wären, können die Konzentrationen natürlich beliebig klein sein, so daß selbst in den Fällen, wo eine genaue Untersuchung keine Andeutung über vorhandene Acetylene ergeben hat, nicht zu sagen ist, ob tatsächlich keine Spur vorhanden ist.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß von den wenigen bisher pharmakologisch untersuchten natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen einige beachtliche Wirkungen aufweisen<sup>6</sup>. Das bisher vorliegende Material ist jedoch noch so gering, daß eine Beurteilung der Bedeutung der Acetylenverbindungen von dieser Seite noch nicht möglich ist.

## Die Chemie des Tetracyanäthylens\*

Von Dr. R. WINKLER

Ciba Aktiengesellschaft, Basel

### Summary

The most convenient method for the preparation of tetracyanoethylene is to react dibromomalonitrile with copper powder in boiling benzene solution. The high melting tetracyanoethylene is a mild oxidizing agent and its double bond is highly electron deficient. Thus it acts as an electron acceptor, reacting with systems containing an excess of  $\pi$ -electrons, such

as aromatic hydrocarbons, to form coloured charge transfer complexes. With 1,3-dienes, ketones with  $\alpha$ -hydrogen atoms and reducing agents, it gives rise to addition products. With nucleophilic reagents such as alcohols, bases, aromatic hydrocarbons and heterocyclics rich in electrons, it undergoes substitution reactions, whereby one or two nitrile groups may be substituted. Subsequent reactions starting from these different products lead to new heterocyclic systems, strong acids, dyes, luminescent compounds and polymers for different technical applications.

\* Vorträge, gehalten am Farbinstitut der Universität Basel am 19. Dezember 1961 und am Chemischen Institut der Universität Bern am 13. Juli 1962.

Einleitung<sup>1</sup>

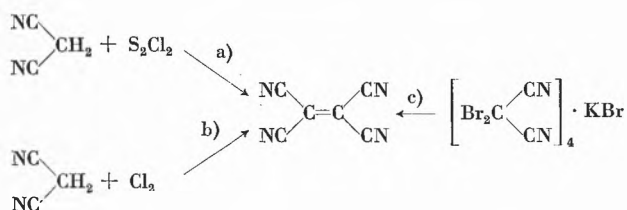
Seit dem Jahr 1958 publiziert das Central Research Department, Experimental Station, der E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware), Arbeiten über Tetracyanäthylen. Es sind bis heute 22 Arbeiten erschienen, die hier größtenteils kurz referiert oder zitiert werden sollen. Zunächst sei die Rede von den Synthesemöglichkeiten, dann den Eigenschaften und schließlich der chemischen Reaktivität des Tetracyanäthylens, seiner Folgeprodukte und ihrer technischen Verwendung.

## Synthesen des Tetracyanäthylens

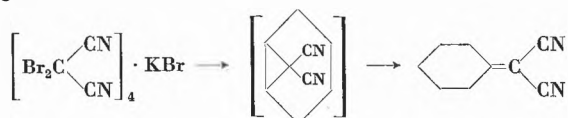
Die älteren Synthesen gehen von Malonitril aus:

- Mit Schwefelchlorür geht dieses bei 8stündigem Rückfluß im Chloroform-Tetrachloräthan-Gemisch in Roh-tetracyanäthylen über, das nach Sublimation und zweimaliger Chlorbenzolkristallisation in 17% Ausbeute der Theorie rein anfällt.
- mit Chlorgas bei 450° im Durchsatzrohr wird Malonitril chloriert, und unter anschließender Dehydrochlorierung entsteht – nach Chlorbenzolkristallisation – in 31% Ausbeute der Theorie ebenso Reintetracyanäthylen.

Die neuere beste Herstellungsmethode c) geht aber vom Dibrommalonitril-Kaliumbromid-Komplex aus. Dieser bildet sich beim Bromieren von Malonitril in wäßriger Kaliumbromid-Lösung. Der getrocknete Komplex wird mit Kupferpulver in Benzol 8 Stunden lang gekocht und gibt so die höchste Ausbeute an Tetracyanäthylen, nämlich etwa 60% d. Th. Auf diesem Wege wurde daher die Substanz für alle weiteren Umsetzungen hergestellt.



Wird bei dieser letzteren Reaktion das Lösungsmittel Benzol durch Cyclohexen ersetzt, so entsteht zu 15% d. Th. Cyclohexyldenmalonitril, was auf eine Reaktion über Dicyancarben hindeutet, welches sich an die Cyclohexendoppelbindung anlagern könnte; das bizyklische Addukt würde sich in Cyclohexyldenmalonitril umlagern:



<sup>1</sup> T. L. CAIRNS, R. A. CARBONI, D. D. COFFMAN, V. A. ENGELHARDT, R. E. HECKERT, E. L. LITTLE, EDITH G. MCGEER, B. C. MCKUSICK, W. J. MIDDLETON, R. M. SRIBNER, C. W. THEOBALD und H. E. WINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2775.

## Eigenschaften

Tetracyanäthylen bildet ein farbloses kristallines Pulver, welches bei 198 bis 200° schmilzt. Es ist feuchtigkeitsempfindlich und riecht in feuchter Umgebung nach Blausäure. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung passen auf C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Die Verbrennungswärme für den Übergang in CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> beträgt 722 kcal/Mol. Die Substanz beginnt bei Atmosphärendruck bereits unterhalb 120° zu sublimieren; die Sublimationswärme beträgt 19 kcal/Mol. Im Infrarot erkennt man klar die Banden für ein konjugiertes ungesättigtes Nitrilsystem<sup>2a</sup>.

Die Substanz zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus; so sublimiert sie bei 600° und 3 mm Hg unverändert und zerfällt beim Erhitzen auf 1000° bei Atmosphärendruck nur zur Hälfte in Dicyan.

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet Tetracyanäthylen Farbkomplexe: Die Lösungen in Benzol sind gelb, in Toluol orange, in Xylol rot, usw.

## Farbkomplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die bereits erwähnte Erscheinung der Ausbildung farbiger Lösungen des Tetracyanäthylens in aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch die Autoren nach einer Theorie von MULLIKEN<sup>2b</sup> interpretiert: Hiernach kommt es zu Farberscheinungen durch Ausbildung sogenannter π-Komplexe zwischen Tetracyanäthylen, der π-Säure, und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, den π-Basen. Die π-Säure ist Elektronenakzeptor, die π-Base Elektronendonator. Die Farberscheinung wird als Partialübergang eines π-Elektrons vom Aromaten (der π-Base) auf das Tetracyanäthylen (die π-Säure) erklärt.

Durch Konstanthalten einer π-Base und Variieren der auf sie zur Einwirkung gelangenden π-Säuren, oder umgekehrt, können π-Basen- und π-Säure-Stärkereihen aufgestellt werden. Hierbei hat sich gezeigt, daß Tetracyanäthylen die stärkste bekannte π-Säure ist; z. B. sind Chloranil oder Maleinsäureanhydrid schwächere π-Säuren<sup>2c</sup>.

Diese Eigenschaft, Farbkomplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden zu können, ist bereits ein Anzeichen für das weitere chemische Verhalten des Tetracyanäthylens: Seine Doppelbindung ist offenbar dermaßen elektronenarm, daß es mit elektronenreichen Systemen alle Übergänge von einfachem «Charge-transfer» über chemische Addition bis zur Substitution mit nucleophilen Reagenzien erfahren kann.

## Additionsreaktionen

Tetracyanäthylen addiert 1,3-Diene, Ketone mit α-Wasserstoffatomen und Reduktionsmittel sehr leicht unter milden Bedingungen<sup>3</sup>:

<sup>2a</sup> CATHARINE E. LOONEY und J. R. DOWNING, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2840.

<sup>2b</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 811.

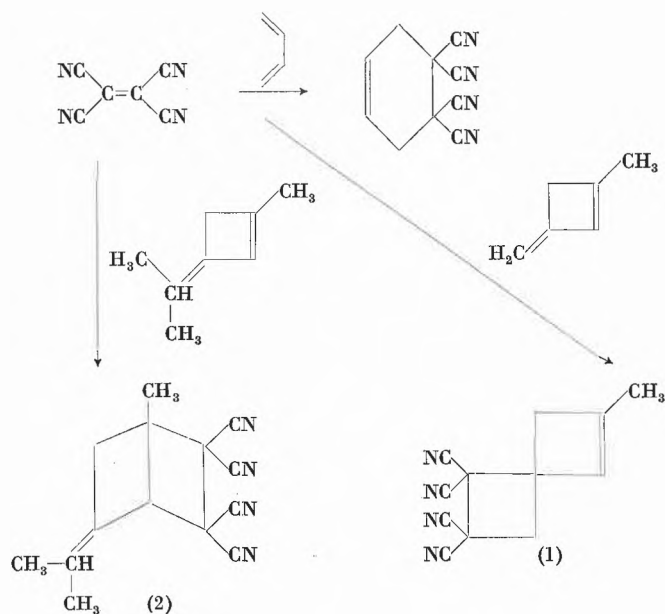
<sup>2c</sup> R. E. MERRIFIELD und W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2778.

<sup>3</sup> W. J. MIDDLETON, R. E. HECKERT, E. L. LITTLE und C. G. KRESPAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2783.

### a) Addition an 1,3-Diene

Tetracyanäthylen reagiert bereits bei Zimmertemperatur prompt mit einfachen aliphatischen 1,3-Dienen wie Butadien, Isopren, Chloropren usw. und gibt die zugehörigen 1,4-Addukte, die Tetracyanocyclohexene, in hohen Ausbeuten. Auch mit anderen Dienen reagiert es rascher als z. B. Maleinsäureanhydrid. Anthracen ( $\pi$ -Base) gibt in Benzollösung mit Tetracyanäthylen ( $\pi$ -Säure) bei Zimmertemperatur zunächst den gelösten, grünen  $\pi$ -Komplex, der nach einiger Zeit verschwindet, um ins farblose Anthracen-Tetracyanäthylen-Diels-Alder-Addukt überzugehen, das aus der farblos gewordenen Lösung innert Minuten ausfällt.

Mit zyklischen 1,3-Dienen, bei denen 1,4-Addition eines Dienophils die Bredtsche Regel verletzen würde, reagiert Tetracyanäthylen unter 1,2-Addition, läßt also die weniger reaktionsfähige zweite Doppelbindung am Dien bestehen. So reagiert es mit 1-Methyl-3-methylen-cyclobuten-1 an der semizyklischen Doppelbindung und geht in ein Spirohepten (1) über. Ist die semizyklische Doppelbindung stark abgeschirmt, wie z. B. im 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclobuten-1, dann findet 1,2-Addition an der Ringdoppelbindung statt; es entsteht also ein (2,0,2)-Bicyklus der Struktur (2), dessen Isopropylidenseitenkette durch Ozonolyse als Aceton nachgewiesen wurde<sup>3a</sup>.



### b) Addition an Ketone mit $\alpha$ -Wasserstoffatomen

Tetracyanäthylen addiert bereits bei Zimmertemperatur, am besten unter Bortrifluorid-Katalyse oder bei Gegenwart von besonders reinem, feinverteiltem Silber, sogenanntem «Molecular Silver»,  $\alpha$ -Wasserstoffatome tragende Ketone, die dabei in Tetracyanpropylketone übergehen. Diese sind farblose, kristalline Substanzen,

die ein saures Wasserstoffatom enthalten und als Mono-säuren eine Reihe von Salzen bilden können.



Diese allgemein bekannte Eigenschaft der leichten Abdissoziierbarkeit von Wasserstoffionen von solchen C-Atomen, die zwischen zwei Nitrilgruppen stehen, wird in der Folge in der Chemie der hier noch ausführlicher zu behandelnden Tetracyanäthane eine große Rolle spielen und noch öfters Gelegenheit geben, über sehr starke Säuren (in der Größenordnung von Mineralsäuren) zu sprechen.

### c) Reduktionen

Mittels katalytisch angeregtem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Jodwasserstoff und anderen Reduktionsmitteln geht Tetracyanäthylen in Tetracyanäthan über. Am besten gelingt die Reduktion mit Mercaptoessigsäure; dabei erfolgt die Aufarbeitung durch Austragen auf Wasser, wodurch Tetracyanäthan ausfällt, während überschüssiges Reduktionsmittel und gebildetes Disulfid im Wasser gelöst bleiben. Tetracyanäthan kann mittels Bleioxyden, Kupferoxyden, Eisen-III-salzen oder Schwefel in Lösungsmitteln wiederum zum Tetracyanäthylen oxidiert werden.

Tetracyanäthan ist eine zweibasische Säure, und es lassen sich Neutralsalze und saure Salze daraus herstellen. Es ist thermisch weniger beständig als Tetracyanäthylen und zersetzt sich ungeschmolzen bei 165°.

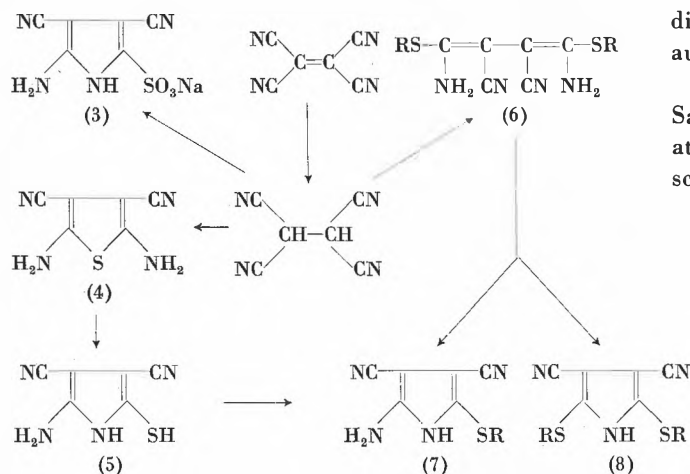
Interessant ist das Reaktionsverhalten des Tetracyanäthans. In wäßriger Lösung addiert es Natriumhydrogensulfit an eine Nitrilgruppe und zyklisiert zu einer Dicyan-amino-pyrrolsulfosäure (3). Schwefelwasserstoff wird bei Pyridinkatalyse über die Enden des Systems in der Weise addiert, daß es zur Ausbildung von Dicyan-diamino-thiophen kommt (4). Die Reaktion kann auch in einem Gang vom Tetracyanäthylen aus erfolgen: Ein erstes Mol Schwefelwasserstoff wird dabei zur Reduktion des Tetracyanäthylens zum Tetracyanäthan verwendet, und mit einem zweiten Mol erfolgt nach Zugabe von Pyridin der Ringschluß (Thiophenbildung). So entsteht dieses neue, stabile Dicyan-diamino-thiophen in hoher Ausbeute und Reinheit. Es schmilzt bei 240°, ist unlöslich in verdünnter Säure, jedoch acylierbar, gibt farbige Schiff'sche Basen und unterscheidet sich durch seine hohe Beständigkeit stark von anderen Amino-thiophenen, die keine den Thiophenkern elektronenärmer machenden Substituenten (wie Cyangruppen) tragen. Bei kurzem Erwärmen in verdünnter Natronlauge geht es unter Ringöffnung und Rezyklisierung in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das entsprechende Dicyan-amino-mercapto-pyrrol aus (5).

Mercaptane werden – ebenfalls unter Pyridinkatalyse – doppelt an die Enden des Tetracyanäthans addiert und

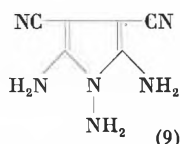
<sup>3a</sup> J. K. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4013.

geben hochsubstituierte Cyan-amino-mercaptobutadiene (6). Diese sind recht stabil, schmelzen meist oberhalb 150° und sind farblos.

Säurekatalyse zyklisiert sie entweder zu Dicyan-amino-alkylmercapto-pyrrolen (7; Austritt von Mercaptan) oder zu Dicyan-dialkylmercapto-pyrrolen (8; Austritt von Ammoniak). Erstere sind auch aus dem oben beschriebenen Dicyan-amino-mercapto-pyrrol (5) mittels Alkyljodid in Bicarbonatlösung zugänglich<sup>4</sup>.

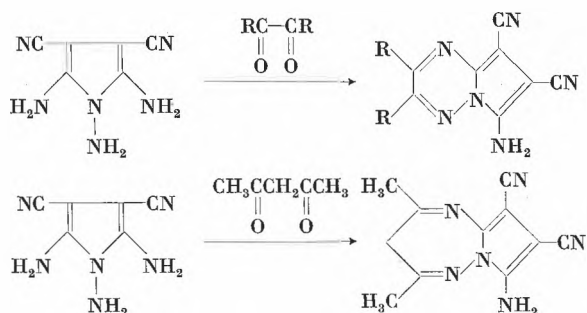


Ein Analogiebeispiel zur Bildung von (4) stellt die Reaktion von Tetracyanäthan mit Hydrazinhydrat dar<sup>5</sup>: Es entsteht ein Dicyan-triamino-pyrrol (9). Dieses ist unlöslich in 5% HCl-Lösung und schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Dimethylformamid. Alle



drei Aminogruppen von (9) reagieren mit Aldehyden zu Schiffschen Basen, was zum Strukturbeweis herangezogen wurde und ein Diamino-dihydro-pyridazin-ring-system ausschließt.

Das Dicyan-triamino-pyrrol (9) reagiert weiter mit 1,2- und 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Ringschluß zu Pyrrolotriazinen und Pyrrolotriazepinen:



<sup>4</sup> W. J. MIDDLETON, V. A. ENGELHARDT und B. S. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2822.

<sup>5</sup> C. L. DICKINSON, W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2470.

## Substitutionsreaktionen

Neben der Addition von elektronenreichen Systemen, wie 1,3-Dienen, und anderen Verbindungen unter milden Bedingungen geht Tetracyanäthylen aber auch eine Reihe von Substitutionsreaktionen mit nucleophilen Reagenzien ein, die eine oder gar zwei Cyanogruppen am gleichen Kohlenstoffatom ersetzen können. Da bisher keine intermediären Addukte als Zwischenstufen gefaßt werden konnten, kann über den Reaktionsablauf dieser Substitutionsreaktionen noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

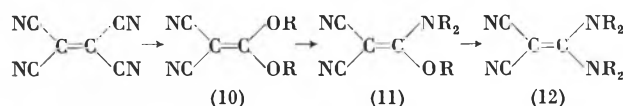
Je nachdem, ob der nucleophile Partner mit einem Sauerstoff-, einem Stickstoff- oder einem Kohlenstoffatom substituierend eingreift, unterscheiden wir zwischen O-, N- und C-Di- bzw. Tricyanvinylierungen.

### a) O-Di- und Tricyanvinylierungen<sup>6</sup>

Tetracyanäthylen reagiert mit Alkoholen unter Harnstoffkatalyse zu Dicyanketenacetalen (10). Die Rolle des Harnstoffes ist nicht genau bekannt. Da er aber in Lösung mit Tetracyanäthylen einen roten Komplex gibt, scheint es, daß dieses Zwischenprodukt bewirkt, daß die Dicyanketenacetalbildung bei Harnstoffgegenwart besser verläuft als ohne Katalysator. Die hergestellten Dicyanketenacetale sind farblose Körper und schmelzen je nach der Art der Substituenten zwischen 50 und 160°.

Dicyanketenacetale gehen mit Basen leicht weitere Substitutionsreaktionen ein: Mit NH<sub>3</sub>, primären oder sekundären aliphatischen Aminen entstehen Dicyan-amino-vinyläther (11; einfacher Umsatz) bzw. Dicyan-diaminoäthylene (12; doppelter Umsatz). Diese ungesättigten Amine sind farblose, hochschmelzende Substanzen. Sie sind auch direkt aus Tetracyanäthylen und Basen zugänglich (siehe weiter unten). Ihre Aminogruppen sind nur noch schwach basisch. Z. B. schmilzt Dicyan-diamino-äthylen bei 240°, und seine wäßrige Lösung reagiert neutral.

Diese aminosubstituierten Dicyanäthylene werden verwendet als Zusätze für Schmieröle und Beschleuniger bei der Gummibereitung. Polymere davon mit länger-kettigen Diaminen sind hochschmelzende, zähe, biegsame Produkte: Auf Stoffe aufkalandriert, machen sie diese fleckfest<sup>7</sup>.



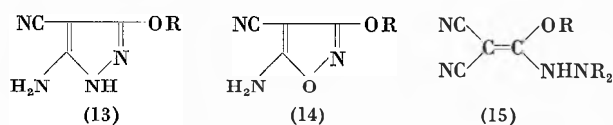
Hydrazin und Hydroxylamin<sup>8</sup> substituieren nur eine Alkoxygruppe der Dicyanketenacetale und zyklisieren gleichzeitig zum entsprechenden Cyan-alkoxy-amino-

<sup>6</sup> W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2788.

<sup>7</sup> US Pat. 2 883 368 (1954).

<sup>8</sup> W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2829.

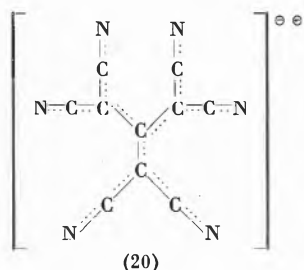
pyrazol (13) bzw. Cyan-alkoxy-amino-isoxazol (14). Unsymmetrisch doppelt substituierte Hydrazine substituieren eine Alkoxygruppe, können dann aber nicht mehr zyklisieren, weshalb Dicyan-alkoxy-vinyl-hydrazine (15) entstehen.



Mit verdünnter Natronlauge gelingt die Partialverseifung der Dicyanketenacetale zu den Enolen der Dicyanessigester (16; Strukturnachweis).



Natriummalonitril substituiert eine oder zwei Alkoxygruppen der Dicyanketenacetale<sup>9</sup>, wobei Tetracyanalkoxy-propene (17) bzw. Dicyanmethylen-tetracyanpropan entstehen (18). Die Propene gehen unter Salzsäureaddition<sup>10</sup> und Zyklisierung in totalsubstituierte Amino-dicyan-alkoxy-chlor-pyridine (19) über. Propene und Propan zeichnen sich durch hohe Acidität aus. Das Propan (18) ist so sauer wie Schwefelsäure. Das rührt daher, daß sein ebenes, symmetrisches Anion (20) durch hohe Ladungsverteilung über das ganze System sehr stark resonanzstabilisiert ist und daher die zugehörige «Cyankohlenstoffsäure» (18) große Tendenz zur Abgabe von Protonen zeigt.



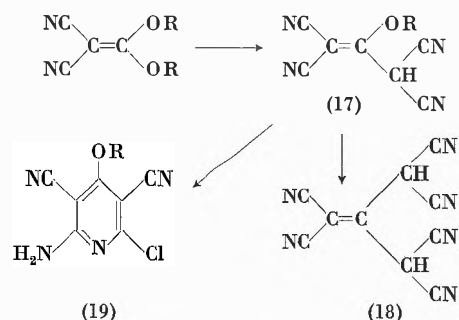
Neben der freien «Dicyanmethylen-tetracyanpropan-säure» sind auch viele Salze dieser zweibasischen Säure hergestellt worden.

Die Salze dieser und anderer noch zu besprechender «Cyankohlenstoffsäuren» können auf übliche Art und Weise ineinander übergeführt werden; die Säuren werden aus den Salzen meist mittels Ionenaustauschtechnik (speziell Amberlite) gewonnen. Derivate der Alkoxypropene (17), z. B. Tetracyanaminopropensalze, finden Verwendung als fluoreszierende Pigmente

<sup>9</sup> W. J. MIDDLETON, E. L. LITTLE, D. D. COFFMAN und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2795.

<sup>10</sup> E. L. LITTLE, W. J. MIDDLETON, D. D. COFFMAN, V. A. ENGELHARDT und G. N. SAUSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2832.

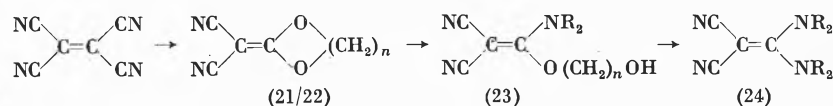
in Zifferblättern, für Wählscheiben usw., da sie bei Bestrahlung mit UV-Licht lumineszieren<sup>11</sup>.



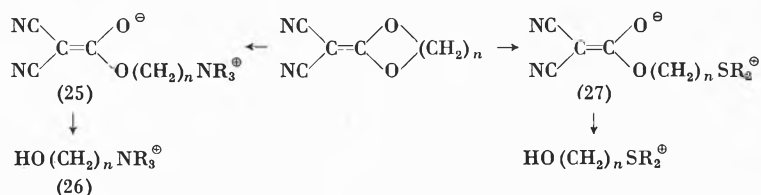
Die Cyanpropansalze (18) sind Härter für photographische Emulsionen, Ledergerbemittel und dienen auch als Leuchtstoffe für Televisionsröhren<sup>12</sup>.

Neben einwertigen gehen auch mehrwertige Alkohole die harnstoffkatalysierte Substitution am Tetracyanäthylen ein: Mit Äthylenglykolen bzw. Trimethylenglykolen entstehen unter doppeltem Umsatz die entsprechenden zyklischen Dicyanketenacetale mit Dioxolan- bzw. Dioxanringen (21/22).

Diese zyklischen Dicyanketenacetale reagieren mit NH<sub>3</sub>, primären und sekundären Aminen unter einfacher oder doppelter Substitution zu den entsprechenden Dicyan-oxalkoxy-vinyl-aminen (23) bzw. den Dicyan-diamino-äthylenen (24) ähnlich wie die «offenkettigen» Dicyanketenacetale.



Die zyklischen Dicyanketenacetale reagieren aber interessanterweise auch mit tertiären Aminen, wobei Ringöffnung mit Bruch einer C-O-Bindung und Bildung einer neuen C-N-Bindung stattfindet: Es entstehen amphotere Verbindungen (25; Zwitterion). Diese inneren Salze tragen formal<sup>13</sup> eine negative Ladung am Sauerstoff- und eine positive am (damit quaternär gewordenen) Stickstoffatom. Daß eine neue C-N-Bindung entstanden ist, läßt sich durch saure Hydrolyse nachweisen, da diese quaternäre Alkanolamine liefert (26). Ähnliche innere Salze (27) entstehen mit Dialkylsulfiden, wobei C-O-Ringbruch und Bildung einer C-S-Bindung stattfinden.



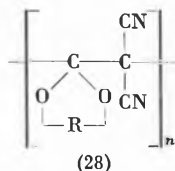
<sup>11</sup> US Pat. 2833809 (1955).

<sup>12</sup> US Pat. 2766246 (1955).

<sup>13</sup> Vgl. BAKER et al., *J. Chem. Soc.* 1949, 310.

Die zyklischen Dicyanetenacetale finden Verwendung zur Herstellung von Polymeren: Mittels Vinyltyp-Polymerisationskatalysatoren gehen sie in die entsprechenden Vinylpolymeren über<sup>14</sup>, mit der Hauptstruktur (28).

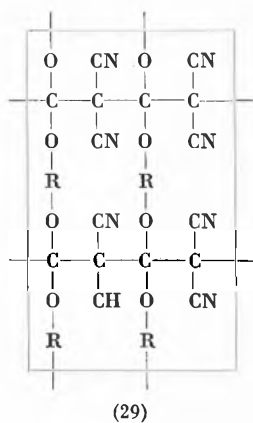
Diese sind thermoplastisch, gummiartig und werden als heißschmelzende Klebemittel beim Buchbinden ver-



wendet. Ihr hoher Cyangehalt macht sie gegen Fäulnis, speziell in feuchter Umgebung (Tropen), widerstandsfähig.

Zusätzlich zu dieser Vinyltyppolymerisation können gewisse zyklische Dicyanetenacetale auch Polyäthertypbildungen unter Ringöffnung des Acetalrings ergeben. Finden beide Reaktionen statt, so entstehen vernetzte Gebilde (29). Diese sind unlöslich und unschmelzbar und werden als Isolatoren für elektrische Heizkörper, Wählscheiben, Knöpfe, Schalter und für elektrische Kochapparate verwendet.

Die inneren Salze, die bei der Behandlung der zyklischen Dicyanetenacetale mit tertiären Basen entstehen, werden als antistatische Agenzien für hydrophobe



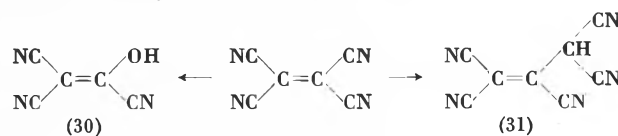
Textilien verwendet. Wird z. B. ein Fertigfabrikat aus «Dacron»-Polyester-Faser in eine heiße 1 prozentige Lösung von 2,2-Dicyan-1-(2-[triäthyl-ammonium-]äthoxy-)äthenolat eingetaucht, die überschüssige Lösung abzentrifugiert und das Fabrikat getrocknet, so zeigt es beim Reiben mit Wolle, Haar, Plasticmaterialien u. a. m. keine elektrostatische Aufladung mehr, während ein unbehandeltes Kontrollfabrikat sich auflädt, dadurch Schmutzpartikel und Staub anzieht und auch nicht mehr schön in Falten gelegt werden kann<sup>15</sup>.

Die inneren Salze, die bei der Behandlung der zyklischen Dicyanetenacetale mit Dialkylsulfiden entste-

hen, also die sogenannten 2,2-Dicyan-1-([dialkylsulfonium-]alkoxy-)äthenolate, werden zum Nachweis von verschiedenen Typen elektromagnetischer Strahlung, z. B. Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, verwendet, da sie unter dem Einfluß solcher Strahlung fluoreszieren<sup>16</sup>.

Tetracyanäthylen reagiert unter genügend schonenden Bedingungen auch mit nur einem Mol Alkohol; hierbei entstehen Tricyanvinyläther<sup>17</sup>.

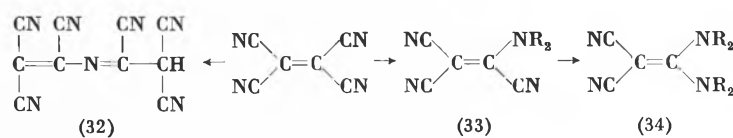
Tetracyanäthylen reagiert nicht nur mit O-Nucleophilen, wie Alkoholen und Glykolen, sondern auch mit Wasser<sup>9</sup>. In saurem Wasser verseift es zu Tricyanvinylalkohol (30), einer starken einbasischen Säure ( $pK_a = 1,9$ ), von der wiederum mehrere Salze hergestellt wurden. In Acetonlösung bei Gegenwart von Pyridin reagiert Tetracyanäthylen mit wenig Wasser unter HCN- und CO<sub>2</sub>-Entwicklung zum Pentacyanpropen (31), einer einbasischen «Cyankohlenstoffsäure».



Die Salze des 1,1,2,3,3-Pentacyanpropens finden Verwendung als Härter für photographische Emulsionen und als Ledergerbemittel<sup>18</sup>.

#### b) N-Di- und Tricyanvinylierungen

Tetracyanäthylen reagiert mit Basen<sup>19</sup> stufenweise unter Substitution einer oder zweier Cyangruppen. Mit Ammoniak in Aceton<sup>9</sup> bildet sich das Hexacyanazapentadien (32), das wiederum ein saures Wasserstoffatom trägt; die freie Säure (32) kann als rotes Hydrat isoliert werden, woraus die Salze hergestellt werden. Mit primären oder sekundären Aminen erfolgen stufenweise



Substitutionen<sup>19</sup>, zunächst zu den schwachbasischen Tricyanvinylaminen (33), farblosen Festkörpern, dann zu den Dicyan-diaminoäthylenen (34), die auch indirekt über die unter «O-Dicyanvinylierungen» beschriebenen Dicyanetenacetale zugänglich sind.

#### c) N- und C-Tricyanvinylierungen

Neben reinen N-Di- und Tricyanvinylierungen kommen nun aber beim Umsatz von Tetracyanäthylen mit aromatischen Aminen auch C-Tricyanvinylierungen

<sup>16</sup> US Pat. 2 766 270.

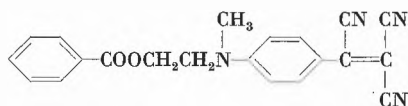
<sup>17</sup> C. L. Dickinson, D. W. WILEY und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6133, Fußnote 11.

<sup>18</sup> US Pat. 2 766 243 (1955).

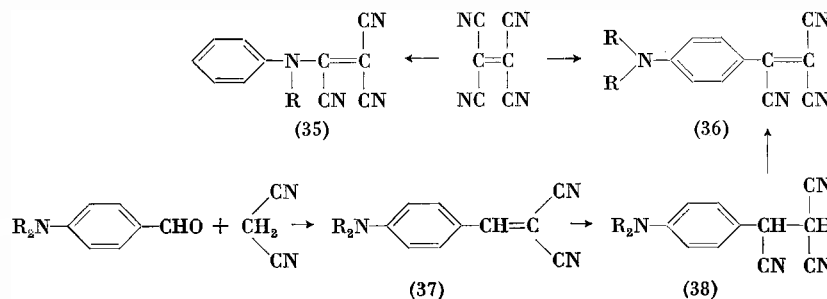
<sup>14</sup> US Pat. 2 980 698.

<sup>15</sup> US Pat. 2 721 206.

vor<sup>19</sup>. So reagieren sekundäre aromatische Amine je nach der Stellung ihrer Substituenten entweder am Stickstoff unter Bildung von Tricyanvinylaminen (35) oder am *p*-Kohlenstoff unter Bildung von Tricyanvinylarylaminen (36). Schließlich können auch Gemische von N- und C-Tricyanvinylverbindungen entstehen. Tertiäre aromatische Amine geben natürlich nur Tricyanvinylarylamine. Die langen konjugierten Systeme der Tricyanvinylarylamine sind farbig. Sie stellen Farbstoffe für die hydrophoben Fasern dar. Es sind viele Vertreter hergestellt worden; das Farbstoffsortiment umfaßt Töne von Orange bis Blau für die Polyacrylnitril- und die Polyesterfaser. Ein roter Vertreter mit außerordentlich günstigen *all-round*-Eigenschaften hat folgende Struktur:



Diese Farbstoffe sind auch auf konventionellem Wege zugänglich: Alkylamino-benzaldehyd wird mit Malonitril kondensiert, an die Doppelbindung des Kondensationsproduktes (37) wird HCN angelagert und das entstandene Tricyanäthanderivat (38) mittels Bleitetraacetat zum Tricyanvinylarylammin dehydriert.

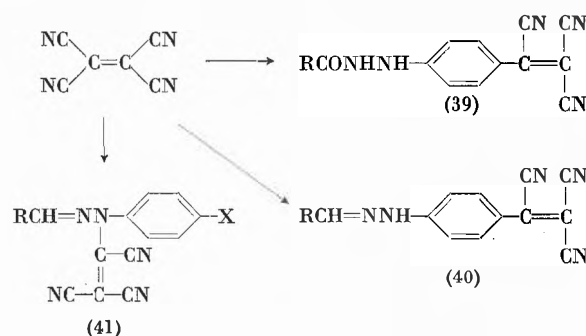


Mit N-Acyl-phenylhydrazinen und Phenylhydrazonen<sup>20</sup> reagiert Tetracyanäthylen am *p*-Kohlenstoffatom des stickstoffhaltigen Kerns. So entstehen N-acylierte *p*-Tricyanvinylarylhidrazine (39) bzw. *p*-Tricyanvinylphenylhydrazone (40). Sie sind farbig, und letztere sind Farbstoffe für die hydrophoben Fasern.

Ist bei den Phenylhydrazonen die *p*-Stellung des N-haltigen Ringes besetzt, so findet die Tricyanvinylierung am Stickstoff am Kern statt. Die so gebildeten N-Tricyanvinyl-phenylhydrazone (41) haben nicht mehr das lange konjugierte System der oben beschriebenen *p*-Tricyanvinylphenylhydrazone. Sie sind daher nur noch gelb bis gelborange gefärbt und haben als Farbstoffe kaum Bedeutung erlangt.

<sup>19</sup> B. C. MCKUSICK, R. E. HECKERT, T. L. CAIRNS, D. D. COFFMAN und H. F. MOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2806.

<sup>20</sup> J. R. ROLAND und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1652.



#### d) C-Tricyanvinylierungen<sup>20</sup>

Tetracyanäthylen reagiert unter Substitution nicht nur mit nucleophilen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, sondern auch mit solchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Heterozyklen und anderen Verbindungen, die ein Kohlenstoffatom mit hoher Elektronendichte besitzen. So gibt Tetracyanäthylen bereits bei 20 bis 40° unter Verlust einer Cyanogruppe und Ausbildung einer neuen C-C-Bindung die C-Tricyanvinyllderivate mit folgenden Verbindungen: Phenanthren (9-Stellung), Azulen (1-Stellung), Pyrrocolin (1-Stellung), subst. Pyrrole ( $\alpha$ -C) und subst. Phenole (*p*-Stellung).

#### Weitere Literatur

- 1 *Tricyanoethylenes*: G. N. SAUSEN, V. A. ENGELHARDT und W. J. MIDDLETON, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2815.
- 2 *Malononitril Dimer*: R. A. CARBONI, D. D. COFFMAN und E. G. HOWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2838.
- 3 *N-(2,2-Dicyano-1-alkoxyvinyl)-imidoyl chlorides and their reactions*: H. F. MOWER und C. L. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4011.
- 4 *A New Synthesis of 3,4-Dicyano-2(1H)-pyridones*: C. L. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4367.
- 5 *1,1,2,2-Tetracyanocyclopropane*: R. M. SRIBNER, G. N. SAUSEN und W. W. PRICHARD, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1440.
- 6 *Tricyanoethylene and Tricyanovinylchloride*: C. L. DICKINSON, D. W. WILEY und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6132.
- 7 *Solution conductance of cyanocarbon salts*: R. H. BOYD, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1834.
- 8 *Strenghts of cyanocarbon acids and an H-acidity scale for concentrated acid solutions*: R. H. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4290.
- 9 *Azulen- $\pi$ -Komplexe*: HAFNER und MORITZ, *Ann.* 650 (1961) 92.
- 10 *Competing cyclobutane formation and Diels-Alder reaction*: STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 117.
- 11 *Cyankohlenstoffchemie*: T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, *Angew. Chem.* 73 (1961) 520.

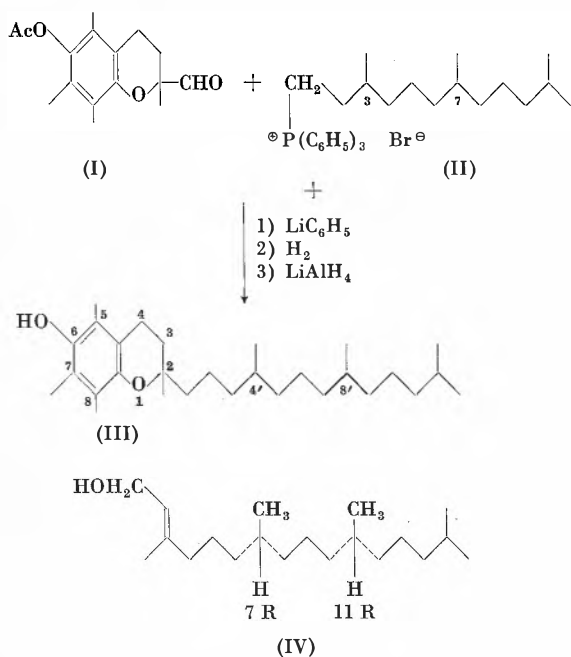
## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## Über eine neue Vitamin-E-Synthese\*

Der biologisch wirksamste Vitamin-E-Faktor, das *d*- $\alpha$ -Tocopherol (III), ist ein 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl-2-trimethyltridecyl-chroman<sup>1</sup>. Die C-Atome 2, 3 und 4 des Chromanrings, die C-2-Methylgruppe und die aliphatische C-2-Seitenkette verkörpern zusammen das Kohlenstoffgerüst des Phytols (IV). Das Molekül enthält drei verschiedene Asymmetriezentren an C-2, C-4' und C-8'. Acht Stereoisomere (vier Racemate) sind somit theoretisch möglich.

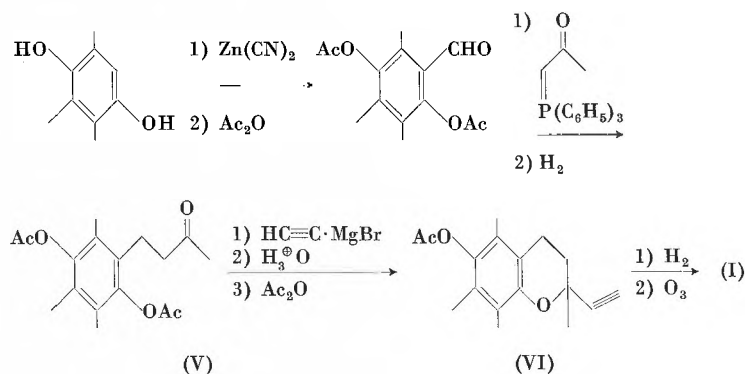
Wie kürzlich gezeigt wurde<sup>2,3</sup>, besitzt natürliches Phytol an beiden asymmetrischen C-Atomen, C-7 und C-11, R-Konfiguration<sup>4</sup>. Über die absolute Konfiguration des in der Natur vorkommenden *d*- $\alpha$ -Tocopherols ist dagegen nichts bekannt<sup>5</sup>.



Die in der Literatur beschriebenen Synthesen des  $\alpha$ -Tocopherols, die von Trimethylhydrochinon und natürlichem Phytol oder Phytolbromid aus natürlichem Phytol oder totalsynthetischem Isophytol ausgehen<sup>6</sup>, liefern stets ein an C-2 racemisches Produkt. Bei Verwendung von natürlichem Phytol entsteht ein Gemisch zweier Epimeren, nämlich (2(+), 4'R, 8'R)- und (2(-), 4'R, 8'R)- $\alpha$ -Tocopherol<sup>7</sup>, mit Isophytol wird totalracemisches  $\alpha$ -Tocopherol gebildet.

Es erschien uns daher von besonderem Interesse, eine Synthese zu entwickeln, die es gestattet, die Konfiguration an C-2 selektiv festzulegen und bestimmte Stereoisomere des  $\alpha$ -Tocopherols, insbesondere die beiden oben erwähnten Epimeren, in reiner Form darzustellen.

Die Synthese wurde zuerst mit racemischen Ausgangsprodukten erprobt und dann auf optisch aktive Reaktionspartner übertragen. So reagiert das Formylchroman (I) mit Hexahydrofarnesyltriphenylphosphoniumbromid (II) unter den Bedingungen der Wittig-Reaktion mit nachfolgender Hydrierung und reduzierender Verseifung zu  $\alpha$ -Tocopherol.



Die Darstellung von (I) gelang aus Trimethylhydrochinon, das in vier Stufen in das aromatische Keton (V)<sup>9</sup> und anschließend in das Äthynylchroman (VI) verwandelt

\* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schuls-Tarasp am 8. September 1962. Auszugsweise mitgeteilt am Vitamin-E-Symposium vom 4. bis 6. Juni 1962 in Zürich, vgl.<sup>6</sup>, und am Internationalen Symposium für Naturstoffe vom 12. bis 15. Juni 1962 in Brüssel. Vorläufige Mitteilung. Die ausführliche Arbeit wird in *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht.

<sup>1</sup> Die Numerierung entspricht einem Vorschlag von P. KARRER, H. KOENIG, B. H. RINGIER und H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 1139.

<sup>2</sup> J. W. K. BURELL, L. M. JACKMAN und B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 263.

<sup>3</sup> P. CRABBE, C. DJERASSI, E. J. EISENBRAUN und S. LIU, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 264.

<sup>4</sup> Wir verwenden zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration das von R. S. CAHN, C. K. INGOLD und V. PRELOG, *Experientia* 12 (1956) 81, vorgeschlagene System.

<sup>5</sup> Über unsere Arbeiten zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des natürlichen *d*- $\alpha$ -Tocopherols werden wir später berichten.

<sup>6</sup> Eine zusammenfassende Darstellung der Chemie des Vitamins E findet sich bei O. ISLER, P. SCHUDEL, H. MAYER, J. WÜRSCH und R. RÜEGG, *Vitamins & Hormones* 20 (1962) 389; dort weitere Literatur.

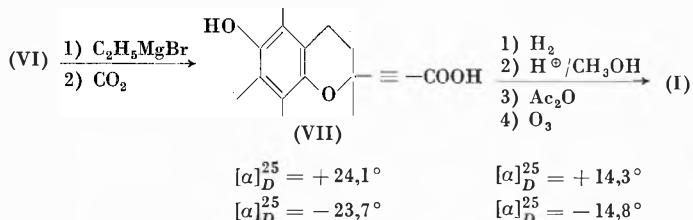
<sup>7</sup> In Ermangelung der Kenntnis der absoluten Konfiguration an C-2 bezeichnen wir die im Epimerengemisch vorliegenden  $\alpha$ -Tocopherole mit (2(+), 4'R, 8'R)- bzw. (2(-), 4'R, 8'R)- $\alpha$ -Tocopherol, wobei 2(+) bzw. 2(-) für den positiven bzw. negativen Drehungsbeitrag von C-2 stehen. Für Tocopherole mit racemischer Seitenkette gilt dementsprechend (2(+), 4'RS, 8'RS)- bzw. (2(-), 4'RS, 8'RS). Vgl. Tabelle 1 und <sup>6</sup>.

<sup>8</sup> P. SCHUDEL, H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER, *Chimia* 16 (1962) 368.

<sup>9</sup> Ähnliche Ketone wurden bereits von W. JOHN und H. PINI, *Z. physiol. Chem.* 273 (1942) 225, zur Synthese von totalracemischem  $\alpha$ -Tocopherol verwendet.

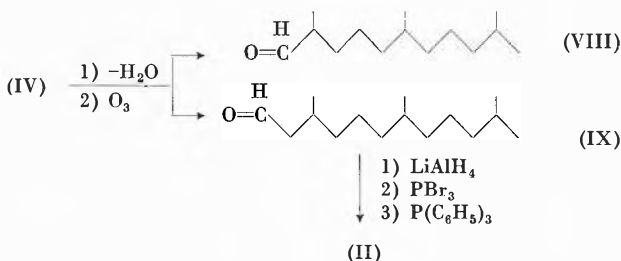
delt wurde. Partialhydrierung und Ozonisierung lieferten schließlich den gewünschten Aldehyd (I).

Es gelang nicht, (I) über diastereomere Derivate in optische Antipoden zu zerlegen. Die aus (VI) durch Grignardierung und Einwirkung von CO<sub>2</sub> erhältliche Carbonsäure (VII) ließ sich dagegen über die diastereomeren Chininsalze glatt in Enantiomere spalten. Partialhydrierung, nachfolgende Veresterung, Acetylierung und



Ozonisierung ergaben schließlich unter Erhalt der Konfiguration an C-2 die beiden enantiomeren Formylchromane (I) in optisch reiner Form.

Die Darstellung von (II) gelang ausgehend von Hexahydrofarnesol in zwei Stufen. (3R,7R)-(II) wurde aus natürlichem Phytol hergestellt: Dehydratisierung und nachfolgende Ozonisierung lieferten entgegen den Angaben von P. CRABBE und Mitarbeitern<sup>3</sup> zwei Aldehyde, den «C<sub>14</sub>-Aldehyd» (VIII) und den «C<sub>15</sub>-Aldehyd» (IX).



(IX) ergab unter Erhalt der Konfiguration an C-3 in drei Stufen (3R,7R)-(II). Die Umsetzung der beiden enantiomeren Formylchromane (I) mit totalracemischem (II) bzw. (3R,7R)-(II) lieferte schließlich die in Tabelle 1 aufgeführten α-Tocopherole, die durch die spezifische Drehung ihrer p-Phenylazobenzoate und Kaliumferricyanid-Oxydationsprodukte<sup>10</sup> charakterisiert wurden.

Tabelle 1

α-Tocopherol	p-Phenylazobenzoat [α] <sub>600</sub> <sup>25</sup> (CHCl <sub>3</sub> )	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> - Oxydationsprodukt [α] <sub>D</sub> <sup>25</sup> (Isooctan)
(2(+),4'R,8'R)	+ 6,99°	+ 24,9° <sup>12</sup>
(2(-),4'R,8'R)	- 7,65°	- 24,7° <sup>12</sup>
(2(+),4'RS,8'RS)	+ 6,96°	+ 25,8° <sup>12</sup>
(2(-),4'RS,8'RS)	- 7,47°	- 23,6° <sup>12</sup>
Natürliches d-α-Tocopherol (+) an C-2) <sup>11</sup>	+ 7,07°	+ 26,0° <sup>13</sup>
(-) an C-2) <sup>11</sup>	- 7,64° <sup>8</sup>	- 25,8° <sup>13, 14</sup>

<sup>10</sup> D. R. NELAN und C. D. ROBESON, *Nature* 193 (1962) 477.

<sup>11</sup> Vgl.<sup>8</sup>, Anmerkung 4.

<sup>12</sup> Spezifische Drehungen des rohen K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Oxydationsproduktes.

<sup>13</sup> Vgl.<sup>8</sup>, Anmerkung 6.

<sup>14</sup> Vgl. die soeben erschienene Veröffentlichung von C. D. ROBESON und D. R. NELAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3196.

H. MAYER, P. SCHUDEL, R. RÜEGG und O. ISLER

Chemische Forschungsabteilung der  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Umformungen von α-Tocopherol\*

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten auf dem Vitamin-E-Gebiet interessierten wir uns

- für die Herstellung von α-Tocopherol (I) mit unnatürlicher Konfiguration an C-2, und
- für die Konstitution des von MARTIUS und EILINGSFELD<sup>1</sup> und NELAN und ROBESON<sup>2</sup> beschriebenen Kaliumferricyanid-Oxydationsproduktes von α-Tocopherol, welches kürzlich von DRAPER *et al.*<sup>3</sup> als α-Tocopherol-Metabolit erkannt worden ist.

\* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schuls-Tarasp am 8. September 1962. Vorläufige Mitteilung. Die ausführliche Arbeit wird in *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht.

<sup>1</sup> C. MARTIUS und H. EILINGSFELD, *Liebigs Ann. Chem.* 607 (1957) 159.

<sup>2</sup> D. R. NELAN und C. D. ROBESON, *Nature* 193 (1962) 477.

<sup>3</sup> H. H. DRAPER, A. S. CSALLANY und S. N. SHAH, *Biochim. Biophys. Acta* 59 (1962) 527.

Die Herstellung von α-Tocopherol mit unnatürlicher Konfiguration an C-2\*\* gelang uns ausgehend von natürlichem d-α-Tocopherol ((+) an C-2)<sup>4</sup>  $[[\alpha]_D^{25} \text{ «K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{»}^5 = +26^\circ \text{ (Isooctan)}]$  auf folgendem Wege:

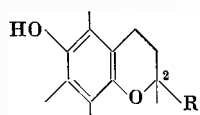
\*\* Auszugsweise mitgeteilt am Vitamin-E-Symposium vom 4. bis 6. Juni 1962 in Zürich (vgl. O. ISLER, P. SCHUDEL, H. MAYER und R. RÜEGG, *Vitamins & Hormones* 20 [1962] 389) und am Internationalen Symposium für Naturstoffe vom 12. bis 15. Juni 1962 in Brüssel.

<sup>4</sup> In Ermangelung der Kenntnis der absoluten Konfiguration von natürlichem α-Tocopherol bezeichnen wir im nachfolgenden die an C-2 epimeren α-Tocopherole mit «(+) an C-2» (positiver Drehungsbeitrag von C-2) und «(-) an C-2» (negativer Drehungsbeitrag von C-2). Vgl. auch H. MAYER, P. SCHUDEL, R. RÜEGG und O. ISLER, *Chimia* 16 (1962) 367.

<sup>5</sup>  $[\alpha]_D^{25} \text{ «K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{»}$  steht für die spezifische Drehung des Kaliumferricyanid-Oxydationsproduktes von α-Tocopherol, vgl.<sup>2</sup>

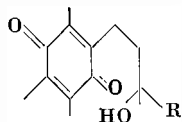
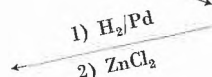
<sup>6</sup> Mittelwert der von uns erhaltenen Rohprodukte der K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Oxydation, vgl.<sup>2</sup>

(+) an C-2: 100%



I: R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
(+) an C-2: 20%  
(-) an C-2: 80%

III: R = CH<sub>3</sub>

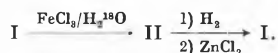


II: R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
IV: R = CH<sub>3</sub>

Oxydation mit wässriger Ferrichloridlösung führte zu  $\alpha$ -Tocopherylchinon (II) unter Erhalt<sup>7</sup> der Konfiguration an C-2. Nachfolgende katalytische Reduktion und Behandlung des entstandenen  $\alpha$ -Tocopherylhydrochinons mit ZnCl<sub>2</sub> ergab ein  $\alpha$ -Tocopherol-Epimerengemisch, in welchem das  $\alpha$ -Tocopherol ((-) an C-2) zu 80% enthalten war. Aus dem entsprechenden Gemisch der *p*-Phenylazobenzoate konnte durch Umkristallisieren bis zur konstanten Drehung  $\alpha$ -Tocopheryl ((-) an C-2)-*p*-phenylazobenzoat [ $[\alpha]_{600}^{25} = -7,64^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>)] isoliert und durch reduzierende Verseifung mit LiAlH<sub>4</sub> in reines  $\alpha$ -Tocopherol ((-) an C-2) [ $[\alpha]_{D}^{25} = +0,19^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH);  $[\alpha]_{D}^{25}$  «K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>» = -25,8° (Isooctan)] übergeführt werden.

Die Oxydation von  $\alpha$ -Tocopherol ((+) oder (-) an C-2) mit alkalischem Ferricyanid<sup>1-3</sup> liefert ein gelbes, viskoses Öl, dessen spezifische Drehung im Vergleich zu  $\alpha$ -Tocopherol stark erhöht ist und das deshalb zur eindeutigen Differenzierung von  $\alpha$ -Tocopherolen mit verschiedener Konfiguration an C-2 herangezogen werden kann<sup>2</sup>. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Oxydation des Chromanols (III) gibt in etwa 72% Ausbeute ein gelbes, kristallines Produkt (V) (C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>), welches analoge spektrale Daten aufweist wie das K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Oxydationsprodukt von  $\alpha$ -Tocopherol<sup>8</sup>. Die nachfolgenden Umsetzungen stehen in völliger Übereinstimmung mit der Struktur V<sup>9</sup>.

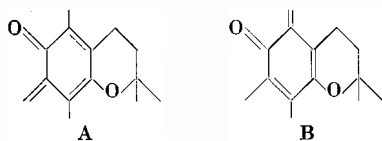
<sup>7</sup> Gestützt durch den Einbau von <sup>18</sup>O in  $\alpha$ -Tocopherol beim Übergang



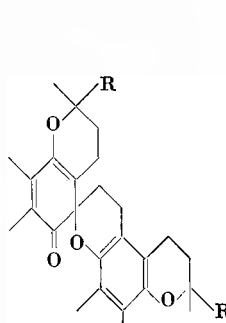
Wir danken Herrn Prof. Dr. V. PRELOG und Herrn Dr. J. SEIBL (ETH, Zürich) für die Aufnahme der Massenspektren.

<sup>8</sup> Hydroxychinon (IV bzw. II) konnte immer in kleineren Mengen bei der K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Oxydation von III bzw.  $\alpha$ -Tocopherol nachgewiesen werden.

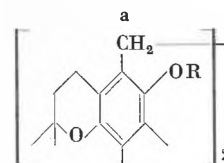
<sup>9</sup> Mechanistische Überlegungen ließen vier mögliche, sich durch Dimerisierung von A oder (und) B ableitende, und mit den Daten



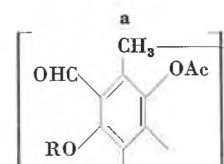
des Oxydationsproduktes im Einklang stehende Strukturen als wahrscheinlich erscheinen.



V: R = CH<sub>3</sub>  
X: R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>



VI: R = H  
VII: R = COCH<sub>3</sub> (4Ha: 156 c/s)<sup>10</sup>



VIII: R = H (4Ha: 179 c/s)<sup>10</sup>  
IX: R = COCH<sub>3</sub> (4Ha: 181 c/s)<sup>10</sup>

Katalytische Hydrierung von V gab das kristalline Diphenol VI, welches in das Diacetat VII umgewandelt wurde. Nach der Dehydrierung mit überschüssigem Dichlordicyanbenzochinon gefolgt von Ozonisierung und Behandlung mit wässriger Natriumbisulfidlösung konnte das kristalline Salicylaldehyd-Derivat VIII (und nach Acetylierung IX) isoliert werden.

An verschiedenen Modellsstoffen wurde beobachtet, daß der Ersatz einer aromatischen Alkylgruppe (oder eines Wasserstoffatoms) durch eine Formylgruppe sich im Kernresonanzspektrum mit einer markanten Änderung der chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome an den entsprechenden *ortho*-ständigen Methyl- oder Methylene-Gruppen zu erkennen gibt. Die Banden der *ortho*-ständigen Methyl- oder Methylene-Protonen verschieben sich gegen tieferes Feld («*de-shielding*») in der Größenordnung von 20 c/s, während die Banden der *para*-ständigen Methyl- oder Methylene-Protonen sich entsprechend nur in der Größenordnung von 5 c/s verschieben. Die Änderung der chemischen Verschiebung der 4 Methyleneprotonen (4Ha) ( $\delta = 23$  c/s bzw. 25 c/s)<sup>10</sup> gegen tieferes Feld beim Übergang von VII nach VIII bzw. IX ist somit nur mit den Strukturen VI bis IX und damit nur mit V vereinbar und schließt die drei anderen Strukturisomeren<sup>9</sup> aus.

Auf Grund obiger Befunde und analoger Umsetzungen mit dem Hauptprodukt<sup>8</sup> der Kaliumferricyanid-Oxydation von  $\alpha$ -Tocopherol (I) weisen wir diesem die Struktur X zu<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 60 Mc/s aufgenommen. Tetramethylsilan diente als interner Standard.

<sup>11</sup> Soeben erschien die Veröffentlichung von D. R. NELAN und C. D. ROBESON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2963, in welcher die Autoren die Struktur X für das K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Oxydationsprodukt von  $\alpha$ -Tocopherol vorschlagen.

P. SCHUDEL, H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER\*

Chemische Forschungsabteilung der  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

\* Experimentell mitbearbeitet von Herrn J. METZGER.

## Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le diphényle\*<sup>1</sup>

### I. Introduction

Divers projets de réacteurs nucléaires de puissance proposent, comme caloporteur et modérateur, certains hydrocarbures aromatiques nommés plus généralement liquides organiques, dont l'abréviation est représentée par les lettres L.O. Pour tous ces réacteurs, seuls le diphényle et les mélanges de terphényles *ortho*, *méta* et *para* ont été pris en considération. Ces liquides organiques ont comme avantage sur d'autres produits, une bonne stabilité thermique, il est en effet possible de les porter sans décomposition jusqu'à 300 ou 400°C, ainsi qu'une bonne stabilité au rayonnement dans la pile.

Le contrôle de la pureté dite « nucléaire » de ces liquides, aussi bien à l'état neuf qu'en cours d'utilisation se justifie, d'une part pour des raisons évidentes de protection et d'autre part, pour les renseignements précieuses que l'on peut en tirer, notamment en ce qui concerne le mécanisme de la corrosion à la surface des tuyauteries dans lesquelles circule le produit irradié. La concentration des impuretés métalliques tant dans les produits neufs que dans les produits en cours d'utilisation, doit être réduite et maintenue au-dessous de quelques parties par million (p.p.m.). Il n'existe pas actuellement de normes universellement adoptées en ce qui concerne leur teneur en impuretés activables. A titre provisoire, on peut se fixer les spécifications suivantes, Fe: 5 p.p.m., Al: 1 p.p.m., Cu: 1 p.p.m., Cr: 1 p.p.m., Cl: 8 p.p.m., Na: 0,3 p.p.m. et Mn: 0,1 p.p.m.

Comme nous pouvons le constater, le contrôle de cette pureté demande la mise au point de méthodes de dosage de traces d'éléments dans des milieux organiques très stables et difficiles à détruire. C'est à ce problème que nous nous sommes intéressés dans nos laboratoires et plus spécialement au dosage du fer, du chrome, du nickel, du manganèse et du cobalt dans le diphényle non utilisé, ainsi que dans le diphényle irradié et ceci en collaboration avec l'Institut Fédéral de Recherches en matière de Réacteurs à Würenlingen.

Nous ne considérerons ici que la séparation et le dosage du fer, du chrome et du nickel. Ce sont en effet les trois éléments principaux entrant dans la composition de l'acier 18/8 dont était constituée la boucle d'irradiation dans laquelle a circulé le diphényle que nous avons à analyser, afin d'en tirer des renseignements sur le mécanisme de la corrosion.

L'analyse de traces métalliques dans le diphényle peut se diviser en deux parties principales: premièrement, la séparation des éléments du produit de base et deuxièmement, le dosage proprement dit de ces éléments.

### II. Séparation

a) *Par extraction.* Pour séparer du diphényle irradié le Fe, le Cr et le Ni, nous avons tout d'abord appliqué une méthode mise au point par le centre d'étude nucléaire de Grenoble, qui consiste à dissoudre l'échantillon irradié dans le benzène et extraire ensuite certains éléments au moyen de HCl 8-N. Les résultats ont été négatifs, le rendement de l'extraction étant très faible, soit de l'ordre de 20% environ.

Nous avons alors utilisé la méthode suivante, qui consiste à fondre le diphényle et extraire les impuretés métalliques avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique à chaud. Le spectre de l'activité gamma du diphényle irradié, enregistré avant la séparation, comparé au spectre de l'activité gamma de la phase acide, obtenue après séparation, nous a permis de nous rendre compte du rendement de l'extraction (Fe: 70%, Ni: 75%, Cr 12%). Malgré plusieurs extractions successives, il ne nous a pas été possible d'augmenter ces rendements. Il semble donc que certains éléments (radioisotopes) restent dans la phase organique sous forme de combinaisons organo-métalliques stables, ce qui serait spécialement le cas pour le chrome. Cette méthode d'extraction n'est donc pas quantitative. Elle permet toutefois, pour certains éléments comme le fer, en tenant compte du rendement, d'obtenir des résultats satisfaisants. Pour d'autres par contre, et notamment dans le cas du chrome, les résultats du dosage n'ont pas été concluants et manquent de précision.

b) *Par minéralisation.* Nous avons alors cherché à mettre au point une méthode de séparation plus générale, en nous basant sur la destruction, par voie humide, du composé organique. Nous avons tout d'abord essayé de minéraliser le diphényle uniquement au moyen d'acide nitrique à chaud. L'opération est longue et demande beaucoup d'acide, ce qui a pour effet de contaminer démesurément la solution par les impuretés contenues dans ce réactif. Aussi, a-t-il fallu réduire la quantité d'acide au minimum. Nous y sommes parvenus en traitant d'abord le diphényle avec de l'acide sulfurique concentré. Le produit ainsi obtenu est facilement détruit par l'acide nitrique concentré à chaud. De cette manière, 1 g de diphényle peut être minéralisé en utilisant 1 ml d'acide sulfurique et 5 ml d'acide nitrique, en présence de 1 ml de NaCl 5% comme support minéral.

### III. Contaminations

Malgré la faible quantité d'acide nécessaire, les contaminations se sont révélées être encore trop grandes par rapport à la proportion des éléments à doser, et ceci spécialement en ce qui concerne le fer. Avec 5 ml d'acide nitrique nous introduisons en effet 14 µg de fer, pour

\* Eingegangen am 21. September 1962.

<sup>1</sup> Vortrag vor der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. September 1962 in Schuls-Tarasp.

7  $\mu\text{g}$  environ contenus dans 1 g de diphényle. Il est donc impossible de doser avec précision cet élément dans ces conditions. Nous avons alors purifié cet acide par une distillation fractionnée, ce qui nous a permis d'abaisser sa teneur en fer d'un facteur de 4. 5 ml d'acide nitrique ne renferment donc plus que 3,4  $\mu\text{g}$  soit une quantité deux fois plus petite que celle à déterminer, ce qui permet d'effectuer un dosage plus précis.

Malgré quelques distillations répétées, dans l'intention d'augmenter encore la pureté de l'acide, il ne nous a pas été possible de réduire la quantité de fer, qui reste à peu près constante après la première distillation.

Les contaminations dues à d'autres éléments ainsi qu'à d'autres réactifs sont négligeables.

#### IV. Les pertes

Les pertes au cours de la minéralisation ont été contrôlées à l'aide de radioisotopes. Dans le cas du dosage du fer, nous avons ajouté au diphényle avant la minéralisation, du Fe-59 d'une période de 45 jours. La mesure de l'activité au moyen du spectre gamma pour le diphényle irradié et par un comptage ordinaire pour le diphényle neuf, avant et après destruction, nous indique ces pertes. Pour le dosage du chrome, nous avons utilisé le Cr-51 d'une période de 28 jours. En ce qui concerne le nickel, n'ayant pas de radioisotope à disposition, nous avons décidé de marquer au départ le diphényle avec du Co-60 d'une période de 1924 jours, le cobalt ayant des comportements semblables au nickel. En travaillant soigneusement, les pertes sont très faibles, soit de l'ordre de 1 à 5%. Elles peuvent être négligées.

#### V. Le dosage

Le dosage proprement dit des éléments est effectué directement sur le résidu de la minéralisation par des méthodes spectrophotométriques, sans séparation préalable. Ces méthodes ont retenu notre attention par leur sensibilité, leur spécificité et leur simplicité. Elles sont classiques et bien décrites dans la littérature. Nous ne les considérerons pas en détail ici, mais ne ferons que mentionner quelques caractéristiques essentielles (v. tableau 1).

#### VI. Résultats

La durée des opérations pour une telle analyse est d'environ 4 heures, soit 3 heures pour la minéralisation

Tableau 1: Sensibilités des méthodes spectrophotométriques choisies

Eléments	Réactifs	Sensibilité $\mu\text{g/ml}$ ( $\epsilon$ )	Interférences
Fe <sup>2+</sup>	$\alpha\alpha'$ dipyridine	8000 (522 m $\mu$ )	} Aucune dans nos conditions de dosage
Cr <sup>6+</sup>	diphényl-carbazide	30000 (540 m $\mu$ )	
Ni <sup>3+</sup>	diméthyl-glioxime	15000 (465 m $\mu$ )	

\* La légère interférence due au Fe<sup>3+</sup> est compensée si l'on introduit dans l'essai à blanc, une quantité de fer bien déterminée correspondant à celle se trouvant dans l'échantillon à analyser et que nous avons déterminé précédemment. La sensibilité est donnée par le coefficient d'extinction molaire.

de 1 g d'échantillon et 1 heure pour le dosage des trois éléments. Il est bien entendu que le temps total nécessaire pour effectuer une série de dix analyses reste à peu près le même que celui utilisé pour une seule.

Dans un diphényle ayant circulé 17 jours dans une boucle d'irradiation soumise à un flux de neutrons thermiques intermittent de  $6 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec, nous avons trouvé 7,1 p.p.m. ( $\pm 1$ ) de Fe, 1,6 p.p.m. ( $\pm 0,3$ ) de Cr et 0,8 p.p.m. ( $\pm 0,1$ ) de Ni. Le même diphényle neuf, c'est-à-dire avant irradiation, contient 6 p.p.m. ( $\pm 2$ ) de Fe, 0,2 p.p.m. ( $\pm 0,1$ ) de Cr, le Ni n'ayant pas encore été déterminé. Ces résultats nous permettent donc de dire que 1,1 p.p.m. de Fe et 1,4 p.p.m. de Cr proviennent de l'acier 18/8 dont était constitué les conduites de circulation.

#### VII. Conclusion

L'analyse de traces d'éléments dans le diphényle est d'autant plus aisée que la prise initiale est plus faible. Celle-ci est toutefois limitée par la sensibilité des méthodes choisies. Une analyse des éléments par activation nous permettrait certainement de réduire encore cette prise et de ce fait, diminuer la concentration des ions étrangers, la quantité de réactif et la durée des opérations ainsi que les risques de pertes et de contaminations, c'est le problème que nous étudions actuellement.

W. HAERDI, D. MONNIER et ED. MARTIN

Laboratoires de Chimie Minérale,  
de Chimie Analytique et de Microchimie  
de l'Université, Ecole de Chimie de Genève

## Fraktionierung von Farb- und Geschmacksstoffen des Röstkaffees mittels Sephadex G 25\*

Farbe und Geschmack sind Qualitätsmerkmale des Kaffees und daher von unmittelbar praktischem Interesse.

Das Spektrum von Kaffee-Aufgüssen ist schon früher aufgenommen und einzelne Züge sind der Chlorogen-

\* Eingegangen am 20. Oktober 1962.

säure, dem Coffein und dem Furfurol zugeschrieben worden<sup>1,2</sup>. Selbstverständlich kann die Farbe nur kleinstenteils diesen Substanzen zugeordnet werden. Hauptverantwortlich für die Farbe sind wohl beim Rösten

<sup>1</sup> A. C. LITTLE und G. MACKINNEY, *Food Technol.* 10 (1956) 503.

<sup>2</sup> R. G. MOORES et al., *Anal. Chem.* 20 (1948) 620.

entstandene braune Stoffe («Melanoidine») unbekannter Natur. Es sollte versucht werden, zumindest über das Molekulargewicht dieser Melanoidine näheren Aufschluß zu gewinnen.

Am Geschmack<sup>3</sup> des Kaffees sind Coffein, Trigonellin, Chlorogensäure, sowie verschiedene einfachere organische Säuren mitbeteiligt. Die stofflichen Träger der charakteristischen Geschmacksnote echten Kaffees sind jedoch unbekannt; sie sind kaum identisch mit den Bestandteilen des kompliziert zusammengesetzten Kaffeegeruchs, obschon auch sie tatsächlich nicht mit der Zunge, sondern mit dem Geruchssinn wahrgenommen werden<sup>4</sup>.

Es gelang, konzentrierte Kaffee-Aufgüsse an Säulen von Sephadex G 25 in Fraktionen aufzutrennen, die sich nach Farbe bzw. Spektrum, Geschmack und chemischer Zusammensetzung deutlich unterschieden: Abb. 1. Das hier für Columbia-Kaffee wiedergegebene Bild bestätigte sich prinzipiell auch bei Afrika- und Santos-Kaffee ähnlichen Röstgrades; bei Columbia allerdings war die Auftrennung der zweiten Hauptfraktion besonders deutlich.

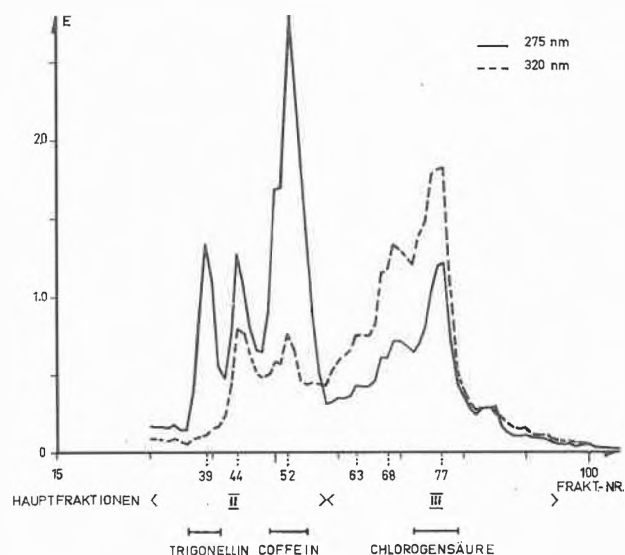


Abb. 1. Auftrennung von Röstkaffee-Farbstoffen an Sephadex-G 25-Säule bei Elution mit Wasser

Wir unterscheiden drei Hauptfraktionen: I, II und III; die erste, rasch laufende, höhermolekulare Fraktion (Molekulargewicht gemäß dem Sephadex-Typus vermutlich über 4000) ist in Abb. 1 weggelassen. Das Mengenverhältnis der drei Hauptfraktionen hängt von der Röstung ab.

Die Spitzenfraktionen (Nr. 39, 44, 52, 63, 68, 77) zeigen grundsätzlich drei verschiedene Spektrentypen:

<sup>3</sup> «Geschmack» verwenden wir hier durchwegs im Sinne des Laien, nicht des Physiologen.

<sup>4</sup> H. STREULI, unveröffentlichte Arbeiten (1961).

- Typus Melanoidin (Absorption gegen den längerwelligen Bereich monoton sinkend, teilweise mit Schulter bei etwa 280 nm): Nr. 44,
- Typus Trigonellin/Coffein (Maxima bei 265/275 nm): Nr. 39 und 52,
- Typus Chlorogensäure (Schulter bzw. Maximum um 290 bzw. 320 nm): Nr. 63, 68, 77.

Papierchromatographisch<sup>5</sup> aufgefundene chemische Bestandteile entsprachen den Spektren der betreffenden Fraktionen.

Die Retentionszeiten der aufgefundenen Substanzen (Trigonellin, Coffein, Chlorogensäure) an der Sephadex-Säule entsprechen wider Erwarten nicht den Molekulargewichten; ein gleichermaßen aufgetrenntes Gemisch der reinen Stoffe zeitigte dasselbe Resultat.

Zur Geschmacksprüfung wurde an kürzern, dicken Säulen aufgetrennt, um nicht allzu verdünnte Proben zu erhalten. Trotz der geringeren Trennschärfe fand sich der charakteristische Geschmack kalten Kaffees scharf in einer kleinen Fraktion wieder, die in der ersten Hälfte der zweiten Hauptfraktion liegt. Ein Vergleich der Spektren dieser Fraktion mit denjenigen der unmittelbar vorangehenden und folgenden Fraktionen ließ keinerlei Unterschiede erkennen. Ein bestimmtes Spektrum ist also vorläufig kein Indikator für den typischen Kaffeegeschmack. – Andere Fraktionen zeigten grünfruchtigen, karamelartigen, brenzlichen, säuerlichen u. a. Geschmack.

Die höchstmolekularen bzw. kolloidalen Bestandteile (erste Hauptfraktion) tragen zwar maßgeblich zur Farbe (Spektren vom Melanoidin-Typus), aber überhaupt nicht zum Geschmack des Kaffees bei.

Nach vorläufigen Versuchen an karamelisierter Saccharose (Saccharose – ein wichtiger Bestandteil des Rohkaffees) eignet sich Sephadex auch hier zur Fraktionierung. Allgemein dürfte Sephadex zur Untersuchung von Melanoidinen erfolgversprechend sein.

Eine ausführliche Darstellung soll andernorts erfolgen.

Den Herren F. SCHAUB, G. HASSLER und R. GASSER danke ich für geschickte Mitarbeit.

### Experimentelles

Abb. 1: Säule 203 × 0,8 cm; aufgetragen 1 ml frischer Columbia-Aufguß, 9,1% TS; Elution mit Wasser, Fraktionen von 1 ml aufgefangen. Angabe der optischen Dichte *E* in Verdünnung 1:20.

Geschmacksprüfung: Säule 80 × 5 cm; aufgetragen 75 ml Robusta-Aufguß, 11,4% TS; Fraktionen von 20 ml.

<sup>5</sup> L. KOGAN *et al.*, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1118.

H. STREULI

Thomi & Franck AG, Basel

## Chronique Chronik Cronaca

### Nobelpreise 1962

*Der Nobelpreis für Chemie* wurde zu gleichen Teilen den britischen Wissenschaftlern JOHN KENDREW und Dr. MAX PERUTZ, beide an der Abteilung für molekulare Biologie des medizinischen Forschungsrates der Universität Cambridge, zuerkannt für ihre Strukturforschungen auf dem Gebiete der Globuline. KENDREW befaßte sich vor allem mit der Strukturforschung von Myoglobin, PERUTZ mit der des Hämoglobins der roten Blutkörperchen.

*Den Nobelpreis für Physik* erhielt der sowjetische Wissenschaftler LEW DAVIDOWITSCH LANDAU, Professor an der Nauk-Akademie in Moskau, für seine bahnbrechenden Theorien auf dem Gebiete der Materieverdichtung, insbesondere flüssigen Heliums.

*Der Nobelpreis für Medizin* wurde gemeinsam den Genetikern FRANCIS HARRY COMPTON CRICK (England), MAURICE HUGH FREDERICK WILKINS (England) und JAMES DEWEY WATSON (USA) verliehen für ihre Entdeckungen der Molekularstruktur der Nucleinsäure und deren Bedeutung für die Informationsübermittlung in der lebenden Materie.

### Weitere Ehrungen

*Der Marcel-Benoist-Preis* für die Förderung wissenschaftlicher Forschung des Jahres 1961 wurde Prof. Dr. phil. et med. h. c. WERNER KUHN, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Basel, zuerkannt für die physikalisch-chemische Deutung fundamentaler Lebensvorgänge.

*Die Priestley-Medaille*, die höchste Auszeichnung der American Chemical Society, wird im Frühjahr 1963 an Dr. P. DEBYE, Professor für Physik und Chemie an der Cornell-University in Ithaca (New York), Nobelpreisträger 1936, verliehen werden.

Anlässlich der Festsitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker an der 102. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte wurden folgende Auszeichnungen verliehen:

*Der Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik* an Dr. M. EIGEN, Abteilungsleiter am Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen, für seine erfolgreichen kinetischen Untersuchungen über den Verlauf schneller Reaktionen in Lösungen mit Halbwertszeiten zwischen  $10^{-8}$  und 1 Sekunde.

*Die August-Wilhelm-von-Hofmann-Denk Münze* an Dr. W. VON DOERING, Professor für organische Chemie an der Yale University, New Haven, (Conn., USA), in Anerkennung seiner Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der präparativen und theoretischen organischen Chemie, seiner Arbeiten über Tropyliumsalze, die, die E. Hückel-Regel bestätigend, ein neues aromatisches System erschlossen haben, sowie seiner Arbeiten über Carbene.

*Die Emil-Fischer-Medaille* an Dr. O. WESTPHAL, Professor für Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau, und Direktor des Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau, für seine Aufdeckung chemischer Veränderungen, die mit morphologischen Veränderungen von Bakterien einhergehen, und für seine Beiträge zur Chemie der Bis-desoxy-zucker.

*Universität Basel.* Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat Dr. WALTER HABICHT, Professor an der Universität Saarbrücken, zum ordentlichen Professor für Mathematik gewählt.

*Universität Bern.* Dr. OTHMAR SCHINDLER, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut der Firma Dr. A. Wander AG, Bern, wurde zum Privatdozenten ernannt mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen über Probleme der Konstitutionsermittlung organischer Naturstoffe (Umhabilitierung von der Universität Basel).

*Eidgenössische Technische Hochschule.* In Zürich verschied im Alter von 67 Jahren Dr. RAYMUND SÄNGER, außerordentlicher Professor für Atmosphärenphysik an der ETH. Der Verstorbenen war auch Redaktor der *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*.

*Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie.* Die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie wählte anlässlich ihrer Generalversammlung in Zürich Dr. CH. E. BARRELET zu ihrem neuen Präsidenten anstelle des verstorbenen Dr. A. WILHELM. Vizepräsident wurde E. JUNOD, Basel, und als neue Mitglieder ziehen Dr. O. NEUENSCHWANDER, Basel, Dr. F. STRÄULI, Winterthur, und H. STEINER, Zürich, in den Vorstand der Gesellschaft ein.

*Amt für geistiges Eigentum.* Der Bundesrat hat als weitere nebenamtliche Mitglieder der Beschwerdeabteilungen beim Amt für geistiges Eigentum für die laufende Amtsdauer gewählt: die Herren JACQUES HÄUSERMANN, Professor für Textilchemie am Technikum Winterthur, Prof. Dr. HANS KÖNIG, Direktor des Amtes für Maß und Gewicht, Bern, und Dr. HEINRICH ZOLLINGER, Professor für organisch-chemische Technologie an der ETH, Zürich.

*Europäische Gesellschaft für Arzneimittel-Toxikologie.* Pharmakologen und Toxikologen der führenden pharmazeutischen Unternehmungen aus Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Holland, Italien und der Schweiz haben in Zürich eine Europäische Gesellschaft für Arzneimittel-Toxikologie gegründet.

*Internationales Zentrum für theoretische Physik.* Der Haushaltsausschuß der Internationalen Atomenergiebehörde in Wien hat die Errichtung eines internationalen Zentrums für theoretische Physik in Triest gebilligt.

## Informations Informationen Notizie

### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 22. November: Dr. G. WITTMANN (Max-Planck-Institut für Biologie), Informationsübertragung zwischen Nucleinsäure und Protein, untersucht am Tabakmosaikvirus. – 13. Dezember: Prof. Dr. D. W. VAN KREVELEN (Allgemeine Kunstzijde Unie N. V., Arnhem), Ziele und Probleme der chemischen Reaktionstechnik.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 23. November: Prof. Dr. H. NITSCHMANN (Institut für organische Chemie der Universität Bern), Chemie der Labgerinnung der Milch. – 14. Dezember: Prof. Dr. E. HARDEGGER (Laboratorium für organische Chemie, ETH, Zürich), Orchinol, ein induzierter Abwehrstoff aus Orchideen.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 28. November: Prof. Dr. J. BIGELEISEN (Brookhaven National Laboratory Upton, L. I., New York, zurzeit Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), Chemistry of Isotopes. – 12. Dezember: Dr. J. W. CONFORTH (National Institute for Medical Research, London), The Stereochemistry of some Enzymic Reactions.

*Société chimique de Genève.* Une séance de communications par des membres de l'Université de Genève et de l'industrie privée genevoise. Date et titres des communications encore inconnus.

*Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 20. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für Wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), Bericht über das Internationale Kolloquium über Korpuskularphotographie, München 1962. – 6. Dezember: Prof. Dr. K. HAUFFE (Universität Frankfurt am Main), Über die lichtelektrischen und elektrophotographischen Eigenschaften von Zinkoxyd in sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre. – 13. Dezember: Dr. G. VIETH (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig), Fortschritte in der Sensitometrie.

*Machevo 1962.* Während dieser vom 21. bis 28. November dieses Jahres in Utrecht stattfindenden Sondermesse für Maschinen und Apparate der chemischen, pharmazeutischen, Nahrungs-, Genußmittel- und Molkereiindustrie wird ein grosser Kongreß mit Studientagungen auf verschiedenen Gebieten veranstaltet. Bereits festgesetzt sind Diskussionstage über «Unterhalt von Apparaten der Verfahrensindustrie», ein «N.I.Z.O.-Tag», ein «Korrosionstag», ein Tag über «Die Technische Ausführung des kontinuierlichen Pasteurisierens und Sterilisierens von Lebensmitteln» und über «Wärmeaustauscher». Der ganze Zyklus wird mit einem Vortrag des britischen Sachkenners Dr. H. A. THOMAS über «Automatisieren» geschlossen.

*Symposium über Bor-Stickstoff-Chemie.* Ein Internationales Symposium über Bor-Stickstoff-Chemie findet am 23. und 24. USA, statt. Organisator ist das U.S. Army Research Office, April 1963 an der Duke University, Durham (North Carolina, Durham. Näheres über die Möglichkeit der Teilnahme ist zu erfahren durch Dr. KURT NIEDENZU, Office of the Chief Scientist, U.S. Army Research Office, Box CM, Duke Station, Durham (North Carolina, USA).

*Die 36. Internationale Brüsseler Messe* findet vom 30. April bis 12. Mai 1963 in den Ausstellungshallen des Palais de Centenaire statt.

*Die Hauptversammlung 1963 der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften* findet vom 13. bis 17. Mai 1963 in Augsburg statt. Die Festversammlung als Hauptveranstaltung ist für den 16. Mai 1963 vorgesehen. Interessenten werden gebeten, sich an die Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen, Bunsenstraße 10, zu wenden.

*3. UNO-Atomkonferenz.* Die Generalkonferenz der IAEA nahm eine Resolution an, in welcher der Generaldirektor aufgefordert wird, gemeinsam mit dem Generalsekretär der Vereinigten Nationen für 1964 eine dritte internationale Konferenz über die friedliche Nutzung der Atomenergie vorzubereiten.

*Katalog der Kurse und Vorlesungen über das Gebiet der Atomenergie in den Ländern der OECD.* Die neueste Auflage dieses von der Europäischen Kernenergie-Agentur der OECD herausgegebenen Katalogs umfaßt das akademische Jahr 1962/63 und gibt Aufschluß über Ausbildungskurse und Vorlesungen auf den verschiedenen mit der Kernenergie zusammenhängenden Wissensgebieten an gegen 200 Universitäten, technischen Hochschulen und Forschungszentren Westeuropas. Interessenten steht er bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Ver-

einigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 11, Bern, zur Einsicht zur Verfügung. Im übrigen kann er direkt von der Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire de l'O. C. D. E., 38, boulevard Suche, Paris 16<sup>e</sup>, bezogen werden.

*Zeitschrift für Klinische Chemie.* Ab Anfang 1963 erscheint im Verlag de Gruyter, Berlin, eine *Zeitschrift für Klinische Chemie*. Als Herausgeber zeichnen JOACHIM BRUGSCH und ERNST SCHÜTTE. Sie werden unterstützt von einem international zusammengesetzten wissenschaftlichen Beirat, dem namhafte Spezialisten angehören. Die Schriftleitung hat G. E. HALDER, Berlin-Nikolassee, inne. Folgende Veröffentlichungen sind vorgesehen: 1. Originalarbeiten aus dem Gesamtgebiet der klinischen Chemie, besonders neuer Entwicklungen in der klinischen Laboratoriumsmethodik und methodischer Fortschritte. 2. Übersichtsreferate zur raschen Orientierung über den derzeitigen Stand eines Wissensgebietes. 3. Kurze Mitteilungen, die die Möglichkeit geben, neue Erkenntnisse auf schnellstem Wege bekanntzumachen. Es werden jährlich sechs Hefte erscheinen. Das Jahresabonnement kostet DM 36.–, der Einzelheftpreis DM 9.–. Manuskriptsendungen werden erbeten an den Schriftleiter: Dipl.-Chem. G. E. HALDER, Beskidenstraße 37, Berlin-Nikolassee.

*Die Chemical Abstracts* werden ab 1963 in vier getrennt erhältlichen Teilen erscheinen. Es sind dies: CA-Biochemical Sections, CA Organic Sections, CA Physical Chemistry Sections und CA Macromolecular Sections. Jeder dieser Teile wird im Jahr \$ 50 kosten, und der Preis für die vollständigen *Chemical Abstracts* wird \$ 500 betragen (für Mitglieder der American Chemical Society, Schulen und Universitäten \$ 25 bzw. \$ 500). Jede Ausgabe der *Chemical Abstracts* soll künftig mit einem Sachregister versehen sein.

*Du Pont übernimmt die Adox-Photowerke.* Die Schleußner-Gruppe, Frankfurt am Main, und die E. I. du Pont de Nemours & Company in Wilmington (Delaware, USA) haben einen Vertrag über die Übernahme der Adox-Photowerke Dr. C. Schleußner AG durch die Firma Du Pont unterzeichnet.

*Einen Preis für naturwissenschaftliche Dokumentation* in der Höhe von 10000 NF hat das französische Nationalinstitut für naturwissenschaftliche Forschung ausgesetzt. Hauptaufgabe soll es sein, ein Indexsystem für Elektronenrechner zu entwickeln, das eine zweckmäßige Speicherung bibliographischer Angaben gewährleistet.

*Eröffnungsfeier der Eastman Research AG in Zürich-Altstetten.* Anlässlich ihres ersten Geburtstages veranstaltete die Eastman Research AG, eine Tochtergesellschaft der Eastman Kodak Company in Rochester (USA), einen festlichen Empfang mit anschließender Besichtigung ihrer Räumlichkeiten an der Badenerstraße 600 in Zürich/Altstetten. Auf drei Stockwerke verteilt, stehen rund 2000 m<sup>2</sup> für die geplante Forschungsarbeit zur Verfügung. Im ersten Stock befinden sich die Büros der Administration, das Konferenzzimmer, die Bibliothek, der freundliche Empfangsraum sowie Chemikalien- und Glaslager und die mechanische Werkstätte. Im zweiten Stock sind fünf große, helle Laboratorien mit anstoßenden geräumigen Büros untergebracht. Hervorgehoben werden darf die großzügige, moderne und praktische Einrichtung dieser Labors. Im dritten Stock sind bereits drei weitere Laboratorien ausgebaut. Der modernst eingerichtete Autoklavenraum mit von außen bedienbaren Betonkabinen ist ebenfalls im dritten Stock untergebracht, während sich im Dachstock der Vorratsraum für Lösungsmittel befindet. Die einzelnen Forschungsgruppen werden von Akademikern geleitet, die auf den betreffenden Gebieten bereits erhebliche Erfahrung besitzen. Die ganze Belegschaft umfaßt 24 Personen. Die Arbeitsgebiete sind: organische Synthese, organische und Polymeren-Chemie, Kinetik, Farbstoffe und physikalische Chemie.

**Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi**

**Schweizerische Gesellschaft für analytische  
und angewandte Chemie**

74. Jahresversammlung  
(Jubiläumsversammlung zum 75 jährigen Bestehen)  
in Interlaken am 31. August / 1. September 1962

*Hauptvortrag*

**D. HÖGGER (Zürich), *Die Verunreinigung der Atmosphäre und ihre hygienische Bedeutung***

Die wichtigsten Quellen der Luftverunreinigung sind die Hausfeuerung, der Motorfahrzeugverkehr und gewisse industrielle Prozesse. Die Bedeutung der einzelnen Quellen wechselt von Ort zu Ort je nach Klima und Heizungsart, Verkehrsdichte und Art und Ausmaß der Industrialisierung. Untersuchungen in Genf und in Basel lassen darauf schließen, daß bei uns, ähnlich wie vielerorts im Ausland, in den größeren Ortschaften der Hausfeuerung eine maßgebende Bedeutung für die Verunreinigung der Atmosphäre mit  $\text{SO}_2$  zukommt. Ein 1958 von der Stadtverwaltung von Paris veröffentlichter Bericht schreibt die Luftverunreinigung während der Wintermonate zu 52 % der Hausfeuerung, zu 22 % der Industrie und zu 25 % dem Motorfahrzeugverkehr zu. In der unmittelbaren Umgebung größerer Industriebetriebe überwiegen dagegen naturgemäß die betreffenden Emissionen, während in engen, verkehrsreichen Straßen die Auspuffgase der Motorfahrzeuge die Hauptrolle spielen.

Ob die Verunreinigung der Luft durch Rauch, Gase und Dämpfe unerwünschte Folgen hat, hängt nicht allein von Art und Menge der emittierten Substanzen, sondern auch von den verschiedenen Faktoren ab, die für ihre Ausbreitung und Verdünnung in der Atmosphäre und ihren Niederschlag auf die Erdoberfläche maßgebend sind. Wichtig sind vor allem der Ort der Emission (Kaminhöhe), ferner die Klima- und Witterungsbedingungen und schließlich Bodengestalt und Bodenbedeckung.

Verschiedene schwere Katastrophen (1930 im Maastal, 1948 in Donora und 1952 in London) haben seinerzeit allgemeines Aufsehen erregt. Eine Stagnation der Abgase infolge außergewöhnlicher Wetterlage führte zu einem starken Anstieg der Morbidität und der Mortalität, wobei vor allem ältere Leute, Säuglinge und Patienten mit Herz- und Lungenerkrankungen betroffen waren. Genauere Untersuchungen, die anschließend in London durchgeführt wurden, zeigten, daß allgemein zwischen Luftverunreinigung und Morbidität und Mortalität eine signifikante Korrelation besteht. Unter den Stoffen, die für diese Wirkung verantwortlich sind, dürfte dem Schwefeldioxyd eine besondere Bedeutung zukommen, auch wenn es wohl nicht allein verantwortlich ist. Der «Smog» in Los Angeles, der vor allem mit den Auspuffgasen der Motorfahrzeuge zusammenhängt, enthält sehr wenig  $\text{SO}_2$ . Er bildet sich vor allem aus dem ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß des Sonnenlichts, der Stickoxyde und des Ozons. Inwieweit chronische Erkrankungen, wie Emphysem, Blutarmut, Rachitis und Lungenkrebs, mit der Luftverunreinigung zusammenhängen, ist zurzeit noch nicht ausreichend geklärt.

Pflanzen sind vor allem gegen Fluor, Schwefeldioxyd und Chlor empfindlich. Nutztierschäden sind in der Umgebung von Aluminiumhütten beobachtet worden, da das Rauhfutter durch fluorhaltige Niederschläge verunreinigt werden kann.

Die bisher in der Schweiz durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Verhältnisse bei uns, verglichen mit dem Ausland, im allgemeinen noch günstig sind. Es gilt aber,

nicht nur einer Gesundheitsgefährdung, sondern auch unzumutbaren Belästigungen durch entsprechende Maßnahmen zur Reinhaltung der Atmosphäre rechtzeitig vorzubeugen.

*Autoreferat*

*Kurzvorträge*

**B. STRAHLMANN (Bern), *Die Lebensmittelchemie in der Schweiz an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert***

Die Umwälzung der sozialen Verhältnisse und der Ernährung durch die zunehmende Bevölkerung und Industrialisierung, die schließlich den Staat zur Intervention durch Gesetze zwang und der Lebensmittelchemie soziale Aufgaben zwies, wird einleitend besprochen. Wie die neue Wissenschaft der Lebensmittelchemie neben ihrer sozialen Aufgabe, der Überwachung, Verbesserung und Aufklärung über Güte, Beschaffenheit und Gebrauch der Lebensmittel, in ihren weiteren Problemen mit denen der Medizin, der von JACOB MOLESCHOTT (in Zürich von 1856 bis 1861) begründeten Ernährungswissenschaft und der aus LIEBIG'S «Tierchemie» hervorgegangenen physiologischen Chemie verbunden blieb, wird durch die Verdienste der beiden Mediziner FRIDOLIN SCHULER und LAURENTIUS SONDEREGGER demonstriert. Der durch seinen Anteil an der Schaffung der Fabrikgesetzgebung bekannte Arzt FRIDOLIN SCHULER wurde schon früh von MOLESCHOTT'S Vorgänger CARL LUDWIG auf Ernährungsfragen gelenkt, er stellte später Erhebungen über die Ernährung der Fabrikbevölkerung an, entwickelte aus den eiweißreichen Leguminosenmehlen ein neues Volksnahrungsmittel und half in Zürich einen Lehrstuhl für Gewerbehygiene zu schaffen, der auch der Wissenschaft der Volksernährung dienen sollte. Angeregt wurde SCHULER von seinem Kollegen LAURENTIUS SONDEREGGER, der eine führende Rolle in der öffentlichen Gesundheitspflege hatte.

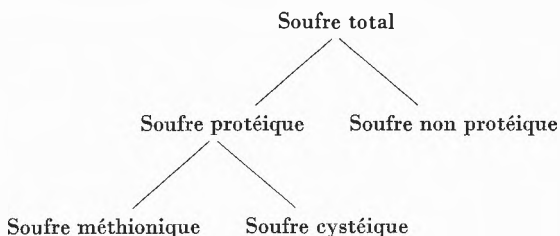
Ausgehend von SONDEREGGER'S Klage über den Mangel an analytischen Chemikern, die zu einer intensiveren, durch die Zunahme der Verfälschungen immer dringlicher werdenden Lebensmittelkontrolle notwendig wurden, wird das für die damals nur geringe Zahl der Analytiker anziehendere Gebiet der mit der Teerchemie aufblühenden technischen Chemie in den Vordergrund gestellt. So finden die Lehrer der technischen und der analytischen Chemie, wie GEORG LUNGE, KARL HEUMANN, FRIEDRICH GOPPELSROEDER, FREDERIC PEARSON TREADWELL, Erwähnung. Dann werden die bekanntesten Lebensmittelchemiker jener Zeit gewürdigt, zunächst die als Lehrer an den Hochschulen damit begannen, die Lebensmittelchemie zu einem selbständigen Zweig der Naturwissenschaften zu entwickeln, wie HARUTHIUN ABELJANZ in Zürich, EDWIN ACKERMANN in Genf, HENRI BISCHOFF in Lausanne, HANS KREIS in Basel und FRIEDRICH SCHAFFER in Bern, dann diejenigen, deren Wirken als Praktiker und Publizisten weit über den Rahmen der Schweiz hinaus Beachtung fand, wie das des ROBERT STIERLIN, OSCAR DIETZSCH, NIKOLAUS GERBER, GOTTWALD AMBÜHL, ALFRED BERTSCHINGER. Anknüpfend an die Ergebnisse des 1887 in Wien stattgefundenen VI. Internationalen Kongresses für Hygiene und Demographie, an dem Dr. FERRIÈRE aus Genf über die Maßnahmen gegen die Verfälschung der Lebensmittel in der Schweiz und der deutsche Professor A. HILGER neben dem Niederländer VAN HAMEL ROOS über die internationalen Maßregeln gegen die Verfälschung von Nahrungsmitteln sprachen, wird eine Übersicht der Arbeit des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker gegeben, zu dem sich vor allem die Lebensmittelchemiker 1887 zusammenschlossen. Dabei werden die Arbeiten zur Herausgabe eines

schweizerischen Lebensmittelbuches durch den Verein, das 1891 von FRÉDÉRIC SEILER in Form eines Codex Alimentarius empfohlen wurde, geschildert. Als Beispiel für die Behandlung einzelner Fragen durch den Verein wird die Behandlung der Frage des Farbstoffzusatzes zu Lebensmitteln gewählt, da sie von der damit betrauten «Teerfarbencommission» in einer modernsten Anschauungen entsprechenden Form gelöst wurde. Diese Kommission stellte bereits 1891 und in begründender Formulierung 1896 eine Liste der bis dahin toxikologisch untersuchten und als unschädlich erkannten Farbstoffe, d.h. eine «positive Liste», auf und empfahl, nur die Farbstoffe dieser Liste unter bestimmten Reinheitsanforderungen zuzulassen. Diese Vorschläge gelangten aber erst 1926 in die 1909 aufgestellte Lebensmittelverordnung, als das Prinzip der positiven Liste allgemein darin Eingang fand, und wurden erst 1957 im eigentlichen Sinne verwirklicht.

Im letzten Kapitel wird die Entwicklung der schweizerischen Lebensmittelgesetzgebung, die 1905 zu einem eidgenössischen Lebensmittelgesetz, 1909 zu einer darauf basierenden Verordnung und im Jahre 1912 zum Erlaß eines Kunstweinggesetzes führte, aufgezeigt. Mit einem Vergleich der damaligen Bestrebungen zum heute in Arbeit befindlichen internationalen Codex Alimentarius schließt der Vortrag. *Autoreferat*

J.-P. MONTAVON et J. LANDIS (Zurich), *Dosage gravimétrique de quelques fractions soufrées dans des fourrages et substances biologiques*

L'étude du métabolisme du soufre chez les ruminants et le rat blanc au moyen de soufre radioactif nécessitait une méthode de dosage simple, précise, et permettant l'analyse en série de quelques fractions soufrées dans des substances biologiques radioactives devant être mesurées au compteur Geiger-Müller. Les fractions soufrées considérées sont les suivantes:



Le soufre total et le soufre de la fraction protéique, obtenue après traitement de la substance brute à l'acide trichloracétique (TCA), sont dosés dans une bouteille d'une contenance de 6 litres selon le principe de SCHÖNIGER. Le soufre non protéique est calculé par différence entre le soufre total et le soufre protéique. Le soufre cystéique est dosé dans la fraction protéique après oxydation au permanganate de potassium en milieu alcalin, l'excès de permanganate étant réduit en dioxyde de manganèse par le méthanol. Ce mode opératoire, épargnant la méthionine, permet d'en calculer la teneur par différence entre le soufre protéique et le soufre cystéique. *Autoreferat*

W. JUTZI (Dübendorf), *Methodik der Außenluftuntersuchung*

Das Ziel des Arbeitsgebiets «Luftreinhaltung», die möglichste Reduktion der Außenluftverschmutzung, ist nur durch Eindämmen des Ausstoßes der Quellen erreichbar. Demzufolge beschränkt sich die Arbeit des auf diesem Gebiet tätigen Analytikers nicht einzig auf Untersuchungen der bodennahen Atmosphäre; vielmehr muß er zusätzlich dazu aus den hier vorgefundenen Verschmutzungswerten auch ihre Verursacher ermitteln und kontrollieren können.

Angaben über den Verschmutzungsgrad der Luft in Form bloßer Konzentrationswerte vermögen einen Immissionsfall nie voll zu beschreiben; erst ihre Einordnung zu den lokalklimatischen und topographischen Eigenheiten des Immissionsraums ergeben die zur Urteilsbildung notwendigen Grundlagen.

Zur Vornahme solcher Erhebungen steht bereits ein umfangreiches Instrumentarium zur Verfügung. Der kritische Querschnitt durch dieses zeigt, daß es aber noch keineswegs etwa zur «fool-proof»-Form ausgereift ist, sondern vielmehr jedem Einzelfall speziell angepaßt werden muß. Zudem liegen die Gestehtungs- und Unterhaltskosten der meisten Meßgeräte außerordentlich hoch; ferner sind, speziell zu deren Anzeigekontrolle, umfangreiche Zusatzeinrichtungen notwendig. Demzufolge ist die Tätigkeit auf diesem Gebiet mit einem erheblichen Personal- und Apparateaufwand verknüpft, welcher – zumal bei unseren Verhältnissen – nur durch Zuordnung dieser Arbeiten an eine zentrale Institution einigermaßen ausgelastet werden kann.

*Autoreferat*

R. ZUBER (Liebefeld-Bern), *Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre*

Unter den verschiedenen Stoffen, welche aus der Atmosphäre mit den Niederschlägen in den Boden gelangen, befinden sich auch unentbehrliche Pflanzennährstoffe. Sie stammen aus Rauch- und Abgasen aus Kohle- und Ölfeuerung durch Haushalte und Industrie sowie aus aufgewirbeltem und verfrachtetem Bodenstaub und Meerwasser, weiter aus dem biologischen und chemischen Zyklus Boden-Pflanze-Tier. Die aus den Analysenergebnissen erhaltenen jährlichen Durchschnittsgehalte dieser Stoffe zeigen, daß der Schwefel in den Niederschlägen mengenmäßig an erster Stelle steht (14,4 kg/ha), gefolgt von Calcium (12,0 kg/ha), Chlor (10,9 kg/ha) und Ammoniakstickstoff (6,0 kg/ha). Noch niedriger sind die Gehalte an Natrium (2,0 kg/ha), Magnesium (1,6 kg/ha<sup>3</sup>) und Kalium (1,3 kg/ha).

Zur Aufstellung von Nährstoffbilanzen unserer Böden sind derartige Nährstoffzufuhren nicht außer acht zu lassen, sofern es sich um Mengen handelt, die bei der Versorgung der Pflanze ins Gewicht fallen. Entsprechende Konzentrationen der oben genannten Stoffe in der Größenordnung von  $\gamma/m^3$  Luft werden bestimmt. *Autoreferat*

L. SCHMID (Wien), *Crackprodukte und Fettbegleitstoffe*

Beim Erhitzen von Speisefetten und -ölen auf Temperaturen über 200 °C kann man beobachten, daß im ultravioletten Licht fluoreszierende Produkte entstehen. Von der Überlegung ausgehend, daß diese fluoreszierenden Stoffe aus den Sterinen entstehen, wurden Cholesterin, Phytosterin und Ergosterin bei etwa 400 °C unter Stickstoff zersetzt.

Folgende Kohlenwasserstoffe konnten nach dieser Behandlung in kristallisierter Form isoliert werden:

- 1,2-Dimethyl-phenanthren,
- 1-Methyl-2-äthyl-phenanthren,
- 1,2-Cyclopenteno-phenanthren,
- 1-Methyl-Chrysen und wahrscheinlich
- 3'-Methyl-1,2-cyclopenteno-phenanthren.

An phenolischen Substanzen konnten folgende nachgewiesen werden:

- ein Methyl-äthyl-phenanthrol,
- Cyclopenteno-phenanthrol und
- ein Methyl-cyclopenteno-phenanthrol.

*Autoreferat*

O. WYLER (Bern), *Zweck und Aufgaben der Lebensmittelchemie bei der Fleischschau*

Nach einem kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der amtlichen Fleischschau wird auf die sich stets ausweitende Lücke hingewiesen, in welche heute die Lebensmittelchemie einzuspringen hat, um vor allem die Kontrolle von Fleisch und Fleischwaren wieder zu vervollständigen. Die bei der modernen Fleischverarbeitung zur Anwendung gelan-

genden Hilfsstoffe müssen unter Kontrolle gehalten werden; man sollte sie, vor allem auf analytisch-chemischem Wege feststellen und mengenmäßig erfassen können. Dazu dienen neben den klassischen Methoden vor allem modernere Arbeitstechniken und -methoden, wie die Tüpfelanalyse, die Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie, die Elektrophorese, die enzymatische Analyse, elektrophotometrische und spektralphotometrische Geräte, insbesondere Apparate, welche die Absorptionen vom Ultravioletten bis ins Infrarot feststellen lassen.

Bei der amtlichen Kontrolle von Fleisch und Fleischwaren (Fleischschau), aber auch bei der noch zu schaffenden Qualitätsbeurteilung dieser Produkte, welche dringend notwendig erscheint, erwachsen der Lebensmittelchemie und insbesondere dem neugeschaffenen chemischen Laboratorium am Eidgenössischen Veterinäramt große und dringende Aufgaben. Dieses hat Arbeitsvorschriften aufzustellen und Qualitätsnormen zu schaffen. Ihm obliegt auch die Aufgabe, neue Hilfsstoffe unter Berücksichtigung der toxikologischen, ernährungsphysiologischen und gesetzlichen Belange zuzulassen oder abzulehnen. Das gleiche gilt auch für die verwendeten Verpackungsmaterialien und Gefäße für Fleisch und Fleischwaren. Auf internationalem Boden ist eine enge Zusammenarbeit, besonders hinsichtlich der Methodik anzustreben. Es wäre zu wünschen, daß in einzelnen Kantonen die Ausführungsvorschriften zum Eidgenössischen Lebensmittelgesetz den heutigen Gegebenheiten besser angepaßt werden. Dafür werden sowohl die reelle Produktion als auch – und dies ganz besonders – der Konsument dankbar sein.

Autoreferat

### Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT)

#### Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC)

281. Diskussionstag, 21. September 1962,  
im Hörsaal der Eidgenössischen Materialprüfungs-  
und Versuchsanstalt, St. Gallen

NILS GRALEN (Director of Research des TEFO, Svenska Textilforskningsinstitutet, Göteborg, Schweden), *Das Fixieren der Textilgewebe*

Die textiltechnologischen Operationen, wie Spinnen, Weben, Stricken, zwingen die Fasern in höhere Ordnungen. In der geometrischen Konfiguration der Textilien sind die Fasern deshalb deformiert, was zu Spannungen führt. Durch den Fixierprozeß will man diese Spannungen aufheben.

Für die Berechnung der Spannungen, die an Fäden in Geweben auftreten können, dient in erster Näherung der elastische Balken als Modell.

$$\frac{M}{E \cdot I} = \frac{1}{R}$$

$M$  = Biegemoment  
 $I$  = Flächenträgheitsmoment  
 $E$  = Elastizitätsmodul  
 $R$  = Biegungsradius

Die Schuß- und Kettfäden sind in einem Gewebe umeinander geschlungen.

Nimmt man einen Kettfaden aus einem Gewebe, so wird er sich entspannen, was eine Vergrößerung der Krümmungsradien des gewellten Kettfadens zur Folge hat.

Bezeichnet man den Krümmungsradius des spannungsfreien Kettfadens, die sogenannte Gleichgewichtskrümmung, mit  $R_0$  und berücksichtigt diese in der Spannungsformel, so erhält man

$$\frac{M}{E \cdot I} = \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}$$

Durch die Fixierung strebt man den Idealfall

$$R = R_0$$

an: einen Zustand, bei dem die Spannung und der Druck an den Kreuzungsstellen Schuß-Kette Null ist.

Die Verminderung des Druckes an den Kreuzungsstellen durch die Fixierung kann durch die Bestimmung der Schubspannung ermittelt werden. Der Prüfling wird dazu fadengerade zwischen zwei Klemmen eingespannt, die dann durch eine definierte Kraft so gegeneinander verschoben werden, daß keine bleibenden Deformationen im Gewebe auftreten können. Gemessen wird der Winkel, den die Kante des geschobenen Textils mit der Normalen einer Klemme bildet: je besser die Fixierung, je größer der Winkel bei gleicher Kraft, bei ein und demselben Gewebe.

Physikalisch-chemisch bedeutet Fixieren Bindungen lösen, um neue zu schaffen. Bei der Wolle sind es die Disulfidbrücken, die z. B. durch eine Naßbehandlung, allerdings nur teilweise, gesprengt werden können. Ein chemisches Mittel, das sich heute in den Vordergrund des Interesses drängt, ist Natriumsulfit oder Natriumbisulfit, mit dem gute Fixiereffekte erreicht werden. Bei den Cellulosefasern sind es die Wasserstoffbrücken, die zu beeinflussen sind. Starke Laugen kommen als H-Brückensprenger darum nicht in Frage, weil sie die Textilien zu stark schrumpfen. Es wurde aber gefunden, daß man mit alkoholischen Laugen, z. B. mit Kaliumhydroxyd in Butanol, eine gute Fixierung erreichen kann.

Derartig behandelte Textilien weisen eine gute Naßknitterfestigkeit auf, allerdings ohne daß die Trockenknitterfestigkeit verbessert würde. Eine Verbesserung der Trockenknitterfestigkeit erfordert eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls der Cellulosefaser, was durch Einlagerung von Kunstharzen erreicht werden kann.

P. KASSENBECK (Directeur du Laboratoire Physique de l'Institut Textile de France, Paris), *Neue elektronenmikroskopische Befunde über die Struktur und den Feinbau der Keratinfasern, insbesondere der Wolle*

Der naturwissenschaftlichen Erfassung des komplexen Aufbaus der Keratinfasern leistet die Elektronenmikroskopie einen wichtigen Beitrag. Diese Methode wird heute vornehmlich dort eingesetzt, wo rein chemische Methoden versagen, wobei man dann versucht, den Ort der chemisch bestimmten Bausteine zu bestimmen, also Histochemie zu betreiben.

Erst die Anwendung neuartiger Mikrotome, Einbettungsmittel und Messer ermöglicht seit 1957 die Herstellung richtiger Ultradünnschnitte mit einer Schrittdicke von 10 bis 100 m $\mu$ . Vor 1957 befasste sich die elektronenmikroskopische Erforschung der Keratinfasern hauptsächlich mit der Untersuchung der Fibrillarstruktur der Keratinsubstanzen an zersetzten Kortezellen und Studien an der Oberfläche der Fasern mit Hilfe von Oberflächenabdrucken.

Eine der wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiet der mikroskopischen Struktur der Keratinfasern gelang 1953 japanischen Forschern, die eine bilaterale Struktur gewisser Keratinfasern, zu denen auch die Schafwolle gehört, nachweisen konnten. Der *ortho*- und der *para*-Kortex, wie diese beiden Strukturen genannt werden, unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht. Der *para*-Kortex z. B. weist einen viel höheren Schwefelgehalt als der *ortho*-Kortex auf und befindet sich stets auf der konkaven Seite der gekräuselten Faser.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß man derartige bilaterale Strukturen auch künstlich erzeugen kann. In einem altbekannten Verfahren, der Beize des Kaninchenhaars mit Quecksilbersalzen, wird, unter Einhaltung der in diesem Handwerk eingeführten Arbeitsweise, dem oberen Teil des Haares eine bilaterale Struktur verliehen, wodurch das Haar filzfähig wird. Die Basis des Haares dagegen wird nicht gebeizt, weil diese bereits von Natur aus zweiseitig aufgebaut ist.

Ein eindruckliches Beispiel für den Fortschritt der histochemischen Methode gegenüber den rein chemischen Verfahren bildet der oxydative Abbau der Schafwolle mit Peressigsäure.

Wird die Faser mit diesem Reagenz behandelt, so erhält man eine in Ammoniak unlösliche  $\beta$ -Keratose, einen heterogenen Körper, der, elektronenmikroskopisch untersucht, sich als aus Zellmembranen aller Zellen, die das Haar aufbauen, bestehend erweist.

Untersucht man im Elektronenmikroskop Querschnitte von mit Säure unter verschiedenen Bedingungen behandelter Merinofasern, so kann man erkennen, wie der interzelluläre Kitt und Reste von Zellkernen und Zytoplasma angegriffen und schließlich ganz abgebaut werden, bis die Kutikula- und Kortezellen voneinander getrennt sind. Es ist die  $\beta$ -Keratose, die beständig gegen Peressigsäure, von den Säuren angegriffen und abgebaut wird.

Der Abbau der Kittsubstanz durch Säuren erklärt den hohen Reißfestigkeitsverlust, trotz geringem Substanzverlust, der bei einer säuregeschädigten Wolle auftreten kann.

Der Effekt der Osmiumsäure als Kontrastmittel kann durch eine Vorbehandlung der Keratinfaser mit Thioglykolsäure noch gesteigert werden. Die Reduktion der Disulfidbrücken durch die Thioglykolsäure macht die interzellulären und interfibrillären Kitten noch stärker osmiophil, so daß der Kontrast zur Keratinsubstanz bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung beträchtlich erhöht wird. Die Osmiumsäure ist aber kein spezifisches Reagens zur Unterscheidung *ortho*- und *para*-kortikaler Zellen. Diesem Ziel dient eine Behandlung der Faser mit einer Silbernitratlösung. Dadurch wird es möglich, die Verteilung des Schwefels in der Faser an Ultradünnschnitten zu studieren und zu zeigen, wie der Schwefel und damit auch das betreffende Strukturelement durch chemische Behandlungen angegriffen wird. Dient die Silbernitratmethode der Lokalisierung des Schwefels, so kann das Uranylacetat als Kontrastmittel zum Nachweis freier Carboxylgruppen eingesetzt werden.

Die neuesten, mit derartigen Methoden möglich gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, daß der Schwefel um die Mikrofibrillen und die Carboxylgruppen in den Mikrofibrillen zu finden ist. Es scheint, daß in der Biosynthese der Eiweißmoleküle eine Phasentrennung nach Polarität eintritt. Kristallisationsversuche mit Aminosäure mit ein und zwei Aminogruppen im Molekül weisen darauf hin, daß eine derartige Phasentrennung möglich sein könnte.

D. ROTHSCHILD (in Firma Rothschild, elektronische Meß- und Steuergeräte, Zürich), *Elektronische Fadenspannungs- und Reibungskoeffizienten-Meßgeräte*

Überall, wo Fäden verarbeitet werden, ist die Kontrolle der Fadenspannung unumgänglich. Diese Forderung stellt sich besonders bei der Verarbeitung synthetischer Fasern, die irreversibel verstreckt werden können, ohne daß sie reißen.

Die herkömmlichen Instrumente zur Messung der Fadenspannung sind mechanische Fadenspannungsmesser. Derartige Instrumente weisen aber verschiedene Nachteile auf: sie sind zu träge, als daß sie kurzzeitige Änderungen anzeigen würden, verlangen, daß der Faden aus der Bahn genommen, um über die Meßstelle geführt zu werden, und erfassen kleine Spannungen kaum.

Der von der Firma Rothschild entwickelte Electronic-Tensiometer zeigt die aufgezählten Mängel eines mechanischen Gerätes nicht. Es handelt sich um einen elektronischen Fadenspannungsmesser, welcher sich zur kontinuierlichen Messung und Registrierung von Fadenspannungen eignet.

Der Meßkopf des Geräts mit einem Durchmesser von 25 mm ist derart dimensioniert, daß praktisch an allen wünschbaren Stellen eines Fadenablaufs gemessen werden kann, ohne daß die Richtung des Ablaufs gestört würde. Der Meßbereich liegt zwischen 0,01 g bis 50 000 g, die Ansprechgeschwindigkeit bei 200 Hz/sec. Im Meßkopf ist ein Differentialkondensator eingebaut, der mit Hochfrequenz gespießen wird und die gemessenen Werte in eine Ausgangsspannung umwandelt, die dann durch das Gerät verstärkt wird.

Der Electronic-Tensiometer läßt sich sowohl für die Produktionskontrolle als auch für Qualitätsuntersuchungen einsetzen.

N. Bigler

## IFAC – INEL

Pressekonferenz in Zürich am 26. September 1962

Am Mittwoch, den 26. September, fand im Kunsthaus in Zürich eine große Pressekonferenz statt, die in erster Linie der Vorbereitung einer Doppelveranstaltung von Weltbedeutung galt, die im kommenden Jahr in Basel stattfinden wird.

Im August/September 1963 treffen sich in den Räumen der Mustermesse in Basel über 2000 Fachleute aus aller Welt zum Zweiten Internationalen IFAC-Weltkongreß (IFAC = International Federation of Automatic Control). Teilweise gleichzeitig findet, ebenfalls in der Schweizer Mustermesse, die INEL 63, eine Fachmesse für industrielle Elektronik, in Verbindung mit einer zweitägigen Fachtagung statt.

Im Rahmen dieser Konferenz wurde auch das im Sommer 1962 neu gegründete «Institut für Automatik und industrielle Elektronik» an der ETH Zürich erstmals einer weiteren Öffentlichkeit von seinem Vorsteher, Professor ED. GERECKE, vorgestellt.

An der Konferenz nahmen Vertreter der Diplomatie, der Behörden, der Industrie, der einschlägigen Fachverbände sowie der Schweizer und der internationalen Presse teil.

Bundesrat Prof. Dr. H. P. TSCHUDI übermittelte eine Botschaft, in der er seiner Genugtuung darüber Ausdruck verlieh, daß diese beiden bedeutenden Veranstaltungen in unserem Lande stattfinden. Er ist der Ansicht, daß vom IFAC-Kongreß und der INEL-Fachausstellung wertvolle Impulse und Anregungen für Industrie und Forschung unseres Landes ausgehen werden.

In seiner Eröffnungsansprache orientierte Professor ED. GERECKE, ETH, zunächst in seiner Eigenschaft als Vorsteher des neuen Institutes, über die Bedeutung und die Aufgabe dieser für die Forschung und Technik in unserem Land überaus bedeutenden Einrichtung, besteht doch nunmehr u. a. für Absolventen die Möglichkeit, auf dem Gebiete der Automatik und der industriellen Elektronik Forschungs- und Doktorarbeiten durchzuführen.

Im Namen der «Schweizerischen Gesellschaft für Automatik» (SGA), die mit der Durchführung des IFAC-Kongresses betraut worden ist, gab Professor ED. GERECKE als Präsident der SGA und der IFAC, Einzelheiten über den IFAC-Weltkongreß 1963 in Basel bekannt.

Über die Bedeutung der Automatik und industriellen Elektronik (für die Schweizer Industrie sprach als Vertreter des Schweizerischen Bundesrates Dr. jur. FRITZ HUMMLER, Delegierter für Arbeitsbeschaffung. Er wies darauf hin, daß die Entwicklung der Elektronik und deren Anwendung in der Automation große und interessante Möglichkeiten für die Schweizer Industrie, für weite Zweige des Gewerbes und für die Verwaltung bieten und eine Nichtbenützung dieser Möglichkeiten für unser Land schädlich, ja sogar gefährlich wäre.

Dr. H. HAUSWIRTH, Direktor der Schweizer Mustermesse, berichtete über das Ausstellungsprogramm der INEL-Fachmesse 63, die voraussichtlich 20 000 m<sup>2</sup> Ausstellungsfläche beanspruchen und eine einprägsame Übersicht über den Stand der Technik auf dem Gebiete der industriellen Elektronik und der Automatik vermitteln wird.

Nach einem Imbiß im Foyer des Kunsthouses fand die Besichtigung des neuen Institutes für Automatik und industrielle Elektronik statt. Hier waren zehn verschiedene Versuche vorbereitet worden, die den Gästen auf einem Rundgang durch das Institut vorgeführt wurden und einen informativen Einblick vermittelten.

Anschließend begab man sich in das hochmoderne und vorbildliche Analog-Rechenzentrum der ETH, wo die erstaunliche Präzision und Geschwindigkeit der PACE-Rechenanlage anhand zweier guter Beispiele veranschaulicht wurde.

### Congrès de la pollution de l'atmosphère par les fumées et les gaz dégagés par les installations de chauffage

Zurich, 26–27 septembre 1962

La Commission fédérale d'hygiène de l'air, sous la présidence de Monsieur le Professeur Dr méd. D. HÖGGER, a pris l'initiative de réunir à Zurich les spécialistes intéressés à la pollution de l'air produite d'une manière générale par les foyers domestiques et industriels.

L'ordre du jour de cette réunion comportait une dizaine de communications scientifiques intéressant essentiellement les émissions près du sol. Le problème des hautes cheminées d'installations puissantes n'a été qu'effleuré. Par ailleurs, on s'est limité à la pollution dans les villes.

En ouvrant la session, le Professeur HÖGGER a rappelé les buts que poursuit la Commission fédérale d'hygiène de l'air instituée dernièrement. Il a pensé qu'il était opportun de renseigner les spécialistes et le grand public sur les problèmes de salubrité atmosphérique importants posés par l'augmentation considérable de la population des villes et, partant, celle des moyens de chauffage. Il y avait environ 300 personnes à cette conférence, venant des milieux les plus divers: industrie chimique, sidérurgique, hygiénistes, médecins, législateurs, installateurs, constructeurs de chaudières, ramoneurs, avec une forte participation d'éminents professeurs universitaires, de l'Ecole Polytechnique fédérale et du Laboratoire fédéral d'essais des matériaux.

La première communication a été faite par le Professeur Dr D. HÖGGER sous le titre «*La pollution de l'air considérée du point de vue de l'hygiène*». L'orateur rappelle les valeurs numériques définissant les nuisances atmosphériques produites par la combustion des huiles lourdes, benzol, benzine, etc. et passe en revue les combinaisons contaminantes gazeuses du soufre et d'autres mercaptants. Il évoque les accidents qui se sont produits dans diverses régions par suite d'émissions industrielles dangereuses, telle la catastrophe de la Meuse ayant causé du 1<sup>er</sup> au 5 décembre 1930 la mort de 60 personnes, alors que la statistique indique un taux de mortalité de 2 seulement à cette époque de l'année. Les causes de ce ravage sont dues vraisemblablement aux émanations du gaz SO<sub>2</sub> et d'autres composés sulfureux. Il régnait à ce moment-là une forte inversion de température sur la région et un dense brouillard rampant. En fait, les usines n'avaient pas dégagé plus d'effluents qu'habituellement. Il n'y avait probablement pas de fluor.

En 1948, à Donora, en Pennsylvanie, pour des raisons analogues, il y eut 17 morts (au lieu de 3) en trois jours.

En décembre 1952, une catastrophe frappait violemment Londres. Les concentrations d'émissions étaient de 5 à 10 fois plus fortes que d'habitude et on a dénombré 4000 morts de plus qu'ordinairement à cette époque de l'année. Les autopsies ont montré que la plupart des décès étaient dus à des bronchites.

Actuellement, les thèses s'orientent vers l'idée que les pollutions industrielles excessives sont un des facteurs principaux des attaques cancérogènes. Mais M. HÖGGER rappelle que l'augmentation des fumeurs de cigarettes, plus importante chez les hommes que chez les femmes, y joue peut-être un rôle.

Dans de nombreux Services d'hygiène, on s'occupe actuellement de préciser la nature complexe des aérosols devenant nocifs. Il est difficile d'isoler les éléments dans certains mélanges. M. HÖGGER rappelle l'importance des modifications photochimiques des gaz. Si le SO<sub>2</sub>, par exemple, dépasse 0,3 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, il devient dangereux pour une immixtion durant 24 heures.

Les doses minimales admises comme inoffensives dans divers pays sont passées en revue: ainsi, en Amérique, le maximum toléré pour les plantes est de 0,5 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, alors qu'en Allemagne on n'admet pas plus de 0,2 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Dans les précipités de suie des fumées proprement dites, le rôle de la grosseur des particules est fondamental, les corpuscules, en absorbant les gaz nocifs, devenant particulièrement dangereux à haute dose. Il faut donc considérer le diamètre même de ces éléments granulométriques dans les milieux volatiles, qui peut passer de 0,03 μ à 30 μ. Les voies respiratoires réagissent davantage aux petites particules qu'aux grandes. L'orateur conclut par la nécessité de poursuivre en Suisse les travaux sur ces divers aspects du problème de la pollution de l'air, car à l'heure actuelle, fort peu de chose a été fait à cet égard, au moins dans les laboratoires ou instituts officiels.

Monsieur le Professeur H. MOUREU, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Paris et Membre de l'Académie des Sciences, présente une communication très intéressante et fouillée sur «*La pollution de l'air dans la région parisienne*». Il commence par définir les données du problème, les mesures préventives et les études scientifiques faites sur les foyers industriels, les déchets, les foyers domestiques et la circulation automobile. Il existe actuellement de nombreuses interférences entre les émissions gazeuses des véhicules et des moyens de chauffage. On compte par exemple à Paris qu'il est précipité plus de 180 000 tonnes de SO<sub>2</sub> par an, tandis que les imbrûlés laissés représentent un volume considérable également. Le CO paraît avoir un rôle plus secondaire. M. MOUREU montre la complexité du problème général de la pollution, selon la ville et le climat considérés. A Paris, par exemple, le 25 % de la pollution provient des autos et intéresse aussi des oxydes d'azote, tandis qu'à Los Angeles, où l'on consomme 29 millions de litres de benzine par jour et où il circule 3 millions 460 000 automobiles, c'est surtout les oxydes d'azote et l'ozone qui irritent les yeux et les muqueuses. Il suffit de 0,5 mmg/m<sup>3</sup> d'oxydation photochimique des imbrûlés de l'essence pour produire des inconvénients. M. MOUREU démontre ensuite le rôle de l'action photochimique sur les divers gaz d'échappement, puis il passe en revue l'aspect pathologique et phytotoxique du problème.

Ce qu'on est convenu d'appeler à Los Angeles le smog est un composé nitrique complexe de péracétyl et d'ozone. Il a été fait des expériences extrêmement importantes ces dernières années sur l'irradiation des gaz d'échappement dans le domaine de l'ultra-violet. C'est ainsi qu'on semble tenir aujourd'hui l'ensemble du problème chimique du smog où les composés de l'ozone sont dominants. On sait maintenant beaucoup sur l'action cancérogène de cet aérosol.

La France vient de prendre des dispositions législatives très importantes pour lutter contre la pollution de l'air d'une manière générale. Un arrêté ministériel appliqué par le Préfet de la Seine impose les types de mazout à utiliser dans les foyers domestiques. La concentration en soufre est fortement réduite. Les tolérances ont passé avant et après cet arrêté de 2,7 à 2,0 % pour les foyers industriels, et de 1,6 à 0,7 % pour les foyers domestiques. L'orateur rappelle que les imbrûlés proviennent la plupart du temps d'un mauvais fonctionnement des chaufferies et, surtout, d'un manque de contrôle. Là aussi, des dispositions ont été prises et des expériences en grand sont faites dans deux quartiers de Paris: l'un très peuplé à l'est, et l'autre résidentiel à l'ouest. Un grand nombre de jauges «Owens» ont été placées pour mesurer avec précision les gaz nocifs, au demeurant les gaz puants. Il ressort de ces études que le benzo-3-4-pyrène est l'élément dominant dans la pollution de l'air à Paris.

Il est intéressant de constater, par exemple, que l'ozone naturel a baissé à Paris, alors qu'il est en augmentation à Los Angeles. Cela prouve précisément que le climat joue un rôle de premier plan, pas moins que le mode de vie de la population.

Pour faire une sorte de géographie des répartitions, le Professeur MOUREU a entrepris une campagne de mesure en prenant le CO comme test. On a analysé l'oxyde de carbone dans le sang de 1600 personnes par une nouvelle méthode et on a constaté que, dans la plupart des cas, ce sont les conducteurs d'automobiles qui étaient le plus contaminés. Une association pour la prévention de la pollution atmosphérique a été créée en France; elle est reconnue d'intérêt public. Son but: chercher à coordonner les efforts communs de l'Etat et du public en général pour la sauvegarde des règnes végétal et animal et du genre humain.

«*La pollution de l'air dans les villes suisses*» était le sujet traité par Monsieur le Dr TH. MÜLLER, directeur du Service de la santé du canton de Bâle-Ville.

Relativement peu de mesures ont été faites dans les villes suisses, sinon avec des méthodes grossières et non homogénéisées. De l'avis de M. MÜLLER, c'est à la Commission fédérale d'hygiène de l'air à fixer les bases d'une étude générale.

L'orateur retrace les problèmes de la fumée, de la poussière et des gaz, en rappelant les accidents produits par le fluor dans le Fricktal et le Miso. Quant à l'origine des plaintes en matière de pollution de l'air, elles proviennent surtout des voisins de fabriques qui utilisent des matières végétales. Une brève incursion est faite dans le domaine des corrosions par le SO<sub>2</sub> et dans celui des odeurs. La ville de Bâle, notamment, est touchée par la pollution industrielle à ce point que les ponts métalliques des chemins de fer fédéraux doivent être révisés tous les dix ans pour cause de corrosion, tandis que les ponts du Gothard ne le sont qu'après 25 ans seulement. Cela illustre clairement les différences d'action d'aérosols. L'orateur signale également le cas de Davos, qui était considéré comme une station climatique pendant longtemps, et qui maintenant, et surtout en hiver lors de la formation d'une petite inversion de température le matin, est fortement pollué par les nouvelles installations de chauffage au mazout. La situation est devenue tellement critique qu'il a fallu, par exemple, déplacer l'enregistreur de la radioactivité de l'air, dont le filtre était obstrué, pour le mettre au Weißfluhjoch.

M. MÜLLER rappelle les travaux faits par le Dr DESHUSSES à Genève, ville où les problèmes sont assez semblables à ceux de Bâle, quoique les conditions climatiques soient nettement différentes. Les mesures de CO faites à Zurich donnent 20 à 30 p.p.m. avec des pointes maximums situées entre 60 et 1000 p.p.m., tandis qu'à Bâle ces concentrations sont nettement plus basses, les minimums étant compris entre 5 et 20 p.p.m.

Dans la discussion qui suivit ces communications, M. FOURNIER, de Paris, donna des informations sur les réalisations pratiques entreprises pour lutter contre la pollution dans cette grande ville. C'est ainsi qu'il a été envoyé plus de 18000 formules pour une enquête intéressant la révision des foyers. Il estime qu'actuellement les méthodes de contrôle scientifique sont encore insuffisantes. Toutefois, des sondes à cheminées ont été mises au point et il pense qu'avec une grande vigilance et grâce à l'application de la loi de 1961, on pourra améliorer les conditions de respiration à Paris. On constate d'ailleurs déjà une diminution notable de la nocivité. Des campagnes publicitaires et une action scolaire destinées à lutter contre la souillure de l'atmosphère ont eu d'heureux effets.

Monsieur le Dr W. JUTZI, du Laboratoire fédéral d'essais des matériaux, à Dübendorf, présente une importante communication et des illustrations d'appareils sous le titre «*Méthodes de mesure de la pollution de l'air produite par les fumées et gaz d'échappement*». Il introduit le sujet en rappelant que les conditions orographiques et météorologiques intéressantes à la fois les régions urbaines et la campagne posent des questions de concentrations à des échelles différentes. Le devoir du chimiste analyste est de chercher à préciser les concentrations dans les divers types de gaz des retombées, dont les principaux sont

le SO<sub>2</sub> et le CO. En ce qui concerne la fumée proprement dite, il convient d'en mesurer les mercaptants, soit les particules grasses, le goudron, au stade sec ou humide. Il existe un certain nombre d'appareils pour faire ces études, et le Laboratoire fédéral d'essais des matériaux en a construit une collection qui était fort bien présentée au congrès.

M. JUTZI passe ensuite en revue les diverses méthodes de mesure pour fixer les gaz par absorption, par neutralisation, par radiation, en particulier dans le domaine de l'ultra-violet, etc. Il rappelle les méthodes bien connues actuellement pour la mesure du SO<sub>2</sub> par barbotage, recourant à la formation d'acide sulfurique dont on mesure la conductibilité électrique. Il parle des captures par filtrage, par absorption des gaz dans la cellulose, la méthode de Liesegang, le procédé DSIR, et présente les enregistreurs américains à déroulement continu de Beckman, etc.

Après cette énumération, M. JUTZI examine la technique utilisée à l'heure actuelle pour la mesure de la fumée, qui est notablement plus compliquée et présente des difficultés assez importantes, vu les différences considérables qui existent dans la grosseur des particules en suspension. Il cite les études extrêmement intéressantes faites par le Professeur GESSNER concernant entre autres les particules en provenance des cimenteries. Des appareils sont présentés, avec lesquels on peut déterminer les concentrations des fumées par des procédés de précipitation sur du papier-filtre par exemple. Un appareil destiné à mesurer la concentration des gaz étrangers à l'air, selon une méthode de compensation, est également montré aux auditeurs. Le Dr JUTZI pense que la multitude des appareils à disposition devrait faire l'objet d'une coordination pour leur emploi en Suisse. L'EMPA est disposé à venir en aide aux intéressés à ce sujet.

«*La qualité des combustibles et son rôle sur la souillure de l'air*», tel est le thème traité successivement par deux spécialistes de l'EMPA: le Dr R. KUPFER, pour ce qui concerne les combustibles solides et gazeux, et le Dr H. RUF, pour ce qui concerne les combustibles liquides.

M. KUPFER commence par rappeler les principes généraux de la combustion et des réactions qui se produisent entre l'oxygène et les divers composés utilisés. Il développe les problèmes compliqués de la brûlure du charbon, selon la grosseur des grains et leur volume. La teneur en soufre de la plupart des charbons utilisés en Suisse varie entre 0,7 et 1,15%. Il passe ensuite aux méthodes de mesures faites sur le parcours des fumées, à l'intérieur des cheminées. Il signale l'importance de la température, de la densité et de la pression. Il donne quelques chiffres concernant la densité des poussières à l'exutoire, qui peut varier de 8 à 10 mg/m<sup>3</sup> en général, mais passer à 100 mg/m<sup>3</sup> dans les cas de mauvaise combustion. Pour l'orateur, l'anhydride sulfureux que dégage un foyer à charbon paraît être l'agent toxique le plus dangereux, tandis que le SO<sub>2</sub> présente moins d'inconvénient. Les divers types de charbon sont évoqués: maigre, gras, anthracite, etc.

Pour terminer, l'orateur pense que la meilleure technique de chauffage est celle du gaz, qui fera à son avis tôt ou tard concurrence aux huiles lourdes, car c'est plus avantageux et moins contaminant.

Le Dr RUF, qui est un éminent spécialiste des raffineries de pétrole, rappelle la théorie de la combustion des huiles d'une manière générale, puis il explique les formations parasitaires de coke qui peuvent se produire avec des fuels insuffisamment brûlés. Il présente une liste suggestive de la teneur en soufre de tous les mazouts actuellement sur les marchés suisses et étrangers. Selon M. RUF, il n'est pas encore possible à l'heure actuelle de désulfurer préalablement les huiles lourdes; il faut en conséquence toujours compter avec les nuisances qui résultent de la formation d'anhydride sulfureux. Le seul palliatif est l'élévation de la hauteur des cheminées.

«L'influence de la construction, de l'exploitation et de l'entretien d'installations de chauffage sur la pollution de l'air» est traitée successivement par plusieurs orateurs:

Le Professeur Dr P. SCHLÄPFER, ancien directeur de l'EMPA, fait une énumération des diverses grandeurs à considérer dans les problèmes de chauffage domestique. Il définit les retombées des émissions et précise la notion de l'immixtion. On peut alors considérer les effluents en p.p.m. ou en mg/m<sup>3</sup>. Il énumère les qualités des combustibles, surtout en ce qui concerne leur teneur en soufre, élément fondamental. Il montre éloquemment l'augmentation considérable de la consommation d'énergie en Suisse. Pour tous les types de chauffage, M. SCHLÄPFER rapporte les valeurs de la combustion à l'unité commune du kWh. Il montre l'accroissement par des diagrammes couvrant la période 1910-1960: La consommation de charbon en Suisse a diminué au point de vue énergétique, sauf en ce qui concerne les usines à gaz proprement dites. M. SCHLÄPFER passe en revue les problèmes de caractère économique qui distinguent l'emploi du charbon et du mazout. Il fait allusion à la pollution des eaux, à la question des dépôts, citernes-tanks ou soutes, et parle des installations mixtes charbon-huile. Il présente des clichés en couleurs suggestifs sur les calorifères anciens et modernes et rappelle les directives générales qui devraient être suivies dans la construction et l'exploitation de foyers à bon rendement. Il s'arrête assez longuement sur l'emploi des briquettes «Union» qui ne contiennent pour ainsi dire pas de soufre, mais offrent au contraire les avantages les plus sérieux et les plus économiques pour les chauffages domestiques à petite échelle. Tout en rappelant que la combustion de la fumée est fondamentale, M. SCHLÄPFER est d'avis qu'on connaît assez mal le sujet. Il montre tout de même des courbes sur la densité granulométrique des anthracites et des divers types de charbon qui, en fonction du rendement des installations, peut passer de 0,2 à 0,8 g/m<sup>3</sup> à l'exutoire. Il aborde le problème des chaudières à vapeur, tout en rappelant que, là aussi, nous n'avons pas encore de normes précises en Suisse en ce qui concerne les émissions.

Monsieur le Dr H. SCHILLING, directeur de la maison W. Oertli AG, traite longuement du «Conditionnement de l'air et de la forme des brûleurs dans l'emploi des combustibles liquides». Il rappelle qu'on utilise en Suisse actuellement 1 700 000 tonnes de mazout, 1 280 000 tonnes de benzine et 2 370 000 tonnes de charbon-coke pour l'ensemble des besoins thermiques annuels du pays. Il évoque les nombreuses questions liées à la technique et à l'emploi des brûleurs selon le dimensionnement des foyers et met en évidence certaines discordances existant actuellement encore entre les diverses constructions. Les fabricants n'ont pas toujours adapté aux anciens foyers les systèmes de brûleurs les plus adéquats. Le problème du tirage automatique ou manuel est posé. Comme M. SCHILLING le rapporte, on a constaté dans les grandes villes qu'un seul chauffage au mazout, improprement réglé, pouvait polluer tout un quartier. Il cite des cas précis à ce sujet. Puis il passe à la question de l'entretien des foyers et des produits secondaires qu'on peut injecter dans la flamme, tel l'oxyde de magnésie, pour produire un effet de neutralisation basique et tendre à diminuer les émanations de SO<sub>3</sub>, c.-à-d. les odeurs. A son avis, l'introduction de ces matières sablonneuses, parmi lesquelles on doit citer également la dolomite, ne semblent pas agir sur la production de SO<sub>2</sub>; elles présenteraient toutefois un avantage anticorrosif diminuant le tapissage des parois des foyers par la suie.

L'orateur s'étend longuement sur le problème des cheminées proprement dites, rappelant les dispositions qui devraient être prises par les services officiels urbains du feu et similaires. Dans beaucoup de constructions, on a remarqué que le diamètre des cheminées n'était pas adapté à l'emploi du mazout, lorsqu'on changeait l'installation au charbon en celle du mazout. L'introduction du mazout dans les vieilles maisons im-

plique donc des conditions nouvelles. L'orateur adresse certaines remarques aux architectes qui, pour des raisons stylistiques, ne respectent pas toujours les conditions idéales qu'on devrait imposer à la construction d'une nouvelle cheminée. Il montre des images suggestives de bâtiments modernes où les exutoires ont été disposés d'une manière inadéquate.

M. SCHILLING fait encore état de la différenciation des gaz émis: SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, etc. Il dit quelques mots des épurateurs ou procédés de filtrage et du rôle important que pourraient jouer les ramoneurs comme conseillers des propriétaires de foyers.

«L'aspect juridique» de la lutte contre la pollution de l'air fait l'objet d'une communication de Monsieur le Dr H. LANGMACK, de la Direction de la santé publique du canton de Zurich. Après avoir fait un résumé de la législation y relative, il rappelle que nous n'avons encore rien fait en Suisse, pour le moment, hormis divers articles du Code Civil et de la Loi des Fabriques applicables en cas de litige pour la protection générale de la pollution. Il rappelle qu'aux Pays-Bas, une loi impose la hauteur des cheminées, qui doivent être 1,5 fois plus hautes que le toit le plus proche dans un rayon de 250 m. Il estime que le seul moyen de régler la question est d'inclure un article dans la Constitution fédérale, mais il pense que ce sera très difficile. Peut-être pourrait-on se contenter d'établir, dans le cadre de la Commission fédérale d'hygiène de l'air, des normes relatives aux émissions. La législation ne s'applique que sur terrain cantonal et surtout communal. M. LANGMACK cite quelques éléments de la loi intéressant les constructions de la Ville de Zurich, dans laquelle le cas des émissions a été pris en considération.

Dans une longue discussion touchant la législation future, le Président émet l'avis que celle-ci ne devrait pas parler de dommages aux êtres humains, à l'agriculture, etc., mais se baser essentiellement sur la notion générale de la pureté de l'air. Cela implique évidemment la définition des émissions et immixtions et des normes à imposer aux industries existantes et à venir.

La délégation française intervient longuement dans la discussion, rappelant la manière très efficace dont on a réglé juridiquement tout le problème de la pollution de l'air en France. Un texte général de coordination a été préparé par l'ensemble des Ministères intéressés: des Transports, de l'Intérieur, du Travail, de l'Agriculture, etc. Car en fait, la pollution intéressant l'ensemble des activités humaines, elle affecte plusieurs Ministères à la fois. La loi française est une loi-charte ou loi-cadre, qui permet la rédaction de textes d'application bien précis. La nouvelle législation française a tenu compte des radiations ionisantes. On a, le 10 août 1962, pris un décret de caractère punitif important, qui pourrait servir d'exemple pour la préparation d'une législation en Suisse. Le délégué français estime que la question de la pollution de l'air revêt une importance primordiale car, finalement, l'être humain consomme 15 kg d'air par jour.

M. W. HESS, inspecteur de l'hygiène de la ville de Zurich, parle du contrôle périodique des foyers de combustion de la ville. Il passe en revue les divers types de chauffage dans les diverses régions du pays. Dans le canton d'Argovie, notamment, le nombre des chauffages au mazout a passé à 42 % de l'ensemble des foyers, alors qu'il était de 5 % il y dix années seulement. Il en résulte des conséquences graves touchant la pollution de l'air, d'une part, et l'entretien des installations, d'autre part.

M. HESS estime qu'il faudrait étudier une méthode de contrôle des installations de chauffage harmonisée à tous les services d'hygiène de notre pays. Il propose l'organisation d'un programme de mesures systématiques afin d'édicter des normes.

Il évoque aussi la question des anti-corps pour diminuer les odeurs de SO<sub>2</sub> en particulier, puis donnant quelques chiffres sur les températures de combustion dans les fours, comprises entre 650 et 800°, il rappelle le rôle important de ce paramètre sur la sécurité générale.

L'orateur présente ensuite un appareil aisément transportable qu'il a imaginé pour déterminer simultanément la densité des poussières et la teneur en SO<sub>2</sub> des effluents des cheminées

domestiques. Un tel appareil devrait être étalonné comparative-ment avec d'autres instruments créés pour le même objet.

Au terme de la session, qui a remporté un très grand succès, le président, Prof. Dr HÖGGER, a remercié les orateurs, en assurant aux participants que la tâche importante qui incombe à la Commission fédérale d'hygiène de l'air sera poursuivie impartialement et avec ténacité pour le bien de chacun.

Jean Lugeon

## Economie Wirtschaft Economia

### Malaya

Die schon längere Zeit geplante Harnstofffabrik soll nunmehr in Port Dickson errichtet werden. Das Werk wird 8,2 Millionen \$ kosten und in zwei Jahren fertiggestellt sein. Die Tagesleistung wird mit 100 t angegeben.

### USA

Die Chas. Pfizer & Co. hat die C.K. Williams & Co., East St. Louis (Ill.) aufgekauft und ist damit in die Farbenindustrie eingetreten. Die Tochtergesellschaft wird wie bisher Pigmentfarben, wie Chromgrün, Erdfarben, weiße Substrate, Lampenruß und Eisenoxyd, herstellen.

### Finnland

Das finnische Pharmaunternehmen «Orion OY» in Helsinki begann in Mankkaa mit dem Neubau einer Arzneimittelfabrik. Diese soll nach Fertigstellung den größten Teil der Produktion von Helsinki übernehmen und eine Reihe neuer Produkte her-

stellen. Das Unternehmen ist mit 35 % an der gesamten finnischen Arzneimittelproduktion beteiligt. Sein Reingewinn erhöhte sich im Jahre 1961 um 3,9 % auf 40,1 Millionen Fmk.

### Israel

Die Chemieexporte Israels erreichten im Jahre 1961 einen Wert von 11,7 Millionen \$ und haben damit gegenüber dem Vorjahr um 23 % zugenommen. Die Zuwachsrate der Gesamtexporten betrug 13 %, so daß sich der Anteil der Chemieexporten an der Gesamtexporten auf nicht ganz 5 % erhöhte.

### Ostblockländer

Dem Comecon wurde eine Gruppe «Pharmazeutika» angeschlossen. Diese hat bereits Empfehlungen zur Spezialisierung und Zusammenarbeit für rund 70 Spezialitäten angenommen. Es handelt sich dabei u. a. um Antibiotika, Hormone, Vitamine, Alkaloide, Pyrazolone und Barbiturate. Die Durchführung der Arbeitsteilung dürfte aus Versorgungsgründen zunächst auf Schwierigkeiten stoßen.

## Schweizerische chemische Industrie

### Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1962, kumulativ für Januar bis August 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961
Maschinen und Apparate .....	167966	1459703	139906	1313038	119862	1063874	93638	823556
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	42331	329124	43088	331592	41751	352122	38848	297686
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	29242	256895	24597	220209	17302	142633	13162	115548
Diverse Fahrzeuge .....	6743	50311	5162	42837	105641	988276	64093	745121
Diverse Metalle .....	31564	307884	30134	293846	128597	1173015	147848	1127474
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	20400	178093	16831	152412	25680	216632	16399	191646
Uhren .....	75923	863416	68367	773316	3055	28887	2978	25759
Chemische Erzeugnisse .....	143673	1213443	146660	1115929	103191	806517	96249	752340
Textilien .....	77336	696839	74630	660443	87798	755412	83904	702794
Erzeugnisse übriger Industrien .....	94710	718444	86043	661248	418396	3153990	381785	2777313
<b>Total</b>	<b>689888</b>	<b>6074152</b>	<b>635418</b>	<b>5564870</b>	<b>1051273</b>	<b>8681358</b>	<b>938904</b>	<b>7559237</b>

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1962, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1961	Total Jan.-Aug. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2362	18814	2050	19801	11926	87665	10332	79743
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	39736	355334	37270	301467	30466	240690	28523	239301
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	37414	272186	37919	254934	5192	44231	4746	37761
Düngemittel .....	31a	308	1515	364	1405	4465	28402	4024	26865
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	36299	312633	41162	307177	7041	53984	6293	53573
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5545	43374	4803	38297	3631	25833	2756	21627
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs .....	34	3569	30836	3888	27458	2383	18995	2296	17303
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	627	5297	498	5121	1077	9203	836	7807
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36b	247	2658	190	2509	327	2120	266	1706
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37c	8	132	35	161	309	1983	245	1756
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie .....	38	6358	78369	7218	69617	5046	41191	6443	39704
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39d	7909	68611	8120	64647	17470	138243	14791	120198
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .....	div.e	3291	23684	3143	23335	13858	114157	14698	104996
<b>Total</b>		<b>143673</b>	<b>1213443</b>	<b>146660</b>	<b>1115929</b>	<b>103191</b>	<b>806517</b>	<b>96249</b>	<b>752340</b>

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

**Chemische Betriebstechnik.** Von W. WITTENBERGER. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage von *Maschinen und Apparate im Chemiebetrieb*. X + 315 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1962. Gebunden Fr. 36.10. - Der Autor befaßt sich in der ersten Hälfte seines neubearbeiteten Buches mehrheitlich mit den mechanischen Belangen der Betriebstechnik. Es sind darin Kapitel über Verbindungselemente, bewegte Maschinenelemente, Lager, Dichtungen, Packungen, Kupplungen usw. enthalten. Abschnitte über Robre und Leitungen, Absperrorgane sowie Meß- und Regeleinrichtungen leiten zum zweiten Teil über, in welchem nach Grundoperationen geordnet eine Großzahl der heute in der chemischen Technik verwendeten Apparate und deren Wirkungsweise beschrieben werden. Eine Reihe von Schnittzeichnungen dient zur Illustration des Textes. Das Buch enthält im weiteren Hinweise über Unfallschutz sowie die chemische Beständigkeit und die Eigenschaften der wichtigsten Werkstoffe. - In diesem als Hilfsbuch für Chemotechniker und Fachkräfte des Chemiebetriebes bezeichneten Werk trägt die klare und sich auf das Wesentliche konzentrierende Textabfassung des sehr umfangreichen Stoffes viel zur allgemeinen Übersicht bei. Die bewußte Beschränkung auf die Beschreibung von Bau und Wirkungsweise chemisch-technischer Apparaturen ohne die Behandlung der mathematisch-physikalischen Grundlagen gibt einerseits eine klare Abgrenzung gegenüber verfahrenstechnischen Fachbüchern, verleiht andererseits dem Buch aber auch den Wert einer lesenswerten Ergänzung zu denselben.  
A. Guyer jr.

**Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes.** Von L. ZECHMEISTER. XIV + 251 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1962. Gebunden sFr. 36.10. - Ausgehend von den zahlreichen Arbeiten seines eigenen Arbeitskreises, setzt sich der Autor vor allem mit den spektralen Zusammenhängen cis-trans-isomerer Polyene auseinander. Außer den im Titel erwähnten Verbindungen, werden Cumulene und Polyen-Azine besprochen. Es ist erfreulich, daß es Verlag und Verfasser gelungen ist, durch Berücksichtigung der Literatur bis 1961 das Werk aktuell zu halten. Mit über 500 Literaturzitate und 112 wiedergegebenen UV-Spektren wird das vorliegende Buch für die auf dem Polyengebiet tätigen Chemiker und Spektroskopiker vorzügliche Dienste als Nachschlagewerk leisten.  
U. Schwieter

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

**Nouveau traité de chimie minérale.** Publié sous la direction de P. PASCAL. Masson et Cie, éditeurs, Paris 1962. Tome XV, fascicule III: *Transuraniens*. Von M. HAÏSSINSKY. 1090 Seiten. Gebunden 192 NF. - Tome XX, fascicule I: *Alliages métalliques*. Von P. PASCAL, M. OSWALD, M. FORESTIER, R. CHEVIGNY, M. CROUTZELLES und M. HARDOUIN. 774 Seiten. Gebunden 146 NF.  
**Handbuch der experimentellen Pharmakologie.** Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAR. 14. Band, Teil I: *The*

- Adrenocortical Hormones. Their Origin, Chemistry, Physiology and Pharmacology.* XXIV + 738 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1962. Gebunden DM 236.-.
- Experiments in Physical Chemistry.* Von J.M. WILSON, R.J. NEWCOMBE, A.R. DENARO und R.M.W. RICKETT. XII + 290 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1962. Gebunden 21 s.
- Materiallehre.* Von H. CHRISTEN. 6. Auflage. 536 Seiten. Verlag Huber, Frauenfeld. Gebunden Fr. 28.-, Schulpreis Fr. 23.-.

- The Application of Organic Bases in Analytical Chemistry.* Von E. A. OSTROUMOV. XXV + 159 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1962. Gebunden 50 s.
- Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik.* Von W. R. A. VAUCK und H. A. MÜLLER. XXIV + 567 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden / Leipzig 1962. Gebunden DM 49.50.
- Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 13. Herausgegeben von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. XIV + 458 Seiten. Academic Press, New York / London 1962. Gebunden \$ 15.-.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronbrillantgrün C4G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine einheitliche Brillantgrünmarke, welche vornehmlich für die Applikation auf Baumwolle bestimmt ist. Die gut licht-, kochwasch-, wasser- und schweißechten Färbungen und Drucke sind für Gummierungszwecke, Trubenizing, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet. Der Farbstoff läßt sich nach dem Pad-Roll-, Einbaddämpf-, Thermofixier-, Kaltverweil- oder Ausziehverfahren färben. Im Druck erfolgt die Applikation durch Dämpfen oder Thermofixierung. Die Färbungen sind in hellen Tönen weiß ätzbar. Cibacronbrillantgrün C4G kann als Selbstfarbstoff oder in Kombination mit andern Cibacron-Farbstoffen angewendet werden. Der neue Farbstoff eignet sich besonders zu Kombinationen, so mit Cibacrontürkisblau G zur Erzielung von grünstichigen Türkisblauuntönen oder mit Cibacrongelb G zur Erzielung von gelbstichigen Grüntönen.

® Registrierte Marke.

® *Drimarenbraun Z-3 RL\**. Mit Drimarenbraun Z-3 RL\* ergänzt die SANDOZ AG, Basel, ihre bestehende Reihe von Reaktivfarbstoffen um ein farbstarkes, rotstichiges Braun. Als Selbstfarbe und Kombinationselement für Braun- und Bordeauxtöne eignet sich der neue Farbstoff zur Applikation für den Druck und die kontinuierliche Färbung auf Baumwolle und Zellwolle. Gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen vorzeitige Verseifung gewährleisten mit Drimarenbraun Z-3 RL\* einwandfreie Druckpasten und Klotzlösungen. – Mit Ausnahme des Thermofixierverfahrens auf regenerierter Cellulose zeigt das neue Produkt ein sehr gutes Aufbauvermögen. Es ergibt Drucke und Färbungen mit vorzüglichen Naß- und guten Chlorbadewasserechtheiten. Die ausgezeichnete Lichtechtheit läßt Drimarenbraun Z-3 RL\* ebenso für den Dekorations- wie für den knitterfest ausgerüsteten Baumwoll- und Zellwollartikel zu. Auf Grund seiner geringen Substantivität ist Drimarenbraun Z-3 RL\* sehr gut auswaschbar (für das Ausziehverfahren dagegen nicht geeignet). Musterkarten Nr. 1396 «Drimarendruck» und Nr. 1400 «Drimaren-Y-Farbstoffe für Färbung».

® *Drimalangelb 4GL*, ein reaktives Walkgelb der SANDOZ AG, Basel, ist speziell zum Färben und Bedrucken von Wolle und Seide ausgearbeitet worden. Auf Wolle wird es mit Ameisen- oder Essigsäure gefärbt, gegebenenfalls in Gegenwart von ® Ekalin F und ® Lyogen BPN. Auf Seide wird es vorteilhaft in Brunnen- oder Hartwasser mit Calciumchlorid und Ammoniak appliziert. – Drimalangelb 4GL liefert sehr reine Gelbtöne und kann daher auch als Kombinationselement zusammen mit Xylenfarbstoffen, insbesondere mit Xylenbrillantgrün G, verwendet werden. Zirkular Nr. 1462.

*Xylenbrillantgrün G* ist ein neuer, brillanter Farbstoff der SANDOZ AG, Basel, zum Färben von Wolle und Bedrucken von Wolle und Seide. Er liefert reine Grüntöne mit bemerkenswert guten Licht- und Naßeigenschaften und zeichnet sich durch eine hervorragende Löslichkeit aus. – Bei Anwendung einer Egalisiermittelkombination aus ® Ekalin F und ® Lyogen BPN weist der Farbstoff auf Wolle ein einwandfreies Egalisier- und Durchfärbevermögen auf. Seine Eignung für die Apparatefärberei ist besonders hervorzuheben. – Zum Färben von Seide und synthetischen Polyamidfasern wird der neue Farbstoff nicht empfohlen. Zirkular Nr. 1462.

® *Drimarenaviolett X-2 RL\**. Die SANDOZ AG, Basel, hat mit Drimarenaviolett X-2 RL\* den bestehenden Reaktivfarbstoffen für das Ausziehverfahren, Drimarenätzorange X-3 LG\*, Drimarentürkis X-G\* und Drimarenmarineblau X-BL\* ein wertvolles Kombi-

nationselement aus der Reihe der Azo-Metallkomplexfarbstoffe beigefügt. Die lebhafte, leicht rotstichige Nuance läßt den neuen Farbstoff auch als Selbstfarbe interessant erscheinen. Neben einer sehr guten Löslichkeit zeichnet sich Drimarenaviolett X-2 RL\* durch hohe Auszieh- und Fixierwerte und gutes Aufbauvermögen auf Baumwolle und regenerierten Cellulosefasern aus. Auf Grund seiner übrigen färberischen Eigenschaften liefert das neue Produkt gut reproduzierbare, egale Färbungen, die gute Licht- und Naßeigenschaften aufweisen. Besonderes Interesse wird die Eignung für die Knitterfestappretur finden, welche Nuance und Lichtechtheit nicht wesentlich beeinflußt. Musterkarte Nr. 1451.

\* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

### ILMAC-Nachschau

**Angst & Pfister AG**, Gummi, Asbest, Kunststoffe, Antriebe, Stampfenbachstraße 144, Zürich 6/35. Das an der ILMAC ausgestellte Verkaufsprogramm dieser Firma war in sieben Gruppen unterteilt:

1. *Kunststoffe allgemein*: Formteile aus Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyamiden (Akulon), Delrin® und Vulkollan. Besonders hervorgehoben seien die Vulcathene-Rohre und -Fittings aus Polyäthylen, deren chemische Beständigkeit auch radioaktive Abwässer einschließt.

2. *P. T. F. (Teflon®)*: Neben Halbfabrikaten, wie Platten, Folien, Rohren, Stäben usw., waren eine Fülle von interessanten Formartikeln und Anwendungsbeispielen zu sehen.

3. *P. T. F.-Produkte der Firma Merkel, Hamburg*: Besonders interessant war eine komplette Rohranlage, an welcher alle vorkommenden P. T. F.-Spezialdichtungen und -Verbindungsaggregate ersichtlich waren. Ferner eine neuartige P. T. F.-Rohrverbindung, ebenso P. T. F.-Wellschläuche und -heizrohre.

4. *Gummiplatten und -profile*: Gummiplatten, von der billigsten Dichtungsplatte bis zur teuersten Vitonplatte, und Profile gehören seit jeher zu den Spezialitäten der Firma Angst & Pfister AG.

5. *Angus- und Pacific-Produkte*: Gaco-Halbfabrikate, wie Platten, Folien, Schläuche und Schnüre, O-Ringe (auch in Silicon und Viton lieferbar), Gaco-Ringe (Wellendichtungen) und diverse Manschetentypen. Bei den Pacific-Schleifringdichtungen handelt es sich um eine Dichtung, die sich sowohl für normale als auch für höchste Ansprüche hinsichtlich Druck, Drehzahl und Medien bestens bewährt hat.

6. *Schläuche*: Schläuche ohne Einlagen aus Nylon, Polyäthylen, Neopren, Viton, Silicon, Hypalon und PVC sind als Gas-, Säure-, Vakuumschläuche in Labors nicht wegzudenken. Bei den Schläuchen mit Einlagen verdienen die Hydroflex-Höchstdruckschläuche, die Drücken bis zu 550 atü gewachsen sind, besondere Erwähnung.

7. *Antriebs- und Antivibrationselemente, Notbeleuchtungen*: Neben den besteigeführten Fenner-Normalkellriemen sah man auch den neuen Schmalkeilriemen. Das Programm der Antriebs-elemente wurde ergänzt durch Taper-Lock-Keilriemenscheiben, diverse Kuppelungen für jeden Einsatzfall, Synchroflex-Zahnriemenantriebe, Wira-Variatoren und Torque-Arm-Reduktionsgetriebe. Antivibrations-elemente: Schwingmetall- und Barrymount-Elemente zur elastischen Lagerung von Maschinen sowie Gummihohlfedern und Luftfederbälge für den Fahrzeugbau; Dominit-Notbeleuchtungen.

® Schutzmarke der Du Pont.

## Synthesen biologisch wirksamer Peptide

Von JOHANNES MEIENHOFER\*

Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

### Summary

The synthesis of higher peptides can be achieved by stepwise lengthening of the peptide chain by one amino acid at a time or by fragment condensation or by a combination of the two procedures. Four amine protecting groups have found general application e.g. the carbobenzoxy, *p*-toluenesulfonyl, triphenylmethyl and *t*-butyloxycarbonyl substituents. Alkyl, benzyl and *t*-butyl esters, protected hydrazides and the carbonamide group proved to be useful carboxy protecting substituents. The four efficient coupling procedures, the azide, carbodiimide, mixed anhydride, and nitrophenylester syntheses have been discussed considering five criteria: racemisation, side reactions, isolation, yield, and the time required. Five syntheses serving as examples have been outlined in simple schemes. 190 syntheses of biologically active higher peptides have been compiled in five tables.

### 1. Einleitung\*\*

Seit der ersten Synthese des Hypophysenhormons Oxytocin durch DU VIGNEAUD im Jahre 1954<sup>1</sup> sind viele höhere Peptide<sup>2</sup> synthetisiert worden, von denen die überwiegende Mehrzahl gleiche oder ähnliche Aminosäuresequenzen aufweisen, wie sie in Hormonen, Antibiotika und anderen Wirkstoffen vorkommen (Tabelle 1).

1958 ist in dieser Zeitschrift von R. SCHWYZER, Basel, über die Synthese von Polypeptidwirkstoffen zusammenfassend berichtet worden<sup>97</sup>. Verschiedene Gründe und Ziele gaben seither Anlaß für viele weitere Synthesen, z. B.:

1. Bestätigung der durch Sequenzanalyse ermittelten Strukturen. Oxytocin, Lysin-Vasopressin, Angiotensin I und II,  $\alpha$ -MSH, Bradykinin, Kallidin, Eledoisin und Gramicidin S sind mit voller biologischer Wirksamkeit synthetisiert worden (Tabelle 1).
2. Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Konstitution und biologischer Wirksamkeit und Spezifität. Dazu hat z. B. DU VIGNEAUD systematisch zahlreiche Analoge, Homologe und Derivate von Oxytocin und Vasopressin synthetisiert (Tabellen 2 und 3).
3. Änderung der Wirksamkeit oder der Spezifität durch Variation der natürlichen Strukturen. Diese pharmakologisch interessante Arbeitsrichtung hat z. B. BOISSONNAS<sup>126</sup> zur Synthese modifizierter Oxytocine

(Tabelle 2), Vasopressine (Tabelle 3) und Kinine<sup>135</sup> (Tabelle 4) sowie SCHWYZER zur Synthese modifizierter Angiotensine (Tabelle 5) angeregt.

4. Wirtschaftliche Gründe. Die Synthese von Oxytocin z. B. ist für die pharmazeutische Industrie gegenwärtig schon wirtschaftlicher als die Isolierung.
5. Die Synthese von Proteinen ist ein zukünftiges Ziel. In drei Instituten<sup>154</sup> wird an der Synthese des Insulins gearbeitet.

Im folgenden werden nur diejenigen Verfahren besprochen, die sich bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt als leistungsfähig genug für solche Synthesen erwiesen haben. Ihre Anwendung wird anhand von fünf Synthesen in übersichtlichen Schemata erläutert. Für eingehende Studien sei auf die Aufsätze in Tabelle 6 verwiesen.

\* Erweiterte Fassung von Vorträgen in: Hormone Research Laboratory, University of California, Berkeley (USA) (2. Juni 1960); CSIRO-Wool Research Laboratories, Melbourne (Australien) (13. September 1960); Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei (Formosa) (10. November 1960); Institute for Protein Research, Osaka University (Japan) (15. November 1960); Department of Medical Chemistry, Kyoto University (Japan) (28. November 1960); Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (Japan) (1. Dezember 1960); Department of Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (Indien) (1. Februar 1961); Department of Chemistry, Delhi University (Indien) (27. Februar 1961); Farbenfabriken Bayer AG (30. Mai 1961 und 6. Juli 1962); Chemisches Institut, Tierärztliche Hochschule Hannover (5. Juni 1961); Chemisches Kolloquium, Technische Hochschule Aachen (2. November 1961).

\*\* Verwendete Abkürzungen: Aminosäuresymbole nach E. BRAND und J. T. EDSALL, *Annu. Rev. Biochem.* 16 (1947) 224 und Beschluß auf dem 5. Europäischen Peptidsymposium in Oxford, September 1962 (Cit = Citrullin, Ile = Isoleucin, Sar = Sarkosin), außerdem A = Angiotensin, Ac = Acetyl (HOAc = Eisessig), ACTH = Adrenocorticotropes Hormon, Ät = Äthyl (OÄt = Äthylester, ÄtOH = Äthanol, Ät<sub>3</sub>N = Triäthylamin), Alk = Alkyl, AVP = Arginin-Vasopressin, BOC = *t*-Butyloxycarbonyl, Br = Bradykinin, BZL = Benzyl (OBZL = Benzylester, BZL·Cl = Benzylchlorid), ONB = *p*-Nitrobenzylester, Bu = Butyl (OBu<sup>t</sup> = *t*-Butylester, *n*-BuOH = *n*-Butanol), DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, DCH = N,N'-Dicyclohexylharnstoff, DMF = Dimethylformamid, I.E. = Internationale Einheiten, LAP = Leucinaminopeptidase, LVP = Lysin-Vasopressin, Me = Methyl (OMe = Methylester), MSH = Melanophorenstimulierendes Hormon, O = Oxytocin, ONP = *p*-Nitrophenylester, THF = Tetrahydrofuran, Tos = *p*-Toluolsulfonyl, TRI = Triphenylmethyl, USP = United States Pharmacopeia Einheiten, Z = Carbobenzoxy.



<p>Streptogenin aktive Peptide</p>	<p>H-Ser-His-Leu-Val-Glu-OH (Thr) (Phe) H-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-OH H-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-OH H-Leu-Cys-Leu-Val-Glu-OH H-Leu-Cys-Leu-Val-Glu-OH</p>	<p>H-Ser-Gly-Gly-Gly-Glu-OH H-Cys-His-Leu-Val-Glu-OH H-Cys-His-Leu-Val-Glu-OH</p>	<p>1956</p>	<p>WOOLLEY u. a. 1956<sup>58</sup>, 1958<sup>59,60</sup>, 1960<sup>61</sup> OKAWA 1958<sup>62</sup></p>
<p>Insulin</p>	<p style="text-align: center;">NH<sub>2</sub> (Ser) NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub></p> <p>H-Gly-Ile-Val-Glu-Glu-Cys-Cys-Ala-Gly-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr-Glu-Leu-Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp-OH A 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21</p> <p style="text-align: center;">NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub></p> <p>H-Phe-Val-Asp-Glu-His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu-Val-Glu-Ala-Leu-Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu- B 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 -Arg-Gly-Phe-Phe-Tyr-Thr-Pro-Lys-Ala-OH 22 23 24 25 26 27 28 29 30</p>	<p>Teilsequenzen: B10-14, 17-22 A 7-11 A 8-11 B23-29 B 1-8, 14-18, 23-30 B13-20 B13-30 A1-4, 5-9, 12-16, 13-21, 17-21 B1-5, 6-12, 7-19, 13-20, 21-30 B7-12, 23-30</p>	<p>1956</p>	<p>WOOLLEY u. a. 1956<sup>58</sup>, 1960<sup>61</sup> MACLAREN u. a. 1958<sup>63</sup> COHEN u. a. 1958<sup>64</sup> CARPENTER u. a. 1960<sup>65</sup> ZAHN u. a. 1960<sup>66</sup>, 1961<sup>67</sup>, 1962<sup>68</sup> MEIENHOFER u. a. 1962<sup>69</sup> SCHNABEL 1962<sup>70</sup> KATSOYANNIS u. a. 1961<sup>71-73</sup>, 1962<sup>74,75</sup>, HUANG u. a. 1962<sup>76,77</sup></p>
<p>Gramicidin S Analoge Homologe</p>	<p>→Val → Orn → Leu → D-Phe → Pro Pro ← D-Phe ← Leu ← Orn ← Val←</p>	<p>1956</p>	<p>1956</p>	<p>SCHWYZER u. a. 1956<sup>78</sup>, 1958<sup>79,80</sup>, 1960<sup>81</sup> WORK u. a. 1950<sup>82</sup> ERLANGER u. a. 1954<sup>83</sup>, 1958<sup>84</sup>, 1959<sup>85,86</sup></p>
<p>Tyrocidin A Teilsequenzen</p>	<p>→Val → Orn → Leu → D-Phe → Pro Tyr ← Glu ← Asp ← D-Phe ← Phe←</p>	<p>1959</p>	<p>1959</p>	<p>SCHWYZER u. a. 1959<sup>87</sup>, 1960<sup>88</sup></p>
<p>Bacitracin A Teilsequenzen</p>	<p>H-Ile → Cys → Leu → D-Glu → Ile → Lys → D-Orn → Ile NH<sub>2</sub> HO-D-Asp ← Asp ← His ← D-Phe←</p>	<p>1961</p>	<p>1961</p>	<p>CRAIG u. a. 1961<sup>89</sup></p>
<p>Polymyxin B Analoge</p>	<p>Ipel → Dab → Thr → Dab → Dab → Dab → D-Phe → Leu Ipel = Isopelargonsäure Dab = Diaminobuttersäure Thr ← Dab ← Dab←</p>	<p>1960</p>	<p>1960</p>	<p>VOGLER u. a. 1960<sup>90</sup>, 1961<sup>91,92</sup>, 1962<sup>93</sup></p>
<p>Actinomycin C<sub>3</sub></p>	<p>CH<sub>3</sub> O O C Thr D-Ile-Pro-Sar-Meval O N O C Thr D-Ile-Pro-Sar-Meval O NH<sub>2</sub> O</p> <p>(Sar = Sarkosin, N-Methylglycin) (Meval = N-Methylvalin)</p>	<p>1960</p>	<p>1960</p>	<p>BROCKMANN u. a. 1960<sup>94</sup></p>
<p>Phalloidin Teilsequenz</p>	<p>→Hypro → Try → Hyleu → Ala Ala ← Cys ← D-Thr←</p>	<p>(Hyleu = γ-Hydroxy- oder γ, δ, -Dihydroxy-L-Leucin)</p>	<p>1959</p>	<p>WIELAND u. a. 1959<sup>95</sup>, 1961<sup>96</sup></p>

Tabelle 2: Synthetische Analoge, Homologe und Derivate von Oxytocin

Veränderung in Position	Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Autoren
	Oxytocin	H-Cys	Tyr	Ile	Glu	Asp	Cys	Pro	Leu	Gly-NH <sub>2</sub>	Siehe Tabelle 1
1	desamino-O. (1-β-Mercaptopropionsäure-O.)	β-Prop									DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>98</sup>
	1-Mercaptoessig-säure-O.	Ac.									DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>99</sup>
	D-Cystin-O.	H-D-Cys									DU VIGNEAUD u. a. 1961 <sup>100</sup> RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	N-Methyl-O.	CH <sub>3</sub> -Cys									RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	Glycyl-O.	H-Gly-Cys									DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>102</sup> RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	Sarcosyl-O.	H-Sar-Cys									RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	Leucylglycylglycyl-O.	H-Leu-Gly-Gly-Cys									RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	1-(Hemi-homo-cystin)-O.	H-homo-Cys									DU VIGNEAUD u. a. 1961 <sup>103</sup>
	Histidylseryl-O.	H-His-Ser-Cys									BOISSONNAS u. a. 1961 <sup>104</sup>
	Serylhistidyl-O.	H-Ser-His-Cys									
2	Tyrosyltyrosin <sup>2</sup> -O.		Tyr-Tyr								BOISSONNAS u. a. 1957 <sup>105</sup> BEYERMAN u. a. 1960 <sup>106</sup>
	Phenylalanin <sup>2</sup> -O.		Phe								DU VIGNEAUD u. a. 1959 <sup>107</sup> BOISSONNAS u. a. 1959 <sup>108</sup>
	Serin <sup>2</sup> -O.		Ser								BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>
	Leucin <sup>2</sup> -O.		Leu								RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	O-Methyl-O.		OMe   Tyr								DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>110</sup> BEYERMAN u. a. 1960 <sup>111</sup> RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	p-Fluorphenylalanin <sup>2</sup> -O.		F   Phe								RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup>
	N-Methyltyrosin <sup>2</sup> -O.		Me   Tyr								RUDINGER u. a. 1961 <sup>101</sup> BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>112</sup>

3	Phenylalanin <sup>3</sup> -O. (Oxypressin)		Fhe									BOISSONNAS u. a. 1956 <sup>113</sup> KATSOYANNIS 1957 <sup>114</sup>
	Leucin <sup>3</sup> -O. Valin <sup>3</sup> -O.		Leu Val									BOISSONNAS u. a. 1956 <sup>113</sup> RUDINGER u. a. 1956 <sup>115</sup>
	Tyrosin <sup>3</sup> -O.		Tyr									BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>116</sup>
	Tryptophan <sup>3</sup> -O.		Try									BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>
2+3	(Phenylalanin <sup>2</sup> - Phenylalanin <sup>3</sup> )-O.	Phe	Phe									BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>116</sup>
	(Phenylalanin <sup>2</sup> -Tyrosin <sup>3</sup> )-O.	Phe	Tyr									
	(Serin <sup>2</sup> -Histidin <sup>3</sup> )-O.	Ser	His									BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>
	(Histidin <sup>2</sup> -Phenylalanin <sup>3</sup> )-O.	His	Phe									
4	Isoglutamin <sup>4</sup> -O.				(iso)   -Glu-NH <sub>2</sub>							DU VIGNEAUD u. a. 1957 <sup>117</sup> , 1958 <sup>118</sup>
5	Glutamin <sup>5</sup> -O.				NH <sub>2</sub>   Glu							BOISSONNAS u. a. 1956 <sup>113</sup>
	Isoasparagin <sup>5</sup> -O.				(iso)   -Asp-NH <sub>2</sub>							DU VIGNEAUD u. a. 1959 <sup>119</sup>
7+8+9	Ring Isomeres					Cys·NH <sub>2</sub>	×	×	×			RESSLER 1956 <sup>120</sup> SCHWYZER u. a. 1958 <sup>121</sup>
8	Valin <sup>8</sup> -O.									Val		BOISSONNAS u. a. 1961 <sup>122</sup>
	Isoleucin <sup>8</sup> -O.									Ile		
	Tritium-Leucin <sup>8</sup> -O.									Leu*		DU VIGNEAUD u. a. 1962 <sup>123</sup>
	Citrullin <sup>8</sup> -O.									Cit		BODANSZKY u. a. 1962 <sup>124</sup>
9	Sarcosin <sup>9</sup> -O.									Sar·NH <sub>2</sub>		DU VIGNEAUD u. a. 1962 <sup>125</sup>
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		

\* mit Tritium markiert

Tabelle 3: Synthetische Analoge und Derivate der Vasopressine

Veränderung in Position	Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Autoren	
	Lysin-Vasopressin (LVP)	H-Cys	Tyr	Phe	Glu	Asp	Cys	Pro	Lys	Gly-NH <sub>2</sub>	Siehe Tabelle I	
	Arginin-Vasopressin (AVP)				NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>			(Arg)			
1	Acetylseryltyrosylseryl-LVP	Ac-Ser-Tyr-Ser-Cys									BOISSONNAS u. a. 1961 <sup>104</sup>	
	Acetylseryltyrosyl-LVP	Ac-Ser-Tyr-Cys										
	Histidylseryl-LVP	H-His-Ser-Cys										
	Serylhistidyl-LVP	H-Ser-His-Cys										
	Acetyl-AVP	Ac-Cys										DU VIGNEAUD u. a. 1958 <sup>127</sup>
	1-β-Mercaptopropionsäure-LVP (desamino-LVP)	β-Prop										DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>128</sup>
2	Phenylalanin <sup>2</sup> -LVP		Phe								BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>116</sup> DU VIGNEAUD u. a. 1960 <sup>129</sup>	
	Histidin <sup>2</sup> -LVP		His								BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>	
3	Isoleucin <sup>3</sup> -LVP (Lysin-Vasotocin)			Ile					Lys		BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>15</sup> DU VIGNEAUD u. a. 1961 <sup>130</sup>	
	Isoleucin <sup>3</sup> -AVP (Arginin-Vasotocin)			Ile					Arg		DU VIGNEAUD u. a. 1958 <sup>131,132</sup>	
	(Tyrosyl-tyrosin) <sup>3</sup> -LVP			Tyr-Tyr							BEYERMAN u. a. 1960 <sup>133</sup>	
	Tyrosin <sup>3</sup> -LVP			Tyr							BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>116</sup>	
	Serin <sup>3</sup> -LVP			Ser							BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>	
	Tryptophan <sup>3</sup> -LVP			Try								
2+3	(Phenylalanin <sup>2</sup> -Tyrosin <sup>3</sup> )-LVP		Phe	Tyr							BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>116</sup>	
	(Serin <sup>2</sup> -Isoleucin <sup>3</sup> )-LVP		Ser	Ile								
	(Serin <sup>2</sup> -Histidin <sup>3</sup> )-LVP		Ser	His							BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>109</sup>	
	(Histidin <sup>2</sup> -Serin <sup>3</sup> )-LVP		His	Ser								
8	Histidin <sup>8</sup> -Vasopressin								His		DU VIGNEAUD u. a. 1958 <sup>132</sup>	
	Citrullin <sup>8</sup> -Vasopressin								Cit		BODANSZKY u. a. 1962 <sup>124</sup>	
9	Sarcosin <sup>9</sup> -LVP									Sar-NH <sub>2</sub>	DU VIGNEAUD u. a. 1961 <sup>134</sup>	

Biologische Aktivitäten vgl. BOISSONNAS u. a. 1961<sup>126</sup>

Tabelle 4: Synthetische Analoge von Bradykinin

Veränderung in Position	Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Autoren
	Bradykinin (Br)	H-Arg	Pro	Pro	Gly	Phe	Ser	Pro	Phe	Arg-OH	Siehe Tabelle 1
1	Lysyl-Bradykinin = Kallidin	H-Lys-Arg									NICOLAIDES u. a. 1961 <sup>29</sup> BOISSONNAS u. a. 1962 <sup>30</sup>
	Citrullin <sup>1</sup> -Bradykinin	H-Cit									BODANSZKY u. a. 1962 <sup>134</sup>
1 + 9	Bis-Diaminobuttersäure <sup>1,9</sup> -Br (Dab <sup>1</sup> -Dab <sup>9</sup> )-Br	H-Dab								Dab-OH	VOGLER u. a. 1961 <sup>136</sup>
2 + 4 + 6 + 8	(Phe <sup>2</sup> -Ser <sup>4</sup> -Gly <sup>6</sup> -Pro <sup>8</sup> )-Br (umgekehrte Reihenfolge)		Phe		Ser		Gly		Pro		VOGLER u. a. 1962 <sup>137</sup>
3	(des-Pro <sup>3</sup> )-Br			×							
3 + 7	(des-Pro <sup>3</sup> -Pro <sup>7</sup> )-Br			×				×			BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>138</sup> , 1961 <sup>139</sup>
3 + 4 + 7	(Gly <sup>3</sup> -Pro <sup>4</sup> -des-Pro <sup>7</sup> )-Br			Gly	Pro			×			
4 + 5 + 7	(Phe <sup>4</sup> -Gly <sup>5</sup> -des-Pro <sup>7</sup> )-Br				Phe	Gly		×			
7	(des-Pro <sup>7</sup> )-Br							×			BOISSONNAS u. a. 1960 <sup>138</sup> , 1961 <sup>140</sup> SCHWYZER u. a. 1960 <sup>141</sup> NICOLAIDES u. a. 1960 <sup>142</sup>

Tabelle 5: Synthetische Analoge, Homologe und Derivate der Angiotensine I und II

Veränderung in Position	Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Autoren
	Angiotensin I (AI)	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp	Arg	Val	Tyr	Val	His	Pro	Phe	His	Leu-OH	Siehe Tabelle 1
	Val <sup>5</sup> \ Angiotensin II Ile <sup>5</sup> / (Val <sup>5</sup> -A II, Ile <sup>5</sup> -A II)	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp	Arg	Val	Tyr	(Val) Ile	His	Pro	Phe-OH	×	×	
1	Glycin <sup>1</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	H-Gly				Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>143</sup>
	Arginin <sup>1</sup> -Ile <sup>5</sup> -A II	H-Arg				Ile				×	×	PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
	β-Asparaginsäure <sup>1</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	OH   β-Asp				Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1962 <sup>145</sup>
	(des-Asp <sup>1</sup> )-Val <sup>5</sup> -A II	×				Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>146</sup>
	(des-Asp <sup>1</sup> )-Ile <sup>5</sup> -A II	×				Ile				×	×	PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
2	Nitroarginin <sup>2</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp	NO <sub>2</sub>   Arg			Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>147</sup>
	Ornithin <sup>2</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp	Orn			Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>143</sup>
	Histidin <sup>2</sup> -Ile <sup>5</sup> -A II	OH   H-Asp	His			Ile				×	×	THEODOROPOULOS 1962 <sup>148</sup>
1 + 2	des-(Asp <sup>1</sup> -Arg <sup>2</sup> )-Val <sup>5</sup> -A II	×	×			Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>146</sup>
	des-(Asp <sup>1</sup> -Arg <sup>2</sup> )-Ile <sup>5</sup> -A II	×	×			Ile				×	×	PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
	[(des-Asp <sup>1</sup> )-His <sup>2</sup> ]-Ile <sup>5</sup> -A II	×	H-His			Ile				×	×	THEODOROPOULOS u. a. 1960 <sup>149</sup>
3	Leucin <sup>3</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp		Leu		Val				×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>150</sup>
	Leucin <sup>3</sup> -Ile <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp		Leu		Ile				×	×	SCHWYZER u. a. 1957 <sup>151</sup> , 1958 <sup>97</sup>
1 + 2 + 3	des-(Asp <sup>1</sup> -Arg <sup>2</sup> -Val <sup>3</sup> )-Ile <sup>5</sup> -A II	×	×	×		Ile				×	×	PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
	[(des-Asp <sup>1</sup> )-Val <sup>2</sup> -Tyr <sup>3</sup> ]-Ile <sup>5</sup> -A II	×	H-Val	Tyr		Ile				×	×	HOLLY u. a. 1961 <sup>152</sup>

4	Phenylalanin <sup>4</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp		Phe	Val			×	×		SCHWYZER u. a. 1961 <sup>143</sup>
	Tyrosyltyrosin <sup>4</sup> -Val <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp		Tyr-Tyr	Val			×	×		SCHWYZER u. a. 1961 <sup>146</sup>
1 + 2 + 4	[des-(Asp <sup>1</sup> -Arg <sup>2</sup> )-Phe <sup>4</sup> ]-Ile <sup>5</sup> -A II	×	×	Phe	Ile			×	×		PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
	[des-(Asp <sup>1</sup> -Arg <sup>2</sup> )-Ala <sup>4</sup> ]-Ile <sup>5</sup> -A II	×	×	Ala	Ile			×	×		
5	Leucin <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp			Leu			×	×		SCHWYZER u. a. 1957 <sup>151</sup> , 1958 <sup>97</sup> , 1961 <sup>150</sup>
2 + 5	Lysin <sup>2</sup> -Leucin <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp	Lys		Leu			×	×		
8	(Phe <sup>8</sup> -OMe)-Val <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp			Val		Phe-OMe	×	×		SCHWYZER u. a. 1961 <sup>147</sup>
	(Phe <sup>8</sup> -amid)-Val <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp			Val		Phe-NH <sub>2</sub>	×	×		
	(p-Brom-Phe <sup>8</sup> )-Val <sup>5</sup> -A II	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp			Val		Br   Phe	×	×		SCHWYZER u. a. 1961 <sup>150</sup>
	(des-Phe <sup>8</sup> )-Val <sup>5</sup> -A II	NH <sub>2</sub>   H-Asp			Val	Pro-OH		×	×	×	SCHWYZER u. a. 1961 <sup>146</sup>
	D-Phenylalanin <sup>8</sup> -Val <sup>5</sup> -A I	OH   H-Asp			Val		D-Phe	His	Leu		GUTTMANN 1961 <sup>24</sup>
	Alanin <sup>8</sup> -Ile <sup>5</sup> -A II	OH   H-Asp			Ile		Ala	×	×		PAGE u. a. 1961 <sup>144</sup>
	1 + 8	[(des-Asp <sup>1</sup> )-D-Phe <sup>8</sup> ]-Ile <sup>5</sup> -A II	×			Ile		D-Phe	×	×	
1 + 2 + 6 + 8	(Z-OBZL-Asp <sup>1</sup> -Nitro-Arg <sup>2</sup> - im BZL-His <sup>6</sup> -Phe <sup>8</sup> -OMe)-Ile <sup>5</sup> -A II	OBZL   Z-Asp	NO <sub>2</sub>   Arg		Ile	BZL   His		Phe-OMe	×	×	MAZUR 1962 <sup>153</sup>
9 + 10	(Pro <sup>9</sup> -Phe <sup>10</sup> )-Val <sup>5</sup> -A I	(OH) (NH <sub>2</sub> )   H-Asp			Val			Pro	Phe		SCHWYZER 1961 <sup>150</sup>
10	Leucinamid <sup>10</sup> -Val <sup>5</sup> -A I	NH <sub>2</sub>   H-Asp			Val				Leu-NH <sub>2</sub>		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Biologische Aktivitäten vgl. R. SCHWYZER 1961<sup>150</sup> und I. H. PAGE u. a. 1961<sup>144</sup>

Tabelle 6: Zusammenfassende Abhandlungen über Peptidsynthese

Autoren	Literaturstelle	Jahr	Sprache	Zitate	Bemerkungen
J. S. FRUTON	<i>Adv. Protein Chem.</i> 5, 1	1949	englisch	305	Peptidtabellen (vollständig bis 1948)
W. GRASSMANN und E. WÜNSCH	<i>Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe</i> , Springer-Verlag, Wien, Bd. 13, S. 444	1956	deutsch	480	
H. D. SPRINGALL und H. D. LAW	<i>Quart. Rev.</i> 10, 230	1956	englisch	180	
M. GOODMAN und G. W. KENNER	<i>Adv. Protein Chem.</i> 12, 465	1957	englisch	452	Peptidtabellen (unvollständig bis 1956)
A. H. COOK und G. HARRIS	<i>Progr. Org. Chem.</i> 4, 140	1958	englisch	484	
R. SCHWYZER	<i>Chimia</i> 12, 53	1958	deutsch	75	Syntheseschemata
T. WIELAND und B. HEINKE	<i>Angew. Chem.</i> 63, 7 66, 507 69, 362 71, 417	1951 1954 1957 1959	deutsch	—	
J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ	<i>Chemistry of the Amino Acids</i> , J. WILEY & Sons, Inc., New York/London, Band 2	1961	englisch	1056	Peptidtabellen (bis 1958)
E. BRICAS	<i>Bull. Soc. Chim. France</i> , S. 2001	1961	französisch	174	Neueste Methoden (bis April 1961)
R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, B. BERDE und H. KONZETT	<i>Experientia</i> 17, 377	1961	englisch	—	Biologische Aktivitäten modifizierter Oxytocine und Vasopressine
N. F. ALBERTSON	<i>Organic Reactions</i> , J. Wiley & Sons, Inc., London/New York, Band 12, S. 157	1962	englisch	538	Peptidsynthese mit gemischten Anhydriden

## 2. Die Methodik der Peptidsynthese

Die Synthese von Peptidbindungen erfolgt in drei Stufen (Abb. 1).

1. *Stufe*: Darstellung geschützter Aminosäuren. Durch zeitweise Substitution an den Amino- oder Carboxylgruppen mit sogenannten Schutzgruppen lenkt man die Verknüpfung zur gewünschten Sequenz<sup>155</sup> und hebt zugleich den Zwitterionenzustand der Aminosäuren auf. Für saure Aminosäuren, wie Glutamin- und Asparaginsäure, werden zusätzliche Carboxylschutzgruppen; für basische, wie Lysin und Arginin, zusätzliche Aminschutzgruppen<sup>156</sup>; für andere polyfunktionelle Aminosäuren, wie Cystein, Tyrosin oder Serin, spezielle Schutzgruppen benötigt. An die Schutzgruppen stellt man folgende Ansprüche: 1. Bei der Einführung in die Aminosäuren darf keine Razemisierung eintreten. 2. Sie müssen unter den Bedingungen der Peptidsynthese stabil sein.

2. *Stufe*: Knüpfung der Peptidbindung. Dazu werden die Carboxylgruppen N-geschützter Aminosäuren oder Peptide in Form von Estern oder gemischten Anhydriden aktiviert<sup>157</sup>. Die Aminkomponente greift am positivierten Carbonyl-C-Atom in einer Additions-Eliminierungs-Reaktion an<sup>158</sup>. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit einer Aktivierungsmethode sind fünf Kriterien maßgebend:

1. *Vermeidung von Razemisierung* am  $\alpha$ -C-Atom der an der Peptidknüpfung beteiligten Aminosäuren. Der Mechanismus derartiger Razemisierungserscheinungen ist noch nicht einwandfrei geklärt<sup>159-161</sup>. Experimentell ist die Razemisierung ein ständiges Hemmnis. Bei allen Aktivierungsverfahren mit Ausnahme der Azidmethode

und mit Ausnahme der Knüpfung von Prolylbindungen kann die aktivierte Aminosäure razemisiert werden<sup>162-165</sup>. Zur Prüfung der Razemisierungstendenz wurden mehrere Tests entwickelt<sup>165-168</sup>. Es gibt aber noch kein direktes Verfahren, mit dem man bei einer beliebigen Peptidknüpfung im Verlauf einer größeren Peptidsynthese eine teilweise Razemisierung feststellen könnte, vielmehr ist man auf zeitraubende indirekte Methoden angewiesen, wie z. B. Darstellung des gleichen Peptids auf verschiedenen Wegen, enzymatischen Abbau nach Entfernung der Schutzgruppen<sup>18, 163, 169-171</sup>, Untersuchung von Totalhydrolysaten mit Aminosäureoxydasen<sup>18, 172, 173</sup> oder spezifischen Bakterien. Die Entfernung unerwünschter Diastereomere ist oft schwierig, da die Löslichkeitsunterschiede mit zunehmender Kettenlänge verschwindend gering werden.

2. *Vermeidung von Nebenreaktionen*.

3. *Die Isolierung des Peptids* und Abtrennung von den übrigen Reaktionsprodukten muß einfach sein, denn es mangelt an einwandfreien Reinheitskriterien für höhere Peptide, für deren Charakterisierung Schmelzpunkt, Elementaranalyse, optische Drehung oder Spektren nur geringen Wert haben<sup>169</sup>. Statt dessen müssen zeitraubende Aminosäure-<sup>174</sup> oder Endgruppenanalyse<sup>175</sup> angewendet werden. Ein sehr empfindliches Reinheitskriterium, die biologische Wirksamkeit, bleibt auf natürliche Peptidwirkstoffe beschränkt, bei denen die Übereinstimmung zwischen synthetischem und Naturprodukt in Maß und Spezifität ihrer Aktivität ein eindeutiger Beweis für eine gelungene Synthese ist<sup>1, 138, 141, 142</sup>. Die Reinigung höherer Peptidderivate ist durch den Mangel einwandfreier Reinheitskriterien und die gewöhnlich schlechte

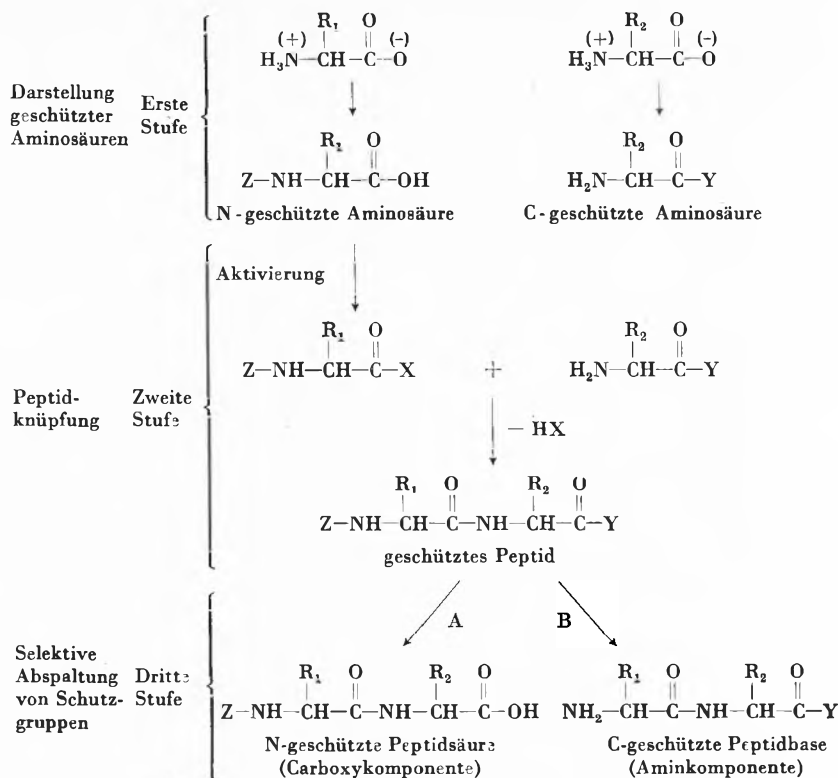


Abb. 1. Allgemeiner Verlauf einer Peptidsynthese

Kristallisationsfähigkeit sehr erschwert. Für amorphe Produkte ist man auf vielstufige Reinigungsverfahren, wie Gegenstromverteilung und Chromatographie, angewiesen. Man sollte jedoch keine Mühe scheuen, um Kristallisation zu erzielen. Mehrfaches Umkristallisieren etwa bis zur konstanten optischen Drehung ist als Reinigungsverfahren in Einfachheit und Wirksamkeit der Chromatographie oder Gegenstromverteilung meist überlegen. Die Kristallisation einer möglichst großen Zahl von Zwischenstufen ist von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Synthese (Beispiel 1). In den letzten Jahren sind tatsächlich viele höhere Peptidderivate kristallisiert erhalten worden<sup>4, 8, 13, 14, 24, 28, 41, 45, 49, 65, 67, 83-85, 152</sup>.

4. Die *Ausbeute* soll hoch sein, da sonst bei derart vielstufigen Synthesen zu große Mengen kostspieliger Aminosäuren benötigt werden.

5. Die *Dauer* einer Synthesestufe soll zwei bis drei Tage nicht überschreiten.

Infolge dieser hohen Anforderungen haben sich bisher nur vier Methoden als leistungsfähig genug zum Aufbau höherer Peptide erwiesen, nämlich die Azid-, Carbodiimid-, gemischte Anhydrid- und Nitrophenylestersynthese (siehe Abschnitt 4).

3. *Stufe*: An die selektive Abspaltung der Schutzgruppen werden folgende Anforderungen gestellt: 1. Die abzuspaltenden Schutzgruppen sollen quantitativ entfernt werden, die anderen quantitativ erhalten bleiben. 2. Auch empfindliche Peptidbindungen<sup>176</sup> sollen völlig intakt bleiben. 3. Razemisierung darf nicht erfolgen.

Die Zahl der bewährten Schutzgruppen ist klein (Abschnitt 3).

Ein höheres Peptid wird durch vielfache alternierende Wiederholung der Stufen 2 und 3 aufgebaut. Man verwendet zwei Aufbauverfahren: die «gliedweise Kettenverlängerung»<sup>4</sup> (Abb. 3) und die «Fragmentenkondensation»<sup>71</sup> (Abb. 4). Bei der gliedweisen Kettenverlängerung wird die Peptidkette von einem Ende (meist C-Ende) her um jeweils eine Aminosäure verlängert. Das Verfahren hat sich jüngst bei Synthesen von Oxytocin<sup>4</sup>, Lysin-Vasopressin<sup>14</sup> (Beispiel 1) und Bradykinin<sup>28</sup> ausgezeichnet bewährt. Beim Lysin-Vasopressin<sup>14</sup> wurden bei achtmaliger Peptidknüpfung 55% Ausbeute<sup>177</sup> erzielt, d.h. im Durchschnitt 92,5% pro Peptidbindung. Damit würde man z.B. bei einer Synthese der Ribonuclease mit 124 Aminosäureresten nur 0,01% Ausbeute erreichen. Bei derart großen Molekülen wird man zur Erzielung optimaler Ausbeuten die gliedweise Kettenverlängerung zum Aufbau geeigneter Zwischenstücke mit dem klassischen Verfahren der Fragmentenkondensation zum Zusammenfügen der Zwischenstücke kombinieren müssen<sup>178</sup>. Die Planung einer größeren Synthese und die Aufteilung in geeignete Fragmente kann man jedoch beim gegenwärtigen Stand der Methodik nicht im Hinblick auf optimale Ausbeuten vornehmen. In erster Linie muß man experimentelle Gesichtspunkte berücksichtigen, und zwar Wahl der zweckmäßigsten Schutzgruppen (Abschnitt 3) und der jeweils vorteilhaftesten Aktivierungsmethoden sowie Vermeidung von Razemisierung (Abschnitt 4).

## 3. Allgemein verwendete Schutzgruppen

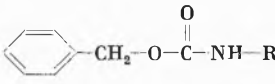
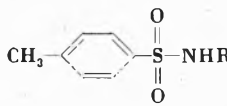
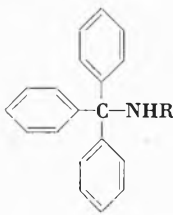
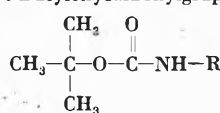
## A. Aminschutzgruppen

Für die reversible Blockierung der Aminogruppe haben sich vier Schutzgruppen besonders bewährt, nämlich die Carbobenzoxygruppe<sup>179</sup>, *p*-Toluolsulfonyl-(Tosyl-)gruppe<sup>180</sup>, Triphenylmethyl-(Trityl-)gruppe<sup>181</sup> und *t*-Butyloxycarbonylgruppe<sup>182,183</sup>. In Tabelle 7 sind die

Reagenzien zu deren Einführung in Aminosäuren und die Spaltungsbedingungen zusammengestellt.

1. Die Carbobenzoxygruppe<sup>179</sup> wird am häufigsten verwendet. In Carbobenzoxyaminosäuren in  $\alpha$ -Stellung übt sie eine hervorragende Schutzwirkung gegen Raza-misierung aus<sup>223</sup>. Die Abspaltung durch katalytische Hydrierung (1c) mit Pd-Schwarz<sup>188</sup> in Alkohol, Eisessig oder Dimethylformamid<sup>148,224</sup> kann man durch

Tabelle 7: Aminschutzgruppen. Substitutions- und Spaltungsmethoden

Schutzgruppe Formel (Natur)	Verwandte Abkürzung	Einführung in Aminosäuren und Peptide	Zitat	Abspaltung	Zitat
Carbobenzoxygruppe  (Urethan)	Z	1. Carbobenzoxychlorid (SCHOTTEN-BAUMANN) 2. Benzyl- <i>p</i> -nitrophenyl- carbonat 3. Benzylalkohol + Isocyan- fettsäureester	179,184,185 186 186	1. Katalytische Hydrierung 2. Bromwasserstoff: a) in Eisessig bei 20°(10 Min. bis 2 Std.) b) in Nitromethan c) in Tetrachlorkohlenstoff d) in Dioxan e) in Trifluoressigsäure f) flüssig bei -67°C 3. Natrium in flüssigem Ammoniak 4. Konzentrierte Salzsäure bei 37° bzw. bei 60° 5. Phosphoniumjodid/Jodwasserstoff in Eisessig 6. Alkoholische Salzsäure 7. <i>p</i> -Toluolsulfonsäure in Eisessig, Benzol, Toluol 8. Siedende Trifluoressigsäure, 20 bis 40 Min. 9. Salzsäure in Chloroform 10. Triäthylsilan/PdCl <sub>2</sub> , 3 Std. bei 108°	179,187-189 35,190-194 195 196 191,197 35,36,194 198 199 58,200 201,202 203-205 62 206 207,208 209
<i>p</i> -Toluolsulfonylgruppe  (Sulfonamid)	Tos	Tosylchlorid	210	1. Natrium in flüssigem Ammoniak 2. Phosphoniumjodid/Jodwasserstoff 3. Bromwasserstoff + Phenol in Eisessig	211 180 212
Triphenylmethylgruppe  (Alkylamin)	TRI	1. Aminosäure + TRI·Cl + Ät <sub>2</sub> NH 2. Aminosäure- bzw. Peptid- alkylester + TRI·Cl + Ät <sub>3</sub> N (+ Verseifung) 3. Aminosäurebenzylester + TRI·Cl + Ät <sub>3</sub> N (+ partielle Hydrierung)	213 170,181,214, 215,216,217 218	1. Katalytische Hydrierung 2. Salzsäure: a) 1-2-n in Alkohol oder Aceton, 1 Min. bei 100° oder mehrere Min. bei 20° b) 0,2-n in Eisessig, 5 Min. bei 50° oder 100° 3. Verdünnte wäßrige Essigsäure: a) 50prozentig, 2 Min. bei 100° b) 75prozentig, 30 Min. bei 30°	213 213,215,219 43,215 213,214 217
<i>t</i> -Butyloxycarbonylgruppe  (Urethan)	BOC	1. <i>t</i> -Butyl- <i>p</i> -nitrophenyl- carbonat 2. <i>t</i> -Butyloxycarbonylazid 3. <i>t</i> -Butanol + Isocyanfett- säureester	183,217 220,221 182,183,194	1. Trifluoressigsäure (wasserfrei) 1 Stunde bei 25° 2. Salzsäure: a) 2-n, 30 Min. bei 25° b) konzentriert, wenige Sek. bei 25° c) 1,33-n in Eisessig, 20 Min. bei 30° d) in Essigester e) 2-3-n HCl in Dioxan, 45 Min. bei 20° f) 1,8-n in Methanol, 1 Stunde bei 20° 3. Bromwasserstoff a) in Diäthylphosphit, 1 Min. bei 30° b) in Eisessig, wenige Sek. bei 20°	41,217 217 217 182 222 24 219 183 183

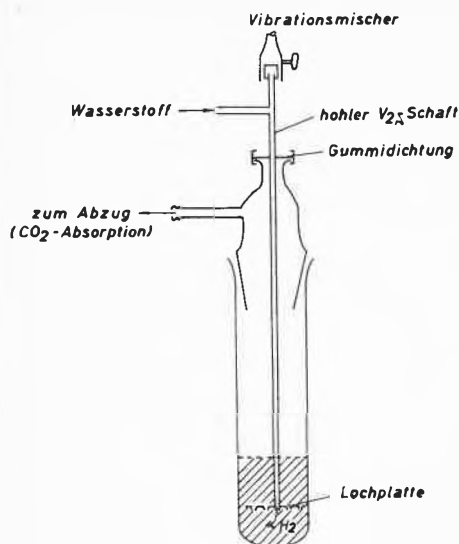


Abb. 2. Hydrierapparatur mit Vibrationsrührer

moderne Vibrationsrührer<sup>225</sup> erheblich beschleunigen (Abb. 2).

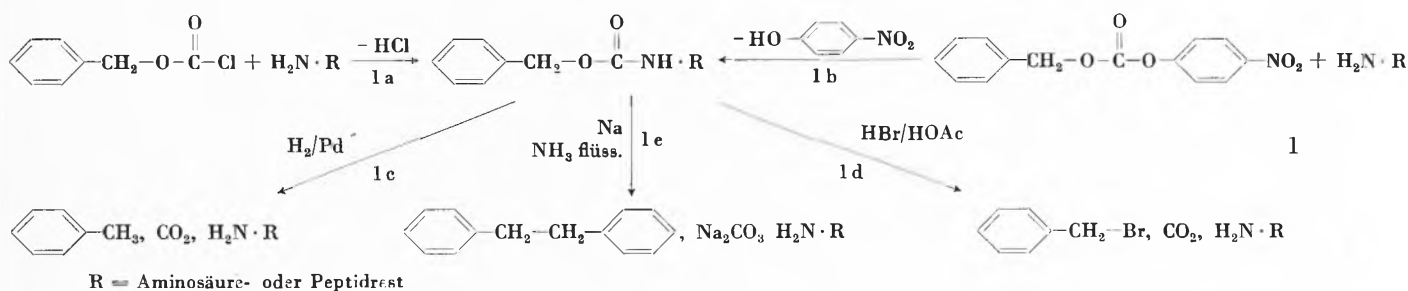
Bei Carbobenzoxydipeptidestern ist der Zusatz von Mineralsäure (HCl) notwendig, um durch Bildung des Ammoniumions Ringschluß zum Dioxopiperazin zu vermeiden, sonst genügt ein Tropfen Eisessig. Bei cystin- und cysteinhaltigen Peptiden versagt die Hydrogenolyse<sup>200</sup>. Von den acidolytischen Verfahren wird gewöhnlich die Ausführung mit Bromwasserstoff in Eisessig<sup>190-193</sup> (1 d) angewendet. Unerwünschte Nebenreaktionen lassen sich unter modifizierten Bedingungen vermeiden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Nebenreaktionen und deren Umgehung bei der Entfernung der Carbobenzoxygruppe mit HBr in Eisessig

Peptid enthält	Nebenreaktionen	Umgehung	Zitat
Serin	O-Acetylierung	HBr in Trifluoressigsäure	35, 36, 194
Tryptophan	Abbau	Zusatz von Diäthylphosphit	35, 170
Methionin	S-Benzilyerung	Zusatz von Methyläthylsulfid HBr in Trifluoressigsäure	35, 195 226
Nitroarginin	Teilweise Abspaltung der Nitrogruppe	Flüssige HBr (-67°C)	198
Estergruppen	Teilweise Verseifung	-	227, 228

über fünf Minuten konstante Blaufärbung das Ende der Reaktion anzeigt. Das Ammoniak läßt sich durch Gefriertrocknung im Wasserstrahlvakuum entfernen, wobei das Reaktionsprodukt als lockeres Pulver zurückbleibt<sup>13</sup>. Auf folgende Nebenreaktionen ist zu achten: Methonin wird entmethylt<sup>35, 231-233</sup>. Threonin wird erst nach vier Stunden in geringem Maße angegriffen<sup>234</sup>. Spaltung der Lys-Pro-Bindung wurde beobachtet<sup>5c, 71</sup>.

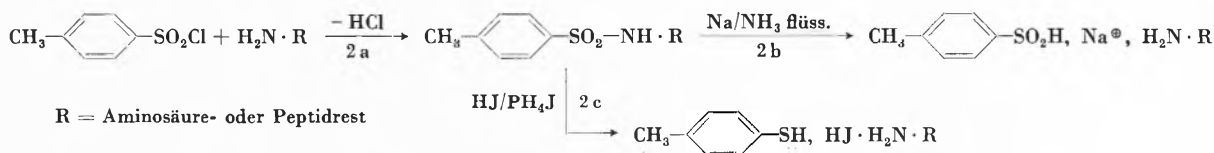
2. Die *p*-Toluolsulfonylgruppe<sup>180</sup> wird gewöhnlich mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>211</sup> durch Reduktion zur Sulfinsäurestufe<sup>235</sup> (Verbrauch von 2 Na<sup>13, 211</sup>) abgespalten (2b). Bei  $\alpha$ -Tosyl-aminosäuren eignet sich die Carbo-diimidmethode zur Knüpfung der Peptidbindung am besten. Infolge des induktiven Effektes der Tosylgruppe sind nämlich  $\alpha$ -Tosylaminosäurechloride und -azide, insbesondere von Leucin und Valin, in wäßrigem Alkali zersezlich<sup>236</sup>, die gemischte Anhydridmethode gelingt nur



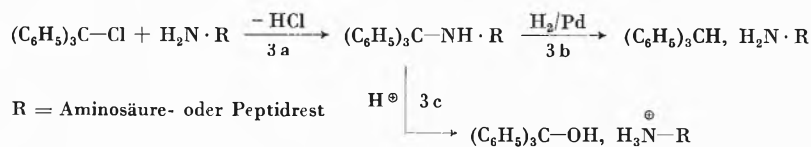
Es empfiehlt sich, nur absolut reinen und farblosen Bromwasserstoff in gereinigtem Eisessig zu verwenden<sup>229</sup> und die Peptidderivate zuerst in Eisessig klar zu lösen und mit 4-n HBr/Eisessig auf 2-n einzustellen.

Die Spaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>199, 230</sup> am Siedepunkt (-33,4°C) (1 e) führt man durch langsame Zugabe kleiner Mengen Natrium durch, bis eine

mit Pivaloylchlorid und Pyridin<sup>237, 238</sup>, und einheitliche kristallisierte Nitrophenylester konnten von  $\alpha$ -Tosylaminosäuren bisher nicht dargestellt werden<sup>239</sup>. Bei der Verwendung von Tosylpeptiden oder von seitenketten-tosylierten Aminosäuren, wie  $N\epsilon$ -Tosyllysine<sup>240</sup> oder  $N_g$ -Tosylarginin<sup>38, 241</sup> (Beispiel 2) stört die Tosylgruppe nicht.

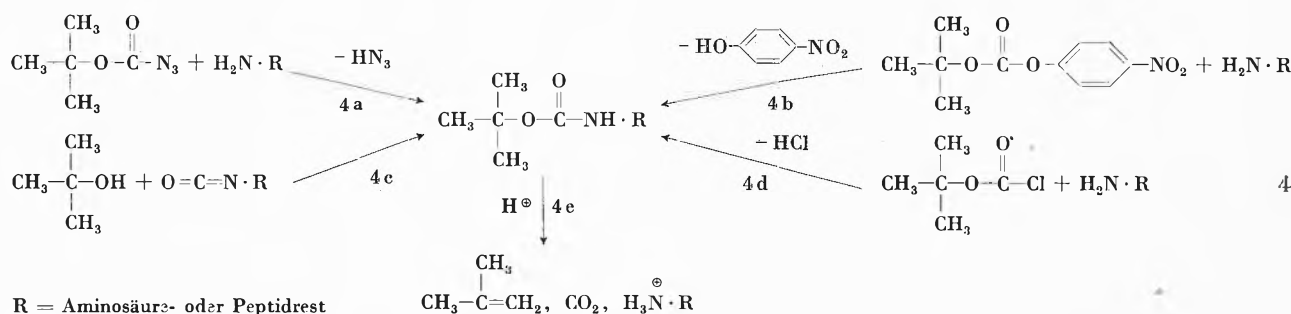


3. Die *Triphenylmethylgruppe*<sup>181,214,216</sup> hat sich wegen ihrer schonenden Abspaltbarkeit durch verdünnte Säuren (3c) oder durch katalytische Hydrierung (3b) gut bewährt. In  $\alpha$ -Trityl-Aminosäuren ist die Aktivierbarkeit der Carboxylgruppe durch sterische Hinderung vermindert, so daß z. B. bei gemischten Anhydriden die Reaktion mit der Aminkomponente zum Urethan dirigiert wird<sup>213</sup>. Die Carbodiimidmethode eignet sich am besten<sup>218</sup>. In Tritylpeptiden oder seitenketten-tritylierten Aminosäuren tritt keine sterische Hinderung auf<sup>170,213,218,242</sup>. Oxytocin wurde unter ausschließlicher Verwendung der Tritylgruppe als Amin- und Mercaptanschutzgruppe synthetisiert<sup>8</sup>.



3

4. Die *t-Butyloxycarbonylgruppe*<sup>182,183</sup> läßt sich säurekatalytisch in milder Weise entfernen (4e), wobei nur flüchtige Nebenprodukte (Isobutylen, CO<sub>2</sub>) entstehen. Die Einführung in Aminosäuren und Peptide über das *t*-Butyloxycarbonylazid<sup>220,221</sup> (4a) ist noch unbefriedigend, bedeutet aber schon einen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem vorher verwendeten unbeständigen *t*-Butyloxycarbonylchlorid<sup>183,243</sup> (4d), dem Phenyl- und dem *p*-Nitrophenylcarbonat<sup>183</sup> (4b) oder die entsprechenden Isocyanatfestsäureester<sup>244-246</sup> und *t*-Butanol<sup>182,194</sup> (4c).



4

### B. Carboxylschutzgruppen

Folgende Substituenten werden verwendet: Methyl- und Äthylester<sup>247</sup>, Benzyl-<sup>248</sup> und *p*-Nitrobenzylester<sup>249</sup>, *t*-Butylester<sup>250,251</sup>, substituierte Hydrazide und Carbonamid (Tabelle 9).

1. Die *Methyl-* und *Äthylester* aller Aminosäuren und vieler Peptide sind bekannt<sup>247</sup>. Die alkalische Verseifung kann bei Peptiden zunehmender Kettenlänge versagen<sup>44</sup> oder von Peptidspaltung begleitet sein, wie z. B. bei Serinpeptiden<sup>194,290</sup>.

2. Bei der Darstellung der Aminosäurebenzylester muß man das Wasser durch azeotrope Destillation mit Benzol

oder Tetrachlorkohlenstoff entfernen und verwendet als Katalysatoren meist Benzol- oder *p*-Toluolsulfonsäure (Tabelle 9). Peptide lassen sich leichter verestern<sup>270,271</sup>, bisweilen quantitativ mit Benzylalkohol und HCl<sup>291</sup>. Benzyl- und *p*-Nitrobenzylester lassen sich durch katalytische Hydrierung, mit Natrium in flüssigem Ammoniak oder durch alkalische Verseifung spalten. Die Nitrobenzylester sind gegenüber Bromwasserstoff in Eisessig stabil<sup>249</sup> und werden bisweilen den dabei teilweise spaltbaren Benzylestern<sup>192,227,228,280,292</sup> vorgezogen.

3. Die *t-Butylester* lassen sich säurekatalytisch sehr schonend spalten<sup>293</sup>, z. B. mit Trifluoressigsäure bei 20° in wenigen Minuten<sup>49,50</sup>. Sie sind gegenüber alkalischer

Verseifung genügend stabil, um selektive Hydrolyse und Hydrazinolyse gleichzeitig vorhandener Methyl- und Äthyl-<sup>49,50</sup> oder Benzylester<sup>294</sup> zu ermöglichen. Sie sind zugänglich durch Veresterung mit Isobutylen und Schwefelsäure unter Druck oder durch Umesterung mit *t*-Butylacetat und Perchlorsäure (Tabelle 9).

4. *Substituierte Hydrazide* werden nach Abspaltung des Substituenten zur Azidsynthese eingesetzt. Man verwendet Carbobenzoxy-<sup>287</sup>, Trityl-<sup>288,289</sup> und *t*-Butyloxycarbonylhydrazide<sup>26,88</sup>, letztere ausgehend vom *t*-Butylcarbazat<sup>221</sup>.

5. Die *Carbonamidgruppe* dient zugleich als Schutzgruppe bei Glutamin und Asparagin und bei Peptiden mit C-terminalem Amid, z. B. Oxytocin, Vasopressin,  $\alpha$ -MSH, Eleodoisin.

### C. Spezielle Seitenkettenschutzgruppen

Die bisher beste Mercaptanschutzgruppe für Cysteinpeptide ist der durch Natrium in flüssigem Ammoniak abspaltbare<sup>199</sup> S-Benzylsubstituent<sup>118,296,297</sup>. Die S-Tritylgruppe<sup>298</sup> wurde bei einer Oxytocinsynthese verwendet<sup>8</sup>. Mit Cystin sind wenige Peptidsynthesen durchgeführt worden<sup>200,201,270,299-301</sup>. Für eine Insulinsynthese

Tabelle 9: Carboxylschutzgruppen. Substitutions- und Spaltungsmethoden

Schutzgruppe	Verwandte Abkürzung	Einführung in Aminosäuren und Peptide	Zitat	Abspaltung	Zitat
Methylester Äthylester	OMe OÄt	1. Alkohol + Salzsäure 2. Alkohol + SOCl <sub>2</sub> 3. Diazomethan * 4. Alkohol + Dicyclohexylcarbodiimid + Pyridin * 5. Dialkylsulfid + <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	247,252-255 246,256 34,257-260 261,262 263	1. Alkalische Verseifung (NaOH in Aceton, Dioxan, Methanol, Dimethylformamid) 2. Saure Verseifung (HCl in Dioxan) 3. Chymotrypsin-Hydrolyse (Enzym-Substrat 1 : 10 000) 4. Amidbildung (trockenes Ammoniak in abs. Alkohol)	247,255 72,264 265 266-268
Benzylester	OBZL	1. Benzylalkohol + Säure, azeotrope Destillation: a) Benzolsulfonsäure/Benzol b) Salzsäure/Benzol c) Polyphosphorsäure d) <i>p</i> -Toluolsulfonsäure/Benzol e) Benzolsulfonsäure/CCl <sub>4</sub> f) Sulfurylchlorid/Tetrachloräthan * 2. Diazotoluol * 3. Dibenzylsulfid + <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	248 269-271 272 273,274 63,275 276 277 263	1. Katalytische Hydrierung 2. Bromwasserstoff in Eisessig, 2 Std. bei 50 bis 70 ° 3. Natrium in flüssigem Ammoniak 4. Alkalische Verseifung 5. Amidbildung	278,279 191,280 281 201,249,282 266,267
<i>p</i> -Nitrobenzylester	ONB	1. <i>p</i> -Nitrobenzylchlorid (-bromid) Triäthylamin * 2. <i>p</i> -Nitrobenzylalkohol + Benzolsulfonsäure/CCl <sub>4</sub>	87,249,283 275	1. Katalytische Hydrierung 2. Alkalische Verseifung	87,249,284 87
<i>t</i> -Butylester	OBu <sup>t</sup>	1. Isobutylen + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) Aminosäuren b) Acylaminosäuren 2. <i>t</i> -Butylacetat + HClO <sub>4</sub> a) Aminosäuren b) Acylaminosäuren	250 251 285 286	1. Wasserfreie Trifluoressigsäure wenige Minuten bei 20 ° 2. Bromwasserstoff in Eisessig 3. <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	49,50 250,251 251
Substituierte Hydrazide		Allgemeine Methoden der Peptidknüpfung mit: a) Carbobenzoylhydrazid -N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Z b) <i>t</i> -Butyloxycarbonylhydrazid -N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -BOC c) Tritylhydrazid -N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -TRI	Carbobenzoylhydrazin * <i>t</i> -Butylcarbazat * Tritylhydrazin *	287 26,88 288,289	Siehe unter Abspaltung von N-Schutzgruppen in Tabelle 7
Carbonamid	-NH <sub>2</sub>	1. Esteraminolyse 2. Allgemeine Methoden der Peptidknüpfung + Ammoniak *	266-268	Keine	

\* nur mit N-geschützten Aminosäure- bzw. Peptidderivaten

würden weitere selektive Mercaptanschutzgruppen benötigt<sup>302</sup>. Synthesebedingungen mit ungeschützten Seitenkettenfunktionen sind für Histidin<sup>303</sup>, Serin und Threonin<sup>304</sup> sowie Tyrosin<sup>304</sup> ausgearbeitet worden. Bisweilen benutzt man N<sub>im</sub>-Benzyl-<sup>211,305</sup>, N<sub>im</sub>-Trityl-<sup>214,215</sup> oder N<sub>im</sub>-Carbobenzoylhistidinderivate<sup>307,308</sup>, O-Benzylserin<sup>197,308,309</sup> und O-Benzyl-<sup>310</sup>, O-Trityl-<sup>218</sup> oder O-Carbobenzoyltyrosinderivate<sup>311</sup>. Die Guanidogruppe des Arginins kann außer durch die besprochenen Aminschutzgruppen (Z<sup>312</sup>, Tos<sup>38,241</sup>) auch durch die Nitrogruppe<sup>313,314</sup> oder durch Protonisierung<sup>315</sup> geschützt werden.

#### D. Wahl der geeignetsten Schutzgruppen

Bei der Planung einer Synthese setzt man die Schutzgruppen so ein, daß die erforderlichen Teilpeptide in einheitlicher Form dargestellt werden können. Vom Endprodukt sollten im Idealfall alle Schutzgruppen mit einer einzigen schonenden Operation entfernt werden können. Zur Erleichterung einer solchen Auswahl sind in Tabelle 10 die Stabilitäten der besprochen Schutzgruppen gegenüber den gebräuchlichen Spaltungsverfahren unter Standardbedingungen zusammengestellt.

Tabelle 10: Stabilität und Abspaltung der Schutzgruppen unter Standardbedingungen

	Abspaltungsreaktion					
	Katalytische Hydrierung H <sub>2</sub> /Pd	Reduktion mit Na in flüss. NH <sub>3</sub> Na/flüss. NH <sub>3</sub>	Acidolytische Spaltung			Alkalische Verseifung NaOH
			HBr/Eisessig	CF <sub>3</sub> COOH	verd. Essigsäure	
<b>N-Schutzgruppen:</b>						
N-Carbobenzyloxy	+	+	+	—	—	—
N- <i>p</i> -Toluolsulfonyl	—	+	—	—	—	—
N-Triphenylmethyl	+	+	+	+	+	—
N- <i>t</i> -Butyloxycarbonyl	—	—	+	+	—	—
<b>C-Schutzgruppen:</b>						
Methyl-, Äthylester	—	×	—	—	—	+
Benzylester	+	+	+	—	—	+
<i>p</i> -Nitrobenzylester	+	—	—	—	—	+
<i>t</i> -Butylester	—	—	+	+	—	—
Amid	—	—	—	—	—	×
<b>Andere Schutzgruppen:</b>						
S-Benzylgruppe	×	+	—	—	—	—
O-Benzyläther	+	+	+	—	—	—

+ abspaltbar — stabil × unverträglich (Nebenreaktionen)

#### 4. Die leistungsfähigen Methoden zur Knüpfung der Peptidbindung

Die vier für höhere Peptide bewährten Synthesemethoden werden im Hinblick auf die fünf Kriterien: Razemisierung, Nebenreaktionen, Aufarbeitung, Ausbeute und Dauer besprochen.

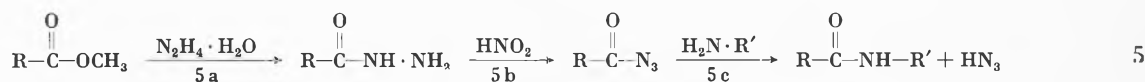
A. Die *Azidmethode*<sup>316</sup> verläuft über zwei Stufen.

1. Stufe: Darstellung der meist kristallinen N-geschützten Aminosäure- oder Peptidhydrazide aus einem entsprechenden Ester mit Hydrazinhydrat in Alkohol<sup>63, 316</sup> oder Dimethylformamid<sup>69</sup> (5a).

2. Stufe: Umsetzung des in verdünnter Salzsäure gelösten Hydrazids mit Nitrit zum Azid (5b), das man in Äthylacetat oder nach Isolierung des festen Azids<sup>12, 25, 34, 50, 88, 317</sup> in Dimethylformamid mit der Aminkomponente reagieren läßt (5c).

reaktionen weitgehend zurückgedrängt. Die *Aufarbeitung* wäre beim quantitativen Verlauf sehr einfach, da nur gasförmige Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenprodukt entsteht. Unumgesetzte Ausgangskomponenten entfernt man durch Waschen des Reaktionsproduktes in Äthylacetat mit verd. Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung. Die infolge von Nebenreaktionen entstandenen unerwünschten Produkte sind oft nur schwierig abzutrennen<sup>317</sup>. Die *Ausbeuten* liegen meist zwischen 30% und 70%, die *Dauer* beträgt vier bis sechs Tage, einschließlich der Hydraziddarstellung (einen bis drei Tage).

B. Die *Carbodiimidmethode*<sup>329</sup> wurde für Peptidsynthesen zuerst von SHEEHAN und HESS angewendet<sup>330, 331</sup>. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wird fast ausschließlich verwendet. Man fügt es zu einer auf 0° gekühlten<sup>167</sup> möglichst konzentrierten<sup>332</sup> Lösung der Carboxyl- und



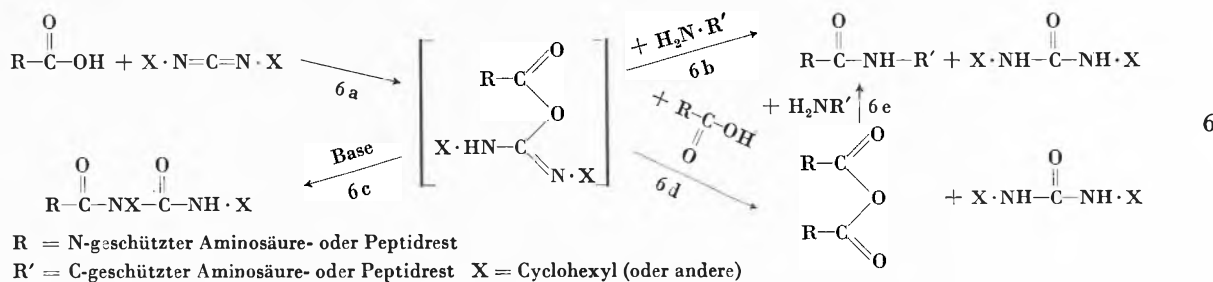
R = N-geschützter Aminosäure- oder Peptidrest

R' = freier oder C-geschützter Aminosäure- oder Peptidrest

**Kriterien:** Die Azidmethode ist die einzige, bei der *Razemisierung* bisher noch nicht beobachtet wurde<sup>162, 164, 165</sup>. Dagegen wurden viele *Nebenreaktionen* gefunden<sup>318, 319</sup>, z. B.: Amidbildung<sup>63, 320, 321</sup>, Curtius-Abbau zu Isocyanaten, die Harnstoffe<sup>322-324</sup> oder Urethane<sup>325, 326</sup> bilden, Bishydrazidbildung<sup>290, 303, 327</sup>, Kernnitrierung von Tyrosin<sup>328</sup>, Zersetzung von  $\alpha$ -Tosylaminosäureaziden<sup>236</sup>, Oxydation von S-Benzylcysteinderivaten zu Sulfoxiden<sup>318</sup>. In der Kälte (-10° bis +5°) werden viele Neben-

Aminkomponenten<sup>333</sup> (6a, b). Man kann auch wasserhaltige Lösungsmittel verwenden<sup>10, 13, 133, 330</sup>. Das ist ein großer Vorteil bei höheren Peptiden, die in wasserfreien organischen Lösungsmitteln oft sehr schwer löslich sind. Verschiedene Reaktionsmechanismen werden diskutiert (z. B. Reaktionsfolgen 6a b<sup>332, 334</sup> bzw. 6a d e<sup>335, 336</sup>).

**Kriterien:** Die *Razemisierung* läßt sich durch Kühlen auf 0° vor Zugabe des Carbodiimids und bei Verwendung möglichst unpolarer Lösungsmittel<sup>164, 165, 167</sup> meist auf

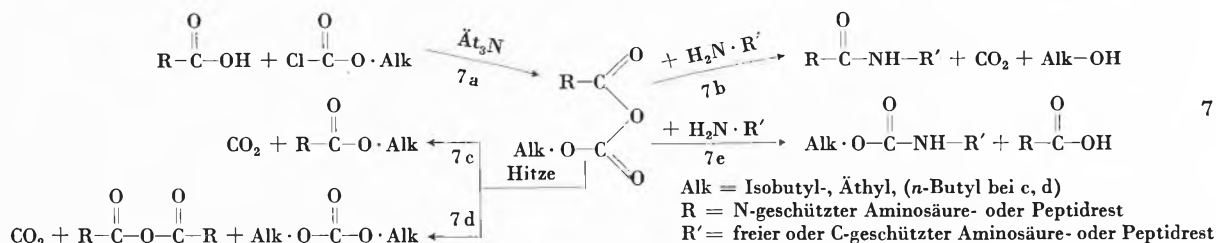


unter 1% halten, erreicht aber manchmal 30%<sup>18</sup> bis 50%<sup>271</sup>. Eine oft sehr störende Nebenreaktion ist die Bildung von N-Acyldicyclohexylharnstoffen (6c)<sup>58, 165, 331, 337-339</sup>, die nicht mehr acylierend reagieren<sup>334</sup> und sich schlecht abtrennen lassen. In Acetonitril soll diese Nebenreaktion zurückgedrängt sein<sup>194, 331</sup>. Bei der Aktivierung von Asparagin- und Glutaminderivaten wurde teilweise Dehydratisierung der Carbonamidgruppen zu Nitrilen beobachtet<sup>340, 341</sup>. Die Aufarbeitung ist bei leichtlöslichen kleinen Peptiden sehr einfach, da der schwerlösliche Dicyclohexylharnstoff (DCH) meist nahezu quantitativ auskristallisiert. Schwerlösliche höhere Peptide reinigt man durch wiederholtes Waschen mit siedendem Methanol. Die völlige Entfernung von DCH ist meist mühsam. Mit modifizierten Carbodiimiden<sup>16, 78, 342, 343</sup>, die lösliche Harnstoffderivate bilden, läßt sich diese Schwierigkeit vermeiden. Die Ausbeuten liegen zwischen 30% und 80%, die Dauer beträgt zwei bis vier Tage.

C. Die gemischte Anhydridmethode<sup>343 a</sup>. Von den verschiedenen Hilfssäuren (Carbonsäuren<sup>344, 345</sup>, Schwefelsäure<sup>166, 346</sup>, Phosphorsäureester<sup>196, 347-349</sup>) haben sich die Kohlensäurehalbester<sup>350-352</sup> am besten bewährt. Man läßt die Lösung<sup>353</sup> der N-geschützten Aminosäuren oder

<sup>164, 165, 354</sup>. Daher knüpft man in höheren Peptiden möglichst nur Glycyl- oder Prolylbindungen über gemischte Anhydride. In Tetrahydrofuran ist die Razemisierungsgefahr am kleinsten. Nebenreaktionen der Aminkomponente mit der Hilfssäure<sup>237, 355</sup> zum Urethan (7e) wurden bei  $\alpha$ -Trityl-<sup>218</sup> und  $\alpha$ -Tosylaminosäuren<sup>238</sup> beobachtet. Die thermische Zersetzung von Carbonyl-carboxy-anhydriden einesteils zum Ester (7c), anderenteils zum symmetrischen Anhydrid und Dialkylcarbonat (7d) wurde an Benzoesäure-*n*-butyloxycarbonyl-anhydrid kinetisch gemessen<sup>356</sup>. Bei Glycin wurde N-Acyamidbildung beobachtet<sup>357</sup>. Die Aufarbeitung ist einfach, da nur flüchtige Nebenprodukte (CO<sub>2</sub>, Isobutanol bzw. Äthanol) entstehen. Die Ausbeuten betragen 40% bis 95% und die Dauer einen Tag. Die gemischte Anhydridmethode erfordert somit den geringsten Zeitaufwand

D. Die Nitrophenylestermethode. Von den zahlreichen aktivierten Estern<sup>260, 283, 358-367</sup> haben sich die *p*-Nitrophenylester<sup>359</sup> aus folgenden Gründen am besten bewährt: 1. Sie sind in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Carbobenzoxycarbonsäuren<sup>4, 262, 368, 369</sup> oder -peptiden<sup>47, 365, 370</sup> und *p*-Nitrophenol mit Dicyclohexylcarbodiimid zugänglich, vgl. auch<sup>370, 371</sup>. 2. Die Carbobenzoxy-



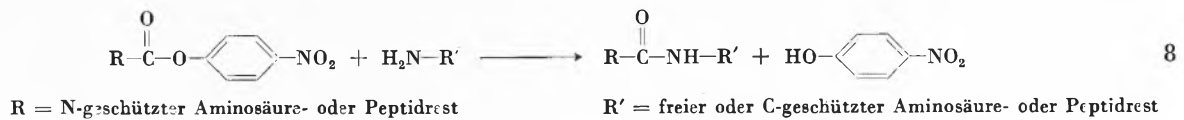
Peptide in Gegenwart von Triäthylamin 10 bis 15 Minuten bei -5° bis -10°C mit Chlorameisensäureisobutylester<sup>352</sup> oder -äthylester<sup>351</sup> reagieren (7a) und gibt dann die Aminkomponente zu (7b).

Kriterien: Die Razemisierung ist bei der Aktivierung von Peptiden oft sehr hoch und manchmal vollständig<sup>83</sup>,

aminosäure-*p*-nitrophenylester sind wohldefinierte kristalline Substanzen und bei Raumtemperatur im Dunkeln unbegrenzt haltbar. 3. Sie sind ohne zusätzliche Manipulation für eine Peptidsynthese einsatzfähig. In Tabelle 11 sind die bekannten Nitrophenylester aufgeführt.

Tabelle 11: *p*-Nitrophenylester geschützter L-Aminosäuren

Geschützte Aminosäure	Formel Abkürzung	Schmelz- punkt	Optische $\alpha^{\circ}$	Drehung ( $\alpha$ ) <sub>D</sub> $T(^{\circ}\text{C})$	$c$	Lösungsmittel	Zitat
Carbobenzoxy-L-alanin-	Z·Ala·ONP CN ( $\beta$ )	79–79,5	–38,0	25	1,4	Äthylacetat	372
Carbobenzoxy- $\beta$ -cyano-L-alanin-	Z·Ala·ONP	136–137	–81,8	20	2	Aceton	373
Acetyl- $\beta$ -alanin-	Ac- $\beta$ -Ala·ONP	111–113					374
Benzoyl- $\beta$ -alanin	Bz- $\beta$ -Ala·ONP	163–164					374
Phthaloyl- $\beta$ -alanin	Phth- $\beta$ -Ala·ONP	210–212					374
Phthaloyl- $\gamma$ -aminobuttersäure	(Z) <sub>2</sub>	131–132					374
Tri-Carbobenzoxy-L-arginin-	Z·Arg·ONP Tos	126–127					142
N $_{\alpha}$ -Carbobenzoxy-N $_{\epsilon}$ -tosyl-L-arginin-	Z·Arg·ONP NH <sub>2</sub>	50–60	–13,5	23	1,2	DMF	27
Carbobenzoxy-L-asparagin-	Z·Asp·ONP OBZL	165–166	–31,5	20	2	DMF	4
N-Carbobenzoxy- $\beta$ -O-benzyl-L-asparaginsäure-	Z·Asp·ONP	76	–16,6	22	1	DMF	24
N $_{\alpha}$ -Carbobenzoxy-L-citrullin-	Z·Cit·ONP BZL	163–165	–19	20	1	DMF	124
N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cystein-	Z·Cys·ONP NBZL	93–94	–43	20	2	DMF	4,360,364,372
N-Carbobenzoxy-S- <i>p</i> -nitrobenzyl-L-cystein-	Z·Cys·ONP NH <sub>2</sub>	105–107	–39,8	28	1,03	DMF	73
Carbobenzoxy-L-glutamin-	Z·Glu·ONP OBZL	155–156	–24	20	2	DMF	4
Carbobenzoxy- $\gamma$ -O-benzyl-L-glutaminsäure-	Z·Glu·ONP OMe	111	–20,4	25	3,2	Äthylacetat	372
Carbobenzoxy- $\gamma$ -O-methyl-L-glutaminsäure-	Z·Glu·ONP ONP	108	–33,8	25,5	2	DMF	375,376
Carbobenzoxy- $\alpha$ -O-benzyl-L-glutaminsäure- $\gamma$ -	Z·Glu·OBZL ONP	66–67	–28,2	22	0,55	ÄtOH	376
Carbobenzoxy- $\alpha$ -S-äthyl-L-glutaminsäure- $\gamma$ -	Z·Glu·SÄt	98–99	–22,4	25	1,02	95% HOAc	377
Carbobenzoxy-glycin-	Z·Gly·ONP Z	124–125	–	–	–	–	364
Dicarbomboxy-L-histidin-	Z·His·ONP BZL	109–110					378
Carbobenzoxy-S-Benzyl-L-homocystein-	Z·homo Cys·ONP	74,5–75,5	–35,8	20,5	1,23	MeOH	103
Carbobenzoxy-L-isoleucin-	Z·Ile·ONP	60–62	–15,5	20	2	DMF	4
Carbobenzoxy-L-leucin-	Z·Leu·ONP Tos	95	–33,5	20	2	DMF	4,364
N $_{\alpha}$ -Carbobenzoxy-N $_{\epsilon}$ -tosyl-L-lysin-	Z·Lys·ONP BOC	109–110	–16,5	20	2	DMF	14
N $_{\alpha}$ -Carbobenzoxy-N $_{\epsilon}$ - <i>t</i> -Butyloxycarbonyl-L-lysin-	Z·Lys·ONP Z	88–91	–14,8	26	1,13	Aceton	217
Dicarbomboxy-L-lysin-	Z·Lys·ONP	63	–19	21	1	DMF	30
Carbobenzoxy-L-phenylalanin-	Z·Phe·ONP	126–126,5	–24,7	20	2	DMF	107,372
Carbobenzoxy-L-prolin-	Z·Pro·ONP BZL	94–96	–68	20	2	DMF	4,372
Carbobenzoxy-O-benzyl-L-serin-	Z·Ser·ONP	55–57	–12	20	2	DMF	124
Carbobenzoxy-L-tryptophan-	Z·Try·ONP	103–105	–4,3	25	2	DMF	378
N-Carbobenzoxy-L-tyrosin-	Z·Tyr·ONP BZL	158–159	–16,3 –8,1	27	1 1	Aceton Aceton	379 365
N-Carbobenzoxy-O-benzyl-L-tyrosin-	Z·Tyr·ONP Z	148–150	–9	20	2	DMF	4
N,O-Dicarbomboxy-L-tyrosin-	Z·Tyr·ONP	135–137	–10,5	26	2	Aceton	365
Carbobenzoxy-L-valin-	Z·Val·ONP	63	–24,4	20	2	DMF	364



Die Aminolyse zum Peptid bei Raumtemperatur (8)<sup>380</sup> wird durch Eisessig (5 bis 10 Mol-%) katalysiert<sup>362, 381</sup>.

**Kriterien:** In Synthesen mit gliedweiser Kettenverlängerung konnte bisher keine merkliche *Razemisierung* von Carbobenzoxyaminosäure-*p*-nitrophenylestern festgestellt werden<sup>4, 14, 28, 375</sup>, in 2prozentiger Lösung in Dimethylformamid bei 20° in Gegenwart von 1% Triäthylamin können sie jedoch *razemisieren*<sup>382</sup>. Katalytische Mengen Eisessig sind bei Nitrophenylestersynthesen auch aus diesem Grunde empfehlenswert. Bei der Darstellung von N-geschützten Peptid-*p*-nitrophenylestern wurde teilweise oder vollständige *Razemisierung*

nicht ausschließlich mit einer Methode synthetisieren. Für den Erfolg ist eine detaillierte Planung erforderlich, in der die jeweils geeignetsten Schutzgruppen und Methoden kombiniert werden. Die Aufteilung der Sequenz in Fragmente erfolgt bevorzugt an Glycyl- und Prolylbindungen, bei deren Knüpfung keine *Razemisierung* eintritt. Falls eine vorhergeplante Operation versagt, sollte man ohne großen Material- und Zeitverlust eine andere Reaktionsfolge ausführen können. Für eine solche Auswahl kann die vergleichende Bewertung der Methoden in Tabelle 13 anhand der besprochenen Kriterien (Tabelle 12) als Anhalt dienen.

Tabelle 12: Kriterien zur Bewertung der Peptidsynthesemethoden

Kriterien	Azidmethode	Dicyclohexylcarbodiimidmethode	Gemischte Anhydridmethode	Nitrophenylestermethode
Razemisierung	Keine	Bis zu 50% (bei 0°C arbeiten, möglichst unpolare Lösungsmittel)	Bis zu 100% (in THF arbeiten)	Gering (Überschuß Triäthylamin vermeiden)
Nebenreaktionen	Amidbildung, Isocyanat (Curtius-Abbau), Harnstoffe, Urethane, Bis-Hydrazide, Nitrierung, Thioätheroxydation, Zersetzung von Tosyl-Aminosäure-Azid	N-Acylharnstoffe, Nitrilbildung aus Carbonamiden	Zersetzung bei Temperaturen über +5°C, Reaktion mit der Hilfssäure, N-Acylamidbildung (bei Glycin)	Keine (bei Z-Aminosäure-über +5°C, Reaktion mit der Nitrophenylestern)
Aufarbeitung	HN <sub>3</sub> entweicht gasförmig	Schwerlöslicher Dicyclohexylharnstoff kristallisiert aus, Auskochen schwerlöslicher Peptide mit Methanol	CO <sub>2</sub> entweicht Isobutanol } = flüchtig Äthanol }	Nitrophenolentfernung: Auswaschen des Peptides mit Bicarbonat oder Ammoniak, Umfällen aus DMF/Äther bzw. DMF/Wasser, Auskochen mit Äther, Aluminiumoxydsäule
Ausbeute (in %)	30 bis 70	30 bis 80	40 bis 95	50 bis 100
Dauer (Tage)	4 bis 6	2 bis 4	1	2 bis 3

beobachtet<sup>365, 370, 383</sup>. *Nebenreaktionen* wurden mit Carbobenzoxyaminosäure-*p*-nitrophenylestern bisher nicht beobachtet, während aus einigen Carbobenzoxydipeptid-*p*-nitrophenylestern durch intra- und intermolekulare N-Acylamidbildung Dioxopiperazine entstehen können<sup>384</sup>. Bei der *Aufarbeitung* ist es oft mühsam, das *p*-Nitrophenol völlig zu entfernen. Aus vollständig geschützten Peptiden lassen sich letzte Spuren beim Passieren einer Säule aus neutralem Aluminiumoxyd entfernen. Die *Ausbeuten* sind ausgezeichnet (50 bis 100%) und die *Dauer* einer Synthese beträgt zwei bis drei Tage.

Die besprochenen Kriterien sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

**E. Anwendungsbereich, Vorteile und Grenzen der vier Methoden.** Höhere Peptide kann man im allgemeinen

Azid- und Carbodiimidmethode eignen sich besonders für die Fragmentenkondensation, Nitrophenylester- und

Tabelle 13: Vergleichende Bewertung der Peptidsynthesemethoden

Kriterien	Azid	Carbodiimid	Gemischtes Anhydrid	Nitrophenylester
Optische Reinheit	++	-	--	+
Einheitliche Reaktion	--	-	+	++
Aufarbeitung	++	-	+	--
Ausbeute	--	-	+	++
Dauer	--	-	++	+
Sehr gut	++, +, -, --	ungünstig		

gemischte Anhydridmethode für die gliedweise Kettenverlängerung. *N*-Carbobenzoxycarbonsäuren sind dafür wegen minimaler Razemisierungsgefahr am geeignetsten. Azid-, gemischte Anhydrid- und Nitrophenylestersynthese erlauben den Einsatz von Aminkomponenten mit freier Carboxylgruppe. Razemisierungsfrei verläuft nur die Azidsynthese. Sie ist die wertvollste Methode zur Darstellung konformativ einheitlicher höherer Peptide. Große Nachteile sind dabei geringe Ausbeuten und Löslichkeitsprobleme. Frei von Nebenreaktionen scheint die gliedweise Nitrophenylestermethode zu sein, die auch die besten Ausbeuten liefert. Die Aufarbeitung ist gewöhnlich bei der Carbodiimid- und der Nitrophenylestermethode am mühsamsten, dafür ist bei beiden das Ansetzen der Reaktion sehr einfach. In kürzester Zeit arbeitet die gemischte Anhydridsynthese, bei der aber die starke Razemisierungstendenz und Löslichkeitsschwierigkeiten nachteilig sind.

Es gibt bisher keine ideale Methode, und die Suche nach neuen Aktivierungsverfahren (vgl. <sup>385</sup>) und Schutzgruppen (vgl. <sup>386</sup>) ist weiterhin sehr aktuell.

### 5. Ausgewählte Synthesebeispiele

An fünf Synthesen wird gezeigt, wie die Schutzgruppen und Methoden in verschiedener Weise kombiniert werden können. Die Aufzeichnung in übersichtlichen Syntheseschemata<sup>44, 78</sup> hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Zusätzlich zu den physikalischen Daten in der Darstellungsart nach SCHWYZER<sup>48, 78</sup> (kristalline Produkte sind stark unterstrichen) sind in den Abbildungen 3 bis 7 die Reaktionsbedingungen, die Lösungsmittel (in eckigen Klammern) und die Ausbeuten angegeben. Der Verlauf der Synthesen ist in den Schemata ersichtlich. Die Synthesen weisen folgende Besonderheiten auf:

**Beispiel 1, Abb. 3.** Bei dieser Synthese des *Lysin-Vasopressins*<sup>14</sup> durch gliedweise Kettenverlängerung um je eine Aminosäure ausschließlich mit der Nitrophenylestermethode wurde die Schutzwirkung der Carbobenzoxygruppe in  $\alpha$ -Stellung gegen Razemisierung ausgenutzt und die bislang höchste Durchschnittsausbeute pro Peptidknüpfung (92,8%) beim Aufbau eines Peptids dieser Länge erzielt. Alle Zwischenstufen konnten kristallin isoliert werden. Das umkristallisierte geschützte Nonapeptid lieferte nach Abspaltung der Schutzgruppen direkt ein hochaktives Präparat (83prozentig), das durch Chromatographie am Kationenaustauscher Amberlite IRC-50 im Gramm-Maßstab das vollaktive Hormon ergab.

Die Beispiele 2 bis 4 zeigen, wie an gleichen Sequenzen die Fragmentenkondensation in verschiedener Weise angewendet wurde.

**Beispiel 2, Abb. 4.** Bei dieser Synthese der *ACTH-Sequenz 1-19*<sup>46, 47</sup> wurde die Unterteilung in Fragmente zur Umgehung der Razemisierungsgefahr bei deren Verknüpfung zweimal an Glycylbindungen (10/11 und 14/15)

vorgenommen und das N-terminale Fragment 1-4 mit der Azidmethode eingebaut. Als selektive Aminschutzgruppen dienten der Carbobenzoxysubstituent für die  $\alpha$ -Aminogruppen, der Tosylsubstituent für die  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins und die Guanidogruppe des Arginins sowie der Benzylsubstituent für den Imidazolkern des Histidins. Alle vier besprochenen Synthesemethoden wurden angewendet. Amorphe Zwischenprodukte wurden durch Gegenstromverteilung gereinigt. Mit dieser Synthese gelang es zum ersten Mal, ein Präparat mit adrenocorticotroper Wirksamkeit (etwa 40% vom ACTH) darzustellen.

**Beispiel 3, Abb. 5.** Diese Synthese der *ACTH-Sequenz 1-10*<sup>50</sup> ist ein Teil einer eleganten Synthese des Tetracontapeptids ACTH-1-24<sup>49, 386</sup>, des größten bisher synthetisierten Peptids. Neben dem Carbobenzoxysubstituenten für die  $\alpha$ -Aminogruppen und dem Nitrosubstituenten für die Guanidogruppe des Arginins sowie der Methylestergruppe fanden die säurekatalytisch in sehr milder Weise abspaltbaren *t*-Butyloxycarbonylgruppe und *t*-Butylester Verwendung. Das geschützte Dekapeptid wurde kristallin isoliert und eignet sich mit dem C-terminalen Glycin vorzüglich zur Verknüpfung mit den Fragmenten 11-19 bzw. 11-24<sup>386</sup>.

**Beispiel 4, Abb. 6.** Bei dieser  $\alpha$ -MSH-Synthese<sup>35</sup> wurde der Tritylsubstituent als Aminschutzgruppe neben dem Carbobenzoxy- und dem *t*-Butyloxycarbonylsubstituent verwendet. Die Guanidogruppe des Arginins blieb während der ganzen Synthese durch Protonisierung blockiert. Die Carbodiimid- und die Azidmethode wurden verwendet. Die konformativ einheitliche amorphe Zwischenprodukte wurde durch die vollständige Spaltbarkeit mit Leucinaminopeptidase (LAP) nachgewiesen.

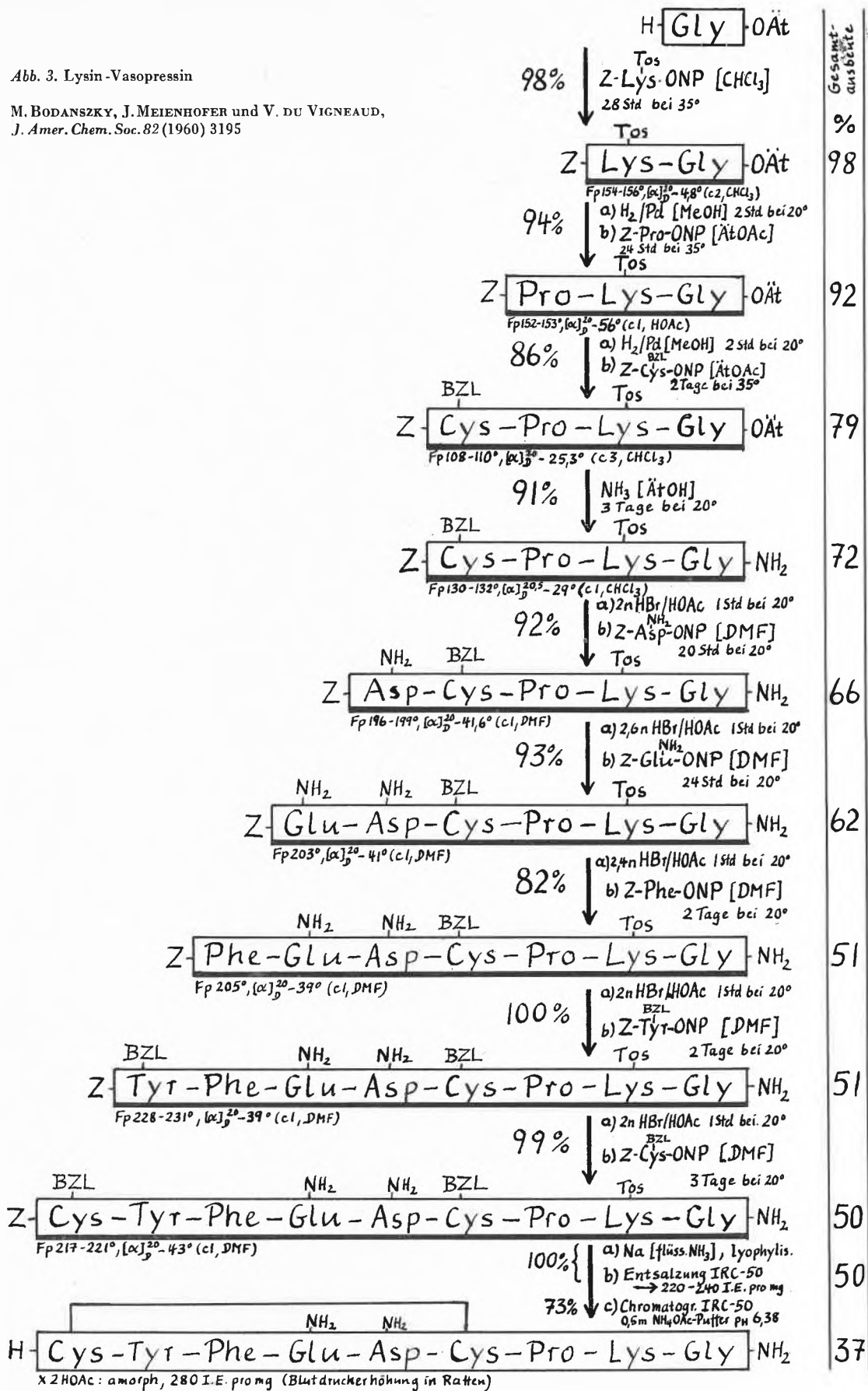
**Beispiel 5, Abb. 7.** Das *Glutamin<sup>5</sup>-N $\epsilon$ -formyllysin<sup>11</sup>- $\alpha$ -MSH*<sup>34</sup> wurde mittels der Carbodiimid-, gemischten Anhydrid- und Azidmethode synthetisiert, wobei zweimal in fester Form isolierte Azide Verwendung fanden. Der zum Schutz der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins verwendete Formylsubstituent hat im allgemeinen wenig Anwendung gefunden, da er schwierig abzuspalten ist, vgl. <sup>52, 277, 387</sup>. Die Gegenstromverteilung diente häufig zur Reinigung von Zwischenprodukten. Die konformativ einheitliche der Peptidderivate wurde nach Entfernung der Schutzgruppen mit Leucinaminopeptidase geprüft. Das Derivat wies die gleiche Aktivität auf wie natürliches  $\alpha$ -MSH.

Diese Auswahl von Beispielen sollte dazu dienen, einen Einblick in Problematik und Möglichkeiten der heutigen Peptidsyntheseforschung zu geben. Obgleich die Schwierigkeiten mit wachsender Kettenlänge gewaltig zunehmen, sind mit den gegenwärtig verfügbaren Methoden viele weitere erfolgreiche Synthesen von Peptidwirkstoffen und möglicherweise auch von kleinen Proteinmolekülen zu erwarten.

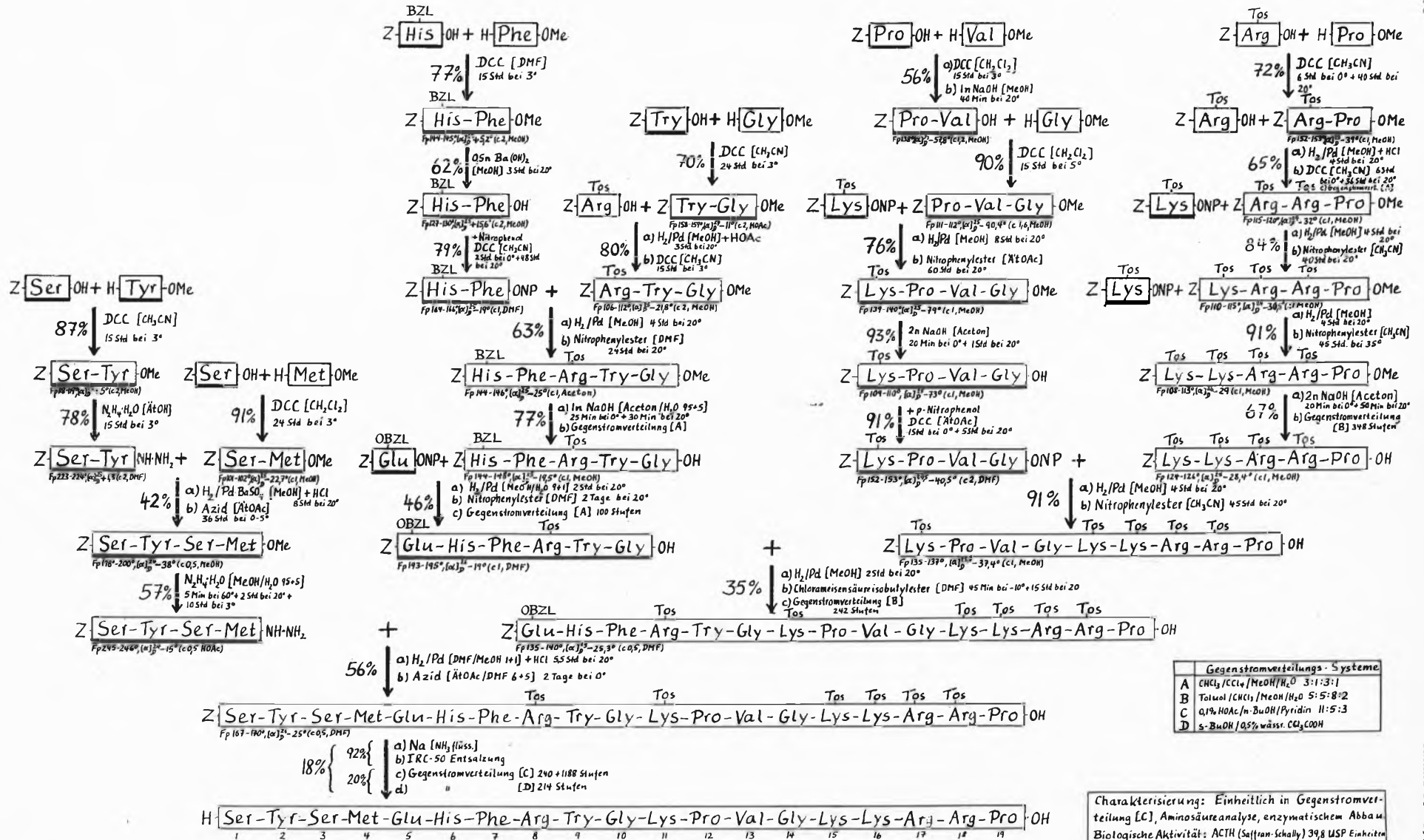
Dem Bundeswirtschaftsministerium und der AIF wird für die Unterstützung der Arbeiten auf dem Peptidgebiet (J 399) gedankt.

Abb. 3. Lysin-Vasopressin

M. BODANSZKY, J. MEIENHOFER und V. DU VIGNEAUD,  
*J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3195



x 2 HOAc: amorph, 280 I.E. pro mg (Blutdruckerhöhung in Ratten)



Gegenstromverteilungs-Systeme	
A	CHCl <sub>3</sub> /CCl <sub>4</sub> /MeOH/H <sub>2</sub> O 3:1:3:1
B	Toluol/CHCl <sub>3</sub> /MeOH/H <sub>2</sub> O 5:5:8:2
C	0,1% HOAc/n-BuOH/Pyridin 11:5:3
D	5-BuOH/0,5% wässr. CaCl <sub>2</sub> COOH

Abb. 4. ACTH-Teilsequenz 1-19

C. H. LI, J. MEIENHOFER, E. SCHNABEL, D. CHUNG, T.-B. LO und J. RAMACHANDRAN, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 4449

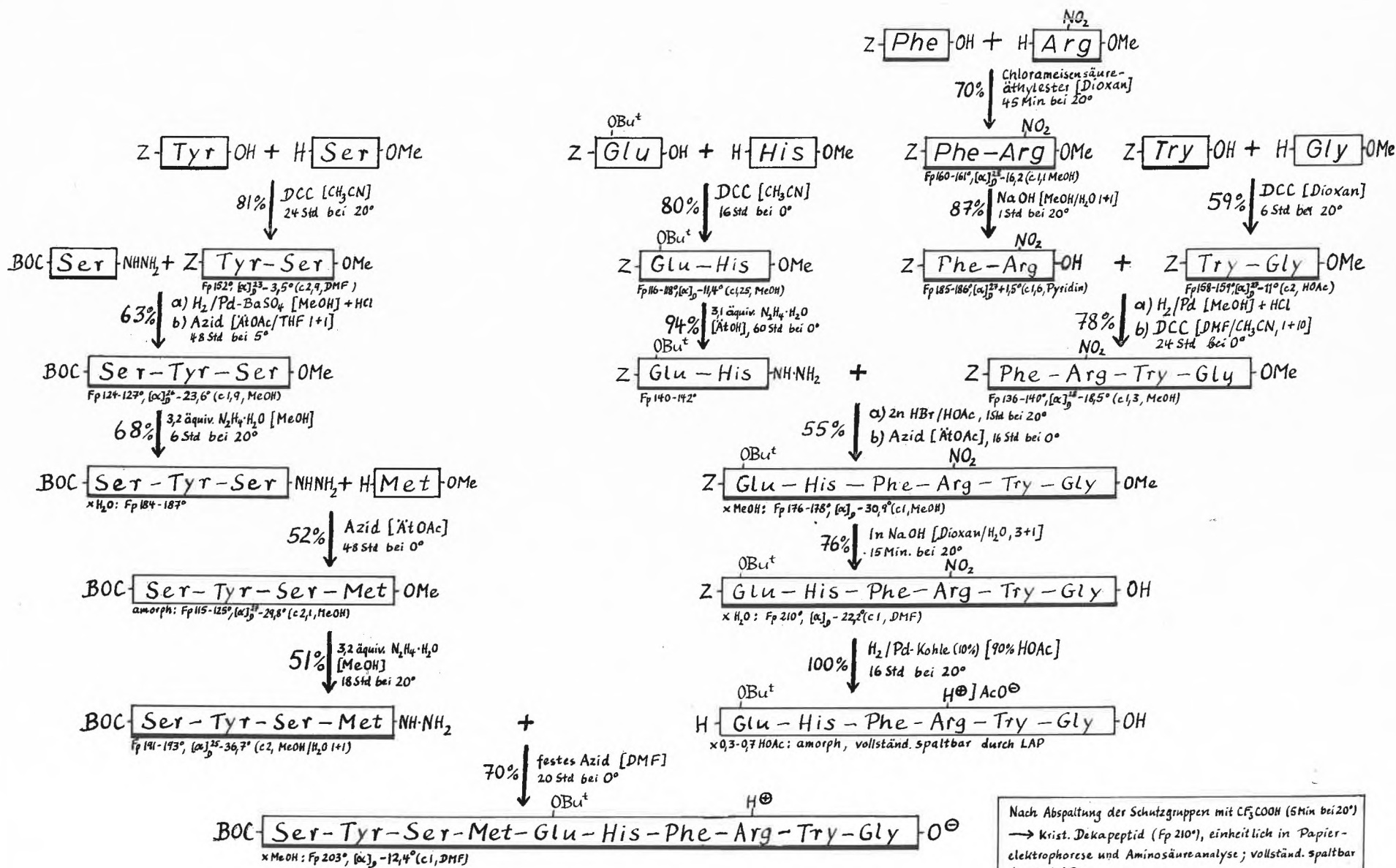
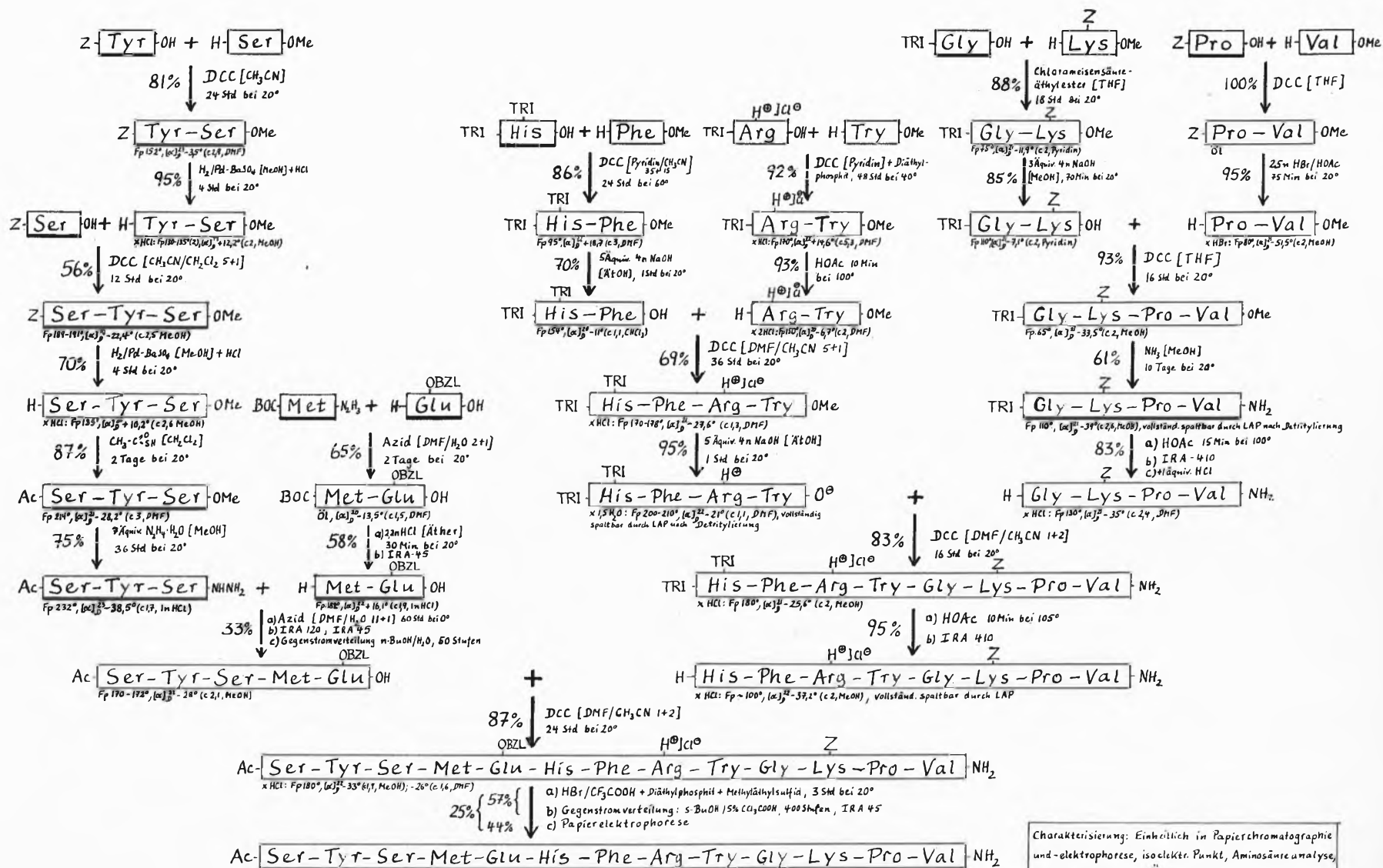


Abb. 5. ACTH-Teilsequenz 1-10

R. SCHWYZER und H. KAPPELER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1991

Nach Abspaltung der Schutzgruppen mit CF<sub>3</sub>COOH (5 Min bei 20°)  
 → Krist. Dekapeptid (Fp 210°), einheitlich in Papier-  
 elektrophorese und Aminosäureanalyse; vollständ. spaltbar  
 durch LAP.



Charakterisierung: Eindeutig in Papierchromatographie und -elektrophorese, isoelektr. Punkt, Aminosäureanalyse, enzymatischer Abbau. Übereinstimmung der biologischen Aktivität mit dem Naturprodukt

Abb. 6.  $\alpha$ -MSH (Schwein)S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1257



## Literatur

- 1 V. DU VIGNEAUD, C. RESSLER, J. M. SWAN, C. W. ROBERTS und P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3115; vgl. auch V. DU VIGNEAUD, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 88 (1960) 537.
- 2 Unter höheren Peptiden sollen solche mit definierter Aminosäuresequenz vom Hexapeptid aufwärts verstanden werden. E. FISCHER hat schon 1907 ein Octadekapeptid der Sequenz  $H \cdot Leu \cdot (Gly)_3 \cdot Leu \cdot (Gly)_3 \cdot Leu \cdot (Gly)_3 \cdot OH$  (3 L) synthetisiert, das jedoch zur Hälfte aus Polyglycin bestand, vgl. *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 1754.
- 3 M. BODANSZKY und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2504.
- 4 M. BODANSZKY und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 81 (1959) 5688.
- 5 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und J. P. WALLER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1491.
- 6 M. BODANSZKY, M. SZELKE, E. TÖMÖRKENY und E. WEISZ, unveröffentlicht, vgl. L. GYMERMEK und G. FEKETE, *Experientia* 11 (1955) 238.
- 7 J. RUDINGER, J. HONZL und M. ZAORAL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 21 (1956) 202.
- 8 L. VELLUZ, G. AMIARD, J. BARTOS, B. GOFFINET und R. HEYMÉS, *Bull. Soc. Chim. France* 1956, 1464.
- 9 C. H. BEYERMAN, J. S. BONTEKOE und A. C. KOCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 935.
- 10 V. DU VIGNEAUD, M. F. BARTLETT und A. JÖHL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5572.
- 11 V. DU VIGNEAUD, D. T. GISH, P. G. KATSOYANNIS und G. P. HESS, *ibid.* 80 (1958) 3355.
- 12 R. O. STUDER und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 82 (1960) 1499.
- 13 J. MEIENHOFER und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 82 (1960) 2279.
- 14 M. BODANSZKY, J. MEIENHOFER und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 82 (1960) 3195.
- 15 R. A. BOISSONNAS und R. L. HUGUENIN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 182.
- 16 W. RITTEL, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER und R. SCHWYZER, *ibid.* 40 (1957) 614.
- 17 R. SCHWYZER, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER, W. RITTEL und H. ZUBER, *ibid.* 41 (1958) 1287.
- 18 B. RINIKER und R. SCHWYZER, *ibid.* 44 (1961) 658.
- 19 H. SCHWARZ, F. M. BUMPUS und I. H. PAGE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5697; vgl. auch Lit. 265.
- 20 K. ARAKAWA und F. M. BUMPUS, *ibid.* 83 (1961) 728.
- 21 R. PAUL und G. W. ANDERSON, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 88 (1960) 676; *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2094.
- 22 R. SCHWYZER, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER, W. RITTEL und H. ZUBER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1273.
- 23 E. WÜNSCH, *Angew. Chem.* 71 (1959) 743.
- 24 S. GUTTMANN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 721.
- 25 L. T. SKEGGS jr., K. E. LENTZ, J. R. KAHN und N. P. SHUMWAY, *J. Exper. Med.* 108 (1958) 283.
- 26 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN und P.-A. JAQUENOUD, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1349.
- 27 S. GUTTMANN, J. PLESS und R. A. BOISSONNAS, *ibid.* 45 (1962) 170.
- 28 E. D. NICOLAIDES und H. A. DE WALD, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3872.
- 29 E. D. NICOLAIDES und H. A. DE WALD, *Biochim. Biophys. Res. Comm.* 6 (1961) 210.
- 30 J. PLESS, E. STÜRMER, S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 394.
- 31 E. SANDRIN und R. A. BOISSONNAS, *Experientia* 18 (1962) 59.
- 32 K. HOFMANN, M. E. WOOLNER, H. YAJIMA, G. SPÜHLER, T. A. THOMPSON und E. T. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6458.
- 33 K. HOFMANN, H. YAJIMA und E. T. SCHWARTZ, *Biochim. Biophys. Acta* 36 (1959) 252.
- 34 K. HOFMANN, H. YAJIMA und E. T. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3732.
- 35 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1257.
- 36 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Experientia* 17 (1961) 265.
- 37 C. H. LI, E. SCHNABEL und D. CHUNG, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2062.
- 38 E. SCHNABEL und C. H. LI, *ibid.* 82 (1960) 4576.
- 39 C. H. LI, E. SCHNABEL, D. CHUNG und T.-B. LO, *Nature* 189 (1961) 143.
- 40 R. SCHWYZER, H. KAPPELER, B. ISELIN, W. RITTEL und H. ZUBER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1702.
- 41 H. KAPPELER und R. SCHWYZER, *ibid.* 43 (1960) 1453.
- 42 H. KAPPELER und R. SCHWYZER, *Experientia* 16 (1960) 415.
- 43 H. KAPPELER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 476.
- 44 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, J.-P. WALLER und P.-A. JAQUENOUD, *Experientia* 12 (1956) 446.
- 45 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD, E. SANDRIN und J.-P. WALLER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 123.
- 46 C. H. LI, J. MEIENHOFER, E. SCHNABEL, D. CHUNG, T.-B. LO und J. RAMACHANDRAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5760.
- 47 C. H. LI, J. MEIENHOFER, E. SCHNABEL, D. CHUNG, T.-B. LO und J. RAMACHANDRAN, *ibid.* 83 (1961) 4449.
- 47a C. H. LI, D. CHUNG, J. RAMACHANDRAN und B. GORUP, *ibid.* 84 (1962) 2460.
- 48 R. SCHWYZER, W. RITTEL, H. KAPPELER und B. ISELIN, *Angew. Chem.* 72 (1960) 915.
- 49 H. KAPPELER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1136.
- 50 R. SCHWYZER und H. KAPPELER, *ibid.* 44 (1961) 1991.
- 51 K. HOFMANN, H. YAJIMA, N. YANAIHARA, T.-Y. LIU und S. LANDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 487.
- 52 K. HOFMANN und H. YAJIMA, *ibid.* 83 (1961) 2289.
- 53 K. HOFMANN, T.-Y. LIU, H. YAJIMA, N. YANAIHARA und S. LANDE, *ibid.* 83 (1961) 2294.
- 54 K. HOFMANN, T.-Y. LIU, H. YAJIMA, N. YANAIHARA, C. YANAIHARA und J. L. HUMES, *ibid.* 84 (1962) 1054.
- 54a K. MEDZIHRADESKY, V. BRUCKNER, M. KAJTÁR, M. LÖW, S. BAJUSZ und L. KISFALUDY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 30 (1962) 105; S. BAJUSZ, K. LÉNÁRD, L. KISFALUDY, K. MEDZIHRADESKY und V. BRUCKNER, *ibid.* 30 (1962) 239; L. KISFALUDY, S. DUALSZKY, K. MEDZIHRADESKY, S. BAJUSZ und V. BRUCKNER, *ibid.* 30 (1962) 473.
- 55 E. SCHRÖDER und H. GIBIAN, *Liebigs Ann. Chem.* 649 (1961) 168; *Z. Naturforsch.* 15b (1960) 814.
- 56 H. J. PANNEMAN, A. F. MARX und J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 487.
- 57 G. W. OERTEL, *Angew. Chem.* 70 (1958) 51.
- 58 R. B. MERRIFIELD und D. W. WOOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4646.
- 59 R. B. MERRIFIELD und D. W. WOOLLEY, *ibid.* 80 (1958) 6635.
- 60 R. B. MERRIFIELD, *J. Biol. Chem.* 232 (1958) 43.
- 61 G. L. TRITSCH und D. W. WOOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2787.
- 62 K. OKAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 31 (1958) 88.
- 63 J. A. MACLAREN, W. E. SAVIGE und J. M. SWAN, *Austral. J. Chem.* 11 (1958) 345.
- 64 G. F. HOLLAND und L. A. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3765.
- 65 J. E. SHIELDS und F. H. CARPENTER, *ibid.* 83 (1961) 3066.
- 66 H. ZAHN und N. H. LA FRANCE, *Liebigs Ann. Chem.* 630 (1960) 37.
- 67 J. KUNDE und H. ZAHN, *ibid.* 646 (1961) 137.
- 68 H. ZAHN und R. ZABEL, *ibid.*, im Druck.
- 69 D. GILLESSEN, E. SCHNABEL und J. MEIENHOFER, *ibid.*, im Druck.
- 70 E. SCHNABEL, *ibid.*, im Druck.
- 71 P. G. KATSOYANNIS, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 51.
- 72 P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4053.
- 73 P. G. KATSOYANNIS und K. SUZUKI, *ibid.* 83 (1961) 4057.
- 74 P. G. KATSOYANNIS und K. SUZUKI, *ibid.* 84 (1962) 1420.
- 75 P. G. KATSOYANNIS, *Chem. Eng. News* 40/27 (1962) 37.
- 76 L. KE, Y. KUNG, W. HUANG, K. CHI und C. NIU, *Scientia Sinica* 11 (1962) 337.
- 77 W. HUANG, C. YANG, K. WANG und C. NIU, *ibid.* 11 (1962) 499.
- 78 R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 624.
- 79 R. SCHWYZER und P. SIEBER, *ibid.* 41 (1958) 1582.
- 80 R. SCHWYZER und P. SIEBER, *ibid.* 41 (1958) 2186.
- 81 R. SCHWYZER und P. SIEBER, *ibid.* 43 (1960) 1910.
- 82 J. I. HARRIS und T. S. WORK, *Biochem. J.* 46 (1950) 196, 582.
- 83 B. F. ERLANGER, H. SACHS und E. BRAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1806.
- 84 B. F. ERLANGER, W. V. CURRAN und N. KOKOWSKY, *ibid.* 80 (1958) 1128.
- 85 B. F. ERLANGER, W. V. CURRAN und N. KOKOWSKY, *ibid.* 81 (1959) 3051.
- 86 B. F. ERLANGER, W. V. CURRAN und N. KOKOWSKY, *ibid.* 81 (1959) 3055.

- 87 R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 972.  
 88 R. SCHWYZER, E. SURBECK-WEGMANN und H. DIETRICH, *Chimia* 14 (1960) 366.  
 89 W. STOFFEL und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 145.  
 90 K. VOGLER, R. O. STUDER, W. LERGIER und P. LANZ, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1751.  
 91 K. VOGLER, R. O. STUDER, P. LANZ, W. LERGIER und E. BÖHNI, *Experientia* 17 (1961) 223.  
 92 R. O. STUDER, K. VOGLER und W. LERGIER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 131.  
 93 R. O. STUDER und K. VOGLER, *ibid.* 45 (1962) 819.  
 94 H. BROCKMANN und H. LACKNER, *Naturwiss.* 10 (1960) 230.  
 95 T. WIELAND, K. FREYER und E. GROSS, *Liebigs Ann. Chem.* 626 (1959) 154.  
 96 T. WIELAND, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 919.  
 97 R. SCHWYZER, *Chimia* 12 (1958) 53.  
 98 V. DU VIGNEAUD, G. WINESTOCK, V. V. S. MURTI, D. B. HOPE und R. D. KIMBROUGH jr., *J. Biol. Chem.* 235 (1960) PC 64; D. B. HOPE, V. V. S. MURTI und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 237 (1962) 1563.  
 99 D. JARVIS und V. DU VIGNEAUD, unveröffentlicht zitiert in Lit. 98.  
 100 G. WINESTOCK und V. DU VIGNEAUD, unveröffentlicht.  
 101 K. JOST, J. RUDINGER und F. SORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 2496.  
 102 V. DU VIGNEAUD, P. S. FITT, M. BODANSZKY und M. O'CONNELL, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 104 (1960) 653.  
 103 D. JARVIS, M. BODANSZKY und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4780.  
 104 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Chimia* 15 (1961) 575.  
 105 S. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und R. A. BOISSONNAS, *Naturwiss.* 44 (1957) 632.  
 106 H. C. BEYERMAN, J. S. BONTEKOE und A. C. KOCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 105.  
 107 M. BODANSZKY und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 6072.  
 108 P.-A. JAQUENOUD und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 788.  
 109 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *ibid.* 43 (1960) 200.  
 110 H. D. LAW und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4579.  
 111 H. C. BEYERMAN, J. S. BONTEKOE und A. C. KOCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 1034, 1039, 1044, 1050.  
 112 R. L. HUGUENIN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 213.  
 113 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD und J.-P. WALLER, *ibid.* 39 (1956) 1421.  
 114 P. G. KATSOYANNIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 109.  
 115 J. RUDINGER, J. HONZL und M. ZAORAL, *Chem. Listy* 50 (1956) 825; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 21 (1956) 770.  
 116 R. A. BOISSONNAS und S. GUTTMANN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 190; B. BERDE, H. WEIDMANN und A. CERLETTI, *Helv. Physiol. Acta* 19 (1961) 285.  
 117 C. RESSLER und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4511.  
 118 C. RESSLER und J. R. RACHELE, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 98 (1958) 170.  
 119 W. B. LUTZ, C. RESSLER, D. E. NETTLETON jr. und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 167.  
 120 C. RESSLER, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.* 92 (1956) 725.  
 121 B. ISELIN und M. FEURER, vgl. Lit. 97.  
 122 P.-A. JAQUENOUD und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 113.  
 123 V. DU VIGNEAUD, C. H. SCHNEIDER, J. E. STOFFER, V. V. S. MURTI, J. P. AROSAR und G. WINESTOCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 409.  
 124 M. BODANSZKY, M. A. ODETTI, B. RUBIN, J. J. PIALA, J. T. SHEEHAN und C. A. BIRKHIMER, *Nature* 194 (1962) 485.  
 125 W. D. CASH, L. M. MAHAFFEY, A. S. BUCK, D. E. NETTLETON jr., C. ROMAS und V. DU VIGNEAUD, *J. Med. Pharmaceut. Chem.* 5 (1962) 413.  
 126 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, B. BERDE und H. KONZETT, *Experientia* 17 (1961) 377.  
 127 W. D. CASH, R. O. STUDER und V. DU VIGNEAUD, unveröffentlicht, vgl. Lit. 118.  
 128 V. DU VIGNEAUD, unveröffentlicht, vgl. Lit. 98.  
 129 J. MEIENHOFER und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6336.  
 130 R. D. KIMBROUGH jr. und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 778.  
 131 P. G. KATSOYANNIS und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 233 (1958) 1352.  
 132 P. G. KATSOYANNIS und V. DU VIGNEAUD, *Arch. Biochem. Biophysics* 78 (1958) 555.  
 133 H. C. BEYERMAN und J. S. BONTEKOE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 1165.  
 134 J. MEIENHOFER und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 142.  
 135 E. WERLE, *Angew. Chem.* 73 (1961) 689; H. O. J. COLLIER, *Actualités Pharmacol.* 14 (1961) 53.  
 136 K. VOGLER, R. O. STUDER und W. LERGIER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1495.  
 137 K. VOGLER, P. LANZ und W. LERGIER, *ibid.* 45 (1962) 561.  
 138 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD, H. KONZETT und E. STÜRMER, *Experientia* 16 (1960) 326.  
 139 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1713.  
 140 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN und P.-A. JAQUENOUD, *ibid.* 43 (1960) 1481.  
 141 R. SCHWYZER, W. RITTEL, P. SIEBER, H. KAPPELER und H. ZUBER, *ibid.* 43 (1960) 1130.  
 142 E. D. NICOLAIDES, H. A. DE WALD, P. G. SHORLEY und H. O. J. COLLIER, *Nature* 187 (1960) 773.  
 143 B. RINIKER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 677.  
 144 F. M. BUMPUS, P. A. KHAIRALLAH, K. ARAKAWA, I. H. PAGE und R. R. SMEBY, *Biochim. Biophys. Acta* 46 (1961) 38; I. H. PAGE und F. M. BUMPUS, *Physiol. Rev.* 41 (1961) 331.  
 145 B. RINIKER, H. BRUNNER und R. SCHWYZER, *Angew. Chem.* 74 (1962) 469; R. SCHWYZER, *Circulation* 25 (1962) 175.  
 146 B. RINIKER und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 685.  
 147 B. RINIKER und R. SCHWYZER, *ibid.* 44 (1961) 674.  
 148 D. THEODOROPOULOS, *Nature* 194 (1962) 283.  
 149 D. THEODOROPOULOS und J. GAZOPOULOS, *J. Chem. Soc.* 1960, 3861.  
 150 R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 667.  
 151 R. SCHWYZER, B. ISELIN, H. KAPPELER, B. RINIKER, W. RITTEL und H. ZUBER, *Chimia* 11 (1957) 335.  
 152 E. WALTON, J. O. RODIN, C. H. STAMMER und F. W. HOLLY, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1657.  
 153 R. H. MAZUR, *Canad. J. Chem.* 40 (1962) 1098.  
 154 a P. G. KATSOYANNIS und Mitarbeiter, Pittsburgh (USA).  
 b J. MEIENHOFER, E. SCHNABEL, H. ZAHN und Mitarbeiter, Aachen (Deutschland).  
 c L. T. TSOW, W. HUANG und Mitarbeiter, Shanghai (China).  
 155 Sequenzspezifische Synthesen mit nicht selektiv blockierten Aminosäurederivaten, z. B. N-Carboxyanhydriden, sind bei kleineren Peptiden in speziellen Fällen gelungen, vgl. E. KAT-CHALSKI und M. SELA, *Adv. Prot. Chem.* 13 (1958) 244.  
 156 J. RUDINGER, *Record Chem. Progr.* 23 (1962) 3.  
 157 Methoden zur sogenannten N-Aktivierung siehe S. GOLDSCHMIDT, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 15.  
 158 M. L. BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.  
 159 V. DU VIGNEAUD und C. E. MEYER, *J. Biol. Chem.* 99 (1932) 143.  
 160 R. SCHWYZER, *Record Chem. Progr.* 20 (1959) 147.  
 161 M. BRENNER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 47 (Diskussionsbeitrag).  
 162 M. B. NORTH und G. T. YOUNG, *Chem. & Ind.* 1955, 1597.  
 163 H. SCHWARZ und F. M. BUMPUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 890.  
 164 G. T. YOUNG, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 39.  
 165 N. A. SMART, G. T. YOUNG und M. W. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1960, 3902.  
 166 D. W. CLAYTON, J. A. FARRINGTON, G. W. KENNER und J. M. TURNER, *ibid.* 1951, 1398.  
 167 G. W. ANDERSON und F. M. CALLAHAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2902.  
 168 F. WEYGAND, *Chimia* 14 (1960) 378; *Angew. Chem.*, im Druck.  
 169 K. HOFMANN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 88 (1960) 689.  
 170 R. A. BOISSONNAS, S. GUTTMANN, R. C. HUGUENIN, P. A. JAQUENOUD und E. SANDRIN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1867.  
 171 H. ZUBER, *Chimia* 14 (1960) 405.  
 172 D. S. ROBINSON, S. M. BIRNBAUM und J. P. GREENSTEIN, *J. Biol. Chem.* 202 (1953) 1.  
 173 J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ, *The Chemistry of the Amino Acids*, J. Wiley & Sons, Inc., New York/London 1960, Band 2, S. 1254 ff.

- 174 S. MOORE, D. H. SPACKMAN und W. H. STEIN, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1185.
- 175 F. SANGER, *Adv. Prot. Chem.* 7 (1952) 1; G. BRAUNITZER, *Angew. Chem.* 69 (1957) 189.
- 176 Die Stabilität von Peptidbindungen hängt von der Natur der beteiligten Aminosäuren ab, vgl. M. RAWITSCHER, I. WADSÖ und J. M. STURTEVANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3180.
- 177 Gesamtausbeuten werden gewöhnlich auf die C-terminale Aminosäure bezogen.
- 178 B. GASTAMBEDE, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 1180.
- 179 M. BERGMANN und L. ZERVAS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 65 B (1932) 1192.
- 180 R. SCHÖNHEIMER, *Z. physiol. Chem.* 154 (1926) 203.
- 181 B. HELFERICH, L. MOOG und A. JÜNGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58 (1925) 872.
- 182 F. C. MCKAY und N. F. ALBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4686.
- 183 G. W. ANDERSON und A. C. MCGREGOR, *ibid.* 79 (1957) 6180.
- 184 B. F. ERLANGER und E. BRAND, *ibid.* 73 (1951) 3508.
- 185 Lit. 173, S. 887ff.
- 186 Praktisch wenig verwendet, vgl. aber Lit. 291.
- 187 Lit. 173, S. 1189ff.
- 188 R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 54 (1921) 128.
- 189 R. KUHN und H. J. HAAS, *Angew. Chem.* 67 (1955) 785.
- 190 G. W. ANDERSON, J. BLODINGER und A. D. WELCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5309.
- 191 D. BEN-ISHAI und A. BERGER, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 1564.
- 192 D. BEN-ISHAI, *ibid.* 19 (1954) 62.
- 193 R. A. BOISSONNAS und G. PREITNER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 875.
- 194 S. GUTTMANN und R. A. BOISSONNAS, *ibid.* 41 (1958) 1852.
- 195 N. F. ALBERTSON und F. C. MCKAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5323.
- 196 A. KATCHALSKI und M. PAECHT, *ibid.* 76 (1954) 6042.
- 197 K. OKAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 30 (1957) 976.
- 198 H. ZAHN und R. FAHNENSTICH, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; W. HAAS, Dissertation, Aachen 1960.
- 199 R. H. SIFFERD und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.* 108 (1935) 753.
- 200 J. WHITE, *ibid.* 106 (1934) 141.
- 201 C. R. HARRINGTON und T. H. MEAD, *Biochem. J.* 29 (1935) 1602.
- 202 E. WALDSCHMIDT-LEITZ und K. KÜHN, *Chem. Ber.* 84 (1951) 381.
- 203 A. W. BARKDOLL und F. W. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 951.
- 204 S. GOLDSCHMIDT und C. JUTZ, *Chem. Ber.* 86 (1953) 1116.
- 205 O. GAWRON und F. DRAUS, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1040.
- 206 F. WEYGAND und W. STEGLICH, *Z. Naturforsch.* 14b (1959) 472.
- 207 G. D. FASMAN, M. IDELSON und E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 709.
- 208 G. HARRIS und J. C. MACWILLIAM, *J. Chem. Soc.* 1961, 2053.
- 209 L. BIRKOFER, E. BIERWIRTH und A. RITTER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 821.
- 210 E. FISCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 48 (1915) 93.
- 211 V. DU VIGNEAUD und O. K. BEHRENS, *J. Biol. Chem.* 117 (1937) 27.
- 212 K. PODUSKA, J. RUDINGER und F. SORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 20 (1955) 1174.
- 213 L. ZERVAS und D. THEODOROPoulos, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1359; B. BEZAS und L. ZERVAS, *ibid.* 83 (1961) 719.
- 214 G. AMIARD, R. HEYMÈS und L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 191, 1283, 1464; 1956, 97, 698; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 523.
- 215 G. AMIARD und B. GOFFINET, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 1133.
- 216 A. HILLMANN-ELIES, G. HILLMANN und H. JATZKEWITZ, *Z. Naturforsch.* 8b (1953) 445.
- 217 R. SCHWYZER und W. RITTEL, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 159.
- 218 G. C. STELAKATOS, D. M. THEODOROPoulos und L. ZERVAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2884.
- 219 E. KLIEGER und H. GIBIAN, *Liebigs Ann. Chem.* 649 (1961) 183.
- 220 R. SCHWYZER, P. SIEBER und H. KAPPELER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2622.
- 221 L. A. CARPINO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 98, 4427, 81 (1959) 955, 82 (1960) 2725.
- 222 B. ISELIN und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1690.
- 223 G. C. STELAKATOS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4222.
- 224 D. THEODOROPoulos, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 2043; *J. Org. Chem.* 21 (1956) 1550.
- 225 Vibro-Mischer, Sartorius-Werke AG, Göttingen.
- 226 C. DEKKER und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem.* 173 (1948) 471.
- 227 I. KISFALUDY, S. DUALSZKY und J. BAYER, *Chimia* 14 (1960) 368.
- 228 J. BAYER, S. DUALSZKY und L. KISFALUDY, *J. Chromatogr.* 6 (1961) 155.
- 229 Lit. 9; S. 941.
- 230 V. DU VIGNEAUD und W. I. PATTERSON, *J. Biol. Chem.* 109 (1935) 97.
- 231 J. A. STEKOL, *J. Biol. Chem.* 140 (1941) 827.
- 232 C. A. DEKKER, S. P. TAYLOR und J. S. FRUTON, *ibid.* 180 (1949) 155.
- 233 M. BRENNER und R. W. PFISTER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 2085.
- 234 H. SCHÜSSLER, Deutsches Wollforschungsinstitut, T. H. Aachen, unveröffentlicht.
- 235 K. JOST und J. RUDINGER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 2345.
- 236 A. F. BEECHAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3257, 3262.
- 237 M. ZAORAL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 33, 27 (1962) 1273.
- 238 M. ZAORAL und J. RUDINGER, *ibid.* 26 (1961) 2316.
- 239 C. BERSE, T. MASSIAH und L. PICHE, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4514.
- 240 R. ROESKE, F. H. C. STEWART, R. J. STEDMAN und V. DU VIGNEAUD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5883.
- 241 R. SCHWYZER und C. H. LI, *Nature* 182 (1958) 1669.
- 242 B. ISELIN, *Arch. Biochem. Biophysics* 78 (1958) 532.
- 243 A. R. CHOPPIN und J. W. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2967.
- 244 W. SIEFKEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562 (1949) 105.
- 245 S. GOLDSCHMIDT und M. WICK, *ibid.* 575 (1952) 217.
- 246 W. J. HUMPHLETT und C. V. WILSON, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2507.
- 247 Lit. 173, S. 925ff.
- 248 H. K. MILLER und H. WAELSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1092.
- 249 H. SCHWARZ und K. ARAKAWA, *ibid.* 81 (1959) 5691.
- 250 R. ROESKE, *Chem. & Ind.* 1959, 1121.
- 251 G. W. ANDERSON und F. M. CALLAHAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3359; *Chimia* 14 (1960) 371.
- 252 T. CURTIUS und F. GÖBEL, *J. prakt. Chem.* (2) 37 (1888) 150.
- 253 E. FISCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34 (1901) 436.
- 254 R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 42 (1948) 99.
- 255 T. WIELAND u. a., *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Verlag Thieme, Stuttgart 1958, Band 11/2, S. 355.
- 256 M. BRENNER und W. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1114.
- 257 J. HERZIG und K. LANDSTEINER, *Biochem. Z.* 61 (1914) 463, 105 (1920) 11.
- 258 R. KUHN und W. BRYDOWNNA, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 70 (1937) 1333.
- 259 H. HÖRMANN, W. GRASSMANN, E. WÜNSCH und H. PRELLER, *Chem. Ber.* 89 (1956) 933.
- 260 B. ISELIN und R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 57.
- 261 H. HENECKA, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Verlag Thieme, Stuttgart 1952, Band 8, S. 521.
- 262 M. ROTHE und F. W. KUNITZ, *Liebigs Ann. Chem.* 609 (1957) 88.
- 263 J. M. THEOBALD, M. W. WILLIAMS und G. T. YOUNG, *Chimia* 14 (1960) 371.
- 264 J. R. VAUGHAN jr. und J. A. EICHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2474.
- 265 E. WALTON, J. O. RODIN, C. H. STAMMER und F. W. HOLLY, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2255.
- 266 Lit. 255, S. 359.
- 267 Lit. 173, S. 1110.
- 268 J. S. FRUTON und M. BERGMANN, *J. Biol. Chem.* 145 (1942) 253.
- 269 H. SACHS und E. BRAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4610.
- 270 C. RESSLER und V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 76 (1954) 3107.
- 271 K. HOFMANN, M. E. WOOLNER, G. SPÜHLER und E. T. SCHWARTZ, *ibid.* 80 (1958) 1486.
- 272 B. F. ERLANGER und R. M. HALL, *ibid.* 76 (1954) 5781.
- 273 J. D. CIPERA und R. V. V. NICHOLLS, *Chem. & Ind.* 1955, 16.
- 274 L. ZERVAS, M. WINITZ und J. P. GREENSTEIN, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1515.
- 275 J. E. SHIELDS, W. H. MCGREGOR und F. H. CARPENTER, *ibid.* 26 (1961) 1491.
- 276 E. TASCHNER und C. WASIELEWSKI, *Liebigs Ann. Chem.* 640 (1961) 139.

- 277 E. SONDHEIMER und R. J. SEMERARO, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1847.
- 278 M. BERGMANN, L. ZERVAS und W. F. ROSS, *J. Biol. Chem.* 111 (1935) 245.
- 279 P. C. CROFTS, J. H. H. MARKES und H. N. RYDON, *J. Chem. Soc.* 1959, 3610.
- 280 M. SELA und R. ARNON, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2626.
- 281 C. W. ROBERTS, *ibid.* 76 (1954) 6203.
- 282 K. HOFMANN, T. A. THOMPSON, M. E. WOOLNER, G. SPÜHLER, H. YAJIMA, J. D. CIPERA und E. T. SCHWARTZ, *ibid.* 82 (1960) 3721.
- 283 R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 69.
- 284 F. H. CARPENTER und D. T. GISH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3818.
- 285 E. TASCHNER, A. CHIMIAK, B. BATOR und T. SOKOLOWSKA, *Liebigs Ann. Chem.* 646 (1961) 134.
- 286 E. TASCHNER, C. WASIELEWSKI und J. F. BIERNAT, *ibid.* 646 (1961) 119.
- 287 K. HOFMANN, M. Z. MAGEE und A. LINDENMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2814; K. HOFMANN, A. LINDENMANN, M. Z. MAGEE und N. H. KHAN, *ibid.* 74 (1952) 470.
- 288 F. WEYGAND und W. STEGLICH, *Chem. Ber.* 92 (1959) 313.
- 289 B. HEGEDÜS, *Angew. Chem.* 71 (1959) 702.
- 290 J. I. HARRIS und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem.* 191 (1951) 143.
- 291 H. ZAHN und H. R. FALKENBURG, *Liebigs Ann. Chem.* 636 (1960) 117.
- 292 R. HÄUSSLER, *Chimia* 14 (1960) 369.
- 293 A. VOLLMAR und M. S. DUNN, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 387.
- 294 R. SCHWYZER und H. DIETRICH, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2003.
- 295 W. KLEE und M. BRENNER, *ibid.* 44 (1961) 2151.
- 296 V. DU VIGNEAUD, L. F. AUDDRIETH und H. S. LORING, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 4500.
- 297 J. L. WOOD und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.* 130 (1939) 109.
- 298 G. AMIARD, R. HEYMÉS und L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim. France* 1956, 698.
- 299 H. S. LORING und V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.* 111 (1935) 385.
- 300 J. P. GREENSTEIN, *ibid.* 118 (1937) 321, 124 (1938) 255.
- 301 F. W. HOLLY, F. W. PEEL, E. L. LUZ und K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 4539.
- 302 L. ZERVAS und I. PHOTAKI, *Chimia* 14 (1960) 375.
- 303 F. SCHNEIDER, *Z. physiol. Chem.* 320 (1960) 82, 321 (1960) 38.
- 304 Lit. 173, S. 1049.
- 305 E. BRICAS und C. NICOT-GUTTON, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 466.
- 306 A. PATCHORNIK, A. BERGER und E. KATCHALSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 6416.
- 307 S. AKABORI, K. OKAWA und F. SAKIYAMA, *Nature* 181 (1958) 772.
- 308 K. OKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 486, 488.
- 309 W. GRASSMANN, E. WÜNSCH, P. DEUFEL und A. ZWICK, *Chem. Ber.* 91 (1958) 538.
- 310 E. WÜNSCH, G. FRIES und A. ZWICK, *ibid.* 91 (1958) 542.
- 311 E. KATCHALSKI und M. SELA, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5284.
- 312 L. ZERVAS, T. T. OTANI, M. WINITZ und J. P. GREENSTEIN, *ibid.* 81 (1959) 2878.
- 313 M. BERGMANN, L. ZERVAS und H. RINKE, *Z. physiol. Chem.* 224 (1934) 40.
- 314 K. HOFMANN, W. D. PECKHAM und A. RHEINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 238.
- 315 D. T. GISH und F. H. CARPENTER, *ibid.* 75 (1953) 5872.
- 316 T. CURTIUS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 35 (1902) 3226.
- 317 K. HOFMANN, T. A. THOMPSON, H. YAJIMA, E. T. SCHWARTZ und H. INOUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3715.
- 318 J. HONZL und J. RUDINGER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 2333.
- 319 E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 320 V. PRELOG und P. WIELAND, *Helv. Chim. Acta* 29 (1956) 1128.
- 321 B. HEGEDÜS, *ibid.* 31 (1948) 737.
- 322 J. W. HINMAN, E. L. CARON und H. N. CHRISTENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1620.
- 323 M. A. NYMANN und R. M. HERBST, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 108.
- 324 E. DYER und S. SHYLUK, *ibid.* 26 (1961) 1321.
- 325 M. BERGMANN und L. ZERVAS, *J. Biol. Chem.* 113 (1936) 341.
- 326 J. S. FRUTON, *ibid.* 146 (1942) 463.
- 327 H. ZAHN und E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem.* 605 (1957) 212.
- 328 E. SCHNABEL und H. ZAHN, *Mh. Chem.* 88 (1957) 646.
- 329 H. G. KHORANA, *Chem. Rev.* 53 (1953) 145.
- 330 J. C. SHEEHAN und G. P. HESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1067.
- 331 J. C. SHEEHAN, M. GOODMAN und G. P. HESS, *ibid.* 78 (1956) 1367.
- 332 M. SMITH, J. G. MOFFAT und H. G. KHORANA, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6204.
- 333 Geeignete Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Äthylacetat, Dimethylformamid, Dioxan.
- 334 H. G. KHORANA, *Chem. & Ind.* 1955, 1087.
- 335 I. MURAMATSU und A. HAGITANI, *J. Chem. Soc. Japan* 80 (1959) 1497.
- 336 H. ZAHN und H. SCHÜSSLER, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1076.
- 337 H. ZAHN und F. DIEHL, *Z. Naturforsch.* 12b (1957) 85; *Angew. Chem.* 69 (1957) 135.
- 338 B. HELFERICH und H. BÖSHAGEN, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2813.
- 339 A. BUZAS, C. EGNELL und P. FRÉON, *C. R. Acad. Sci.* 252 (1961) 896.
- 340 D. T. GISH, P. G. KATSOYANNIS, G. P. HESS und R. J. STEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5954.
- 341 C. RESSLER, *ibid.* 78 (1956) 5956; C. RESSLER und H. RATZKIN, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3356.
- 342 J. C. SHEEHAN und J. J. HLAVKA, *ibid.* 21 (1956) 439; *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4528.
- 343 J. C. SHEEHAN, P. A. CRUICKSHANK und G. L. BOSCHART, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2525.
- 343a N. F. ALBERTSON, *Synthesis of Peptides with Mixed Anhydrides, in Organic Reactions*, J. Wiley & Sons, Inc., London/New York 1962, Band 12, S. 157 (538 Zitate).
- 344 T. WIELAND, W. KERN und R. SEHRING, *Liebigs Ann. Chem.* 569 (1950) 117, 122.
- 345 J. R. VAUGHAN jr. und R. L. OSATO, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5553.
- 346 G. W. KENNER und R. J. STEDMAN, *J. Chem. Soc.* (1952) 2069.
- 347 H. CHANTRENNE, *Nature* 160 (1947) 603, 164 (1949) 576; *Biophysica Acta* 2 (1948) 286, 4 (1950) 484.
- 348 J. C. SHEEHAN und V. S. FRANK, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1312.
- 349 A. COSMATOS, I. PHOTAKI und L. ZERVAS, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2644.
- 350 T. WIELAND und H. BERNHARD, *Liebigs Ann. Chem.* 572 (1951) 190.
- 351 R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 874.
- 352 J. R. VAUGHAN jr. und R. L. OSATO, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 676.
- 353 Geeignete Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, Dioxan, Toluol, Chloroform, Dimethylformamid.
- 354 J. R. VAUGHAN jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 6137; J. R. VAUGHAN jr. und J. A. EICHLER, *ibid.* 75 (1953) 5556.
- 355 A. R. EMERY und V. GOLD, *J. Chem. Soc.* 1950, 1443.
- 356 E. J. LONGOSZ und D. S. TARBELL, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2161.
- 357 K. D. KOPPLE und R. J. RENICK, *ibid.* 23 (1958) 1565.
- 358 T. WIELAND, W. SCHÄFER und E. BOKELMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 573 (1951) 99; T. WIELAND und W. SCHÄFER, *ibid.* 576 (1952) 20, 104; T. WIELAND und H. BERNHARD, *ibid.* 582 (1953) 218.
- 359 M. BODANSZKY, *Nature* 175 (1955) 685; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 10 (1957) 335.
- 360 M. BODANSZKY, M. SZELKE, E. TÖMÖRKENY und E. WEISZ, *ibid.* 11 (1957) 179; *Chem. & Ind.* 1955, 1517.
- 361 R. SCHWYZER, M. FEURER, B. ISELIN und H. KÄGI, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 80.
- 362 R. SCHWYZER, M. FEURER und B. ISELIN, *ibid.* 38 (1955) 83, 1508.
- 363 R. SCHWYZER, B. ISELIN, W. RITTEL und P. SIEBER, *ibid.* 39 (1956) 872.
- 364 B. ISELIN, W. RITTEL, P. SIEBER und R. SCHWYZER, *ibid.* 40 (1957) 373.
- 365 B. ISELIN und R. SCHWYZER, *ibid.* 43 (1960) 1760.
- 366 J. A. FARRINGTON, G. W. KENNER und J. M. TURNER, *Chem. & Ind.* 1955, 601.
- 367 J. A. FARRINGTON, P. J. HEXTALL, G. W. KENNER und J. M. TURNER, *J. Chem. Soc.* 1957, 1407.
- 368 D. F. ELLIOT und D. W. RUSSELL, *Biochem. J.* 66 (1957) 49p.
- 369 M. ROTHE und F. W. KUNITZ, *Chem. Techn.* 9 (1957) 59; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 18 (1959) 449.
- 370 K. LÜBKE und E. SCHRÖDER, *Z. Naturforsch.* 16b (1961) 765.
- 371 Darstellung aus Z-Aminosäure + Di-p-nitrophenylsulfid + Pyridin: Lit. 363; aus Tri-p-nitrophenylphosphit + Pyridin + Z-Aminosäure: Lit. 262, 364, 368, 372; + Z-Dipeptid: Lit. 383.

- 372 M. GOODMAN und K. C. STUEBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3980.  
 373 B. LIBEREK, *Chem. & Ind.* 1961, 987.  
 374 G. BAILIN und A. LUKTON, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 684.  
 375 M. GOODMAN, E. E. SCHMITT und D. A. YPHANTIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1283.  
 376 G. LOSSE, J. JESCHKEIT und W. LANGENBECK, *Z. Chem.* 1 (1961) 279.  
 377 E. KIEGER und H. GIBIAN, *Liebigs Ann. Chem.* 651 (1962) 194.  
 378 J. MEIENHOFER, unveröffentlicht.  
 379 C. J. MARTIN, J. GOLUBOW und A. E. AXELROD, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 294, 1718.  
 380 Geeignete Lösungsmittel: Äthylacetat, Acetonitril, Dimethylformamid, Chloroform.  
 381 P. HARGITAY und A. HUBERT, Publikation in Vorbereitung; Dissertation A. HUBERT, Universität Lüttich, 1958/59.  
 382 M. BODANSZKY und C. A. BIRKHIMER, *Chimia* 14 (1960) 368.  
 383 S. GUTTMANN, *Chimia* 14 (1960) 368.  
 384 M. GOODMAN und K. C. STUEBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1279.  
 385 E. BRICAS, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 2001.  
 386 R. SCHWYZER, in *Protides of the Biological Fluids*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1961, S. 27.  
 387 G. LOSSE und W. ZÖNNCHEN, *Liebigs Ann. Chem.* 636 (1960) 140.

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
 Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

### Die Analyse von Calciumspuren im Gallium mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode\*

#### Summary

With the help of isotopic dilution method it was possible to follow with great sensibility the comporment of the calcium during the purification processes of metallic gallium. The calcium-45 was added to alkaline solution of gallate. The electrolyse of this solution gives different amounts of calcium in gallium according to its initial concentration. The acid-treatment of the gallium allowed its subsequent purification and diminishes the amount of calcium.

#### Einleitung

Der Analytiker kennt die Schwierigkeiten, denen er bei der Suche nach Analysenmethoden von Calciumspuren begegnet: dieses Element, das überall in der Natur zu finden ist, kann nur mit Hilfe von Indikatoren, vor allem der Radioisotope, dosiert werden. Um eine genügende Empfindlichkeit erreichen zu können, verlangt die Aktivierungsanalyse einen sehr hohen Neutronenfluß, der nur von gewissen Reaktoren gewährleistet wird. Dagegen gestattet die Tatsache, Ca-45 mit einer hohen spezifischen Aktivität erhalten zu können, mit Erfolg in jedem Laboratorium die Isotopenverdünnungsmethode anzuwenden. Mit Hilfe dieser Methode versuchen wir das Verhalten des Calciums während des elektrolytischen Reinigungsprozesses des Galliums zu verfolgen.

#### Die Elektrolyse der Gallatwäsche

Bevor Ca-45 der Gallatwäsche zugefügt wurde, bestimmten wir die Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Gallatwäsche. Zwei verschiedene Lösungen wurden untersucht: eine «synthetische» Lösung, welche 104 g/l Ga und 290 g/l NaOH enthielt, und eine industrielle, 113,5 g/l Ga und 287 g/l NaOH enthaltend. Die Löslichkeit beträgt für die «synthetische» Lösung 0,05 g Ca pro Liter Gallat, diejenige der industriellen Lösung 0,025 g Ca pro Liter bei 20°C in beiden Fällen. Aus diesem Grund konn-

ten ohne Gefahr einer Niederschlagsbildung bis zu 20 mg Ca-45 einer wäßrigen Lösung von  $\text{CaCl}_2$  pro Liter Gallatwäsche zugefügt werden.

Die Bedingungen der Elektrolyse waren die folgenden: Das Elektrolysegefäß hatte eine Kapazität von einem Liter. Es hing in einem Wasserbad, das der Heizung der Lösung diente. In das Elektrolysegefäß tauchten zwei Anoden aus Nickelblechen mit einer Dicke von 1 mm und einer totalen Oberfläche von 108 cm<sup>2</sup>, eine Kathode aus rostfreiem Stahl von 10 mm Dicke und einer Oberfläche von 30 cm<sup>2</sup>, ein Rührer, ein Thermometer und ein Abstreifer, der längs der Kathode bewegt werden konnte, um das Ga während der Elektrolyse zu entfernen, ohne daß der Strom unterbrochen werden mußte. Das Elektrolysegefäß verjüngte sich gegen unten trichterförmig, wo ein Hahn das bequeme Entfernen des Ga gestattete.

Der Strom betrug 4 A, die Spannung 2,7 V, die Temperatur 60°C, die Dauer der Elektrolyse 48 bis 76 Stunden, die elektrochemische Ausbeute 97 bis 99%.

Während der Elektrolyse wurden durchschnittlich alle 6 Stunden 5 cm<sup>3</sup> der Gallatwäsche entnommen, das gebildete Ga mit Hilfe des Abstreifers gänzlich entfernt, ohne den Strom zu unterbrechen.

Ungefähr 1 g des Ga wurde nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren ohne vorhergehendes Waschen behandelt, der Rest wurde bei identischen Bedingungen für jede Entnahme gewaschen. Das Waschen wurde vorgenommen mit einer der Probe äquivalenten Masse  $\text{HNO}_3$  1,40, dann mit einer Mischung gleicher Masse von 50% Königswasser und 50% destilliertem Wasser, dann mit derselben Masse HCl 1,16, schließlich mit der doppelten Menge destilliertem Wasser, wobei unter ständigem Rühren jede Operation zwei Minuten dauerte. Die Waschwasser wurden aufbewahrt.

#### Analysen der Proben

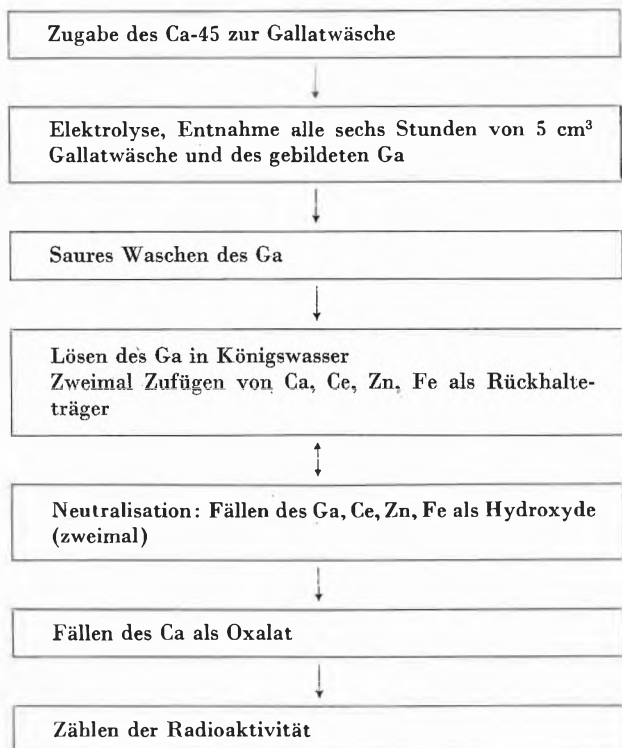
Ungefähr 1 g Ga wurde in 5 cm<sup>3</sup> warmem Königswasser aufgelöst.

Die Galliumlösungen, die Waschwasser, die Gallatwäschenentnahmen (letztere nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> HCl 1,16) wurden alle auf die gleiche Art und Weise behandelt, indem zuerst eine Lösung, welche 4 mg Ca, 0,7 mg Ce, 2 mg Zn und 0,4 mg Fe enthielt, als Rückhalteträger zugegeben wurde. Die Lösungen wurden anschließend mit  $\text{NH}_3$  konz. auf ein pH zwischen 7 und 8 gebracht. Die Hydroxydfällungen des Ga, Ce, Zn und Fe

\* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schuls-Tarasp am 8. September 1962.

wurden abzentrifugiert und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Zugabe von noch einmal Rückhalteträgerlösung wurde die Neutralisation wiederholt. Das Ca in den beiden durch Zentrifugieren gewonnenen Lösungen wurde dann durch Oxalat nach LUX<sup>1</sup> gefällt, die Fällung direkt auf einen speziellen Träger abzentrifugiert<sup>2</sup>, die Radioaktivität mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählers gemessen. Vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1



### Erhaltene Resultate

Eine erste Elektrolyse, wo der Gallatwäsche 20,7 mg Ca zugeführt wurden, welche 2,07‰ entsprechen, ergab die in Tabelle 2 und Abb. 1 zusammengestellten Werte.

Um aufzuklären, ob dieses Verhalten auch bei kleinen Mengen erhalten bleibt, wurde eine zweite Elektrolyse mit Zugabe von  $3,96 \cdot 10^{-2}$  mg Ca, welche 0,396 p.p.m. entsprechen, ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 und Abb. 2 zusammengestellt.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß bei großen Mengen Ca (erste Elektrolyse) diese gesamthaft fast nicht aus dem Gallium eliminiert werden. Das Waschen aber vermindert den Ca-Gehalt des Ga um einen Faktor von ungefähr 8.

Bei kleinem Ca-Gehalt dagegen bewirkt die Elektrolyse gesamthaft eine hundertfache Reinigung des Ga, der Waschprozeß aber ungefähr die gleiche Wirkung wie bei großen Mengen, nämlich eine zehnfache Reinigung.

<sup>1</sup> LUX, *Praktikum quant. anorg. Analyse* 49 (1941).

<sup>2</sup> P. LERCH und A. VOGEL, *Soc. Vaud. Sci. Nat.* 1962, Hefte 68 und 69.

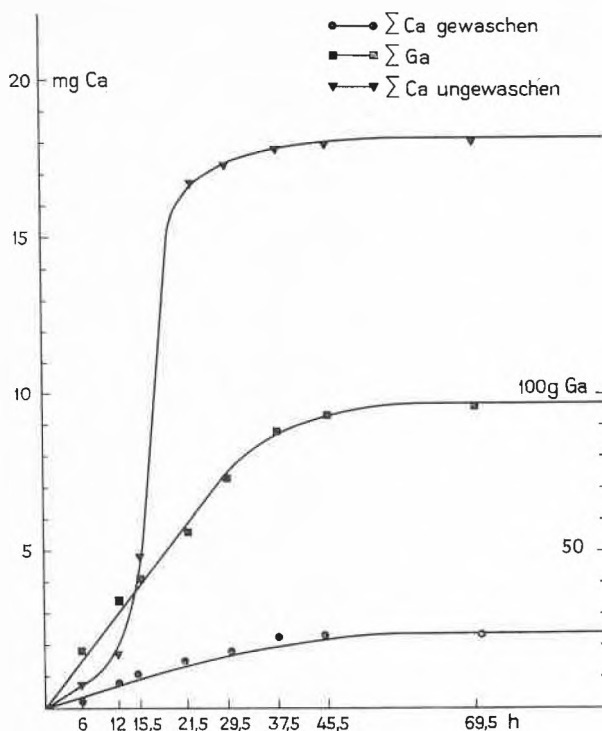


Abb. 1

### Schlußfolgerungen

Das Verhalten von kleinsten Mengen von Calcium in Gegenwart von großen Mengen Gallium kann mit einer großen Empfindlichkeit verfolgt werden, dies dank dem Radioelement Ca-45; Mengen, kleiner als  $1/1000$  p.p.m.,

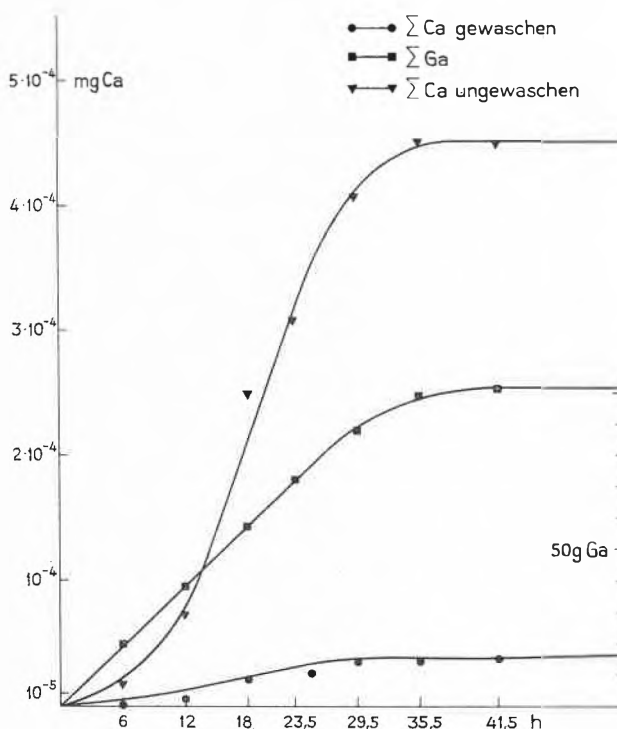


Abb. 2

Tabelle 2

Entnahme	Masse des Ga in g	Ungewaschene Probe		Gewaschene Probe	
		Menge Ca pro g in mg	$\Sigma$ Ca in mg	Menge Ca pro g in mg	$\Sigma$ Ca in mg
0 bis 6 h	17,114	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$7,88 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$24,30 \cdot 10^{-2}$
6 bis 12 h	14,866	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$18,27 \cdot 10^{-1}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$75,29 \cdot 10^{-2}$
12 bis 15½ h	6,290	$40,44 \cdot 10^{-2}$	$49,05 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-2}$	$96,48 \cdot 10^{-2}$
15½ bis 21½ h	11,095	$123,0 \cdot 10^{-2}$	$167,85 \cdot 10^{-1}$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$141,52 \cdot 10^{-2}$
21½ bis 29½ h	17,986	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$173,74 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$177,13 \cdot 10^{-2}$
29½ bis 37½ h	13,216	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$178,82 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$208,71 \cdot 10^{-2}$
37½ bis 45½ h	4,042	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$179,90 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$209,27 \cdot 10^{-2}$
45½ bis 69½ h	1,395	$6,80 \cdot 10^{-2}$	$181,56 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$210,95 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3

Entnahme	Menge Ca in g	Ungewaschene Probe		Gewaschene Probe	
		Menge Ca pro g in mg	E Ca pro g in mg	Menge Ca pro g in mg	$\Sigma$ Ca in mg
0 bis 6 h	18,010	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
6 bis 12 h	17,282	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$6,80 \cdot 10^{-6}$
12 bis 18 h	17,976	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9,93 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$
18 bis 23½ h	13,871	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$
23½ bis 29½ h	15,245	$7,81 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$
29½ bis 35½ h	8,413	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$
35½ bis 41½ h	1,671	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$

konnten noch gemessen werden. Bei dieser beachtlichen Empfindlichkeit ist aber die Genauigkeit der Resultate relativ mittelmäßig, vor allem bei niederen Konzentrationen. Die erhaltenen Resultate gestatten, die Bedingungen zu erkennen, bei denen die Verarmung des Galliums an Calcium am ausgeprägtesten sind, eine fraktionierte Elektrolyse könnte in gewissen Fällen angebracht sein.

Diese Arbeit konnte dank der finanziellen Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt werden, wofür wir an dieser Stelle danken möchten. Zu weiterem Dank sind wir dem Forschungsinstitut AIAG in Neuhausen verpflichtet, welches uns Galliumlösungen und Elektrolyseapparate zur Verfügung stellte.

P. LERCH und C. VUILLEUMIER

Radiochemisches Laboratorium des Institutes für anorganische Chemie der Universität Bern

## Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier\*

### Summary

For the separation of the calcium and the strontium, a method of chromatography on paper has been proved using the radioactive indicators Ca-45 and Sr-89. The isopropanol-NH<sub>4</sub>CNS-water system was used. The variations of  $R_f$  and of the radioactive peak's surface before and after the chromatogram's development were studied in connection with the amount of inactive elements present, from carrier-free solutions to mg-quantities of CaCl<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub>. The  $R_f$  only varies with the amount of carrier.

### 1. Introduction

Lors d'études sur le comportement physico-chimique des cations alcalino-terreux dans l'organisme, nous sommes conduits à l'emploi simultané de calcium-45 et de strontium-89, deux émetteurs  $\beta$  purs, de périodes 165 jours et 51 jours respectivement et d'énergies 0,25 MeV

et 1,46 MeV. Le présent travail a pour but d'examiner les avantages et inconvénients de l'emploi de la radiochromatographie sur papier pour la séparation de ces radioisotopes et la mesure de leur radioactivité.

### 2: Conditions expérimentales

Dans nos cuves à gouttière suspendue, on réalise simultanément la chromatographie descendante sur six bandes de papier Whatman N° 1 de dimensions 45 × 2 cm<sup>2</sup>. Après plusieurs essais préliminaires où furent successivement testés les mélanges suivants<sup>1,2</sup>:

- acétone à 20% d'eau et 1% KCNS – atmosphère saturée d'eau,
- pyridine à 10% à 20% d'eau et 0,5 à 4% KCNS – atmosphère saturée par une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,
- isopropanol à 10% d'eau et 10% NH<sub>4</sub>CNS – atmosphère saturée par l'isopropanol,

\* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 8 septembre 1962 à Schuls-Tarasp.

<sup>1</sup> BURSTALL, *J. Chem. Soc.* 1950, 516.

<sup>2</sup> ARDEN, *Nature* 162 (1948) 691.

le dernier système a été choisi pour sa bonne reproductibilité ; il convient bien non seulement pour Ca et Sr, mais également pour le Ba.

La chromatographie et le séchage des chromatogrammes se font à la température ambiante (environ 20°C). D'abord les taches des trois cations alcalino-terreux déposés ont été révélées par l'alizarine pour le calcium (coloration en violet) et le rhodizonate de sodium pour le strontium et le baryum (coloration en rouge). Sans précautions spéciales, ces indicateurs colorés ne permettent pas d'atteindre le microgramme et nous avons donc renoncé à toute révélation préliminaire par coloration par la suite.

Le passeur de radiochromatogramme a été réalisé à partir d'éléments électroniques standardisés de notre construction (éléments mécaniques de la firme SELO). Il s'agit d'une version améliorée d'un prototype décrit précédemment<sup>3</sup>. Son intégrateur est couplé à un potentiomètre-enregistreur de Varian Associates & Co. Le passeur proprement dit est constitué par une platine mobile large de 3,0 cm et longue de 109 cm sur laquelle deux bandes chromatographiées peuvent prendre place à la suite l'une de l'autre. Un moteur au mouvement synchronisé avec celui du potentiomètre provoque l'avance régulière du chariot-passeur à 13,7 mm/mn. Le détecteur est un tube de Geiger-Muller à fenêtre mince en bout d'épaisseur 2,1 mg/cm<sup>2</sup>. Les diaphragmes utilisés ont une fente de 2 mm ou de 5 mm suivant la discrimination désirée. Un château de plomb de 5 cm d'épaisseur entoure le tube compteur de toute part.

Les constantes de temps de l'intégrateur sont 0,2 s, 2 s, 20 s et 40 s et les gammes de sensibilité correspondant à 3, 10, 30, 100, 300, 1000 et 3000 cpm de l'appareil dans différentes conditions :

Constante de temps (s) RC	Régime permanent atteint à		Erreur probable (en %)			
	fente de 2 mm	fente de 5 mm	E			
			A = 10 <sup>4</sup> cpm	A = 10 <sup>3</sup> cpm	A = 10 <sup>2</sup> cpm	A = 10 cpm
0,2	100 %	100 %	8,3	26	83	—
2	98,7%	100 %	2,6	8,3	26	83
20	45,4%	66,6%	0,83	2,6	8,3	26
40	17,7%	42,2%	0,59	1,85	5,9	18,5

en utilisant l'approximation :

$$E = \pm \frac{\ln 2}{\sqrt{2 \text{ ARC}}}$$

### 3. Résultats expérimentaux

Pour être employée à des fins quantitatives la méthode radiochromatographique doit faire l'objet de contrôles dont la reproductibilité n'est pas toujours aussi bonne qu'il pourrait apparaître de prime abord.

L'autochromatographie<sup>4</sup> permet de se rendre compte de l'homogénéité du dépôt au départ. Il consiste à examiner la radioactivité déposée sur le papier séché sans avoir effectué la chromatographie. A *activité constante*, sur des masses de Ca<sup>++</sup> et de Sr<sup>++</sup> très variables, il montre que la surface du pic ne varie pas pour le Sr<sup>++</sup> lorsque l'on passe d'une solution sans entraîneur stable (20 nC de Sr-89, soit environ 2 pg SrCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O) à une solution concentrée (4 mg SrCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O). Dans des con-

ditions analogues (de 4 pg à 4 mg de CaCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O) la surface du pic pour le calcium diminue quelque peu, effet probablement dû à l'autoatténuation de la radiation  $\beta$  molle du Ca-45 plus considérable dans le papier chargé de chlorure de calcium (fig. 1).

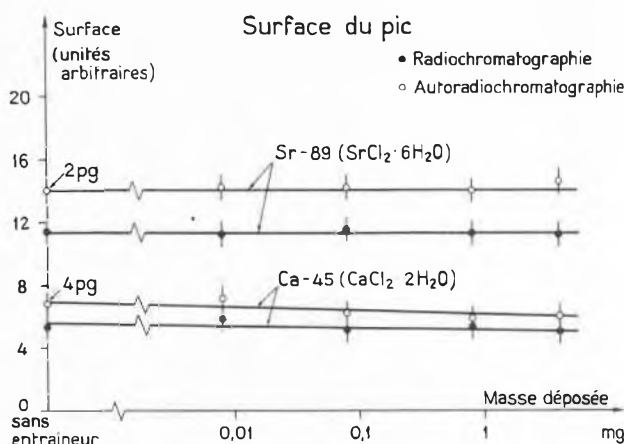


Fig. 1

Les mesures du rapport  $R_f$  et de sa variation en fonction de la concentration sont données au graphique (fig. 2). Le  $R_f$  augmente avec la masse déposée. Ainsi

l'on passe de  $R_f = 0,60$  pour le calcium et  $R_f = 0,15$  pour le strontium en l'absence d'entraîneur à  $R_f = 0,75$  et  $R_f = 0,40$  respectivement pour des solutions concentrées (4 mg déposés). A cette augmentation du  $R_f$  correspond pour les deux alcalino-terreux une modification de la forme du pic, avec apparition d'un traînage assez considérable pour les grandes masses déposées.

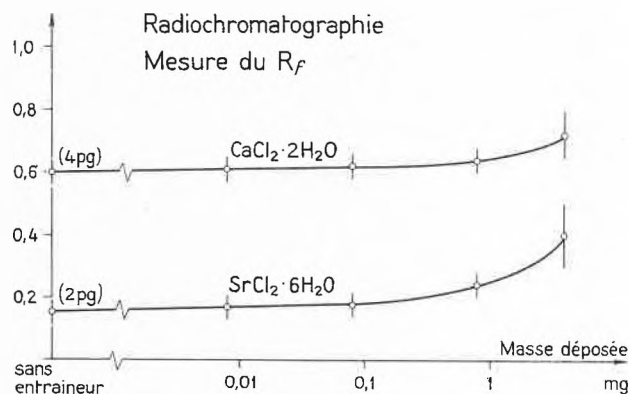


Fig. 2

<sup>3</sup> P. LERCH et S. NEUKOMM, *J. Suisse Méd.* 18 (1954) 515.

<sup>4</sup> P. E. PILET et P. LERCH, *Mém. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 12 (1960) 213.

Enfin, la surface du pic pour des taches de Ca-45 ou Sr-89 d'égales activités, mais avec des quantités d'entraîneur très variables a été mesurée (fig. 1) et trouvée sensiblement indépendante de la masse chromatographiée; les fluctuations sont cependant importantes, et il faudra en tenir compte dans l'expression quantitative des résultats: des variations de reproductibilité de  $\pm 5\%$  jusqu'à  $\pm 10\%$  sont possibles.

#### 4. Conclusion

Cet examen montre assez nettement ce que l'on peut et doit attendre d'une méthode à la fois élégante et rapide. Chercher des résultats d'une précision supérieure

à 5% apparaît difficile. Heureusement, l'intérêt de la méthode radiochromatographique est lié à la séparation de microquantités de substances, où la sensibilité atteinte passe devant toute considération de précision. Pour la séparation des activités de Ca-45 et de Sr-89 avec peu ou pas d'entraîneur stable, la méthode présente des avantages certains.

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que nous tenons à remercier particulièrement pour son appui.

PIERRE LERCH et MAURICE COSANDEY

Institut de Radiophysique Appliquée,  
Université de Lausanne

### Chronique Chronik Cronaca

#### Ehrungen

Am Dies Academicus der Universität Basel wurde der Titel eines Ehrendoktors der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät an Prof. Dr. med. et phil. ALEXANDER VON MURALT, Professor der Physiologie an der Universität Bern, verliehen, auf Grund seiner außerordentlichen Verdienste um die Schaffung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften.

Die Philosophisch-Historische Fakultät der Universität Basel verlieh den Titel eines Doktors der Staatswissenschaften ehrenhalber an CARL M. JACOTTE, Delegierten des Verwaltungsrates der Firma Sandoz AG, Basel, für seine Förderung des Ausbaus der Universität und seine großen Verdienste um die Stadt Basel und die ganze Schweiz auf wirtschaftlichem Gebiet. Dr. JACOTTE leitet seit 1956 das administrative und das pharmazeutische Departement der Sandoz AG und ist Mitglied des Kuratoriums des Fonds zur Förderung von Lehre und Forschung der Universität Basel.

Die Freiburger Universität hat an ihrem Dies Academicus an PAUL HALBIG, Direktor der Laboratorien der Lonza in Freiburg, den Titel eines Ehrendoktors verliehen.

Die Medizinische Fakultät der Universität Bern verlieh an ihrem Dies Academicus die Würde eines Ehrendoktors an Prof. Dr. H. E. SCHULTZE, Direktor der Behring-Werke und Honorarprofessor an der Universität Marburg, für seine grundlegenden Forschungsarbeiten über die Chemie und Biochemie der menschlichen Blutproteine. Professor SCHULTZE hat zahlreiche Spurenproteine isoliert und charakterisiert und durch die Herstellung spezifischer Immunsereen ihren klinischen Nachweis ermöglicht. Damit hat er maßgeblich zur Diagnose und Therapie von Bluteiweißstörungen beigetragen.

Von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern wurde Prof. Dr. ERNEST C. G. STUECKELBERG, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Genf, zum Ehrendoktor ernannt für seine grundsätzlichen Arbeiten, die in entscheidender Weise die Theorie der Materie gefördert und zur Entdeckung fundamentaler Teilchen beigetragen haben.

Dr. WALTER BODMER, Zürich, der als Chemiker 1922 an der Universität Bern promovierte, wurde der Ehrendoktor der Rechts- und Wirtschaftswissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern verliehen für seine Erforschung der schweizerischen Wirtschafts- und Industriegeschichte.

Die William Marsh Rice University in Houston (Texas, USA) feierte dieses Jahr das erste Halbjahrhundert ihres Be-

stehens. Aus diesem Anlaß verlieh sie einer größeren Zahl von Gelehrten aus aller Welt Ehrenmedaillen, darunter an Professor V. PRELOG, ETH, Zürich. In seinem Festvortrag sprach Professor PRELOG über «The Concept of Steric Strain in Organic Chemistry».

Dr. H. U. BAMBAUER, Privatdozent an der ETH, Zürich, erhielt den Berek-Preis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.

Anlässlich des Jahrestreffens 1962 der Verfahrens-Ingenieure erhielt Prof. Dr. E. WICKE, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Münster, die Arnold-Eucken-Medaille.

Universität Freiburg. Dr. PAUL HALBIG, Lehrbeauftragter für Chemie, ist zurückgetreten.

Universität Zürich. Dr. KARL ALEXANDER MÜLLER hat sich für das Gebiet der Festkörperphysik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. OTTO GÜBELI, Assistenzprofessor für anorganische Chemie, ist zurückgetreten und hat eine Professur an der Universität Laval in Quebec (Kanada) angenommen. – Dr. WALTER BOLLMANN hat sich für das Gebiet der Gitterfelder in Kristallen habilitiert. – PD Dr. ROLF WIDERÖE, Dozent für kernphysikalische Technik, wurde zum Titularprofessor ernannt.

#### Verstorben

† M. le professeur A. Perret. Le 18 octobre est décédé à Neuchâtel le Professeur Dr ADRIEN PERRET, professeur de chimie organique à l'Université de cette ville. Le défunt fit ses études à la section de chimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale. De 1926 à 1941, il enseigna en qualité de professeur de chimie analytique et d'électrochimie à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse. En 1941, l'Université de Neuchâtel l'appela à la chaire de chimie organique, qu'il occupa jusqu'à son décès. L'année dernière, à l'occasion de son 60<sup>e</sup> anniversaire, la *Chimia* releva son activité féconde dans l'enseignement universitaire et dans la recherche scientifique. L'Université de Besançon lui décerna le titre de Dr. h. c. Un article nécrologique sera publié dans un prochain numéro.

† Dr. Charles Fauconnet. In Genf starb in seinem 85. Altersjahr Dr. CHARLES FAUCCONNET, ehemaliger Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern.

† *Cyril le Brocq Pépin*. In seinem 66. Lebensjahr starb CYRIL LE BROCC PÉPIN. Der Verstorbene trat 1920 in die Firma Nestlé ein, in welcher er später den Posten eines Generaldirektors der Finanzabteilung bekleidete. 1952 trat er zurück und wurde Mitglied des Verwaltungsrates dieser Firma.

† *Nils Bohr*. In Kopenhagen starb der dänische Kernphysiker und Nobelpreisträger NILS BOHR im Alter von 77 Jahren. Als Schöpfer der Atomtheorie und als Entdecker des Korrespondenzprinzips zwischen klassischer Physik und Quantenphysik ist BOHR in die Geschichte der Physik eingegangen.

### Informations Informationen Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft*. 10. Januar: Dr. H. W. PREUSS (Max-Planck-Institut für Physik, München), Die gegenwärtige Situation der Quantenchemie.

*Berner Chemische Gesellschaft*. 18. Januar: PD Dr. W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), Zusammenhänge zwischen Struktur und Acidität organischer Verbindungen.

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 16. Januar: Prof. Dr. H. GRISEBACH (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), Untersuchungen zur Biosynthese der Anthocyane, Flavone und Isoflavone mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen.

*Photographisches Kolloquium*. 10. Januar: M. G. FISHER (Rodsense Laboratory, Ilford Ltd., Ilford, Essex), Some Problems in Photographic Recording.

*Zum Abschluß der zweiten ILMAC*. Die vom Schweizerischen Chemiker-Verband unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik und der Schweizer Mustermesse vom 15. bis 20. Oktober 1962 in Basel veranstaltete zweite ILMAC konnte 429 Aussteller aus 13 Ländern verzeichnen und wurde von rund 20000 Interessenten besucht. Auf Grund des großen Erfolges und des von den Ausstellern in einer Umfrage bekundeten Interesses ist die Veranstaltung einer dritten ILMAC in drei bis vier Jahren vorgesehen.

*Studienreise für Unternehmungsplanung nach den USA*. Unter dem Patronat der «Gesellschaft Schweizerfreunde der USA» (SFUSA) findet vom 11. Mai bis 2. Juni 1963 eine Studienreise für Unternehmungsplanung nach den USA statt unter der wissenschaftlichen Leitung des Instituts für Automation und Verfahrensforschung der Universität Fribourg. Sie bezweckt, schweizerischen Unternehmen die praktische Bedeutung der Automation vor Augen zu führen. Die Reiseroute führt bis nach Kalifornien. Es sind Besuche bedeutender Firmen, die einen besonders hohen Stand der Automation erreicht haben, vorgesehen, und den Teilnehmern wird Gelegenheit geboten, Vorträge namhafter Wissenschaftler auf diesem zukunftsreichen Gebiet zu hören und mit ihnen zu diskutieren. Die reisetechische Durchführung organisiert das Reisebüro der American Express, Bahnhofstraße 20, Zürich, wo das genaue Programm und weitere Auskünfte erhältlich sind.

*Gesellschaft Deutscher Chemiker*. Die G D Ch-Fachgruppe «Analytische Chemie» veranstaltet vom 24. bis 27. April 1963 in Erlangen gemeinsam mit dem Deutschen Ausschuss für Spektrochemie und der Arbeitsgruppe Massenspektroskopie im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften eine Arbeitstagung, auf der neben einigen Übersichtsvorträgen insbesondere Originalmitteilungen über neuere analytische Arbeiten vorgetragen werden sollen. Anmeldungen zu Vorträgen für diese Veranstaltung können noch bis zum 20. Dezember 1962 an die Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 9, Postfach 9075, vorgenommen werden, bei der auch die für die Anmeldung notwendigen Formulare angefordert werden können.

*Kunststoffkongreß Wien 1963*. Für diese Veranstaltung (*Chimia* 16, 273) können das genaue Programm und die Unterlagen

für die Anmeldung jetzt angefordert werden beim Verband Kunststoffverarbeitender Industriebetriebe der Schweiz, Beethovenstraße 11, Zürich.

*Interpack 1963*. Diese Internationale Messe für Verpackungsmaschinen und Verpackungsmittel mit internationaler Süßwarenmaschinenmesse findet vom 12. bis 20. Mai 1963 in Düsseldorf statt. Die Organisation liegt in den Händen der Nordwestdeutschen Ausstellungsgesellschaft mbH (NOWEA), Messengelände, Düsseldorf.

*Kunststoffe*. Ebenfalls von der NOWEA organisiert wird vom 12. bis 20. Oktober 1963 in Düsseldorf eine Internationale Fachmesse der Industrie über Kunststoffe.

*Das Instrument*. Zum fünften Male wird vom 8. bis 17. Oktober 1963 die Ausstellung «Das Instrument» in den Utrechter Messehallen stattfinden. Sie ist den wissenschaftlichen und betriebstechnischen Instrumenten im weitesten Sinne gewidmet und wird organisiert vom Kooperativen Verband «Het Instrument» u. a., Sparrenlaan 2, Soest (Holland).

*Das Jahrestreffen 1963 der Verfahrens-Ingenieure* findet vom 6. bis 9. Oktober 1963 in Hannover statt.

*Der Jahresbericht 1961 der Europäischen Föderation Korrosion* liegt als Vervielfältigungsdruck in einem Umfang von 220 Seiten vor. Er vermittelt den Fachleuten wertvolle Auskünfte über die auf dem Korrosionsgebiet in Europa geleistete Facharbeit, über Anschriften und Veröffentlichungen, Forschungsarbeiten und die auf den Tagungen gehaltenen Vorträge. Er kann nicht durch den Buchhandel bezogen werden, sondern ist beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Postfach 7746, Frankfurt am Main, anzufordern. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der in der Föderation zusammengeschlossenen Vereine DM 15.-, für Nichtmitglieder DM 30.- zuzüglich Versandkosten.

*alimenta*. Im VIW-Verlag für industrielle Werbung, Seehaldenstraße 31, Kilchberg/Zürich, ist das erste Heft einer neuen Zeitschrift, *alimenta*, Internationales Fachorgan für Technik, maschinelle Ausrüstung, Verpackung und Transport in der Nahrungs-, Genußmittel- und Getränkeindustrie, erschienen. Vorläufig soll sie viermal jährlich im Umfang von etwa 120 Seiten herauskommen. Als Redaktor zeichnet JULES KISTLER, Zürich, dem eine Redaktionskommission mit Spezialisten aus den verschiedenen Fachgebieten zur Seite steht. Gestaltung, Druck und Versand liegen in den Händen der Buchdruckerei Vogt-Schild AG, Solothurn. Die eben erschienene erste Ausgabe befaßt sich in erster Linie mit dem aktuellen Problem der radioaktiven Verseuchung von Lebensmitteln und den sich daraus ergebenden Folgen. Der Abonnementspreis beträgt für die Schweiz jährlich Fr. 18.-, für das Ausland Fr. 20.-.

*Radiochimica Acta*. Das erste Heft dieser neuen Zeitschrift erschien im September mit einem Geleitwort von Professor OTTO HAHN. Neben Originalarbeiten und vorläufigen Mitteilungen aus den Gebieten der reinen und angewandten Radiochemie werden in der Zeitschrift auch die technischen Entwicklungen in Gebieten wie z. B. Brennstoffaufbereitung und dgl. Aufnahme finden. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. Bezugspreis pro Band (etwa 220 Seiten): DM 72.-.

**Neue Infrarotspektren.** Die Sadtler Research Laboratorien kündigten die Publikation von 2000 neuen Spektren im NIR-Gebiet an. Die Identifizierung unbekannter Komponenten wird dadurch beschleunigt und erleichtert, und die Spektren können sowohl für qualitative wie für quantitative Bestimmungen verwendet werden. Für nähere Angaben wende man sich an Sadtler Research Laboratories, Inc., 1517 Vine Street, Philadelphia 2 (Pennsylvania, USA).

**Germaniumchemie.** Das Germanium Research Committee, dem die wichtigsten Germanium-Produzenten angehören, bemüht sich, Forschungsarbeiten, die eine nichtelektronische Verwendung dieses Metalls zum Ziele haben, zu unterstützen. Es hat daher für Forschungszwecke folgende Verbindungen herstellen lassen:  $R_4Ge$  ( $R = Et, n-Pr, n-Bu, n-Pentyl, n-Hexyl$  oder phenyl). Qualifizierte Fachleute erhalten Proben dieser Produkte auf Anforderung gratis. Anfragen, die eine kurze Zusammenfassung der geplanten Arbeit oder wenigstens einige Hinweise darauf enthalten müssen, sind zu richten an Professor G. J. M. VAN DER KERK, Direktor des Instituts für Organische Chemie T. N. O., 79, Croesestraat, Utrecht (Holland).

**Beitrag zum Gewässerschutz.** Die Firma Stahlberger, Lithographie, Haldenstrasse 21, St. Gallen, hat neuartige Giftetiketten für Flaschen usw. herausgebracht, die neben dem üblichen Totenkopf und der Aufschrift «Gift» auch einen Fisch und den Aufdruck «Fischsterben» tragen. Damit soll der mit Chemikalien Arbeitende auf die Gefahr von Gewässervergiftungen aufmerksam gemacht und der oft gedankenlosen Abfallbeseitigung in Fabriken und Betrieben gesteuert werden.

**Europäisches Informationszentrum für die Lebensmittelbestrahlung.** Anlässlich von Expertenkonferenzen der OECE war beschlossen worden, ein europäisches Informationszentrum für

die Lebensmittelbestrahlung zu bilden. Dessen Hauptaufgabe besteht darin, vierteljährlich ein Bulletin herauszugeben mit Beschreibungen der Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Lebensmittelbestrahlung in den Ländern der OECE sowie Hinweise auf Kurse, Stipendien, Konferenzen und die Literatur in diesem Bereich. Um diese Publikation möglichst aktuell zu halten, wurde in jedem Mitgliedland ein Korrespondent gewählt, der die Aufgabe hat, einerseits Informationen für das Bulletin zu sammeln und andererseits das Bulletin im betreffenden Land an die interessierten Kreise zu verteilen. In der Schweiz wurde dieses Amt Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, Zürich und Basel, übertragen.

**Zur Urgeschichte der chemischen Technik.** Eine 50-m<sup>2</sup>-Kopie der Bilder der Altamira-Höhle (Nordspanien, entdeckt 1897) ist jetzt im Deutschen Museum München in der Abteilung «Urgeschichte der chemischen Technik» zugänglich. Die Herstellung der Kopie gelang in sechsjähriger Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. E. PIETSCH, Direktor des Gmelin-Instituts, Frankfurt am Main, und dank finanzieller Hilfe zahlreicher chemischer Großfirmen. Als Farben dienten Eisen- und Manganoxyside, so wie sie von den spanischen Steinzeitkünstlern gleichfalls verwendet worden sind. Die Höhlenbilder von Altamira dürften aus der Zeit von 30000 bis 50000 v. Chr. stammen.

«*Stimme der Wissenschaft*». Unter diesem Titel bringt die Akademische Verlagsgesellschaft in Frankfurt am Main Schallplatten mit Vorträgen bekannter Wissenschaftler heraus, so z. B.: MAX BORN, Die Grenzen des Weltbildes der Physik; WALTHER GERLACH, Die Sprache der Physik; WERNER HEISENBERG, Die Abstraktion in den modernen Naturwissenschaften; HANS KIENLE, Prinzipien der Ordnung im Kosmos; RICHARD KUHN, Die Phantasie in der Wissenschaft.

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Reservieren Sie sich den 2. Februar 1963 für die Generalversammlung und Wintertagung 1963!

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat beschlossen, die Generalversammlung und Wintertagung 1963 mit Jahresessen am Samstag, den 2. Februar 1963, in Zürich durchzuführen. Als Thema der Tagung wurde

#### Aktuelle Probleme der forensischen Chemie

gewählt. Das detaillierte Programm wird im Januar-Heft bekanntgegeben. Es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, daß diese Wintertagung und vor allem das Jahresessen mit den Damen durchgeführt wird. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des SchV, Falkenstrasse 12, Zürich 8.

#### Neue Mitglieder

Böhlen Bruno Dr., Bützberg BE  
Büchi Walter Dr., Kottenschloß, Sursee  
Bugmann Robert, dipl. Chemiker, Im Tenmoos, Gockhausen, Zürich 44  
Dann Peter Dr., Grimselstrasse 37, Zürich 9/48  
Gut Günther Dr., dipl. Ing.-Chem., Alpenstrasse 12, Zug  
Harmel Alfred, dipl. Ing.-Chem., Säntisstrasse 23, Wallisellen ZH  
Huber Willy, stud. chem., Untere Heslibachstrasse 10, Küssnacht ZH  
Hummel Willi, stud. chem., Kettberg 24, Zürich 10/49  
Müller Thomas, cand. chem., Hinterbergstrasse 50, Zürich 7/44  
Ramseier Hans, dipl. Chemiker, Beethovenstrasse 7, Gümligen BE  
Rembold Heinz Dr., Untere Heslibachstrasse 95, Küssnacht ZH  
Salzmann Jean-Jacques, dipl. Ing.-Chem., Sonnenbergstrasse 12B, Thalwil  
Schmid Gottfried, dipl. Chemiker, Schächenstrasse 17, Zürich 9/48

Schönholzer Peter Dr., Töbeliweg 6, Wädenswil  
Seiler Max Peter, stud. chem., Florastrasse 9, Flawil SG  
Studer Martin Dr., Haltingerstrasse 67, Basel  
Szabo Attila, dipl. Ing.-Chem., 175 Nassau-Street, Princeton (N.J., USA)  
Weiß Branco, dipl. Ing.-Chem., Carl-Spitteler-Strasse 63, Zürich 7

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

#### Mitgliederverzeichnis

Der vorliegenden *Chimia*-Nummer liegt für die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes das neue Mitgliederverzeichnis (Stand: 1. November 1962) bei.

## Economie Wirtschaft Economia

## Schweizerische chemische Industrie

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1962, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962	September 1961	Total Jan.-Sept. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	2115	20929	2400	22201	10736	98430	9794	89537
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	48142	403476	38087	339554	29767	270418	29403	268704
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	34168	306354	32154	287088	4151	48382	5225	42985
Düngemittel .....	31 a	188	1703	87	1492	3167	31569	3021	29886
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	35697	348330	33856	341033	6181	60165	5922	59495
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	5164	48538	4919	43216	3352	29184	2980	24606
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachs, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4008	34844	3517	30975	2218	21213	2411	19714
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	768	6065	566	5687	1079	10102	899	8706
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36 b	230	2888	363	2872	258	2378	243	1949
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37 c	21	153	36	197	377	2496	230	1986
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6742	85111	6383	76000	5947	47149	6121	45826
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39 d	8249	76860	8731	73378	13951	152184	13628	133826
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3189	26873	2791	26126	13888	128045	14048	119045
<b>Total</b>		148681	1362124	133890	1249819	95072	901715	93925	846265

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.01, 1503.01, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. - 19 1901, 1902. - 21 2107.10. - 22 2208.20. - 23 2305.01. - 25 2501.40, 2502, 2503, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2519, 2529, 2530, 2531. - 27 2705.01, 2707.12, 2707.22, 2707.30, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. - 40 4006.10/20/30. - 48 4812.01. - 59 5910.01.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat September 1962, kumulativ für Januar bis September 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	September 1962	Total* Jan.-Sept. 1962	September 1961	Total* Jan.-Sept. 1961	September 1962	Total* Jan.-Sept. 1962	September 1961	Total* Jan.-Sept. 1961
Maschinen und Apparate .....	189441	1648510	164471	1477509	116026	1179900	96385	919942
Elektrotechnische Maschinen und Apparate .....	49628	378751	45235	376827	45020	397142	43441	341128
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate .....	34340	291235	31378	251587	17022	159655	15022	130570
Diverse Fahrzeuge .....	4403	54714	4667	47504	83663	1071939	67431	812553
Diverse Metalle .....	40380	348221	39782	333628	131949	1305869	145823	1273298
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen .....	33230	211323	22652	175064	27794	244356	26386	218032
Uhren .....	131748	995165	131856	905172	3708	32596	3354	29113
Chemische Erzeugnisse .....	148681	1362124	133890	1249819	95072	901715	93925	846265
Textilien** .....	93859	789140	94225	753553	92259	841446	96317	794742
Erzeugnisse übriger Industrien .....	109368	829740	103528	765891	406184	3565202	377245	3158923
<b>Total</b>	835078	6908923	771684	6336554	1018697	9699820	965329	8524566

\* Dreivierteljahresergebnisse der OZD. \*\* Ohne Position 5910.01.

*Marokko*

Nach längeren Verhandlungen steht der Abschluß eines Vertrages über die Gründung eines pharmazeutischen Unternehmens in El-Jadida bevor. Die Finanzierung erfolgt durch eine italienische Gesellschaft und marokkanische Staatszuschüsse. Für den ersten Abschnitt sind 5 Millionen Dirham vorgesehen.

Alle Sondergeschäfte des Außenhandels, wie Dreiecksgeschäfte, Switchgeschäfte usw., die mit den gültigen Außenhandels- und Finanzierungsbestimmungen nicht übereinstimmen, bedürfen einer besonderen Genehmigung der Commission des dérogations commerciales.

*Israel*

Im Rahmen des Devisenbudgets des Parlaments werden u. a. jährlich Chemikalien und pharmazeutische Artikel für 9,35 Millionen Dollar und Düngemittel für 2,5 Millionen Dollar zur freien Einfuhr zugelassen.

*Kolumbien*

Durch das bis zum 31. Dezember 1962 befristete Dekret der kolumbianischen Regierung vom 18. September 1962 sind fast alle Waren, die bisher frei eingeführt werden konnten, der Lizenzpflicht unterstellt worden. Hiervon sind ausgenommen u. a. Nährflüssigkeiten für Laboratorien, Morphinum, Kodein, Cocain, Cocainsalze und organotherapeutische Produkte. Diese Maßnahme erfolgte im Hinblick auf den ständigen Rückgang der Devisenreserven.

*Obervolta*

Die Behörden haben am 30. Juli 1962 beschlossen, bei der Einfuhr zugunsten der Entwicklung des Landes eine zeitweilige Sonderabgabe von 10% des für die Zollberechnung maßgeblichen Warenwertes zu erheben.

*Ceylon*

Ceylon hat mit sofortiger Wirkung zahlreiche Erzeugnisse der Einfuhrkontrolle unterstellt. Im Rahmen der offenen Generallizenz können weiterhin u. a. Düngemittel und solche pharmazeutische Erzeugnisse eingeführt werden, die in den Registern des Gesundheitsministeriums aufgeführt sind.

*Guatemala*

Zum ersten Male seit 36 Jahren hat die Regierung am 13. Oktober 1962 die Devisenkontrolle eingeführt. Durch diese Maßnahme soll der Rückgang der Währungsreserven vor allem infolge der Einfuhr von Luxuswaren und der weitere Preisverfall der Exportgüter des Landes gestoppt werden.

*Jordanien*

Wie das jordanische Wirtschaftsministerium empfiehlt, sollen ausländische Firmen nur noch durch jordanische Staatsangehörige vertreten werden können. Wie sich diese Empfehlung auswirken wird, läßt sich noch nicht übersehen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists.* Von A. STREITWIESER jr. VIII + 489 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 109 s. – Der Zweck des Buches ist die Einführung in das Gebiet der Molekülbahnrechnungen organischer Verbindungen sowie die kritische Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse im Vergleich zu experimentellen Daten. Das Werk gliedert sich in drei Teile: I. Einfache Molekülbahntheorie, II. Berechnung von Moleküleigenschaften (Elektronendichte, Ionisationspotentiale, Spektren, Resonanzenergien) und III. Reaktionen und Reaktionsfähigkeiten. Der I. Teil gibt unter anderem eine kurzgefaßte aber hinreichende Erläuterung der Anwendung der Gruppentheorie auf MO-Probleme, wobei allerdings vorausgesetzt wird, daß der Leser mit dem Gruppenbegriff bereits etwas vertraut ist. Weitergehende Vorkenntnisse werden auf dem Gebiet der organischen Chemie erwartet, – insbesondere in bezug auf Reaktionsmechanismen und ihre experimentelle Begründung. Die im III. Teil behandelten Themen betreffen die aromatische elektrophile Substitution, Eigenschaften und Reaktionen von Carboniumionen, Radikalreaktionen, Vierzentren-Reaktionen und fortgeschrittene MO-Berechnungsmethoden. – Als erste Einführung und Anleitung zur selbständigen Durchführung einfacher MO-Berechnungen ist das Werk sehr zu empfehlen, sofern der Leser bereits von einer anderen Quelle her Grundlagen-Kenntnisse der Wellenmechanik (Schrödinger-Gleichung, Lösung für das H-Atom) besitzt. Auch für den Fortgeschrittenen dürfte der Inhalt des II. und III. Teiles sehr wertvoll sein, der eine umfassende Übersicht auf die Anwendungen der MO-Theorie bildet und mit zahlreichen Literaturreferenzen versehen ist. A. V. Willi

*Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, dixième série.* Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER. 257 pages. Masson & Cie, Paris 1962. Broché 55 NF. – Cette dixième série comporte les six chapitres suivants: Applications des osmopiles galvaniques à la détection et au dosage des produits toxiques volatils (A. BERTON), L'hydrure lithium-aluminium comme réactif en analyse organique (E. A. M. F. DAHMEN), La fermentation alcoolique fonction du milieu (L. GENEVOIS), Quelques aspects de la chromatographie en phase vapeur en biochimie (J. BARAUD), Humidité et extrait sec des matières alimentaires et des médicaments (J. KICER), Constantes d'ionisation et structure des composés or-

ganiques (P. RUMPF). Le nombre important et l'extrême diversité des sujets traités montrent toute l'utilité de cette publication qui contribue à maintenir un lien entre les divers domaines d'une science devenant toujours plus complexe. R. Brochon

*Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel.* Von WERNER SCHULZE. Die chemische Analyse, Band 50. X + 323 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 79,-. – La méthode d'analyse par activation aux neutrons se développe toujours plus et parmi ses utilisateurs, les chimistes viennent certainement au premier rang. C'est donc avec grand intérêt que l'analyste consultera le 50<sup>e</sup> tome de la collection «Die chemische Analyse», consacré à ce sujet en plein essor. – Après une brève introduction, l'ouvrage du Professeur W. SCHULZE comporte un premier chapitre sur les méthodes de production des neutrons et un second à l'interaction de ces neutrons avec la matière traversée. Ce rappel des notions de base de physique nucléaire est indispensable à la compréhension de la méthode. C'est aussi l'occasion d'insister sur plusieurs points importants pour l'interprétation correcte des résultats expérimentaux: ainsi le paragraphe relatif aux réactions nucléaires secondaires présente un grand intérêt. Les chapitres 3 – rayonnement des radionuclides – et 4 – mesure des rayonnements – sont le pendant des deux premiers: après l'activation, la mesure de celle-ci. Là encore, l'auteur rappelle les notions de physique nucléaire nécessaires, en insistant tout particulièrement sur l'aspect expérimental. Remarquons, notamment, l'étude des spectres  $\gamma$  et la discussion relative à leur détermination quantitative. Le chapitre 5 est consacré aux méthodes radiophysiques d'identification des radioéléments; le chapitre 6 traite des opérations chimiques de séparation. Le chapitre 7 parle des problèmes plus particuliers posés par l'analyse des éléments très légers, et au contraire par celle des radionuclides très lourds. Enfin le chapitre 8 donne, en un tableau de quelques 70 pages, une vision rétrospective des méthodes d'analyse publiées, dont le lecteur trouvera la nomenclature alphabétique par élément, par matériau et par auteur dans le chapitre 9. L'ouvrage se termine par un chapitre rassemblant plusieurs tables: radionuclides produits par activation aux neutrons, propriétés des radiations émises par ces nuclides, énergies des rayons X et  $\gamma$  rangées par ordre croissant, périodes des radionuclides par ordre croissant aussi, réactions nucléaires perturbatrices, facteurs

relatifs aux schémas de désintégration des radionuclides, limites des analyses par mesure de la radioactivité  $\beta$ , liste des spectres  $\gamma$  présentés sous une forme synoptique nouvelle. Toutes ces tables seront très utiles au chimiste et lui éviteront de longues recherches dans des périodiques de physique dont il n'a souvent pas l'habitude. En résumé, un ouvrage fort intéressant et surtout de première utilité à tout chimiste décidé à tirer parti des méthodes d'analyses les plus modernes.

P. Lerch

*Tritium-Markierung.* Par M. WENZEL et P. E. SCHULZE. XII + 176 pages. Edition de Gruyter, Berlin 1962. Relié DM 26.-. – Il y a moins d'une dizaine d'années, l'emploi de l'hydrogène-3 ou tritium comme indicateur radioactif était encore exceptionnel, car extrêmement délicat et coûteux. Avec le développement des méthodes de mesure de la radioactivité, et en particulier celle du comptage des échantillons en milieu scintillant liquide entre deux tubes photomultiplicateurs en coïncidence, la détection des rayons  $\beta$  de très faible énergie du tritium a été énormément facilitée, au point même que plusieurs appareils commerciaux la réalisent automatiquement. Par ailleurs, le prix du tritium baissait considérablement et des méthodes très élégantes de marquage des molécules organiques les plus compliquées étaient mises au point. Enfin, le tritium apparut comme l'isotope radioactif de la plus faible radiotoxicité. Autant de raisons qui expliquent l'essor prodigieux de l'emploi du tritium en quelques années et sa situation actuelle, bientôt à la tête de tous les radioisotopes. – C'est dire combien une monographie consacrée à ce radioélément et rassemblant les différentes techniques – souvent très particulières – de marquage des composés organiques par le tritium et ses modes de préparation pour la mesure répondait à une grande nécessité. Après une table de constantes les plus utiles du tritium, les auteurs exposent le fondement théorique de la tritiation par la méthode de Wilzbach, puis les conditions expérimentales dans lesquelles elle doit être réalisée, simplement ou avec l'aide d'agents extérieurs: décharge électrique, rayons  $\gamma$ , ultra-violet, ondes-courtes... ; ils décrivent enfin les appareillages pour la tritiation préconisés par différents auteurs. Ils expliquent ensuite la préparation du tritium d'uranium  $UT_3$  qui permet des manipulations plus aisées qu'avec l'hydrogène tritié gazeux. Le chapitre suivant est consacré au problème délicat de la purification des produits après tritiation et décrit les résultats obtenus pour un grand nombre de composés chimiques. Les auteurs exposent ensuite les méthodes de mesure du tritium (compteur GM à circulation gazeuse, chromatographie sur papier, et scintillation liquide notamment). Dans le chapitre suivant, les auteurs parlent de plusieurs applications marquantes du tritium, en biochimie et biologie surtout. On regrette que le chapitre suivant, consacré aux effets isotopiques, soit si court: cet artefact a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales dont l'utilisateur du tritium doit être largement informé. – Le dernier chapitre traite des mesures de radioprotection et des dangers liés à la manipulation du tritium. L'ouvrage se termine par une bibliographie (238 références), et un lexique.

P. Lerch

*An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds.* Von A. A. GRINBERG. XX + 363 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Paris 1962. Gebunden £ 5 5s. – Es handelt sich bei diesem Buch um die englische Übersetzung der zweiten Auflage (1951) der russischen Originalfassung. Die entsprechende deutsche Übersetzung ist schon 1955 erschienen und in dieser Zeitschrift (*Chimia* 14 [1960] 178) besprochen worden. Wie die Herausgeber betonen, soll im englischen Sprachbereich mit dieser Übersetzung eine Lücke ausgefüllt werden, da offensichtlich kein Lehrbuch auf entsprechender Stufe vorliegt, das geeignet ist, einen geordneten Überblick über die Tatsachen der Komplexchemie zu vermitteln. Weiter soll dem angelsächsischen Leser das Verständnis für die «russische Schule» erleichtert werden, besonders im Hinblick auf die in zunehmendem Maße erhältlichen englischen Übersetzungen russischer Zeitschriften. Die englische Fassung des Lehrbuches hält sich streng an das russische Original.

W. Schneider

*Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung.* Von G. BAILEUL, K. BRATZLER, W. HERBERT und W. VOLLMER. 4., durchgesehene Auflage. VII + 148 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 25.20. – Das in neuer Auflage erschienene und auf den heutigen Stand der Kenntnisse ergänzte Buch enthält einen Überblick über die vielseitige Verwendbarkeit der Aktivkohle. Den größten Umfang der Monographie nehmen die Kapitel ein, in welchen über die Reaktionen der aktiven Kohle mit Stoffen in der Gasphase berichtet wird. Die Verfahren der Luft- und Gasreinigung, der Gewinnung und Wiedergewinnung von Dämpfen sowie der Gaszerlegung mittels Aktivkohlen werden eingehend beschrieben. Ein Arbeitsgebiet, welches in neuerer

Zeit vor allem in der Wasseraufbereitung an Bedeutung zunahm und das in der neuen Auflage weitgehende Berücksichtigung fand, ist die Adsorption von Stoffen aus Flüssigkeiten. Im Kapitel über die Anwendung der aktiven Kohle als Elektrodenmaterial in galvanischen Batterien wird dargestellt, in welcher Hinsicht das Zink-Aktivkohle-Luftsauerstoff-Element gegenüber dem Zink-Braunstein-Element (Leclanché-Batterie) als Verbesserung bewertet werden darf. Das Buch ist in erster Linie an den Praktiker gerichtet und bietet reiches Erfahrungsmaterial. Doch gehen die Verfasser auch auf grundlegende Fragen ein, soweit sie überhaupt schon geklärt werden konnten. Das Buch ist umrahmt von einem Abschnitt über die Prüfmethode für aktive Kohlen sowie von einem Kapitel über die Herstellung der im Handel erhältlichen Produkte.

F. Zehender

*Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.* Von H. AUERHOFF. Mitarbeit von J. KNABE. XII + 463 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsanstalt mbH, Stuttgart 1962. Gebunden DM 45.-. – Der Autor geht davon aus, daß die Pharmazeuten allgemeine Vorlesungen in anorganischer und organischer Chemie schon gehört haben, wenn sie mit dem eigentlichen Fachstudium beginnen. Diese Kenntnisse werden vorausgesetzt, und damit gewinnt der Verfasser Raum, um ganz spezifisch Pharmazeutische Chemie zu erfassen. Das geschieht trotz des relativ geringen Umfangs des Buches in sehr umfassender Art. Glücklicherweise hat sich der Autor bei der Auswahl des Stoffes nicht nur auf das DAB 6 und den 3. Nachtrag sowie auf andere Arzneibücher gestützt, sondern auch die Entwicklung auf dem Gebiete der pharmazeutischen Spezialitäten bis in die jüngste Zeit berücksichtigt. – Im anorganischen Teil erfolgt die Behandlung der pharmazeutisch wichtigen Elemente und Verbindungen nach dem Periodischen System. Dadurch werden die Zusammenhänge viel klarer als bei der sonst vielfach üblichen Aufteilung in Metalle und Nichtmetalle. Die Nomenklatur folgt den Richtlinien der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC-System). Im organisch-chemischen Teil wird keine derart konsequente Linie verfolgt. Das liegt wohl zum Teil in der komplexen Natur dieses Teils der pharmazeutischen Chemie. Der Autor verwendet einerseits die Gliederung – wie das in Lehrbüchern der organischen Chemie üblich ist – nach dem Kohlenstoffgerüst und den funktionellen Gruppen (z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkylhalogenide, Alkohole, Aldehyde, Säuren usw.). Andererseits werden die Arzneistoffe nach ihren pharmakologischen Eigenschaften geordnet. So finden wir z. B. zusammenfassend behandelt: Lokalanästhetika, Antihistamine, Schlafmittel, Vitamine usw. Die besondere Betonung der Analytik ist sehr zu begrüßen; denn gerade auf diesem Gebiete sollte der angehende wie der praktische Apotheker ganz besonders zu Hause sein. Erwähnt sei fernerhin, daß die toxikologische Seite der aufgeführten Wirkstoffe gebührend behandelt wird. – Das Lehrbuch von AUERHOFF ist vor allem für den Pharmazeuten im Fachstudium bestimmt, doch auch der Apotheker in der Praxis oder der Chemiker, der sich für Pharmazeutische Chemie interessiert, wird dieses Buch gerne zur Hand nehmen. Als Nachschlagewerk ist es sehr geeignet, umfaßt doch das Sachregister 19 Seiten. Die Buchgestaltung durch den Verlag ist ausgezeichnet. Das Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie kann aus den erwähnten Gründen bestens empfohlen werden.

A. Bürgin

#### Weitere eingegangene Bücher

##### Besprechung vorbehalten

- Vom Radiothor zur Uranspaltung.* Eine wissenschaftliche Selbstbiographie. Von O. HARN. 159 + 47 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1962. Gebunden DM 22.50.
- Verständliche Chemie.* Von L. P. LESSING. Deutsche Übersetzung von H. HAAS und K. ZINGRAF. 208 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel / Stuttgart 1962. Gebunden Fr. 16.50.
- Kunststofftechnisches Wörterbuch.* Band IV: Deutsch-Französisch. Herausgegeben von A. M. WITTFORT. XVI + 534 Seiten. Verlag Hanser, München 1962. Kunststoffband DM 72.-.
- Stereochemistry of Carbon Compounds.* Von E. L. ELIEL. XVI + 486 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York / San Francisco / Toronto / London 1962. Gebunden £ 5 16s 6d.
- Elements of General and Biological Chemistry.* An Introduction to the Molecular Basis of Life. Von J. R. HOLUM. X + 470 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London 1962. Gebunden 45s.
- Praktikum der Chemie hochmolekularer Verbindungen.* Von I. P. LOSSEW und O. JA. FEDOTOWA. X + 190 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1962. Gebunden DM 14.50.
- Mathematik für Chemiker.* Von G. ALEXITS und S. FENYÖ. VIII + 449 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1962. Gebunden DM 37.50.

- Leitfaden der Chemie für medizinische Berufe.* Von M. BÜCHNER und R. GRÄFE. 2., völlig neubearbeitete Auflage. X + 285 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1962. Gebunden DM 18.00.
- Principles of Organic Chemistry.* Von T. A. GEISSMAN. Second edition. X + 854 Seiten. Verlag W. H. Freeman & Company Ltd., London 1962. Gebunden 35 s.
- Proceedings/Abstracts.* Seventh International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm-Uppsala 1962. 392 Seiten. Verlag Almqvist & Wiksell, Stockholm 1962. Broschiert Sw. kr. 40.-.
- Trace Elements in Human and Animal Nutrition.* Von E. J. UNDERWOOD. 2., neubearbeitete Auflage. 429 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 9.50.
- Nuclear Graphite.* Von R. E. NIGHTINGALE. XIV + 547 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 15.80.
- Präparative Methoden der Polymeren-Chemie.* Von W. R. SORENSON und T. W. CAMPBELL. XII + 323 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 39.-.
- Chemie der Heterocyclen.* Eine Einführung. Von A. ALBERT. VIII + 399 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 46.-.
- Inorganic Polymers.* Von F. G. A. STONE und W. A. G. GRAHAM. XII + 631 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 19.50.
- The Enzymes.* Von P. D. BOYER, H. HARDY und K. MYRBÄCK, 2., völlig neu bearbeitete Auflage. Band VI: Group Transfer, Syntheses Coupled to the Cleavage. XX + 684 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 20.00.
- Reaction Heats and Bond Strengths.* Von C. T. MORTIMER. 230 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 35 s.
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.* Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band XX. XIII + 509 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1962. Gebunden sFr. 103.20.
- Chemie und Biochemie der Solanum-Alkaloide.* Vorträge und Diskussionsbeiträge des Internationalen Symposiums der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin 1959. Tagungsberichte Nr. 27. 336 Seiten. Verlag Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften, Berlin 1961. Broschiert DM 14.25.
- Processi di ossidazione nella chimica organica industriale.* Mehrere Autoren. 173 Seiten. Editrice di chimica, Milano 1962. Broschiert.
- Carbon.* Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, held at the Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania. Vol. I. XII + 639 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden £ 7.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Lizenzabkommen zwischen Ciba Aktiengesellschaft, Basel, und Epoxy Products Division der Firma Joseph Waldman & Sons, Irvington (N. J., USA)

Die Epoxy Products Division der Firma J. Waldman & Sons entwickelte in den Vereinigten Staaten das sogenannte E-PAK-System zum Einkapseln von Silicon-Gleichrichtern, Widerständen, Kondensatoren und anderen elektronischen Bauelementen auf Basis der seit Jahren von CIBA (USA) hergestellten und unter der geschützten Markenbezeichnung Araldit in den Handel gebrachten Epoxyd-Basisharze.

Die Firma Waldman hat nunmehr der CIBA und ihren ausländischen Verkaufsorganisationen auf exklusiver Basis Herstellungs-, Verkaufs- und Patentreizen für alle Länder, außer USA, Kanada, Mexiko und Japan, erteilt. Das Abkommen umfaßt im besonderen Epoxydharzformulierungen für E-FORM-Tabletten und E-CASE-Hülsen, die das homogene, vollautomatische und serienmäßige Einkapseln elektronischer Komponenten oder ganzer Baueinheiten nach dem wirtschaftlichen E-PAK-System ermöglichen.

#### Gaschromatographen «Aerograph» und ihre Anwendung

Die Wilkens Instrument & Research Inc., welche in der Schweiz durch die Instrumenten-Gesellschaft in Zürich vertreten wird, haben verschiedene Gaschromatographen mit hochempfindlichen Detektoren entwickelt.

Der Aerograph A-600-B HY-FI besitzt neben seiner hohen Empfindlichkeit den Vorteil, daß die Temperatur während des Verlaufes einer Analyse programmiert werden kann und sich somit neue Möglichkeiten zur Auftrennung von Stoffgemischen bieten, wenn bei einem konstanten Temperaturoptimum keine scharfe Trennung durchgeführt werden kann. Das Gerät ist mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet und kann zusätzlich an einen Wasserstoffgenerator, bei welchem die nötigen Mengen Wasserstoff auf elektrolytischem Wege erzeugt werden, angeschlossen werden, wodurch die Handhabung der gefährlichen Wasserstoffdruckflaschen wegfällt.

Der präparative Gaschromatograph Aerograph A-90-P ist speziell zur Trennung von *cis-trans*-Isomeren geeignet. Die separat veränderbare Temperatureinstellung für den Kollektor und den Injektor geben ihm die besonderen Vorzüge für präparative Trennungen. Die Kolonne kann auch programmiert aufgeheizt werden, was besonders bei Gemischen, welche einen großen Siedepunktbereich aufweisen, von großer Bedeutung ist. Der Aerograph A-90-P stellt mit seinem eingebauten Wärmeleitfähigkeitsdetektor ein ideales Gerät zur Ausführung von Analysen und präparativen Trennungen dar.

Der Aerograph A-350-B ist ein Gaschromatograph, mit dem nach dem Zweikolonnensystem gearbeitet werden

kann. Mit dem Zweikolonnensystem, bei welchem mit einer polaren und einer unpolaren Kolonne gearbeitet wird, erhält man, ähnlich wie bei den Papierchromatogrammen, mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln zweidimensionale Chromatogramme, die dem Chemiker Aufschlüsse über die individuellen Eigenschaften der Komponenten in bezug auf ihre relativen Retentionszeiten geben. Er besitzt wie die anderen Aerograph-Geräte eine Temperaturprogrammierung.

Der Aerograph Autoprep A-700 ist ein vollautomatischer präparativer Gaschromatograph. Größere ultrareine, organische Probenmuster können mit diesem Gerät durch automatische Injektion und Kollektion dargestellt werden. Die Kühlung und Heizung der Kolonne zur Temperaturprogrammierung vollzieht sich vollautomatisch.

### Corrigendum

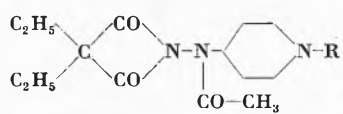
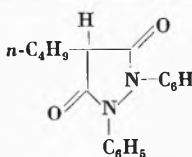
Auf Seite 332 muß der erste Satz durch folgenden Text ersetzt werden:

Einzelne dieser Verbindungen zeigten im Formalinödemedtest an der Rattenpote eine sehr ausgeprägte antiphlogistische Wirkung, welche diejenige des Vergleichspräparates um ein Mehrfaches übertrifft.

Nach der Tabelle «Antiphlogistische Wirkung einiger Azetidin-2,4-dione im Formalinödemedtest» soll der folgende Text erscheinen:

Dieses Ergebnis wird bei der Prüfung nach der Granulombeutel-Methode bestätigt (siehe folgende Tabelle).

Prozentuale Hemmung der Exsudatbildung durch Azetidin-2,4-dione  
Granulombeutel-Methode

	Dosis in mg/kg				
	8	16	32	64	
	R	8	16	32	64
	Methyl	0	- 9,8	-23,0	-27,0
	Isopropyl	-1,0	-11,2	-37,0	-46,2
Phenylbutazon		-0,5	-17,0	-24,0	-14,9