

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
ALLAN G. G.: Die gegenseitige Beziehung der Boswell-Säuren und eine Ursan $\rightarrow$ Oleanan-Umwandlung	12	382
BÄUMLER J.: Psychopharmaka und deren Nachweis bei Mißbrauch	8	257
BAYER E.: Präparative Gas-Chromatographie	6	199
BENOIT H.: Méthodes optiques de détermination de la grandeur de la diffusion des particules	3	76
BRANDENBERGER H.: Forensische Chemie heute	8	249
CEDER O. / J. M. WAISVISZ / M. G. VAN DER HOEVEN / R. RYHAGE: Über die Struktur von Pimaricin	11	352
CRAIG R. D. / B. N. GREEN / J. D. WALDRON: Application of High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry	2	33
DUNITZ J. D.: The Determination of Molecular Structure by X-Ray Methods	6	169
ECKSTEIN BRIGITTE: Molekül und Gitterbaustein im Makromolekülkristall	11	348
EVANS R. S. / R. P. W. SCOTT: Quantitative Aspects of Gas Chromatography	5	137
GROB E. C.: Die pflanzlichen Plastiden im Lichte der Chemie und Biochemie	11	341
GUYER A. jr. / B. BÖHLEN: Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe	3	82
HEMMERICH P.: Struktur und theoretische Bedeutung der Edelgas-Verbindungen	9	289
HIRSCH B. / J. CIUPE: Darstellung substituierter vicinaler Triazole	5	159
HORSFIELD A.: Recent Applications of Electron Spin Resonance in Chemistry	2	42
HÜMBELIN R.: Konzentrationsabhängigkeit der Solvatationsenergie und die elektrostatische Elek- trolyththeorie	2	51
HÜMBELIN R.: Solvation als Gleichgewichtsprozeß	10	331
JORDAN J.: Thermochemical Titrations	4	101
KAUFMANN H.: Die Gibberelline	4	120
KREVELEN D. W. VAN: Ziele und Probleme der chemischen Reaktionstechnik	7	217
LANGER G.: Dokumentation von Peptiden	9	292
LEEMANN H. G. / K. STICH: Spektropolarimetrie II.	6	184
LERCH P. / J. J. GOSTELY / R. LEMP: Compteur proportionnel 4π pour les contrôles de l'activité ab- solue	12	378
LÜCK H. / F. DELL: Strahleneinwirkung auf Cellulose und pflanzliche Gerüstsubstanzen	1	1
MARTIN E.: Die Bedeutung der Emissionsspektrographie in der Kriminalistik	8	262
MILIČEVIĆ B.: Anwendung des Matrizenkalküls in der chemischen Thermodynamik	12	369
MOISAR E.: Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem Kornaufbau	8	274
NEUKOM H.: Über chemische Probleme in der Lebensmitteltechnologie	7	225
NOTZ K. J. jr. / R. O. BACH: Concerning a Purported Polymorph of Li_2O_2	5	158
OKAMURA S.: Solid State Polymerization Reactions	1	9
PETERLIN A.: Bestimmung der Form und Größe von Makromolekülen aus rheologischen Messungen	3	65
ROUS S. / P. FAVARGER: Le rôle des combustions spécifiques dans la régulation de la composition en acides gras des graisses de réserve	6	206
SCHILDKNECHT H.: Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsver- fahren für kristallisierende Substanzen	5	145
SCHINDLER P.: Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden . .	10	313
SEEL F. / R. BUDENZ: Isomerie des Dischwefeldifluorides	11	355
SEEL F. / D. GÖLITZ: Über Dischwefeldifluorid	6	207
Selz J. / W. HAERDI / D. MONNIER: Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides, par formation d'isotopes à courtes périodes	11	354

	Heft Fasc.	Seite Page
STREULI H.: Analytische Kriterien für den Nachweis von Lebensmittelfälschungen in mathematischer Fassung	7	233
WAECHTER K. H.: Das β - γ -Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von Lösungen und organischen Substanzen	4	113
WAKKER C. H.: Analyse par fluorescence X, applications et limites.	4	109
WUENSCH B. J. / W. NOWACKI: Zur Kristallchemie des Sulfosalzes Marrit	12	381
WÜTHRICH K. / S. FALLAB: Bestimmung der Bildungskonstanten der <i>o</i> -Phenylendiamin-Kupfer(II)-Komplexe in wäßriger Lösung	11	356
ZÜRCHER R. F.: Neuere Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie	6	175

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

von 1818

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

- A**
- Adam A. 358
 Adams R. B 35
 Adank K. 363
 Agar Y.N. B 34
 Alais C. 358
 Albert A. B 195
 Alexits G. B 70
 Algeri E.J. B 289
 Allais A. B 317
 Ambler A.P. B 195
 Amenta J.S. B 319
 Amiel J. B 192
 Ammann-Braß H. V 255;
 Erratum 292
 Anderegg G. V 186
 Anderer F.A. B 315
 Anfinen C.B. B 192, 315
 Angst R. 164
 Anson M.L. B 182, 315
 Arigoni D. V 184, 185
 Arnaud P. B 412
 Ashcroft S.J.H. V 283
 Astrup P. B 343
 Audus L.J. B 315
 August, B 34
- B**
- Bach R.O. 111
 Bacon G.E. B 290
 Badger, B 116
 Badoz-Lambling J. B 71
 Bailey K. B 192, 315
 Balaban, B 262
 Ballenegger M. 60
 Bangert R. B 317
 Bartos J. B 71
 Batel W. B 290
 Bates R.G. B 343
 Battista O.A. B 372
 Baudet P. V 403
 Bauer H. 197
 Bauer S.H. B 371
 Bäumlér J. 219; V 339
 Bayer E. B 71
 Bayer O. B 118
 Beattie I.B. B 318
 Beck H. B 118
 Behrens D. B 288
 Beilstein, B 288
 Bellamy L.J. B 194
 Bellmann R. B 318
 Bendich, B 34
 Benfey O.T. B 153
 Bercier P. 20
- Bergner K.G. V 340
 Bernauer K. V 407
 Bernhard K. V 281
 Bersin T. B 287
 Bertaut E.F. B 154
 Bertele E. V 181, 405
 Berthmann A. B 71
 Besson J. B 192
 Biemann K. B 71
 Billmeyer F.W. B 291
 Biollaz M. V 184
 Bischoff K.B. B 314
 Blanc J. V 182
 Blander M. B 371
 Blasius E. B 411
 Boardman W.W. 111
 Boissonnas R.A. V 404
 Bolliger H.R. 136
 Bollum, B 34
 Bonet J.J. V 404
 Bonner J. B 317
 Boßhard E. 131
 Bovio Bruna 23, 171
 Bowers G.N. B 319, 320
 Bozzato G. V 405
 Brauchbar R. 215
 Bredig M.A. B 371
 Brenner M. V 282
 Brixel G.E. 157
 Brockmann H. B 317
 Brossi A. V 184
 Brown, B 264
 Brown G.B. B 193
 Brun P. B 71
 Brunisholz G. V 181
 Büchi J. B 35, 373
 Büchner W. V 151
 Budzikiewicz H. B 288
 Bulka, B 116
 Buser Therese, V 285
 Buyle R. V 408
- C**
- Calame J.P. V 185
 Calvin M. B 263
 Caraway W.T. B 320
 Caspar H.L.D. B 315
 Cavalieri, B 264
 Cavalieri E. V 405
 Cerny M. B 316
 Chappel C.J. B 71
 Chargaff, B 34
 Cheeseman, B 116
 Cherbuliez E. V 403
 Chichester C.O. B 414
 Chremos G.N. 265
- Chrétien A. B 192
 Christen H.R. B 287
 Clar E. 375; B 411
 Clark J.M. jr. B 342
 Cochran W. B 195
 Cohn W.E. B 34, 264
 Col'braikh E.K. B 155
 Collins C.J. B 154
 Colthup N.B. B 194, 372
 Cosandey M. V 402
 Cotton A. B 318
 Coulson J.M. B 316
 Couper, B 153
 Cram D.J. B 264, 372
 Cretanović R.J. B 291
 Crick, B 34
 Crombie L. B 317
 Csapilla J. 37
 Cundall R.B. B 291
 Curry A.S. B 289
 Curti R. 23, 171
- D**
- Dahn H. 60
 Daly J.J. 218
 Daly L.H. B 372
 Danford M.D. B 371
 Danielli J.F. B 413
 Davidson J.N. B 34, 264
 Davies J.T. B 314
 Dawson L.R. B 118
 Deffet L. 89
 Delahay P. B 34
 Delay A. V 403
 Delfour A. 358
 Demole W. V 259
 Dibeler V.H. B 71
 Diggelmann H. V 283
 Djerassi C. B 193, 288
 Doak K.W. B 411
 Dominguez A.M. B 289
 Drew T.B. B 314
 Dryer R.L. B 320
 Dubach U.C. B 319
 Dünkelberg E.A. M 30, 148
- E**
- Ebnöther A. V 404
 Ebsworth E.A.V. B 34
 Eckstein, B 116
 Edsall J.T. B 192, 315
 Eglinton G. B 153
 Ehrlich G. B 263
 Eigen M. B 291, 292
 Elderfield R.C. B 116
 Eley D.D. B 263
- Ellis G.P. B 70, 194
 Eloy F. V 406
 Elving P.J. B 291
 Erikson J.M. B 193
 Eschenmoser A. 174; V 181, 405
 Eugster C.H. 361
- F**
- Fachmann W. B 413
 Fales F.W. B 320
 Fallab S. V 187
 Farmio C.G. B 289
 Favarger C. V 281
 Favarger P. V 281
 Feigl Dorothy M. B 193
 Felber J.-P. V 283
 Feldstein M. B 289
 Felix Dorothee, 174
 Felkin H. V 31
 Felner I. V 181
 Fenimore C.P. B 287
 Fenselau Catherine, B 193
 Fenyö S. B 70
 Fettis G.C. B 291
 Fischer E.O. B 117
 Flaschka, B 318
 Flatt F. 200
 Fleischmann M. B 34
 Foerst W. B 153
 Forbess D.L. B 193
 Forney R.B. B 289
 Forsyth M.W. 111
 Foss O.P. B 320
 Frame E.G. B 319
 Francis A.W. B 191
 Frankland, B 153
 Frazer S.C. B 343
 Free A.H. B 343
 Freifelder M. B 263
 Freimuth H.C. B 289
 Frey H.M. B 291
 Friess S.L. B 291
 Frumkin A.N. B 34
 Fuchs A. V 187
- G**
- Gabbai A. V 258
 Gál S. V 339
 Gastambide B. V 182
 Gattermann, B 117
 Gäumann A. 300
 Gäumann T. 345
 Gauthier J.A. B 71
 Geering J.J. V 403
 Genest K. B 289
 Gerecke M. V 184

VI

Gershman E.R. B 320
 Ghose Subrata, 217
 Gibson Q.H. B 291
 Gillespie, B 118
 Gillette J.R. B 319
 Ginsberg H. B 231
 Giovanniello T.J. B 320
 Glicksman M. B 414
 Goerdeler J. V 151
 Gold, B 262
 Gold V. B 154
 Goldbaum L.R. B 289
 Goldberg N. B 154
 Goldstein J.H. B 291
 Gömann J. B 317
 Gompper, B 116
 Conikberg M.G. B 291
 Courley R.D.H. B 319
 Coutarel R. B 71
 Green J. B 413
 Grob E.C. 105
 Grubb H.M. B 71
 Grunberg-Manago, B 34
 Grunwald E. B 230
 Gschwend H. V 181
 Gut G. 215; V 185
 Guttman S. V 185
 Guyer P. 131, 146; V 185

H

Haase R. B 289, 369
 Haerdi W. 139, 252; B 155;
 V 114, 182
 Hais I.M. B 262, 263
 Haïssinsky M. B 371
 Hales K.C. B 414
 Ham G.E. B 372
 Hamer F.M. B 292
 Hammerschmidt W. 363
 Hammond G.S. B 264, 372
 Hänsel R. B 117
 Hanson D.N. B 314
 Hardegger, B 117
 Harger R.N. B 289
 Harper C.A. B 119
 Harris, B 264
 Harrison A.G. B 71
 Hart, B 118
 Hart P.A. B 193
 Hartmann H. B 412
 Hasler A. V 339
 Haurowitz F. B 153
 Hausweiler A. B 71
 Heinzelman R.V. B 319
 Helmkamp G.K. B 412
 Henglein F.A. B 154
 Hengstenberg J. B 342
 Henkel H.G. 254
 Henning H.M. B 287
 Henry R.J. B 320
 Herlinger H. V 278
 Herrmann W. B 71
 Hesse M. B 317; V 184

Heymann K. B 118
 Hilton G. B 154
 Hine J. B 263
 Hobkirk R. B 320
 Hobson M.C. B 263
 Hochgesang F.P. B 291
 Hofmann H. B 262
 Högl O. N 64
 Hoigné J. V 182
 Holleman A.F. B 194
 Hood A. B 71
 Hoopes J.W. B 314
 Hopff H. 129, 141, 185
 Hoppe D. B 317
 Hoppe O. B 117
 Houben, B 71
 Huber G. B 316
 Huisman T.H.J. B 343
 Hümbelin R. 357; V 402
 Hünig S. V 399
 Hüppi G. V 404
 Hurwitz, B 34

I

Ilvespää A.O. 1
 Ing H.R. B 319
 Ingold, B 118
 Isemura T. B 193
 Iskraut A. V 188
 Isler O. B 153
 Ismail R.M. V 187

J

Jackson H. B 319
 Jaenicke L. B 317
 Jaggi H. 174
 James D.W. B 371
 Jander G. B 262, 411
 Janjic D. V 258
 Jaouën G. B 70
 Jaselskis B. B 291
 Jaulmes P. B 71
 Jeffreys G.V. B 195
 Jeger O. V 180, 404, 405
 Jensen V.G. B 195
 Johnson H.W. B 412
 Johnson K.E. B 371
 Johnston G.W. B 320
 Jollès Jacqueline 358
 Jollès P. 358
 Jørgensen C.K. B 290
 Jucker E. B 194, 319; V 404
 Judd D.B. B 291
 Jürging Irma, B 117, 317

K

Kakis F.J. B 193
 Kamienski C.W. 136
 Katritzky A.R. B 116, 194
 Ke B. B 315
 Keana J.F.W. B 193
 Keil B. B 193
 Kekulé, B 153

Keller P. V 404
 Kern W. V 31, 312
 Khattoon T. B 319
 Kintner R.C. B 314
 Kirchner K. B 154
 Kirk, B 118, 319
 Kiß J. V 407
 Klaus H. B 118
 Kleffner J.W. B 119
 Klein R. B 319
 Klemm A. B 371
 Knauer H. B 118
 Knewstubb P.F. B 71
 Knox J.H. B 291
 Kobel H. V 185
 Koblet H. V 283
 Kochev, B 116
 Kocourek J. B 316
 Kolthoff I.M. B 291
 Kondratiev V.N. B 371
 König A. 136
 Köster R. B 71
 Košťál J. B 371
 Kowalski P. V 284
 Krauß M. B 71
 Kraut H. B 413
 Krekeler K. B 70
 Krieg, B 264
 Kriessman C.J. B 154
 Kröper H. B 71
 Kruse W. B 291
 Küchler L. B 316
 Kuhn R. B 316
 Kunz W. B 319
 Kuser P. 361
 Kuß E. 75
 Kutzbach C. B 317

L

Lagowski J.M. B 116
 Laitinen H.A. B 371
 Lambie D.A. B 263
 Landis J. V 338
 Lang J. B 192
 Lapin H. 143; V 185
 Laurent, B 153
 LeBel, B 153
 L'Ecuyer P. B 372
 Lederer E. B 319
 Lee J. B 413
 Leemann H.G. B 319
 Leffler J.E. B 230
 Leftin H.P. B 263
 Lehmann, B 264
 Lehmann C. V 404
 Leonhardt W.S. 136
 L'Eplattenier F. V 186
 Lerch P. 20, 22, 394; C 26;
 V 402, 403
 Lesch P. V 281
 Levenspiel O. B 314
 Levy H.A. B 371
 Lewis D.H. 136
 Lewis E.S. B 291
 Liebhaufsky H.A. B 291
 Liebig, B 153
 Liehrs A.D. B 318
 Lindner K. B 316
 Lindquist I. B 116
 Lipmann, B 34
 Liu C.H. B 371
 Locchi S. 23, 171
 Lodge A.S. B 343
 Loepfe E. V 402
 Lucas R.A. B 71
 Lucken E.A.C. B 195
 Ludwig W. V 189
 Lundquist, B 289
 Lüthi Max, M 29
 Lux H. B 369
 Luzzati, B 34

M

Maaß G. B 291
 Macek K. B 262, 263
 Maddock A.G. B 34
 Maeyer L. de, B 291, 292
 Mahr C. B 411
 Maier L. 218; B 318; V 401
 Malangeau P. B 71
 Mandelcorn L. B 369
 Mandelkern L. B 289
 Mandleberg J. B 343
 Marcantonatos A. V 186
 Marcantonatos M. V 186
 Margolis L.Y. B 263
 Mark H. B 372, 411
 Mark H.F. 270
 Markham, B 264
 Marmur Rownd, B 34
 Mars P. B 263
 Marti B. 386
 Martin E. 252
 Martin E.P. 48
 Martin-Smith M. B 319
 Mason S.F. B 195
 Mathieu J. B 317
 Marxer A. 1
 McBay A.J. B 289
 McCrae W. B 153
 McFarland Betty G. B 193
 McKusick B.C. B 192
 McLafferty F.W. B 71
 Mebane A.D. B 317
 Meehan E.J. B 291
 Meier H. B 155; V 179
 Meier S. V 281
 Melera A. V 258
 Melton C.E. B 71
 Merz H.J. 146; V 185
 Metcalfe-Gibson A. B 320
 Meyer A. V 398
 Meyerson S. B 71
 Mleinek I. B 319
 Monnier D. 252; B 155; V 114,
 186, 402

- Moret R. V 181
 Mrak E.M. B 414
 Müller E. B 71
 Mullins B.P. B 289
 Mullins M.F. B 289
 Muxfeldt H. B 317
- N**
- Nagiew M.F. B 291
 Nakagawa T. B 193
 Nakamoto K. B 116
 Náray-Szabó I. 277; B 287
 Nenitzescu, B 262
 Neuhaus A. 93
 Neustaedter P.J. B 193
 Niederwieser A. V 282
 Nimeroff I. B 291
 Nitschmann H. M 31
 Norman, B 116
 Nowacki W. 217
 Noyes R.M. B 291
- O**
- Offermann K. V 278
 Ohloff G. V 183
 Olah G.A. B 118, 262
 Ollis W.D. B 317
 Onishi Hiroshi, B 414
 Oroshnik W. B 317
 Osteroth D. B 155
 Othmer, B 118, 319
 Otten C. V 403
 Otting W. B 194
 Owyang R. B 193
- P**
- Pacak J. B 316
 Pankhurst K.G.A. B 413
 Pannetier G. B 372
 Parker V.D. B 193
 Partridge S.M. B 193
 Pascal P. B 192
 Pataki G. 24, 25
 Patat F. 233; B 154
 Perlia X. B 273
 Perrin R. B 70
 Perry J.H. B 155
 Pesaro M. V 181, 405
 Peschel J. 173
 Péter É. 277
 Peters T. B 320
 Peterson R.E. B 320
 Petrowitz H.-J. 137
 Pfeiffer H.G. B 291
 Pfeiderer W. B 195
 Philips Judith G. B 193
 Philipsborn W. v. V 184
 Phillips J.P. B 373
 Pines H. B 263
 Plesch P.H. B 154
 Pleß J. V 185
 Porath J. B 193
 Porter G. B 291
 Porter R.F. B 371
- Posternak T. V 258
 Potts W.J. jr. B 370
 Poulsen Nautrup E. B 117, 192, 317
 Pourbaix M. B 413
 Praill P.F.G. B 287
 Prelog V. B 317
 Privat de Garilhe M. B 319
 Pruthi J.S. B 414
- Q**
- Quinche J.P. V 181
- R**
- Rabald E. B 288
 Rabinowitz J. V 403
 Rabjohn N. B 35
 Radda, B 116
 Rado G.T. B 154
 Raff R.A.V. B 411
 Raichle L. 121
 Randles J.E.B. B 34
 Rapgael R.A. B 153
 Rattee I.D. 293
 Ratz H. B 71
 Raunhardt O. V 338
 Rechnitz G.A. B 369
 Reed R.I. B 71
 Reinharz A. V 282
 Reinhold J.G. B 320
 Reithel F.J. B 315
 Renner U. 174
 Rentschler H. V 340
 Renz J. C 62
 Reynolds T.M. B 414
 Ribereau-Gayon P. B 71
 Ricci J.E. B 371
 Rice E.W. B 319
 Richardson J.F. B 316
 Ridd J. B 195
 Riddiford A.C. B 413
 Rieders F. B 289
 Riganti V. 23, 171
 Ringbom A. B 318
 Roberts S.M. B 318
 Robinson R. B 287
 Rollet A.-P. B 192
 Rosenberg, B 264
 Rosenkranz, B 34
 Rosenstock H.M. B 71
 Rossetti G.P. V 178
 Roth M. V 282
 Rouèche A. V 114
 Roughton, B 291
 Routh J.I. B 320
 Rusconi Y. B 155
 Rutishauser M. 74
 Ryabchikov D.I. B 155
 Ryhage R. B 71
- S**
- Saboz J.A. V 404
 Sandrin E. V 404
- Sasse K. B 116, 192
 Saunders R.A. B 71
 Schaffner K. V 180, 404, 405
 Scheffold R. V 181, 405
 Schenkel G. B 118
 Schetty G. 244; M 30
 Schildkraut, B 34
 Schilt A.A. B 291
 Schimmelschmidt K. B 71
 Schloegel E.L. B 289
 Schlunke H.-P. 60
 Schmid H. B 317
 Schmid K. 321
 Schmidt F. B 71
 Schmitz, B 116
 Schneider W. V 401
 Schneiter E. V 260
 Schnell C.R. V 186
 Schnetzer H.L. V 338
 Schoental R. B 411
 Scholten J.J.F. B 263
 Schreier E. V 185
 Schroth W. 173
 Schubert K. B 372
 Schudel P. B 153
 Schulte K.E. B 319
 Schulte-Elte K.H. V 183
 Schumacher E. 138; V 187, 188
 Schumann D. V 184
 Schwabe K. B 411
 Schwarting A.E. B 289
 Schwarzenbach G. B 318, 411
 Schwarzer K. B 71
 Schwieter U. 136
 Scott D.S. B 314
 Seemann C.v. B 71
 Seligson D. B 319
 Selz J. 252
 Semenza G. V 405
 Senshu T. V 338
 Shapiro R.H. B 193
 Shinoda K. B 193
 Shriner, B 117
 Shtern V.Y. B 289
 Siekmann W. 105
 Siggaard-Andersen O. B 343
 Silber R.H. B 320
 Simmler W. B 71
 Simon H. V 68
 Simon W. V 401
 Simons J.H. B 262
 Singer S.J. B 193
 Sinn F. B 71
 Škoda, B 264
 Smellie, B 34
 Smid J. B 291
 Smith, B 116
 Smith G.P. B 371
 Smith R.H. B 316
 Smith W.H. B 414
 Sobotka H. B 343
 Sokolov, B 116
 Somerville G.F. B 314
- Sorm F. B 193
 Souchay P. B 371
 Souci S.W. B 413
 Sperry W.M. B 320
 Spinks A. B 71
 Spirin, B 34
 Staehelin, B 264
 Stähler A. B 369
 Stalder T. 138
 Standen A. B 319
 Stanek J. B 316
 Starr J.E. B 193
 Steiger R. 59, 106, 309
 Steinberg H. B 288
 Steinegger E. B 117
 Stenhagen E, B 71
 Stenlake J.B. B 70
 Sterling R.E. B 319
 Stevens G. de, B 194
 Stewart, B 289
 Stewart C.P. B 343
 Stewart G.A. B 71
 Stich K. B 319
 Stillinger F.H. B 371
 Stock A. B 369
 Stoll A. V 404
 Stoll M. 174; V 259
 Stolman A. B 289
 Strohecker R. B 287
 Stuart C.P. B 414
 Stucki E. 167
 Studer R.O. V 406
 Studer T. V 188
 Stull, B 118
 Sturm B. B 342
 Stürmer W. V 408
 Suhl H. B 154, 292
 Surawski H. B 118
 Susz B.P. V 178
 Sykes P. B 263
 Szmuszkowicz J. B 115, 319
 Szwarc M. A 291
- T**
- Takéuchi Y. 217
 Tamamushi B. B 193
 Tanford C. B 193
 Tanikawa Eiichi, B 414
 Tanner H. V 339
 Taube H. B 34
 Taubenest R. V 188
 Tavel P. v. C 226
 Taylor E.C. B 153
 Tegner C. B 71
 Thirsk H.R. B 34
 Thomas M. B 319
 Thomaß H. B 71
 Tobias C.W. B 34
 Tőkés L. B 193
 Trado G. B 292
 Trendelenburg F. B 319
 Tristram G.R. B 315
 Tyler V.E. B 289

VIII

U

Ugi I. V 278
Ullmann, B 153
Urbanski, B 116
Urbanski T. B 370

V

Valls J. B 317
van Ness H.C. B 318
van Rysselberghe P. B 369
van't Hoff, B 153
Verdier E.T. 328
Vermeulen T. B 314
Vermilyea D.A. B 34
Vest M. V 280
Vieweg R. B 70
Villanueva A. V 283
Vlček A.A. B 318
Vogel, B 117
Vogler K. V 406
Volke V. B 195
Vonderschmitt D. V 187
Vuilleumier C. 22, 394; V 403

W

Wacker, B 34
Wagner-Jauregg T. 396; V 406
Walberg C.B. B 319
Walker S. B 195
Waller J.-P. V 404
Walls L.P. B 70
Ware A.G. B 319
Wargnier Françoise, V 182
Waring W.S. B 71
Waters W.A. B 318
Weber R. V 282
Wehrli H. V 404
Weißbach H. B 320
Weißberger A. B 116, 194, 291, 292
Weisz P.B. B 263
Wenger R. V 180
Werner H. B 117
West G.B. B 70
West J.B. B 194
Wetlaufer D.B. B 193
Wetstone H.J. B 319
Weyl, B 71

Whalley E. V 154
Whistler R.L. B 288
White R.F.M. B 195
Wiberg E. B 194
Wiberg K.B. B 70
Wiberley S.E. B 372
Wick G. B 70
Wiedling S. B 71
Wilbrandt W. V 338
Wiley P. B 194
Wiley R.H. B 194
Wilkinson, B 117
Willhalm B. V 259
Willi A.V. 110
Williams A.E. B 71
Williams D.H. B 288
Williamson, B 153
Winkler G. B 118
Winkler O. B 342
Winslow E.H. B 291
Wittenberger W. B 263
Wittmann G. V 189
Wittry D.B. B 291
Witzel, B 264

Wohl R.A. 221
Wöhler, B 153
Wolf A.P. B 155
Woolf L.I. B 343
Wrigge F.W. B 230
Wyckoff R.W.G. B 290
Wyler O. V 339
Wynberg H. B 153

Y

Yonan V.L. B 320
Young L. B 34
Young P.A. B 71

Z

Zbinden R. B 412
Zechmeister L. B 316, 317
Zehender F. V 32, 189, 367
Zelewsky A.v. V 401
Zimmerman H.K. 265
Zirngibl L. 396; V 406
Zollinger H. B 155
Zürcher R.F. 349; M 30
Zweig G. B 34, 370
Zwietering P. B 263

Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Abbau von O-Acetyljervin, Der photochemische -, V 405
ABEGG C.J. C 226
Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, B 290
Absorptionsbanden, Spektrale Zuordnungstafeln der Infrarot-, B 194
Abwasser, Fortschritte auf dem Gebiete der biologischen Behandlung von - sowie Klärschlamm und andern festen Abfallstoffen, N 27
Abwasserbiologischer Einführungskurs, in München, 1. bis 5. März 1965, N 310
Abwasserbiologischer Herbstkurs in München, 5. bis 9. Oktober 1964, N 147
Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer -, C 175; V 32, 189, 367
Abwasserkongreß, Internationaler -, in Tokio, 24. bis 26. August 1964, N 27
Abwasserreinigung; Tagung über -, in Zürich, am 29. November 1963, V 32; in Solothurn, am 13./14. März 1964, V 189; in Altdorf, 25. September 1964, V 367

Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, -, C 176; V 32
acétophénonnes *para*-substituées, Constantes de Hammett et vibration carbonyle d' - et de leurs composés d'addition avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$, V 178
2-Acetyl-1,4-benzochinon, Enol- und Inoläther-Additionen an -, 358
Achema-Jahrbuch 1962/64, N 178
Achema-Tagung 1964, in Frankfurt am Main, 19. bis 27. Juni, N 62, 178
Acid-Base Equilibria of Aqueous Amines, Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the -, 265
acide borique, Sur une nouvelle réaction fluorescente sensible de l'-. Application au dosage de traces de bore, V 186
acides gras, Durée de vie des - dans différents tissus chez la souris, V 281
acidité inattendue des hydrogènes de certains cycles γ -lactoniques saturés, Sur l'-, V 182
aciers 18/8, Dosage du cobalt dans les - basé sur la formation de ^{60m}Co par activation aux neutrons thermiques, V 114

ACKERET J. N 227

Acrolein, Über die ionische Polymerisation von -, M 312
acryliques, Emploi des modifiants - pour la transformation des PVC de poids moléculaires moyens ou élevés, M 311
Acrylnitril, Polymerisation von - mit Silbernitrat, M 311
ACTH, Essai radioimmunologique de détermination de l' -; nouveaux développements, V 283
Activation Analysis; Modern Trends in -, Tagung in College Station (Texas), 19. bis 22. April 1965, N 365
activation neutronique; Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après -, 138; V 182
Acylation Reactions, B 287
Acyl-isothiocyanaten, Neue Reaktionen von -, V 151
Adduct Molecules of Oxo-Compounds, Inorganic -, B 116
Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen, Über die -, 137

- Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 14, B 263
- Advances in Chemical Engineering, Vol. 4, B 314
- Advances in Clinical Chemistry, Vol. 6, B 343
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3, B 34
- Advances in Food Research, Vol. 12, B 414
- Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 2, B 116
- Advances in Organic Chemistry, Vol. 4, B 153
- Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. II, B 154
- Advances in Protein Chemistry, Vol. 17, B 192; Vol. 18, B 315
- Agfa-Gevaert AG, Leverkusen-Bayerwerk, N 364
- Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische -, C 113, 146
- Aktivität, Über die proteolytische - von Handelspepsin, V 338
- Aktivschwefels, Bestimmung des -, V 255; Erratum 292
- Alarmorganisation für den Fall gefährlich erhöhter Radioaktivität in der Schweiz, N 147
- Alfa-Laval AB, Neuheiten der -, 232
- ALFTHAN G. C 309
- aliphatischer fluororganischer Verbindungen, Chemie und Technologie -, B 155
- «Alkalicarbonyl», Zur Kenntnis der sogenannten -, V 151
- Allgemeine Biochemie, B 371
- Aluminium, Dispersionen in - und ihr Verhalten, V 150
- Aluminium, Tonerde und -, Teil I, B 231
- Aluminium AG (Alusuisse), Schweizerische -, C 27, 226; M 31; N 311; V 150, 259
- American Chemical Society, 321; C 176
- American Cyanamid Company, Stamford, 37
- Amines, Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base Equilibria of Aqueous -, 265
- aminoalcools, Monoesters sulfuriques d'-, V 403
- amino-alcools, Synthèse d'esters adénosine-5'-phosphoriques d'- et leur influence sur les enzymes d'activation des acides aminés, V 404
- Aminosäuren inkorporierenden Systems beim Rhesusaffen, Charakteristik eines -, V 283
- AMMANN-BRASS H. N 27
- Analyse, Methoden der modernen organisch-chemischen -, V 401
- Analyse, Moderne Methoden der anorganischen -, Tagung in Düsseldorf, 5. bis 7. Oktober 1964, N 310
- Analyse, Praktikum der quantitativen anorganischen -, B 369
- Analyse, Qualitative -, B 262
- analyse qualitative minérale, Eléments de chimie analytique et -, B 155
- analyse du strontium-90 dans les os; Méthode radiochimique d'-, en présence de plusieurs contaminants radioactifs, V 403
- Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie, M 312
- Analysen, Broschüre der Firma Perkin-Elmer über Instrumente für chemische und physikalische -, N 114
- Analysis, Controlled Potential Analysis, B 369
- Analysis of Glycoproteins; Methods for the Isolation, Purification and -, a Brief Review, 321
- Analysis, Techniques for the Use of Radioisotopes in -, B 263
- Analytical Chemistry of Thorium, The -, B 155
- Analytical Chemistry, Complexation in -, B 318
- Analytical Chemistry, Treatise on -, Part I, B 291
- Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, Vol. I, B 34 / Vol. II + III, B 370
- analytique, Mises au point de chimie - organique-pharmaceutique et bromatologique, onzième série, B 71
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, M 30 -, 76. Jahresversammlung in Solothurn, 4./5. September 1964, V 338
- Analytische Untersuchungen am Sehnenkollagen, V 282
- Anästhetika, Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von Lokal-, B 373
- ANDEREGG G. C 336
- Anodic Oxide Films, B 34
- anorganischen Analysen, Praktikum der quantitativen -, B 369
- Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IV, B 116
- Anorganische Chemie, Vol. 3, B 287
- anorganischen Chemie, Lehrbuch der -, B 194
- anorganisch-chemische Praktikum, Einführung in das -, B 411
- anorganischer Halbleiter, Zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit -, V 179
- anorganischen Materie; Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der - im Bereich hoher und höchster Drucke, 93 antistatischen Ausrüstung, Über den Stand der permanenten -, V 149
- Äpfeln und Birnen während des Reifeprozesses, Über Veränderungen der Pektinstoffe von -, V 338
- Aporphin-Reihe, Synthesen in der Pro-
aporphin- und -, V 407
- Apotheker, Fortbildungskurs für -, in Zürich, 19. November und 10. Dezember 1964, N 365
- Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous hautes pressions, 89
- Application of Neutron Diffraction in Chemistry, B 290
- Aqueous Amines, Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base Equilibria of -, 265
- Araldit-Epoxydharzen, Fabrikation von -, N 366
- argent, Le développement de plaques cristallines de bromure d'-, 56
- argent, Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'-, 105
- argent, Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'-, 306
- ARM H. C 62
- Aromaten, Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der Oxydation von -, 212; V 185
- aromatischen Kohlenwasserstoffe, Die Bauprinzipien der -, 375
- Aronson-Stiftung, Preis der -, C 146
- Arzneimittelforschung, Fortschritte der -, Bände 6 und 7, B 319
- Arzneimittelforschung, Grundlagen der - und der synthetischen Arzneimittel, B 35
- Äthylalkohol, Über die Bestimmung kleiner Mengen - in alkoholfreien Getränken, V 339
- Äthylens, Die Hochdruckpolymerisation des -, 129
- Atlas d'équilibres électrochimiques, B 413
- Atoms and Molecules, Orbitals in -, B 290
- atomes et des molécules, La structures des -, B 371
- Atomenergie; Internationale Tagung über -, in Mailand, 10. bis 12. Dezember 1964, N 365
- Atomenergie, OECD-Katalog 1964/65 der Vorlesungen und Kurse auf dem Gebiet der -, N 366
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für -, N 227, 311, 366; V 284
- Atomenergie und Strahlenschutz in der Schweiz, N 114
- Atomenergiebehörde in Wien, Internationale -, N 62, 366
- Atomenergie-Organisation, Internationale - (IAEO), N 63, 227, 365, 366
- Atomforum, Deutsches -, N 62
- Atomkraftwerkbau, Der Stand der Entwicklung im schweizerischen -, V 284
- Atomtechnik, Nationale Gesellschaft zur Förderung der industriellen -, V 284
- Atropisomerie in der Dibenzo [a,d] cyclohepten-Reihe, V 404
- Aufhellern in Kunststoffen, Effekte und Echtheiten von optischen -, M 312

X

Ausrüstung, Über den Stand der permanenten antistatischen -, V 149
 Autoklaven, Temperaturregelung von Hochdruck- bei exothermen Chargenprozessen, 164
 Automation und Instrumentierung; Internationale Ausstellung für -, in Mailand, 19. bis 25. November 1964, N 255
 Autoxydation, Der Primärschritt der -, M 312
 Avilonlicht/Avilonlicht-W-Farbstoffe, 374
 Aziende Colori Nazionali Affini, Milano, 72
 Azine, Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von β -Lactonen an -, 394; V 406
 Azochemie, Neues aus der -, V 399

B

BADER H. C 62
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, 121; C 62
 BAILER J. C. C 254
 BALDINGER F. V 189
 BALDISSERA G. V 367
 BARGETZI J.-P. C 309
 BARTLETT N. C 254
 BASE, Probleme der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik in der -, 121
 Basler Chemische Gesellschaft, N 27, 62, 176, 227, 364, 397; V 278, 398, 399
 BASOW N. C 364
 BATZER H. M 228; N 147
 BAUER B. V 284
 Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Die -, 375
 Bayer AG, Leverkusen; Farbenfabriken -, N 94, 364, 397; V 278
 Bayrische Biologische Versuchsanstalt, München, N 147, 310
 BECKEY H.-D. C 254
 Sydney Bedell Award 1963, C 175
 BEHRINGER H. N 364
 Benckisser, Ludwigshafen, V 257
 BENDEL H. V 32
 Marcel-Benoist-Preis 1963, C 396
 Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 277, 396
 benzilsäureähnlichen Umlagerung, Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der -, 59
 Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rhein-Wassers IV, 1959-1960, B 412
 Berner Chemische Gesellschaft, N 27, 62, 146, 176, 227; V 151, 312
 BERNHARD K. C 60
 BERNHARD W. C 146
 Bestimmung kleiner Fluormengen, Einfache Methode zur -, V 339
 Bestimmung kleiner Mengen Äthylalkohol in alkoholfreien Getränken, Über die -, V 339

Bestimmung von kristallinen Phasen, Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen -, 275
 Bestimmungen, Vitamin-, B 287
 Bestrahlungskatalog der deutschen, österreichischen und schweizerischen Forschungsreaktoren, N 310
 BETTERIDGE W. V 150
 Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von Lokalanästhetika, B 373
 Bibliotheken, Weltadreßbuch der -, N 278
 BIER G. N 365
 BIERI R. C 62
 Bildungskonstanten von Metallkomplexen mit Trimethyldiamin-tetraessigsäure, V 186
 Bildwandlung mit Halbleitern, V 408
 Bindung, Die chemische -, B 412
 Robert-Bing-Preis der Akademie der medizinischen Wissenschaften, C 113
 Biochemical Preparations, Vol. 10, B 193
 Biochemie, Allgemeine -, B 371
 Biochemie der Mineral- und Spurenelemente, B 287
 Biochemie GmbH, Kundl (Tirol), N 28
 Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für -, M 30; V 279
 Biochemistry, Experimental -, B 342
 Biochemistry of Herbicides, The Physiology and -, B 315
 Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz, 386
 biologischen Behandlung von Abwasser, Klärschlamm und festen Siedlungs- und Industrieabfällen; Fortschritte auf dem Gebiete der -, N 27
 Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Berlin-Dahlem, 254
 biologischem Material, Mikrofluorbestimmung in -, 218
 biologischen Stofftransportes, Probleme des -, V 338
 Bisdienadditionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxydharze, Neue -, M 311
 BLASER J. P. N 227
 BLATTER C. C 226
 BLOCH K. C 364
 BLOCK J. B. C 396
 BOBETH W. N 337
 Nils-Bohr-Medaille, C 309
 BOLLINGER O. V 32
 Bonding, Absorption Spectra and Chemical - in Complexes, B 290
 BONTING S. L. C 396
 BOON I. W. N 177
 bore, Application au dosage de traces de -. Sur une nouvelles réaction fluorescente sensible de l'acide borique, V 186
 BORLE A.-B. C 226

Boron-Oxygen and Boron Sulfur Compounds, B 288
 Boston University Medical Center, Department of Biochemistry, Boston (USA), 321
 BRAUN D. M 312
 BRAUN H. V 150
 BREITENBACH J. W. M 311
 Brennbarkeit moderner Textilgewebe, Zur Frage der -, 48
 Brennstoffelemente; Internationale Tagung über die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bedeutung der Entwicklung in der Forschung auf dem Gebiet der - und ihrer Anwendungen, in Brüssel, 21. bis 23. Juni 1965, N 337
 bromure d'argent, Le développement de plaques cristallines de -, 56
 bromure d'argent, Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de -, 105
 bromure d'argent, Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macrocristaux de -, 306
 bromure de (méthoxy-6 naphtyl-2) magnésium; Utilisation du - dans quelques synthèses organiques. Nouvelle préparation de l'équilène avec le noyau C «ouvert», 141; V 185
 Brookhaven National Laboratory, Upton (USA), Department of Chemistry, 110
 Brown, Boveri & Cie., Baden N 364
 BRUBACHER G. C 146
 BRÜCKER J. V 367
 BRUNNSCHWEILER E. V 148
 Brüsseler Messe; 38. Internationale -, 30. April bis 11. Mai 1965, N 337
 Bücher auf dem Gebiet der Chemie 1963, Die wichtigsten neuen -, N 255
 Bücher, Weitere eingegangene -, B 35, 72, 119, 156, 195, 231, 264, 292, 320, 343, 373, 414
 Bücherbesprechungen, B 34, 70, 116, 153, 191, 230, 262, 287, 314, 342, 369, 411
 Bücherrezensenten:
 AEBI F. 289
 AEBI H. 343
 AMMANN H. 153
 ARM H. 191
 BAUMGARTNER E. 414
 BECK D. 316
 BERNHARD K. 287
 BÖHLEN B. 291
 BRANDENBERGER H. 289
 BROCHON R. 71
 BÜHLER R. E. 413
 RUSSMANN GERTRUD, 262, 263
 CHARDONNENS L. 316
 CHERBULIEZ E. 192
 DAHN H. 264, 291
 DÜRIG G. 193
 ELIAS H.-G. 154, 290, 315

Bücherrezensenten;

EUGSTER C. H. 71
 FALLAB S. 194, 413
 FEITKNECHT W. 370
 GISIGER L. 34, 315, 371
 GRAUER R. 262
 GRÜN F. 231, 289, 343
 GRÜTTER W. F. 195, 291, 318
 GUT C. 289
 GUYER A. jr. 154, 155, 316
 GUYER P. 263, 316
 HAHN H. P. v. 319
 HÄUPTLI H. 370
 HEILBRONNER E. 195
 HEMMERICH P. 34
 HIRT R. 373
 HÖGL O. 117
 HOPFF H. 70, 71, 118, 119, 319, 372, 411, 412
 HUBER A. 319
 HUBER K. 34, 343
 HÜRZELER H. 288
 IBL N. 287, 369
 JAAC E. 316
 JAUNIN R. 70, 372, 412
 KUMMER H. 154, 292
 LERCH P. 264, 371, 372
 LEUPIN K. 35
 MARXER A. 71, 116, 194, 287, 319
 MOLL H. 412
 MONNIER D. 156, 192, 291
 NITSCHMANN H. 153, 287
 NOWACKI W. 290, 372
 RAMEL A. 193
 REICH H. U. 291
 REY E. 154, 287
 RICHARZ W. 314
 RICHTERICH R. 320, 343
 SCHALTEGGER H. 35, 118, 192, 263, 317
 SCHATZMANN H. J. 155
 SCHINDLER O. 193
 SCHINDLER P. 155, 263, 369, 411, 413
 SCHMIDT E. 70, 371, 411
 SCHNEIDER W. 116, 117, 290, 318, 343
 SCHNEITER E. 342
 SEIBL J. 71
 SEMENZA G. 34, 264, 371
 SIMON W. 194, 370
 STAMM O. 153, 154, 412
 TAMM C. 193, 317
 TAVEL P. v. 316
 THÜRKAUF M. 413
 URECH P. 231, 262
 WYSS H.-R. 373
 ZEHENDER F. 412
 ZOLLINGER H. 118, 155, 262, 288, 292, 318

BÜCHI J. C 26; N 365
 BÜCHNER W. N 27
 BUSS H. N 147
 BÜHLER A. M 147
 BÜHRLE D. C 27
 BUKOWIECKI A. C 146

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, 137
 BURCKHARDT AG, Maschinenfabrik, Basel, 197
 BURCKHARDT C. J. C 27
 BÜRER T. C 27
 BÜRGIN A. C 224
 BURRI W. M 148
 BUSER THERESE, M 31
n- and *sec*-Butyllithium, Some Physical Properties of -, 134

C

Cahiers de synthèse organique, vol. XI, B 317
 Cancer; Institut Suisse de Recherches Expérimentales sur le -, Lausanne, C 254
 Carbohydrate Chemistry, Methods in -, Vol. IV: Starch, B 288
 Carbohydrate in Glycoproteins; Symposium on Structural Aspects of the -, Philadelphia (USA), April 5-10, 1964, 321
 Carbonester- und Carbonamidgruppen, Wanderung von - bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung, 59
 Carbonylverbindungen, Intramolekulare En-Synthese photoaktivierter -, V 183
 Carotine, Beitrag zur Dünnschicht-Chromatographie der -, 136
 Carotinoiden, Einführung neuer Sauerstoff-Funktionen in -, 103
 Case Institute of Technology, Department of Chemistry, Cleveland (Ohio), 265
 caséino-glycopeptides, Recherches préliminaires sur la structure de la partie glucidique des -, 357
 CASPARIS P. C 254
 Catalysis, Advances in - and Related Subjects, Vol. 14, B 263
 Cationic Polymerization, The Chemistry of -, B 154
 CECEC (Communauté européenne culturelle des étudiants en chimie), V 148
 CELIO N. C 27
 Cellulosefabrik Attisholz AG, V 189
 Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, C 277, 309; V 404
 CERN, Meyrin-Genève, N 63, 228
 Chargenprozessen, Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen -, 164
 CHARLOT G. N 62
 Chemical Bonding, Absorption Spectra and - in Complexes, B 290
 Chemical Combination, Classics in the Theory of -, B 153
 Chemical Composition and Quenching Effect of Substances in Liquid Scintillation Counting, V 402
 Chemical Engineer's Handbook, B 155
 Chemical Engineering, Vol. I, B 316
 Chemical Engineering, Advances in -, Vol. 4, B 314

Chemical Engineering, Dynamic Programming in - and Process Control, B 318
 Chemical Engineering, International Series of Monographs on -, Vol. 3, B 291
 Chemical Engineering, Mathematical Methods in -, B 195
 Chemical Engineering and Processing, Inter-science Library of -, Vol. III, B 191
 Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressure, B 291
 Chemical Infrared Spectroscopy, Vol. I: Techniques, B 370
 Chemical Reaction Engineering, B 314
 Chemical Technology, Encyclopedia of - (KIRK-OTHMER), Vol. 2, B 118; Vol. 3, B 319
 Chemical Toxicology, Progress in -, Vol. I, B 289
 Chemie, B 287
 Chemie, Weinheim; Verlag -, N 228
 Chemie von niederen Fettsäuren und ihren Derivaten, B 118
 Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, B 155
 Chemie-Dissertationen 1963, 222
 2. Chemiefaser-Symposium 1965, N 177
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparatebau und Automatisierung; 2. Internationaler Kongreß für -, in Marienbad (Tschechoslowakei), 12. bis 19. September 1965, N 397
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, 75; M 28, 29; N 62, 113, 310, 311, 397
 Chemietechnik in Entwicklungsländern; Symposium über die Anwendung der -, in London, 29. September 1964, N 147
 Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, C 309; N 28, 62, 113, 310
 Chemiker, Mathematik für -, B 70
 Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, N 365; V 148
 chemische Bindung, Die -, B 412
 chemische Expertisen; 4. Internationaler Kongreß über -, in Athen, 6. bis 12. September 1964, N 255
 Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
 Chemische Gesellschaft Zürich, N 27, 62, 337, 364, 397
 chemische Industrie, Hochdruckdampfturbinen für die -, 200
 chemische Industrie, Hochdruckkompressoren bis 7000 at für Laboratorien und die -, 197
 chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Die -, Band II, B 70
 chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 33, 68, 115, 152, 190, 229, 260, 285, 313, 341, 368, 409
 Chemische Industrie, Schweizerische -, B 231

XII

- Chemischen Industrie; Sicherheit in der -, Tagung in Basel, 6. Februar 1965, M 398
- Chemische Laboratoriumstechnik, B 263
- Chemische Reaktionstechnik, Dechema-Monographie 49, N 337
- Chemische Technik, Europäisches Treffen für -, C 309; N 62
- chemischen Technik, Grundriß der -, B 154
- chemischen Technik, Messen und Regeln in der -, B 342
- chemischen Technik, Wandel in der -, B 316
- Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich, M 311
- Chemische Werke Witten, M 311
- Chemistry, N 277
- Chemistry of Cationic Polymerization, The -, B 154
- Chemistry and Function of Proteins, The -, B 153
- Chemistry of Heterocyclic Compounds, The -, Vol. 20, B 194; B 292
- Chemistry in Premixed Flames, B 287
- Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 1, B 370
- Chemistry, Topics in Modern -, B 343
- chimie analytique, Eléments de - et analyse qualitative minérale, B 155
- chimie analytique organique-pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de -, onzième série, B 71
- chimie; Appareillage et méthodes de recherches en -, sous hautes pressions, 89
- Chimie générale. Thermodynamique chimique, B 371
- chimie minérale; Nouveau traité de -, tome II/2: Potassium, B 192; tome XVII/2: Cobalt-Nickel, B 192
- Chimie organique, B 372
- chimie organique, Cours de -, B 412
- chimie organique, Technique de laboratoire en -, B 70
- Chinon, Enol- und Inoläther-Additionen an 2-Acetyl-1,4-benzo-, 358
- Chlorgehalt von Kaffee, Untersuchungen über den -, V 339
- Chlorverbindungen, Kristallographische Untersuchungen über - von Phenazin, 22, 170
- CHRIST, V 32
- Chromatographie, Anwendung der Dünnschicht- - zur Sequenzanalyse von Peptiden, 24
- Chromatographie, Beitrag zur Dünnschicht- - der Carotine, 136
- Chromatographie, Zur Dünnschicht- - von 3-Phenyl-2-thiohydantoinen, 23
- chromatographisches Verhalten, Dünnschicht- - herbizidwirksamer Verbindungen, 252
- Chronik, C 25, 60, 111, 146, 175, 224, 254, 277, 309, 336, 364, 396
- Ciba AG, Basel, 72, 349, 374: C 175, 227, 254; M 30, 31, 311, 312; N 63, 147, 177, 364, 366; V 148, 257
- Farbstoffe und Musterkarten, 36, 119, 156, 196, 264, 320, 374, 414
- Pharmazeutische Abteilung, 1
- Physikalische Laboratorien, 349; M 30
- Ciba-Ilford AG, Zofingen, N 63
- Ciba Photochemie AG, Fribourg, C 254; N 62, 63, 147, 176, 337; V 398
- Ciba, Productos Quimicos - S.A., Buenos Aires, N 366
- CLAR E. N 62, 176, 227
- Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions, B 318
- Classics of Science, Vol. I, B 153
- Classics in the Theory of Chemical Combination, B 153
- Climax Molybdaen-Gesellschaft, Zürich, V 150
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 6, B 343
- Clinical Chemistry, Standard Methods of -, Vol. 4, B 319
- Clinique Médicale Universitaire, Lausanne, V 283
- Cluett, Peabody & Co. Inc. (USA) C 225
- CLUSIUS K. C 309
- cobalt, Dosage du - dans les aciers 18/8 basé sur la formation de $^{60\text{m}}\text{Co}$ par activation aux neutrons thermiques, V 114
- Cobalt-Nickel, tome XVII/2 du Nouveau traité de chimie minérale, B 192
- Codex Alimentarius, Europäischer Rat des -, N 64
- Colistin A; Synthesen in der Polymyxin-Reihe (Synthese von -), V 406
- Collège de France, Paris, Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, 143
- Colloidal Surfactants, B 193
- Commonwealth International Library of Science, Technology, Engineering and Liberial Studies, Vol. 3, B 287
- Combustion, 10th International Symposium on -, N 63
- Complexation in Analytical Chemistry, B 318
- Complexes, Absorption Spectra and Chemical Bonding in -, B 290
- Complexes, Inorganic -, B 290
- comptage, Nouvelle installation de - à bas niveau pour la mesure du Strontium-90 dans les os humains, 16
- Computer-System/360, IBM-, N 228
- Constantes de Hammett et vibration carbonyle d'acétophénone *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl_2 et TiCl_4 , V 178
- Contraves AG, Zürich, M 312
- Control, Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process -, B 318
- Controlled-Potential Analysis, B 369
- Coordination Compounds, Infrared Spectra of Inorganic and -, B 116
- COPE A.C. C 176
- Copolymerization, B 372
- Corday-Morgan-Preis der Chemical Society, London, C 254
- Correlation, Spectra-Structure -, B 373
- Corrin, Synthetische Kobalt- - Komplexe, V 405
- Corrins, Über Metallkomplexe des *trans*-1,8,8,13,13-Penta-methyl-5-cyan-, V 181
- Corrosion Abstracts, N 28
- couleurs, Méthodes de représentation de reproduction des -, V 284
- Cours de chimie organique, B 412
- CRAWFOOT-HODGKIN DOROTHY, C 364
- cristallines, Le développement de plaques - de bromure d'argent, 56
- cristallines, Exposition et développement simultanés de plaques - de bromure d'argent, 105
- cristallisation, Sur le fractionnement des terres rares par - de leurs nitrates hexahydratés et des nitrates doubles des terres rares et de zinc, V 181
- Crouse-Hinds Co., Syracuse (USA), N 63
- Cryobiologie, Gesellschaft für -, N 255
- Crystal Structures, Vol. I, B 290
- Crystal Structure of the Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite, The -, 215
- Crystalline Olefin Polymers, B 411
- Crystallization of Polymers, B 289
- CVIJANOVICH G. C 277
- Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genève, N 27; V 151
- Cyanine Dyes and Related Compounds, The -, B 292
- Cyclododecanon (I), Photolyse von -, V 183
- Cyclohexane Ring, The Flattened -, 219

D

- Damon Runyon, Schweizer Komitee der Stiftung - in New York, C 146
- Dampfturbinen für die chemische Industrie, Hochdruck-, 200
- Darm-Saccharase, Kinetik der - und Zuckertransport, V 405
- Ludwig-Darmstaedter-Preis, C 146
- DEBRUNNER H. C 146, 364
- DEBYE P. C 176
- Peter-Debye-Preis 1964 für physikalische Chemie, C 176
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.), N 62, 310
- Jahrestagung 1964, in Frankfurt am Main, 25. und 26. April, N 62
- Erfahrungsaustausch, N 337
- Monographien, Neue Dechema-, Bände 49, 50; N 337
- Werkstoff-Tabellen, 12. Lieferung, B 288
- DELESSERT A. C 146
- DEMOLE E. N 176

- Desorptionsenergien von Seltenen Erdionen an Rheniumoberflächen, V 187
- Determination of pH, B 343
- Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin, Leipzig, Institut für chemische Technologie der Plaste, M 312
- Deutscher Arbeitskreis für Spektroskopie, N 28
- Deutsches Atomforum, N 62
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft –, C 309; N 28, 62, 113, 310
- Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, N 310
- Deutsche Kolloid-Gesellschaft, Wolfgang-Ostwald-Preis, C 26
- Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt, M 312
- Deutsche Physikalische Gesellschaft, C 396
- Deutsche Physiologische Gesellschaft, C 396
- développements modernes en polarographie, Quelques –, 328
- développement de plaques cristallines de bromure d'argent, Le –, 56
- développement, Exposition et – simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent, 105
- Dibenzo [a,d] cyclohepten-Reihe, Atropisomerie in der –, V 404
- Dicyclopentadien, Modifizierung ungesättigter Polyester mit –, M 311
- Didacta; 8. Europäische Lehrmittelmesse (–), in Basel, 24. bis 28. Juni 1966, N 147
- DIEHL P. C 176
- Dienophilen, Addition von – an Azine, 394; V 406
- Diesel-Medaille des Deutschen Erfinder- und Patentbesitzerverbandes, C 62
- Diffraction, Applications of Neutron – in Chemistry, B 290
- diffraktometrischen Bestimmung, Einfaches Verfahren zur quantitativen – von kristallinen Phasen, 275
- diffusion, Mécanisme de – des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent, 306
- Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, Das –, B 118
- cis-Dimercaptoäthylen, 171
- Dispersionen in Aluminium und ihr Verhalten, V 150
- Dispersionshärtung hochschmelzender Metalle, V 150
- Dispersionsverfestigung; 286. Diskussions-tagung des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfung der Technik, in Zürich, 17. Januar 1964, V 149
- Dissertationen, Chemie- – 1963, 222
- Diuretics, B 194
- Dokumentations-Schnelldienst Chemie-Ingenieur-Wesen, N 310
- Dornbirner Messe, 11. bis 19. Juli 1964, N 27
- Dosage du cobalt dans les aciers 18/8 basé sur la formation de ^{60}mCo par activation aux neutrons thermiques, V 114
- dosage; Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de – des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique, 138; V 182
- Dosage de submicro-traces par polarographie à redissolution anodique, 251
- George Douglas Lecturer 1965 der Society of Dyers and Colourists, C 396
- DREIDING A. M 30
- DROESE W. C 364
- Drucke, Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung hoher –, 157
- Drucke; Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster –, 93
- DUBACH, V 189
- DULOG L. M 312
- DUNITZ J. D. C 364
- Dünnschichtchromatographie, Analyse von Weichmachern mittels –, M 312
- Dünnschichtchromatographie, Anwendung der – zur Sequenzanalyse von Peptiden, 24
- Dünnschicht-Chromatographie der Carotine, Beitrag zur –, 136
- Dünnschichtchromatographie von 3-Phenyl-2-thiohydantoinen, Zur –, 23
- Dünnschichtchromatographische Untersuchung von Imipramin, 361
- Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen, 252
- Du Pont de Nemours International S.A., Genève, N 227, 278
- Du Pont de Nemours Italiana S.p.A. N 337
- E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA), N 337
- Durand & Huguenin AG, Basel, 72
- DÜRIG, V 257
- DÜRSCH H.-U. C 226
- Dyes, The Cyanine – and Related Compounds, B 292
- Dyes, Research-Problems in the Field of Fibre-Active –, 293
- Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control, B 318
- Dynamit Nobel AG, Troisdorf, M 311, 365
- E
- EBERHARDT P. C 309
- échange isotopique, Séparation radiochimique rapide par – en vue du dosage sélectif de certains isotopes de courte période, V 402
- EGGERT J. C 26, 226
- EGLI R.-H. M 29
- EGLOFF H. C. M 29
- Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis, C 146
- Ehrungen, C 26, 146, 226, 254, 309, 396
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, C 176; V 32
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern, C 26, 254, 336
- Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, N 310
- Eidgenössische Kommission zur Überwachung der Radioaktivität, N 147
- Eidgenössische Technische Hochschule, 129, 131, 141, 146, 174, 215, 217, 223, 233, 270, 300, 345; C 26, 27, 62, 111, 113, 146, 175, 176, 226, 277, 309, 336, 364, 396; M 28, 228, 311; N 27, 62, 147, 176, 227, 255, 337, 364, 365, 397; V 31, 32, 148, 149, 179, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 255, 284, 366, 401, 404, 405, 408
- Chemie-Dissertationen 1963, 223
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Fortbildungskurs, 6. bis 11. April 1964, N 27
- Institut für Kristallographie und Petrographie, 217
- Institut für technische Physik, 300
- Kolloquium über Makromolekulare Chemie, 233; N 397
- Laboratorium für anorganische Chemie, C 111; V 186
- Laboratorium für organische Chemie, 174; V 180, 181, 184, 185, 401, 404, 405
- Laboratorium für physikalische Chemie, 345; V 182
- Photographisches Kolloquium, N 27, 62, 147, 176, 227, 337, 364; V 179, 255, 284, 366, 408
- Photographisches Institut, C 26; N 27, 62, 147, 176, 227, 337, 364; V 179, 255, 284, 366
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 129, 131, 141, 146, 215, 270; C 175, 396; N 365; V 185
- Textilchemisches Laboratorium, C 26
- Vereinigung der Chemiestudierenden an der ETH, V 148
- EIGEN M. N 397
- Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, B 411
- Einführung in die Korngrößenmeßtechnik, B 290
- Einführung neuer Sauerstoff-Funktionen in Carotinoiden, 103
- Eisen (II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure, Reversible O_2 -Bindung an –, V 187
- Elastic Liquids, B 343
- ELBEL K. M 312
- Electrochemistry, B 34
- Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Advances in –, Vol. 3, B 34
- électrochimiques, Atlas d'équilibres –, B 413

- Electron Spin Resonance, Tagung im Royal Agricultural College, Cirencester (England), 28. März bis 2. April 1965, N 397
- Elektronen, Symposium über hochenergetische -, in Montreux, 7. bis 10. September 1964, N 227
- Elektronenspin-Resonanz-Spektren von Kupfer-Pyridin-Komplexen, V 401
- elektronischen Technik, Kunstharze in der -, B 119
- Elektrophorese, Mikrobestimmung von Säuregemischen durch - in pH-Gradienten, V 188
- Éléments de chimie analytique et analyse qualitative minérale, B 155
- éléments; Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des - par spectrométrie gamma, après activation neutronique, 138; V 182
- Ellestad Research Laboratories, Lithium Corporation of America, Inc., Bessemer City (North Carolina, USA), 111, 136
- Emetinverbindungen mit aromatischem Ring C', V 184
- En-Synthese photoaktivierter Carbonylverbindungen, Intramolekulare -, V 183
- Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 2, B 118; Vol. 3, B 319
- Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, The International -, B 287
- Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns -, 14. Band, B 153
- ENGELER E. C 176
- ENGELL, N 177
- ENGI J. C 227
- Engineer's Handbook, Chemical -, B 155
- Engineering, Chemical -, Vol. I, B 316
- Engineering, Advances in Chemical -, Vol. 4, B 314
- Engineering, Chemical Reaction -, B 314
- Engineering, Dynamic Programming in Chemical - and Process Control, B 318
- Engineering Exhibition; London International -, 21. bis 30. April 1965, N 397
- Engineering, International Series of Monographs on Chemical -, Vol. 3, B 291
- Engineering, Mathematical Methods in Chemical -, B 195
- Enol- und Inoläther-Additionen an 2-Acetyl-1,4-benzochinon, 358
- Entgiftungsfähigkeit der Leber beim menschlichen Neugeborenen, Zur -, V 280
- Encyclopaedic Dictionary of Physics, The -, N 397
- Epoxydharze, Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter -, M 311
- Epoxydharze, Neue Bisdienadditionsprodukte als Härtungsmittel für -, M 311
- Epoxydharze; 1. Internationale Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und -, in Berlin, 12. bis 17. Oktober 1964, N 177
- α,β -Epoxyketonen, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der photochemisch induzierten Umlagerung von -, V 404
- EPPRECHT G. N 227
- EPPRECHT W. V 149
- équilène, Nouvelle préparation de l' - avec le noyau C «ouvert», 141; V 185
- équilibres électrochimiques, Atlas d' -, B 413
- Equilibria, Chemical - and Reaction Rates at High Pressure, B 291
- Equilibria of Organic Reactions, Rates and -, B 230
- Equilibria, Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base - of Aqueous Amines, 265
- Equilibria, Liquid-Liquid -, B 191
- Ergolin-Derivat, Über ein neues natürliches -, V 185
- Errata, 292, 344
- Escher Wyß AG, Zürich, 200; V 259
- Esso Research & Engineering Co. C 146
- esters activés, Sur les -, V 408
- esters adénosine-5'-phosphoriques, Synthèse d' - d' amino-alcools et leur influence sur les enzymes d'activation des acides aminés, V 404
- esters α,α' -diméthoxy-muconiques, Sur les -, V 258
- ETTER J.-C. C 309
- Euchem-Konferenzen, N 397
- Arnold-Eucken-Preis und -Medaille der Verfahrens-Ingenieure, C 396
- Eurochemic, C 254
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, 75; M 28, 29; N 62, 113, 310, 311, 397
- Europäische Föderation Korrosion, N 337
8. Europäische Lehrmittelmesse, in Basel, 24. bis 28. Juni 1966, N 147
1. Europäische Metallurgie-Ausstellung, in Turin, 19. September bis 1. Oktober 1964, N 147
- Europäisches Symposium, Neue Werkstoffe für extreme thermische, mechanische und chemische Beanspruchung, N 62
- Europäisches Treffen für Chemische Technik, C 309; N 62
- Experimental Biochemistry, B 342
- Experimental Pharmacogenetics, B 155
- Experiments in Organic Chemistry, Selected, - B 412
- Expertisen; 4. Internationaler Kongreß über chemische -, in Athen, 6. bis 12. September 1964, N 255
- Explosives, Chemistry and Technology of -, B 370
- Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent, 105
- EXTERMANN R. C 146
- Extrudertechnik, Kunststoff- -, B 118
- EYRING H. C 176
- ## F
- Faculté des Sciences, Montpellier, Laboratoire de Chimie Générale II, 328
- Faculté des Sciences, Paris, N 62; Laboratoire de Chimie biologique, 358
- FARINE J. C 27, 113
- Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von -, N 365; V 148
- Farbphotographie, Das Silberbleichverfahren und seine Anwendung in der -, V 398
- Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 36, 72, 119, 156, 196, 264, 320, 344, 374, 414
- Farbstoffe, Über den sterischen Bau der 1:2-Metallkomplex- -, 244; M 30
- Farbstoffsortimente für die Polyamid-Echtfärberei, Zwei neue -, 374
- Farbtagung 1965, in Luzern, 1. bis 4. Juni, N 397
- Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst, M 312
- Fasern, Ausrüstung von elastomeren -, N 365
- Faserforschung und Textilchemie, Sowjetische Beiträge zur -, N 337
- Fe-Legierungen; Härtung und Enthärtungsvorgänge durch Dispersionsbildung in metallischen Systemen, gezeigt am Beispiel der -, V 150
- Federation of European Biochemical Societies, V 279
- FEITKNECHT W. N 227
- Feldmühle AG, Wesseling, M 312
- Felisol-Musterkarten, 72, 120
- Enrico-Fermi-Preis, C 26
- Fett-Kongreß, 1. Welt- -, N 63
- Fettsäuren, Chemie von niederen - und ihren Derivaten, B 118
- Fettsäurezusammensetzung, Zur Lipid- und - kindlicher Gehirne, V 281
- Fibres in Papermaking, Synthetic -, B 372
- Fibre-Active Dyes, Research-Problems in the Field of -, 293
- Filtration, Dechema-Erfahrungsaustausch, N 337
- Firmenich & Cie, La Plaine-Genève, N 176; V 183, 259
- FISCHER E.O. N 63, 227
- FISCHER P. C 113
- FISCHER W. 254; C 309
- Flames, Chemistry in Premixed -, B 287
- FLATT R. C 25
- Flattened Cyclohexane Ring, The -, 219
- FLEISCH A. C 396
- Fleischwaren, Erfahrungen mit neueren Untersuchungsmethoden zur Kontrolle von -, V 339
- FLOERKE O. C 396
- Fluorine Chemistry, Vol. 3 + 5, B 262

- C-Fluorocurin; Die Strukturen der Indolalkaloide Pleiocarpamin, C-Mavacurin und -, V 184
- fluororganischer Verbindungen, Chemie und Technologie aliphatischer -, B 155
- Fluorsymposium; 3. Internationales -, in München, 30. August bis 2. September 1964, N 310
- fractionnement des terres rares par cristallisation de leurs nitrates hexahydratés et des nitrates doubles des terres rares et de zinc, Sur le -, V 181
- Française des Matières Colorants S.A., Paris, 72
- FRANCK J. C 254
- Freeze-Drying; Fourth International Course on -, in Lyon, 20. bis 30. Juli 1964, N 63
- FREI, V 259
- Freie Universität Berlin, C 226
- FREY-WYSSLING A. C 277
- Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I: General Aspects, B 118; Vol. II, Parts 1 + 2, B 262
- FRITZ-NIGGLI HEDI, C 309
- FRITZSCHE R. C 254
- FROESCH R. C 396
- FROTSCHER H. V 149
- Folien, PVC -, B 71
- Folienlaboratorium, Neues Du-Pont -, N 227
- Food Additives; Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and -, Vol. I, B 34 / Vol. II + III, B 370
- Food Research, Advances in -, Vol. 12, B 414
- FORATOM, Europäisches Atomforum, N 337
- Forensischen Chemie, Aktuelle Probleme der -, M 28
- Formaldehyd, Polymerisation von Trioxan und von -, V 31
- Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, C 62, 146
- Forschungs-Gesellschaft Verfahrenstechnik e.V., C 396
- Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart, N 365, 397
- Forschungsreaktoren, Bestrahlungskatalog der deutschen, österreichischen und schweizerischen -, N 310
- FÖRSTER T. N 337, 364
- Fortschritte der Arzneimittelforschung, Bände 6 und 7, B 319
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXI, B 316; Generalregister der Bände I bis XX, B 317
- Fortschritte auf dem Gebiete der biologischen Behandlung von Abwasser sowie Klärschlamm und andern festen Abfallstoffen, N 27
- Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 8, B 289
- Fourth International Course on Freeze-Drying, in Lyon, 20. bis 30. Juli 1964, N 63
- Function of Proteins, The Chemistry and -, B 153
- Füllstoffe und spezielle Kunststoffe, ihr Einsatz als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlen, M 312
- FUNKE W. N 365, 397
- ## G
- GABBAI A. N 176
- Gaschromatographie, Kurse über -, N 365
- Gas Chromatography, 5th International Symposium on -, N 63
- Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons, The -, B 289
- GASSMANN H. U. N 337
- GÄUMANN G. N 227
- Gehirne, Zur Lipid- und Fettsäurezusammensetzung kindlicher -, V 281
- J. R. Geigy AG, Basel, 72, 174, 244, 363; C 175, 254, 396; M 30, 31; N 147, 177, 311; V 257
- GEISS J. C 176
- Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerische -, M 30
- 76. Jahresversammlung in Solothurn, 4./5. September 1964, V 338
- Gesellschaft für Biochemie, Schweizerische -, V 279
- Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 33, 69, 116, 153, 191, 230, 261, 286, 314, 342, 369, 410
- Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 309; N 28, 62, 113, 310
- Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, Deutsche -, N 310
- Gesellschaft für Strahlenbiologie, Schweizerische -, C 309
- Gesundheitsamt, Eidgenössisches -, Bern, C 26, 254, 336
- Getränken, Über die Bestimmung kleiner Mengen Äthylalkohol an alkoholfreien -, V 339
- Gewässerschutz; Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum -, 386; V 258
- Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und -, C 176; V 32
- Gießharze in der elektronischen Technik, B 119
- GIRARDET A. C 112
- glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxydharze; 1. Internationale Tagung über -, in Berlin, 12. bis 17. Oktober 1964, N 177
- Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten, Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische -, 107
- glucidique, Recherches préliminaires sur la structure de la partie - des caséinoglycopeptides, 357
- Glycoproteins; Methods for the Isolation, Purification and Analysis of -, a Brief Review, 321
- Gordon-Research-Konferenzen, N 397
- GOERDELER J. N 62
- J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Institut für physikalische Chemie, N 277
- GOUDSMIT S. A. C 176
- grenzflächenaktive Stoffe; IV. Internationaler Kongreß für -, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 113
- Grignard Reagents, Stereochemistry of Some Reactions Involving Allylic -, V 67
- Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel, B 35
- Grundlagenforschung, Hochdruckphysik als -, 75
- Grundriß der chemischen Technik, B 154
- GRÜTTER F. M 29
- GRÜTTER W. C 62
- GUGGENHEIM M. C 146
- GUISAN F. V 284
- GUT R. C 336
- GUYER A. N 27
- ## H
- HACKL A. E. N 337
- Hänni & Cie. AG, Jegenstorf, 167
- HAERDI W. N 27, 176
- HAFNER K. N 364
- HAFNER W. C 26
- HAGGER O. M 312
- Halbleiter, Zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer -, V 179
- Halbleitern, Bildwandlung mit -, V 408
- Robert-Haller-Medaille für Verdienste auf dem Gebiete der Praxis der Textilchemie, C 175
- HALTER C. C 113
- Hanauer-Preis, C 254
- Handbuch der Papierchromatographie, Band I, B 263; Band III, B 262
- Handbuch der Schweizer Produktion, B 262
- Handel, Mitteilungen aus Industrie und -, 36, 72, 119, 156, 196, 232, 264, 320, 344, 374, 414
- Härte, Die Ursachen der - und ihrer Veränderungen, V 149
- HARTEL H. M 311
- HARTMANN H. N 277
- HARTMANN L. V 259
- HARTMANN W. V 259
- Härtung und Enthärtungsvorgänge durch Dispersionsbildung in metallischen Systemen, gezeigt am Beispiel der Fe-Legierungen, V 150
- Härtungsmittel für Epoxydharze, Neue Bisdienadditionsprodukte als -, M 311

Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital, Boston, N 113, 146, 147
 Harvard University of Cambridge (Massachusetts, USA), C 364
 HAUSEN H. C 396
 hautes pressions; Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous -, 89
 Heberlein & Co. AG, Wattwil, 120, 344
 Heberlein Holding AG, Wattwil, C 225
 HEILBRONNER E. C 309
 Heilmittel, Interkantonale Kontrollstelle für -, C 27, 113, 225
 HEIMANN W. C 364
Helvetica Chimica Acta, V 180, 401
 Henkel International, Düsseldorf, V 149
 HEPP K. C 176
 Herbicides, The Physiology and Biochemistry of -, B 315
 herbizidwirksamer Verbindungen, Dünnschichtchromatographisches Verhalten -, 252
 HERMANN H.D. M 312
 HERTZ G. C 254
 Heterocyclic Chemistry, Advances in -, Vol. 2, B 116
 Heterocyclic Chemistry, Physical Methods in -, Vol. 1 + 2, B 194
 Heterocyclic Compounds, The Chemistry of -, Vol. 20, B 194; B 292
 Hexans, Die Radiolyse flüssigen -, 345
 Hexaalkylbenzole, Über neue Reaktionen der -, 140; V 185
 High Polymers, Vol. XVIII, B 372
 High Polymers, Infrared Spectroscopy of -, B 412
 High Pressure, Chemical Equilibria and Reaction Rates at -, B 291
 High Strength Materials; International Symposium on -, in Berkeley (Kalifornien), 15. bis 18. Juni 1964, N 177
 High Temperature Resistant Polymers, Synthesis of -, 270
 HINTERMANN M. C 27
 HOAR T.P. N 177
 Hochdruckautoklaven, Temperaturregelung von - bei exothermen Chargenprozessen, 164
 Hochdruckdampfturbinen für die chemische Industrie, 200
 Hochdruckkompressoren bis 7000 at für Laboratorien und die chemische Industrie, 197
 Hochdruckmanometern, Erfahrungen mit mechanischen - bis 10000 kg/cm², 167
 Hochdruckphysik als Grundlagenforschung, 75
 Hochdruckpolymerisation des Äthylens, Die -, 129
 Hochdrucktechnik in der Chemie; Symposium über -, in Zürich, 25./26. Oktober 1963, 75, 89, 93, 121, 129, 131, 157, 164, 167, 197, 200; M 28

Hochdrucktechnik, Probleme der Weiterentwicklung der - in der BASF, 121
 Hochmolekularen in der chemischen Industrie, Die -, C 226
 Hochpolymeren, Die Solvation von -, M 312
 Hochtemperaturchemie, Tagung in Schloß Elmau (Oberbayern), 26. bis 30. April 1965, N 397
 F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 136; C 175, 254; M 31; N 63, 147; V 184, 406, 407
 HOFFMANN-OSTENHOF O. C 396
 HOFMANN U. N 397
 A.W.-von-Hofmann-Denkmünze, C 309
 hoher Drucke, Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung -, 157
 hoher ind höchster Drucke; Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich -, 93
 HOIGNÉ J. N 227
 L. B. Holliday & Co. Ltd., Huddersfield (England), 72
 HOPFF H. C 225; M 228, 311
 Hôpital cantonal de Genève, Laboratoire central, V 282
 HOREAU A. N 27
 HÖRLER A. V 32
 HOSTETTLER H. C 254
 HUBER O. C 277
 HUBER P. N 147
 HUBER P.J. C 226
 Hüls AG, Chemische Werke -, Marl, N 147
 Hüls-Chemie AG, Zürich, N 147
 HÜNIG S. N 227
 HUNSPERGER R.W. C 113
 Hutchinsonite, The Crystal Structure of the Thallium-Lead Sulfosalt -, 215
 Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares, 355; V 402
 Hydrierung von Nitrocyclohexan, Zur Kenntnis der partiellen katalytischen -, 144; V 185
 Hydrocarbons, The Gas Phase Oxidation of -, B 289
 Hydrocarbons, Polycyclic -, Vol. 1, B 411
 hydrogènes, Sur l'acidité inattendue des - de certains cycles γ -lactoniques saturés, V 182
 hydroxyaromatischer Verbindungen, Silylierung -, V 187
 Hydroxylamine und deren Derivate, Über O-substituierte -, 1
 Hydroxylapatiten, Die Herstellung und Identifizierung von - mit ähnlichen Dimensionen wie diejenigen des Knochens, 20
 hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés *in vitro*, Etude thermique de préparations microcristallines d' -, 391; V 403
 hyénanchine; Structure de l' -, principe amer de l'*Hyenanche globosa* LAMB, V 184

IAEO-Kolloquium über radiochemische Analysenmethoden, in Salzburg, 19. bis 23. September 1964, N 63
 IBM-Computer-System, N 228
 Imipramin, Dünnschichtchromatographische Untersuchung von -, 361
Immunochemistry, N 277
 Imperial Chemical Industries Limited, Dye-stuffs Division, Manchester, 72
 Indolalkaloide Pleiocarpamin, C-Mavacurin und C-Fluorocurin, Die Strukturen der -, V 184
 Indolalkaloide in Tabellen, B 317
 Industrie, Die chemische - der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band II, B 70
 Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 36, 72, 119, 156, 196, 232, 264, 320, 344, 374, 414
 Industrie, Hochdruckdampfturbinen für die chemische -, 200
 Industrie, Hochdruckkompressoren bis 7000 at für Laboratorien und die chemische -, 197
 Industrie, Schweizerische chemische -, Wirtschaft 33, 68, 115, 152, 190, 229, 260, 285, 313, 341, 368, 409
 Industrie, Schweizerische Chemische -, B 231
 Industrie; Sicherheit in der Chemischen -, Tagung in Basel, 6. Februar 1965, M 398
 6. Industrie-Messe von Charleroi (Belgien), 18. bis 27. September 1964, N 255
 industrielle Chemie; 35. Internationaler Kongreß für -, in Warschau, 15. bis 26. September 1964, N 27
 Informationen, N 27, 62, 113, 146, 176, 227, 255, 277, 310, 337, 364, 397
 Infrared and Raman Spectroscopy, Introduction to -, B 372
 Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, B 116
 Infrared Spectroscopy, Chemical -, Vol. I: Techniques, B 370
 Infrared Spectroscopy of High Polymers, B 412
 Infrarot-Absorptionsbanden, Spektrale Zuordnungstabellen der -, B 194
 infrarouge, Techniques nouvelles de microspectrophotométrie - des solides, V 403
 INGOLD C.K. V 180
 inhibiteurs de la trypsine, Différentiation des - présents dans le sérum humain, V 282
 Inoläther-Additionen an 2-Acetyl-1,4-benzochinon, Enol- und -, 358
 Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds, B 116
 Inorganic Chemistry, International Series of Monographs on -, Vol. 4, B 34
 Inorganic Chemistry, Progress in -, Vol. 5; B 318

- Inorganic Complexes, B 290
 Inorganic and Coordination Compounds, Infrared Spectra of -, B 116
 Inrescor, Internationale Forschungsgesellschaft, Schwerzenbach bei Zürich, C 225; N 227
 Institut für Erdölforschung, Hannover, 75
 Institut für physikalische Probleme, Moskau, C 309
 Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek (Belgique), 75
 Institut de Biochimie, Faculté des Sciences, Orsay (Seine et Oise), 358
 Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (France), V 67, 182
 Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, N 365, 397
 Institut Suisse de Recherches Expérimentales sur le Cancer, Lausanne, C 254
 Institut Textile de France, N 227
 Instrumente für chemische und physikalische Analysen, Broschüre der Firma Perkin-Elmer über -, N 114
 interférences; Sur la détermination nomographique des - et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique, 138; V 182
 Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel, C 27, 113, 225
 Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, B 288
 International Library Directory, N 278
 10th International Symposium on Combustion, in Cambridge (England), 17. bis 21. August 1964, N 63
 5th International Symposium on Gas Chromatography, in Brighton (England), 8. bis 10. September 1964, N 63
 International Symposium on Molecular and Cellular Basis of Antibody Formation, in Prag, 1. bis 5. Juni 1964, N 176
 Internationaler Abwasserkongreß, in Tokio, 24. bis 26. August 1964, N 27
 Internationale Atomenergiebehörde in Wien, N 62, 366, 397
 Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO), N 63, 227, 366, 397
 Internationale Farbtagung 1965, in Luzern, 1. bis 4. Juni, N 397
 VIII. Internationale Konferenz über Koordinationschemie, in Wien, 7. bis 11. September 1964, N 113
 Internationaler Kongreß über die Auswirkungen der modernen Physik auf die Bau- und Werkstoffe, in Philadelphia, 3. bis 6. Februar 1964, N 27
 IV. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 113
 35. Internationaler Kongreß für industrielle Chemie, in Warschau, 15. bis 26. September 1964, N 27
 Internationale Tagung über Stickstoff im Stahl, in Freiberg (Sachsen), April 1964, N 62
 VI. Internationaler Wasserversorgungskongreß, in Stockholm, 15. bis 19. Juni 1964, N 113
 Interplas 65, Ausstellung für Kunststoffe, in London, 16. bis 26. Juni, N 310
 Intramolekulare En-Synthese photoaktivierter Carbonylverbindungen, V 183
 Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, B 372
 Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, B 291
 Ionenladungen, Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit - in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten, 107
 ions argent, Mécanisme de diffusion des - dans les macrocristaux de bromure d'argent, 306
 ionische Polymerisation von Acrolein, Über die -, M 312
 ionisierende Strahlen; Füllstoffe und spezielle Kunststoffe, ihr Einsatz als Schildmaterial gegen -, M 312
 ionisierender Strahlen, Technischer Ausschluß für die praktische Anwendung -, C 254; N 147
 ionisierender Strahlung, Chemische Reaktionen in den Reaktionsbezirken «spurs» -, V 182
 Irone aus «Pseudojonon», Eine zweistufige Synthese der -, 174
 irreversiblen Prozesse, Thermodynamik der -, B 289
 Irreversible Processes, Thermodynamics of -, B 369
 ISLIKER H. C 146, 336; N 277
 Isolation, Purification and Analysis of Glycoproteins; Methods for the -, a Brief Review, 321
 Isolierung und Strukturbestimmung des Ketolactons $C_{12}H_{16}O_3$ aus Jasmin-Essenz (*Jasminum grandiflorum* L.), V 259
 Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester, Die -, M 311
 Isonitrile; α -Eliminierungen und α -Additionen, die Grundprinzipien der Chemie der -, V 278
 Isopad, elektrische Laboratoriumsheizgeräte, 232
 Isothiocyanate; Internationales Symposium über Probleme der -, in Smolenice (Westslowakei), 15. bis 17. Oktober 1964, N 310
 Isotope in der Textilforschung und -technik, Symposium über die Anwendung radioaktiver -, N 63
 isotopes de courte période, Séparation radiochimique rapide par échange isotopique en vue du dosage sélectif de certains -, V 402
 Isotopically Labelled Drugs in Experimental Pharmacology; International Conference on the Uses of -, in Chicago, 7. bis 9. Juni 1964, N 177
 IUPAC, N 62, 113
 IUPAC-Kongreß, in Moskau, 12. bis 18. Juli 1965, N 310
 J
 JACOTTET C.M. C 61
 JANJIK D. N 176
 JANSSEN H. M 311
 Jasmin-Essenz (*Jasminum grandiflorum* L.), Isolierung und Strukturbestimmung des Ketolactons $C_{12}H_{16}O_3$ aus -, V 259
 JEANLOZ R. N 113, 146, 147
 JEGGE C. N 337
 JENNY W. M 148
 Jervin, Der photochemische Abbau von O-Acetyl-, V 405
 Journal of Organometallic Chemistry, N 63
 Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible, in Brüssel, 21. bis 23. Juni 1965, N 337
 Juracim S.A., Cornaux NE, C 254
 K
 Kabelwerke Cossonay, C 254
 Kaffee, Untersuchungen über den Chlorgehalt von -, V 339
 KÄMMERER H. M 311
 KAPITZA P. C 309
 Dr. Heinz-Karger-Gedächtnisstiftung und -Preis, C 396
 KARRER G. C 309, 364
 Paul-Karrer-Medaille, C 277
 KÄSER H. C 396
 Katalysatoren, Vanadinpentoxid- bei der Oxydation von Aromaten, 212; V 185
 katalytischen Hydrierung von Nitrocyclohexan, Zur Kenntnis der partiellen -, 144; V 185
 KAUFFMANN F. C 146
 KEHREN M. V 148
 KELLER M. 24, 25
 KELLER R. V 281
 KELLER W. V 148
 KERN A. C 254
 KERN W. N 176
 Kernkraftwerken; Studientagung über Erfahrungen bei Planung, Bau und Betrieb von -, in Bern, 27./28. November 1964, N 311
 Ketolactons $C_{12}H_{16}O_3$, Isolierung und Strukturbestimmung des - aus Jasmin-Essenz (*Jasminum grandiflorum* L.), V 259
 Ketol-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren, Über -, N 311
 KINDERMANN P.E. N 337
 kindlicher Gehirne, Zur Lipid- und Fettsäurezusammensetzung -, V 281
 Kinetics, Progress in Reaction -, Vol. 2, B 291

XVIII

- Kinetik der Darm-Saccharase und Zuckertransport, V 405
 KLARE H. N 337
 KLEINER E. M 311
 KLEMM W. C 254
 Klimsch & Co., Frankfurt am Main, N 27, 227; V 366
 Knochens, Die Herstellung und Identifizierung von Hydroxylapatiten mit ähnlichen Dimensionen wie diejenigen des –, 20
 Knorr Nährmittel AG, Thayngen, V 259
 Kobalt-Corrin-Komplexe, Synthetische –, V 405
 Kodak Ltd., Harrow, Research Laboratory, N 176
 Kodak-Pathé S.A., Vincennes, N 227; V 283
 Kohlenhydratchemie, Mechanistische Untersuchungen einiger chemischer und biochemischer Probleme der – mit Hilfe von Tracern, V 68
 Kohlenstofftetrafluorid, Eine einfache Darstellung von reinem –, 137
 Kohlenwasserstoffe, Die Bauprinzipien der aromatischen –, 375
 Kohlenwasserstoffe; Strahlungschemie der –, 13. Mitteilung, 345
 Kollagen, Analytische Untersuchungen am Sehnen –, V 282
 KOLLER T. 24, 25
 Kolloid-Gesellschaft; Deutsche –, Wolfgang-Ostwald-Preis, C 26
 Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, in Zürich, Winter 1964/65, N 365
 Konferenz über Koordinationschemie, VIII. Internationale –, N 113
 Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonenspinresonanz, dargestellt am Beispiel der Steroide, 349; M 30
 Kongreß über die Auswirkungen der modernen Physik auf die Bau- und Werkstoffe; Internationaler –, in Philadelphia, 3. bis 6. Februar 1964, N 27
 Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe; IV. Internationaler –, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 113
 Kongreß für industrielle Chemie; 35. Internationaler –, in Warschau, 15. bis 26. September 1964, N 27
 Kongresse; Versammlungen, –, V 31, 67, 114, 148, 178, 255, 278, 312, 338, 366, 398
 KÖNZ R. C 254
 Kontrollstelle für Heilmittel, Interkantonale –, C 27, 113, 225
 Koordinationschemie, VIII. Internationale Konferenz über –, N 113
 KORNBLUM N. N 364
 Korngrößenmeßtechnik, Einführung in die –, B 290
 Korrosion, Arbeitsgemeinschaft –, N 337
 Korrosion, Europäische Föderation –, N 337
 Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte, Tagung in Frankfurt am Main, 31. März bis 2. April 1965, N 337
 KOWALSKI P. N 227
 KRAFT P. V 284
 KREBSER A. C 396
 Krebsforschung und Krebsbekämpfung, Preis der Schweizerischen Nationalliga für –, C 396
 Krebsforschung, Schweizerisches Institut für –, C 146
 Krebsforschungsinstitut, Schweizerisches –, Lausanne, C 254
 Krebsforschungsinstitut Villejuif bei Paris, C 146
 KRIEGER A. M 312
 Kristallchemie, Eine Betrachtung zur Erweiterung der –, 93
 Kristallographische Untersuchungen über Chlorverbindungen von Phenazin, 22, 170
 Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, B 372
 kristallinen Phasen, Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen Bestimmung von –, 275
 KRISZTEN A. C 254
 KROFF A. V 367
 KÜHNAU J. C 364
 KUISEL H. F. C 175
 Kunststoffe und Epoxydharze; 1. Internationale Tagung über glasfaserverstärkte –, in Berlin, 12. bis 17. Oktober 1964, N 177
 Kunststoffen, Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in –, M 312
 Kunststoffadditive, M 148, 228, 311
 Kunststoff-Extrudertechnik, B 118
 Kunststoff-Handbuch, Band II: Polyvinylchlorid, Teil 2, B 70; Band VII: Polyurethane, B 118
 Kunststoffproduzenten, Fachvereinigung der –, N 63
 Kunststoff-Tagung; 11. Deutsche –, in Lübeck-Travemünde, 4. bis 6. Mai 1965, N 177, 365
 Kunststoff-Verarbeitung, Folge 5: Spritzgießen, B 118
 KUNZ, V 148
 Max-Kunz-Preis für Textilchemie, C 175
 Kupfer-Pyridin-Komplexen, Elektronenspin-Resonanz-Spektren von –, V 401
 Kupferverbindungen in Polyamid 6, Über das Verhalten von –, M 312
 Kurze Mitteilungen, 16, 56, 103, 134, 170, 212, 251, 275, 306, 355, 391
- ## L
- LABHART H. C 309
 laboratoire, Technique de – en chimie organique, B 70
 Laboratorien, Hochdruckkompressoren bis 7000 at für – und die chemische Industrie, 197
 Laboratoriumstechnik, Chemische –, B 263
 LACHAVANNE A. M 148
 Lack- und Fargenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, N 277
 β -Lactonen, Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von – an Azine, 394
 γ -lactoniques saturés, Sur l'acidité inattendue des hydrogènes de certains cycles –, V 182
 landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, Über die Magnesiumernährung –, V 339
 LANG K. C 364
 LANTER J. M 312
 Laser-Physik; Internationales Symposium über –, in Bern, 12. bis 14. Oktober 1964, 310
 LASSÉ R. C 175
 Latex, Festigung von Wüstensand durch –, N 228
 Lattice Defects in Quenched Metals; International Conference on –, in Argonne (Illinois), 15. bis 17. Juni 1964, N 177
 LÄUCHLI P. C 277
 Lavoisier-Medaille der Société Chimique de France, C 254
 Lebedew-Institut für Physik der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften, Moskau, C 364
 Lebensmitteln, Zur Durchführung der Radioaktivitätsüberwachung von – in Baden-Württemberg, V 340
 Lebensmitteln; Internationale Konferenz über Strahlenkonservierung von –, in Boston (Massachusetts), 27. bis 30. September 1964, N 255
 Lebensmittel, Technischer Ausschuß für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen, C 254
 Lebensmittel, Die Zusammensetzung der –, B 413
 Lebensmittelbestrahlung in den U.S.A., N 228
 Lebensmittelkodex, Probleme um einen internationalen –, N 64
 Lebensmittelmesse ROKA, in Utrecht, 7. bis 11. September 1964, N 27
 Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnik; 2. Internationaler Kongreß für –, in Warschau, 22. bis 26. August 1966, N 310
 Leber beim menschlichen Neugeborenen, Zur Entgiftungsfähigkeit der –, V 280
 LEDERER E. C 277, 309
 LEEPIN P. C 176
 LEGAT, N 177
 Lehrbuch der allgemeinen Pharmakognosie, B 117
 Lehrbuch der anorganischen Chemie, B 194
 Lehrmittelmesse (Didacta); 8. Europäische –, in Basel, 24. bis 28. Juni 1964, N 147
 LEISER P. N 147
 LEVENSON G. I. P. N 176

- Levinstein Memorial Award der Society of Chemical Industry, C 396
 Library Directory, International -, N 278
 Liebig-Denkmünze, C 309
 LIEBMANN H. N 147, 310
 LINDENMANN J. C 396
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, The Vapor Pressure of -, 110
 Lipid- und Fettsäurezusammensetzung kindlicher Gehirne, Zur -, V 281
 Liquids, Elastic -, B 343
 Liquid-Liquid Equilibriums, B 191
 Lister Institute of Preventive Medicine, London, N 364
 Lithiumchlorid, Reduktionen mit - im Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Eutektikum, V 186
 Lokalanästhetika, Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von -, B 373
 London International Engineering Exhibition, 21. bis 30. April 1965, N 397
 Lonza AG, Basel, C 227, 309; M 31, 312; N 147
 LOOSER L. V 189
 Lucens, Versuchsatomkraftwerk -, V 284
 Luft; Kongreß Reinhaltung der -, in Düsseldorf, 5. bis 9. April 1965, N 255
 Luftverunreinigung; Europäische Konferenz über -, in Straßburg, 10. bis 17. Juni 1964, N 176
 LÜTHI MAX, 73; M 147
 LÜTTKE W. N 397
 LÜTTRINGHAUS A. N 27
 LYNEN F. C 364
 Lyophilisation; Cours Internationaux de -, Lyon, N 63
- M**
- MAC 64; IV. Ausstellung chemischer Apparaturen, in Mailand, 26. November bis 4. Dezember 1964, N 311
 Machevo 1965, Internationale Fachmesse für Maschinen, Apparate und Instrumente für die chemische Nahrungs- und Genußmittelindustrie, in Utrecht, 13. bis 20. Oktober, N 227
 Machne & Co., Triest, N 63
 magnésium; Utilisation du bromure de (méthoxy-6 naphthyl-2) - dans quelques synthèses organiques. Nouvelle préparation de l'équilène avec le noyau C «ouvert», 141; V 185
 Magnesiumernährung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen, Über die -, V 339
 Magnetism, Vol. I, B 292; Vol. III, B 154
 makromolekulare Chemie; Internationales Symposium über -, in Prag, 30. August bis 4. September 1965, N 365
 Makromolekulare Chemie; Kolloquium über - der ETH Zürich, 7. November 1964, N 365; V 31
 makromolekulare Stoffe; 3. Symposium über -, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, M 228, 311
 makromolekulare Stoffe, Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Strukturaufklärung synthetischer -, M 311
 Makromoleküle, Zur Entwicklung der Wissenschaft der -, C 226
 Maleinsäurepolyester, Die Isomerisierung linearer -, M 311
 Manometern, Erfahrungen mit mechanischen Hochdruck- - bis $10\,000\text{ kg/cm}^2$, 167
 MARK H. F. C 226
 MARTI B. V 258
 MARTIN E. N 176
 MARTINY J. M. M 311
 MARXER A. N 364
 Mass Spectra of Organic Compounds, Interpretation of -, B 288
 Mass Spectrometry, Tagung in Sarlat (Dordogne, France), 9. bis 12. September 1965, N 397
 Mass Spectrometry of Organic Ions, B 71
 Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.), C 364
 MATEJEC R. N 364
 Materialprüfung, Auswirkungen der modernen Physik und Kernphysik in der -, N 27
 Materialprüfung der Technik, Schweizerischer Verband für die -, V 149
 Materie; Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen - im Bereich hoher und höchster Drucke, 93
 Mathematic Methods in Chemical Engineering, B 195
 Mathematics in Science and Engineering, Vol. 12, B 318
 Mathematik für Chemiker, B 70
 MATTENHEIMER H. N 146
 C-Mavacurin; Die Strukturen der Indolalkaloide Pleiocarpamin, - und C-Fluorocurin, V 184
 Maxwell, Verlagskatalog 1963, N 255
 Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent, 306
 mechanischen Hochdruckmanometern, Erfahrungen mit - bis $10\,000\text{ kg/cm}^2$, 167
 Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, B 318
 Mechanistic Interpretation of E2 Reactions, New -, 37
 Mechanistische Untersuchungen einiger chemischer und biochemischer Probleme der Kohlenhydratchemie mit Hilfe von Tracern, V 68
 Medical Chemistry, Vol. I, B 194
 Medicinal Chemistry, Progress in -, Vol. III; B 70
 medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der -, C 113, 146
 MEIER A. N 62, 147, 176
 MEIER H. N 62
 MELERA A. N 176
 Merkblätter für den Umgang mit gefährlichen Substanzen, N 28
 Merkblätter für Unfallverhütung, N 114
 Messen und Regeln in der chemischen Technik, B 342
 meß- und regeltechnischen Erfassung hoher Drucke, Spezielle Probleme bei der -, 157
 MESSMER H. C 254
 Meßtechnik, Einführung in die Korngrößen-, B 290
 Meßtechnik, pH-, B 411
 mesure du Strontium-90, Nouvelle installation de comptage à bas niveau pour la - dans les os humains, 16
 Metalle, Dispersionshärtung hochschmelzender -, V 150
 Metallkomplexen, Bildungskonstanten von - mit Trimethylendiamintetraessigsäure, V 186
 Metallkomplexen, Synthese von - eines neuartigen porphinoïden Ligandsystems, V 181
 Metallkomplexe des *trans*-1,8,8,13,13-Pentamethyl-5-cyan-corrins, Über -, V 181
 Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, B 117
 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, Über den sterischen Bau der -, 244; M 30
 Metallurgie-Ausstellung; 1. Europäische -, in Turin, 19. September bis 1. Oktober 1964, N 147
 Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VI/2: Sauerstoffbindungen I, Teil 2, B 71; Band XII/1: Organische Phosphorverbindungen, B 192
 Methoden der organischen Chemie, Präparative -, Lieferung: Grundverbindungen I, B 117; Lieferung Ia: Allgemeine Arbeitstechnik, B 192; Lieferung III: Derivate I/Lieferung IV: Grundverbindungen II, B 317
 méthodes; Appareillage et - de recherches en chimie, sous hautes pressions, 89
 Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. IV: Starch, B 288
 Methods for the Isolation, Purification and Analysis of Glycoproteins, a Brief Review, 321
 Methojodid, Zur Struktur von Vobasin-, 173
 MEYER E. C 27, 226
 microspectrophotométrie, Techniques nouvelles de - infrarouge des solides, V 403
 MIESCHER P. C 113
 Mikrobestimmung von Säuregemischen durch Elektrophorese in pH-Gradienten, V 188
 Mikrofluorbestimmung in biologischem Material, 218
 MINDER W. C 336, 396

minérale, *Eléments de chimie analytique et analyse qualitative* -, B 155
 minérale; *Nouveau traité de chimie* -, tome II/2: Potassium, B 192; tome XVII/2: Cobalt-Nickel, B 192
 Mineralaufbereitung; 7. Internationaler Kongreß über -, in New York, 20. bis 24. September 1964, N 177
 Mineral- und Spurenelemente, *Biochemie der* -, B 287
 Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, *Deutsche Gesellschaft für* -, N 310
 Minoc, Paris, M 311
 MISÉREZ A. C 26, 254
 Mises au point de chimie analytique organique-pharmaceutique et bromatologique, onzième série, B 71
 MITSCHKE R. V 150
 Mitteilungen aus Industrie und Handel, 36, 72, 119, 156, 196, 232, 264, 320, 344, 374, 414
 Mitteilungen, Kurze -, 16, 56, 103, 134, 170, 212, 251, 275, 306, 355, 391
 Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 28, 67, 114, 147, 178, 228, 278, 311, 366, 398
 Molecular and Cellular Basis of Antibody Formation, *International Symposium on* -, N 176
 Molecules, *Orbitals in Atoms and* -, B 290
 Molecules of Oxo-Compounds, *Inorganic Adduct* -, B 116
 molécules, *La structure des atomes et des* -, B 371
 Molekularbiologie, *Europäische Organisation für* -, C 113
 Molten Salt Chemistry, B 371
 MONNIER D. N 27, 176
 Monoesters sulfuriques d'aminoalcools, V 403
 Monomeren, *Polymeraufbau durch Einschieben von* -, 233
 Monosaccharides, *The* -, B 316
 Monsanto Chemical Company, N 28
 Monsanto Research S.A., Zürich, 218; V 401
 Montanistische Hochschule Leoben, V 150
 MOOR H. C 336
 MORGAN W.T.J. C 396; N 364
 Mosse AG, Zürich-Basel, M 31
 IV^a Mostra delle Apparecchiature Chimiche, Milano, N 311
 MULLER EDITH, C 309
 MÜLLER E. C 254
 MÜLLER F.H. C 26
 MÜLLER H.R. C 254
 MÜLLER J. C 27, 113
 MÜLLER P. C 27
 Müller & Krempel AG, Zürich, 232
 MUNZ E. C 254
 MÜNZEL F. N 227
 MÜNZEL H. C 254
 MUSCAT, V 32
 Musterkarten, *Neue Farbstoffe und* -, 36, 72, 119, 156, 196, 264, 320, 344, 374, 414

47. Schweizer Mustermesse, in Basel, 11. bis 21. April 1964, N 62

N

NaCl-Ionenpaare, *Hydratationsenergie des* -, 355; V 402
 Otto-Nägeli-Preis, C 146
 Nationale Gesellschaft zur Förderung der industriellen Atomtechnik, V 284
 Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, *Schweizerischer* -, C 62, 146
 Naturforschende Gesellschaft, *Schweizerische* -, C 26, 255
 Naturreinheit von Orangensäften und ihren Konzentraten, *Überprüfung der* -, V 340
 Naturstoffe, *Fortschritte der Chemie organischer* -, Band XXI, B 316; *Generalregister der Bände I bis XX*, B 317
 NAVILLE R. C 226
 Nederlands Atoomforum, N 337
 Nernst-Preis der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, C 254
 Neugeborenen, *Zur Entgiftungsfähigkeit der Leber beim menschlichen* -, V 280
 Neutron Diffraction, *Applications of* - in Chemistry, B 290
 Neutronen; *Kolloquium über die Forschung mit pulsierten* -, in Karlsruhe, 10. bis 13. Mai 1965, N 397
 neutrons thermiques, *Dosage du cobalt dans les aciers 18/8 basé sur la formation de ^{60m}Co par activation aux* -, V 114
 Newer Methods of Polymer Characterization, B 315
 William-H. Nichols-Medaille der American Chemical Society, C 176
 Ni(II)-Komplexe, *Einige neue planare, tetraedrische und oktaedrische* -, V 189
 Nickel; Cobalt -, tome XVII/2 du *Nouveau traité de chimie minérale*, B 192
 Nickel-Thoria-Alloys, *Properties of* -, V 150
 Nickel Co. (Mond), *The International - Ltd.*, Birmingham, V 150
 NIRENBERG M.W. C 176
 Nitrocyclohexan, *Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von* -, 144; V 185
 Nobelpreis 1964 für Chemie, Physik und Medizin, C 364
 Nobelpreisträger in Lindau; XIV. Tagung der -, 22. bis 26. Juni 1964, N 176
 Non-Stoichiometric Compounds, B 369
 Nouveau traité de chimie minérale, tome II/2: Potassium, B 192; tome XVII/2: Cobalt-Nickel, B 192
 Nucléases, *Les* -, B 319
 Nucleic Acids, B 34
 Nucleic Acid Research, *Progress in* -, Vol. I, B 34; Vol. II, B 264
 Nutzpflanzen, *Über die Magnesiumernährung landwirtschaftlicher* -, V 339

Nuxlex 66; *Internationale Fachmesse für die kerntechnische Industrie*, in Basel, 8. bis 14. September 1966, N 277
 N.V. Fabriek van Chemische Producten Vondelingenplaat, Rotterdam, 72

O

OECD-Katalog 1964/65 der Vorlesungen und Kurse auf dem Gebiet der Atomenergie, N 366
 OFFLER R. V 259
 Oil & Colour Chemists' Association; 7. Technische Ausstellung der -, in London, 22. bis 26. März 1965, N 337
 Olefin Polymers, *Crystalline* -, B 411
 Oligophenylenen, *Untersuchungen an linearen und gewinkelten* -, V 312
 OPPENHEIMER R. C 26
 optischen Aufhellern in Kunststoffen, *Effekte und Echtheiten von* -, M 312
 o-Acetyl-jervin, *Der photochemische Abbau von* -, V 405
 O₂-Bindung an Eisen(II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure, *Reversible* -, V 187
 O-substituierte Hydroxylamine und deren Derivate, *Über* -, 1
 Orangensäften, *Überprüfung der Naturreinheit von* - und ihren Konzentraten, V 340
 Orbitals in Atoms and Molecules, B 290
 Organic Chemistry, B 264
 Organic Chemistry; *Advances in* -, Vol. 4, B 153
 Organic Chemistry, *Advances in Physical* -, Vol. II, B 154
 Organic Chemistry, *Physical Methods in* -, B 370
 Organic Chemistry, *Selected Experiments in* -, B 412
 Organic Chemistry, *Technique of* -, Vol. VIII, Teil II, B 291
 Organic Chemists; *Steroid Reactions, an Outline for* -, B 193
 Organic Compounds, *Interpretation of Mass Spectra of* -, B 288
 Organic Compounds, *Mechanisms of Oxidation of* -, B 318
 Organic Ions, *Mass Spectrometry of* -, B 71
 Organic Reactions, *Rates and Equilibria of* -, B 230
 Organic Syntheses, *Collective Vol. IV*, B 35; Vol. 43, B 192
 organique, *Cahiers de synthèse* -, vol. XI, B 317
 organique, *Chimie* -, B 372
 organique, *Cours de chimie* -, B 412
 organique, *Technique de laboratoire en chimie* -, B 70
 Organisation Européenne de Coopération et de Développement Economique, N 366
 Organischen Chemie; *Methoden der* - (Houben-Weyl), Band VI/2: *Sauerstoffverbindungen I, Teil 2*, B 71; Band XII/1: *Organische Phosphorverbindungen*, B 192

- organischen Chemie, Präparative Methoden der –, Lieferung: Grundverbindungen I, B 117; Lieferung Ia: Allgemeine Arbeitstechnik, B 192; Lieferung III: Derivate/Lieferung IV: Grundverbindungen II, B 317
- organischen Chemie, Reaktionsmechanismen der –, B 263
- organisch-chemischen Analyse, Methoden der modernen –, V 401
- organischer Naturstoffe, Fortschritte der Chemie –, Band XXI, B 316; Generalregister der Bände I bis XX, B 317
- Organische Phosphorverbindungen, 217
- Organische Phosphorverbindungen, Teil I, B 192
- organischen Verbindungen, Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in – für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten, 107
- Organobleiverbindungen als Katalysatoren bei der Polyurethanschaumbildung, M 312
- Organoboron Chemistry, Vol. 1: Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds, B 288
- Organo-Metal Substitution, V 180
- Organometallic Chemistry, Journal of –, N 63
- Organosiliciumverbindungen; Internationales Symposium über –, in Prag, 13. bis 16. September 1965, N 365
- ORLICEK A. F. N 337
- Ørsted-Medaille, C 26
- os, Etude thermique de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'– préparés *in vitro*, 391, V 403
- os humains, Nouvelle installation de comptage à bas niveau pour la mesure du Strontium-90 dans les –, 16
- Österreichische Brau-AG, Linz, N 28
- Österreichische Gesellschaft für Ernährungsforschung, C 396
- Wolfgang-Ostwald-Preis der Deutschen Kolloid-Gesellschaft, C 26
- OXE, V 257
- Oxidation of Organic Compounds, Mechanisms of –, B 318
- Oxide Films, Anodic –, B 34
- Oxo-Compounds, Inorganic Adduct Molecules of –, B 116
- oxo-2-oxathiadiazoles-1,2,3,5; Réarrangement thermique des – en dioxo-1,1-benzothiadiazines-1,2,4, V 406
- Oxosynthese von Propionaldehyd, Zur Kenntnis der –, 131
- Oxydation von Aromaten, Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der –, 212; V 185
- P**
- PAASCHENS C. V 32
- Packaging Machinery Manufacturers Institute, Informationsdienst des –, N 366
- PANNHORST R. C 364
- Pansenmikroorganismen *in vitro*, Über die Proteinsynthese von –, V 338
- Papermaking, Synthetic Fibers in –, B 372
- Papierchromatographie, Handbuch der –, Band I, B 263; Band III, B 262
- Pektinstoffe, Über die Veränderungen der – von Äpfeln und Birnen während des Reifeprozesses, V 338
- Perkin-Medaille der American Section der Society of Chemical Industry, C 146
- Pepsin, Über die proteolytische Aktivität von Handels– –, V 338
- Peptiden, Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Sequenzanalyse von –, 24
- Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn., USA), N 114
- Pesticides; Analytical Methods for –, Plant Growth Regulators and Food Additives, Vol. I, B 34/Vol. II + III, B 370
- Pfizer-Paul-Lewis-Preis für Enzymchemie der American Chemical Society, C 176
- pH, Determination of –, B 343
- pH-Meßtechnik, B 411
- Phagocytose und Antikörperbildung, V 280
- Pharmacogenetics, Experimental –, B 155
- Pharmacology; International Conference on the Uses of Isotopically Labelled Drugs in Experimental –, in Chicago, 7. bis 9. Juni 1964, N 177
- Pharmakognosie, Lehrbuch der allgemeinen –, B 117
- Pharmazeutische Gesellschaft, Griechische –, C 26
- Pharmazeutische Hochschule, Kopenhagen, C 26
- Phenazin, Kristallographische Untersuchungen über Chlorverbindungen von –, 22, 170
- 3-Phenyl-2-thiohydantoinen, Zur Dünnschichtchromatographie von –, 23
- Phenyltrithiometaphosphates $[C_6H_5SPS_2]_2$, Die Struktur des –, 217
- phosphates de l'os, Etude thermique de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres – préparés *in vitro*, 391; V 403
- Phospholipase A, Voraussetzung für das Zustandekommen eines zytolysierenden Effektes durch –, V 281
- phosphororganische Verbindungen; IUPAC-Symposium über –, in Heidelberg, 20. bis 23. Mai 1964, N 62
- Phosphorverbindungen; Ein neues Verfahren zur Darstellung von Thiophosphonsäuredihalogeniden, Thiophosphinsäurehalogeniden, tertiären Phosphinsulfiden und deren Reduktion zu den entsprechenden 3-wertigen –, V 401
- Phosphorverbindungen, Organische –, 217
- Phosphorverbindungen, Organische –, Teil I, B 192
- photoaktivierter Carbonylverbindungen, Intramolekulare En-Synthese –, V 183
- Photochemie der gekreuzt konjugierten Steroid-Dienone, Neuere Entwicklungen in der –, V 180
- photochemische Abbau von O-Acetyljervin, Der –, V 405
- photochemisch induzierten Umlagerung von α,β -Epoxyketonen, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der –, V 404
- Photographie, 9. Internationales Symposium für wissenschaftliche – in Turin, C 26
- Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter, Zur spektralen Sensibilisierung der –, V 179
- Photolyse von Cyclododecanon (I), V 183
- Physical Chemistry and Chemical Physics, The International Encyclopedia of –, B 287
- Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1 + 2, B 194
- Physical Methods in Organic Chemistry, B 370
- Physical Organic Chemistry, Advances in –, Vol. II, B 154
- Physical Properties of *n*- and *sec*-Butyllithium, Some –, 134
- Physics, The Encyclopaedic Dictionary of –, N 397
- Physik-Preis 1964 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, C 396
- physikalischen Chemie, Fortschritte der –, Band 8, B 289
- Physiology and Biochemistry of Herbicides, The –, B 315
- Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie; Schweizerische Gesellschaft für –, V 279
- Max-Planck-Medaille 1964 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, C 176
- Plant Growth Regulators; Analytical Methods for Pesticides, – and Food Additives, Vol. I, B 34/Vol. II + III, B 370
- plaques cristallines, Le développement de – de bromure d'argent, 56
- plaques cristallines, Exposition et développement simultanés de – de bromure d'argent, 105
- Platinum, Hardening of Pure –, V 150
- PLATTNER P. A. C 175
- PLAUT G. E. W. N 176
- Pleiocarpamin, C-Mavacurin und C-Fluorocurin; Die Strukturen der Indolalkaloide –, V 184
- PODZORSKI F. M 29
- POHLAND E. C 254
- POINTET J. P. N 227
- Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base Equilibria of Aqueous Amines, 265
- polarographie, Quelques développements modernes en –, 328

- polarographie à redissolution anodique, Dosage de submicro-traces par -, 251
- Polyamid 6, Über das Verhalten von Kupferverbindungen in -, M 312
- Polyamid-Echtfärberei, Zwei neue Farbstoff-Sortimente für die -, 374
- Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, B 411
- Polyester, Modifizierung ungesättigter - mit Dicyclopentadien, M 311
- Polymerer, Die Bildung mikroorientierter -, M 311
- Polymer Characterization, Newer Methods of -, B 315
- Polymers, Crystalline Olefine -, B 411
- Polymers, Crystallization of -, B 289
- Polymers, Infrared Spectroscopy of High -, B 412
- Polymer Reviews, Vol. 6, B 315
- Polymers, Synthesis of High Temperature Resistant -, 270
- Polymere der Zukunft, C 226
- Polymeraufbau durch Einschieben von Monomeren, 233
- Polymerisation von Acrolein, Über die ionische -, M 312
- Polymerisation von Acrylnitril mit Silbernitrat, M 311
- Polymerisation des Äthylens, Die Hochdruck-, 129
- Polymerisation von Trioxan und von Formaldehyd, V 31
- Polymerisationsinitiatoren, Über Keto-Enol-Tautomere als -, M 311
- Polymerization, The Chemistry of Cationic -, B 154
- Polymyxin-Reihe, Synthesen in der - (Synthese von Colistin A), V 406
- Polytechnic Institute of Brooklyn (USA), Polymer Research Institute, 270
- Polyurethane, Band VII des Kunststoff-Handbuchs, B 118
- Polyurethanschaumbildung, Organobleiverbindungen als Katalysatoren bei der -, M 312
- Polyvinylchlorid, Band II des Kunststoff-Handbuchs, Teil 2, B 70
- Polyvinylchlorid, Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für -, M 312
- Polyvinylchlorid und Weichmacher, Zur Thermodynamik des Systems -, M 312
- porphyrinoiden Ligandensystems, Synthese von Metallkomplexen eines neuartigen -, V 181
- Positronium Chemistry, B 413
- POSTERNAK T. N 176
- Potassium, tome II/2 du Nouveau traité de chimie minérale, B 192
- PRAHL W.H. C 277
- Praktikum, Einführung in das anorganisch-chemische -, B 411
- Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, B 369
- Praktikum für Studenten des CERN im Sommer 1964, N 63
- Praktikum der Technischen Chemie, B 154
- praktischen Chemie, Standardmethoden der -, B 117, 192, 317
- präparativen Chemie, Die Bedeutung des Zonenschmelzens in der -, 300
- Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung: Grundverbindungen I, B 117; Lieferung Ia: Allgemeine Arbeitstechnik, B 192; Lieferung III: Derivate I/Lieferung IV: Grundverbindungen II, B 317
- Preparations, Biochemical -, Vol. 10, B 193
- préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés *in vitro*, Etude thermique de -, 391; V 403
- Presbyterian-St. Luke's Hospital, Chicago, N 146
- pressions; Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous hautes -, 89
- Pretema AG, Abteilung Farbmessung, Birmensdorf-Zürich, 232
- Priestly-Medaille der American Chemical Society, C 254
- Primärschritt der Autoxydation, Der -, M 312
- Proaporphin- und Aporphin-Reihe, Synthesen in der -, V 407
- Process Control, Dynamic Programming in Chemical Engineering and -, B 318
- PROCHOROW A. C 364
- Production Engineering Research Association of Great Britain, N 310
- Produktion, Handbuch der Schweizer -, B 262
- PROFOS P. M 29
- Programming, Dynamic - in Chemical Engineering and Process Control, B 318
- Progress in Chemical Toxicology, Vol. I, B 289
- Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 5, B 318
- Progress in Medicinal Chemistry, Vol. III, B 70
- Progress in Nucleic Acid Research, Vol. I, B 34; Vol. II, B 264
- Progress in Reaction Kinetics, Vol. 2, B 291
- Progress in Surface Science, Recent -, Vol. 1, B 413
- Propionaldehyd, Zur Kenntnis der Oxo-synthese der -, 131
- Protein Chemistry, Advances in -, Vol. 17, B 192; Vol. 18, B 315
- Proteins, The Chemistry and Function of -, B 153
- Proteinsynthese von Pansenmikroorganismen *in vitro*, Über die -, V 338
- proteolytische Aktivität von Handelspepsin, Über die -, V 338
- Protonenspinresonanz; Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der -, dargelegt am Beispiel der Steroide, 349; M 30
- «Pseudojonon», Eine zweistufige Synthese der Irone aus -, 174
- Purification and Analysis of Glycoproteins; Methods for the Isolation, -, a Brief Review, 321
- PVC-Folien, B 71
- PVC de poids moléculaires moyens ou élevés, Emploi des modificants acryliques pour la transformation des -, M 311
- 2-Pyrazolinen, Darstellung von substituierten - durch Addition von β -Lactonen an Azine, 394
- Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives, B 194
- Pyridin, Elektronenspin-Resonanz-Spektren von Kupfer- - Komplexen, V 401
- Pyridinverbindungen, Über die Adsorptionsaffinität von -, 137

Q

- Qualitative Analyse, B 262
- quantitativen anorganischen Analyse, Praktikum der -, B 369
- Quenching Effect, Chemical Composition and - of Substances in Liquid Scintillation Counting, V 402

R

- radioactifs; Méthode radiochimique d'analyse du strontium-90 dans les os, en présence de plusieurs contaminants, V 403
- Radioaktivität, Kommission zur Überwachung der -, C 146
- Radioaktivität im Menschen, Symposium in Heidelberg, 11. bis 16. Mai 1964, N 62
- Radioaktivität in der Schweiz, Alarmorganisation für den Fall gefährlich erhöhter -, N 147
- Radioaktivitätsüberwachung von Lebensmitteln in Baden-Württemberg, Zur Durchführung der -, V 340
- radiochemische Analysenmethoden, IAEO-Kolloquium über -, N 63
- radiochimique, Séparation - rapide par échange isotopique en vue du dosage sélectif de certains isotopes de courte période, V 402
- radioimmunologique, Essai - de détermination de l'ACTH; nouveaux développements, V 283
- Radioisotopen in der Textilindustrie; Symposium über die Anwendung von -, in Lindau, 8. bis 10. Juli 1964, N 177
- Radioisotopen in der Tierernährung und -physiologie; Kolloquium über die Verwendung von -, 23. bis 27. November 1964, N 227
- Radioisotopes, Techniques for the Use of - in Analysis, B 263

- Radiologie, Association Européenne de –, N 227
- Radiolyse flüssigen Hexans, Die –, 345
- Raman Spectroscopy, Introduction to Infrared and –, B 372
- Rates and Equilibria of Organic Reactions, B 230
- RATTEE I.D. N 176
- Raumforschung; ETH-Studentagung für –, 20. Juni 1964, N 227
- Reactions, Acylation –, B 287
- Reaction Engineering, Chemical –, B 314
- Reactions, Friedel-Crafts and Related –, Vol. I: General Aspects, B 118; Vol. II, Parts 1 + 2, B 262
- réaction fluorescente sensible de l'acide borique, Sur une nouvelle –, Application au dosage de traces de bore, V 186
- Reactions, Investigation of Rates and Mechanisms of –, B 291
- Reaction Kinetics, Progress in –, Vol. 2, B 291
- E2 Reactions, New Mechanistic Interpretation of –, 37
- Reaction Rates, Chemical Equilibria and – at High Pressure, B 291
- Reactions, Rates and Equilibria of Organic –, B 230
- Reaktorforschung, Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, N 310
- Réarrangement thermique des oxo-2-oxathiadiazoles-1,2,3,5 en dioxo-1,1-benzothiadiazines-1,2,4, V 406
- Reaktionen der Hexaalkylbenzole, Über neue –, 140; V 185
- Reaktionen in den Reaktionsbezirken «spurs» ionisierender Strahlung, Chemische –, V 182
- Reaktionen mit Xenontetrafluorid, V 188
- Reaktionsgeschwindigkeiten, Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und –, 107
- Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, B 263
- Reaktionstechnik; Chemische –, Dechema-Monographie 49, N 337
- REBLIN H. M 312
- recherches, Appareillage et méthodes de – en chimie, sous hautes pressions, 89
- Recherches préliminaires sur la structure de la partie glucidique des caséino-glycopeptides, 357
- Recycle Processes, The Theory and – in Chemical Engineering, B 291
- Recent Progress in Surface Science, Vol. 1, B 413
- redissolution anodique, Dosage de submicro-traces par polarographie à –, 251
- Reduktionen mit Lithiumchlorid im Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Eutektikum, V 186
- Regeln in der chemischen Technik, Messen und –, B 342
- Reinhaltung der Luft; Kongreß –, in Düsseldorf, 5. bis 9. April 1965, N 255
- Reinstoffe in Wissenschaft und Technik; 2. Internationales Symposium –, in Dresden, 28. September bis 2. Oktober 1965, N 310, 365
- RENNER A. M 311
- REPPE W. C 62
- reproductions des couleurs, Méthodes de représentation de –, V 284
- Reproduktionsverfahren und -geräte, Moderne –, V 366
- Research Problems in the Field of Fibre-Active Dyes, 293
- Resistant Polymers, Synthesis of High Temperature –, 270
- REUTOV O.A. N 364
- Rhein-Wassers; Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des – IV, 1959–1960, B 412
- Rheniumoberflächen, Desorptionsenergien von Seltenen Erdionen an –, V 187
- Rhesusaffen, Charakteristik eines Aminosäuren inkorporierenden Systems beim –, V 283
- RICHARZ W. C 27; M 29
- RINDERER L. C 309
- RIVIER D. V 31
- Rohm & Haas Comp., Philadelphia, M 311
- Rohner AG, Pratteln, 72
- ROMETSCH R. C 254
- ROSSETTI P. N 27
- ROSSIER P. C 309
- ROUËCHE A. N 27
- ROWLEY D. V 280
- Royal Society, Oxford, C 364
- RÜDORFF W. N 27
- RÜEDI W.F. C 226
- RUTISHAUSER M. M 147, 148; V 189
- RUZICKA L. C 26
- Ruzicka-Preis für Chemie 1964, C 336
- S
- SAATLER H. V 32
- Saccharase, Kinetik der Darm- – und Zuckertransport, V 405
- Salt, Molten – Chemistry, B 371
- Sandoz AG, Basel, 72, 357; C 175; M 31; N 28, 147, 177, 337; V 185, 404
- Farbstoffe und Musterkarten, 36, 72, 120, 196, 344, 374
- Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, V 185, 404
- SAUERLÄNDER HEINZ, M 31
- Sauerstoff-Funktionen, Einführung neuer – in Carotinoiden, 103
- Sauerstoffverbindungen I, Teil 2; Band VI/2 der Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL), B 71
- Säuregemischen, Mikrobestimmung von – durch Elektrophorese in pH-Gradienten, V 188
- SAUTER A. C 254
- SCHAFFNER K. C 336
- SCHÄR M. C 146
- SCHATZMANN H.-J. C 26, 146
- SCHAUMANN, V 259
- SCHIEBE G. C 309
- SCHIEITLIN E. C 27
- SCHENKEL J. N 227
- SCHETTLER G. C 364
- SCHETTY O. C 254
- SCHLACK P. C 62
- SCHLEICH K. C 62
- SCHMASSMANN H. V 189
- SCHMID R. M 311
- SCHMIDT G.M.J. N 337
- SCHMIDT M. N 63
- Schneckenpressen für Kunststoffe, B 118
- SCHNECKO H.W. M 311
- SCHNEIDER W. C 62
- Schöllkopf-Medaille der American Chemical Society, C 277
- SCHROBILTGEN J. N 227
- SCHULZ G.V. N 365
- SCHULZ R.C. M 312
- SCHULZE E. C 146
- SCHUMACHER E. C 254; N 27, 227; V 366
- SCHWARZ H.R. C 336
- SCHWARZENBACH G. 107, 110; C 111, 396
- Schwefels, Bestimmung des Aktiv- –, V 255; Erratum 292
- Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, C 113, 146
- Schweizerische Aluminium AG (Aluisse), C 27, 226; M 31; N 311; V 150, 259
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
- Arbeitstagungen, M 28
- Berufsbild Der Hochschulchemiker, M 148
- Beziehungen zu befreundeten Organisationen, M 29
- *Chimia*, Bericht über die – im Jahre 1963, M 30
- Exkursionen, M 148
- Generalversammlung 1963, in Zürich, 2. Februar, M 28
- Generalversammlung 1964, in Bern, 29. Februar, M 30, 67, 148
- Generalversammlung 1964, Protokoll der 45. –, M 147
- Generalversammlung 1965, in Basel, 6. Februar, M 398
- Gesellschaftliches, M 29
- 2. ILMAC, 18. bis 20. Oktober 1962 in Basel: Laboratoriums- und Meßtechnik, M 30
- Jahresessen, M 30, 67, 398
- Mitglieder, Neue –, M 31, 67, 114, 178, 278, 366

Schweizerischer Chemiker-Verband:

- Mitteilungen, M 28, 67, 114, 147, 178, 228, 278, 311, 366, 398
- Sekretariates, Bericht des - über das Jahr 1963, M 29
- Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie, in Zürich, 25./26. Oktober 1963, 75, 89, 93, 121, 129, 131, 157, 164, 167, 197, 200; M 28
- 3. Symposium über makromolekulare Stoffe, Arbeitsgebiet: Kunststoffadditive, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, M 148, 228, 311
- Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1963, Bericht über die -, M 28
- Wintertagung 1963 in Zürich, 2. Februar: Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie, M 28, 30, 67
- Wintertagung 1964 in Bern, 29. Februar: Moderne Probleme der Stereochemie, 244, 349; M 30, 67, 148
- Wintertagung 1965 in Basel, 6. Februar: Sicherheit in der Chemischen Industrie, M 398

Schweizerische Chemische Gesellschaft, 16, 20, 138, 140, 141, 144, 212, 355, 391, 394; M 29, 30; V 180, 401

- Winterversammlung in Freiburg, 22. Februar 1964, 138, 140, 141, 144, 212; V 180

- Sommersversammlung in Zürich, 10. Oktober 1964, 355; V 401

- Winterversammlung in Bern, 20. Februar 1965, V 401

Schweizerische chemische Industrie, Wirtschaft 33, 68, 115, 152, 190, 229, 260, 285, 313, 341, 368, 409

Schweizerische Chemische Industrie, B 231

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 30

- 76. Jahresversammlung in Solothurn, 4./5. September 1964, V 338

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, M 30; V 279

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, Wirtschaft 33, 69, 116, 153, 191, 230, 261, 286, 314, 342, 369, 410

Schweizerische Gesellschaft für Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie, V 279

Schweizerische Gesellschaft für Strahlenbiologie, C 309

Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 62, 146

Schweizerischen Nationalliga für Krebsforschung und Krebsbekämpfung, Preis der -, C 396

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 26, 255

Schweizer Produktion, Handbuch der -, B 262

Schweizerische Sodafabrik, Zürich, N 337

Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dotikon, 165

Schweizerische Techniken, N 178

Schweizer Technikumsstudenten, C 113

Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der Technik, V 149

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, V 148

Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, N 227, 311, 366; V 284

Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, V 148

Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, N 277

Schweizerisches Vitamininstitut, C 61

SCHWYZER R. C 146

Sciences Naturelles, Société Vaudoise des -, 345; N 364; V 31, 67, 68

Scintillation Counting, Chemical Composition and Quenching Effect of Substances in Liquid -, V 402

Sehnen-Kollagen, Analytische Untersuchungen am -, V 282

Seifen-, Parfüm- und Waschmittelfachleute; Schweizerische Vereinigung der -, V 257; Erratum 344

Selected Experiments in Organic Chemistry, B 412

Seltenen Erdionen, Desorptionsenergien von - an Rheniumoberflächen, V 187

SELZ J. N 176

SEMENZA G. C 113, 226

Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter, Zur spektralen -, V 179

Séparation radiochimique rapide par échange isotopique en vue du dosage sélectif de certains isotopes de courte période, V 402

SEPAWA-Tagung in Zürich, 7. März 1964, V 257; Erratum 344

Sequenzanalyse von Peptiden, Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur -, 24

sérum humain, Différentiation des inhibiteurs de la trypsine présents dans le -, V 282

Seruminstitut Kopenhagen, C 146

SHELDON E. C 146

Shell Switzerland, Zürich, 386; V 258, 260

Sicherheit in der Chemischen Industrie, Tagung in Basel, 6. Februar 1965, M 398

Siegfried AG, Zofingen, 396; V 406

Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen, N 337, 364; V 408

SIGNER P. C 226

SIGNER R. C 226; M 228

Silberfärbbleichverfahren, Das - und seine Anwendung in der Farbphotographie, V 398

Silbernitrat, Polymerisation von Acrylnitril mit -, M 311

Silicon Compounds, Volatile -, B 34

Silylierung hydroxyaromatischer Verbindungen, V 187

SMIDT J. C 26

Société chimique de Genève, 251; N 27, 62, 113, 147, 176, 227, 337, 364; V 114, 151, 178, 258

Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie (SERAI), N 337

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, 328, 345; N 364; V 31, 67, 68

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, M 312

Sodafabrik; Schweizerische -, Zürich, N 337

SØRENSEN W. C 309

Solid Surfaces; International Conference on the Physics and Chemistry of -, in Providence (USA), 21. bis 26. Juni 1964, N 177

SOLOMIR J.G. V 150

Solutions, Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte -, B 318

Solvation, Die Bedeutung der - von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten, 107

Solvation von Hochpolymeren, Die -, M 312

SOMOGYI H. C 254

souris, Durée de vie des acides gras dans différent tissus chez la -, V 281

Sowjetische Beiträge zur Faserforschung und Textilchemie, N 337

Spaltung; Kolloquium über die Physik und Chemie der -, in Salzburg, 22. bis 26. März 1965, N 397

SPARKS W.J. C 146

Ernst-Späth-Preis 1964, C 396

Spectra, Absorption - and Chemical Bonding in Complexes, B 290

Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Infrared -, B 116

Spectra-Structure Correlation, B 373

spectrométrie gamma; Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par -, après activation neutronique, 138; V 182

spectrophotométrie, Techniques nouvelles de micro- - infrarouge des solides, V 403

Spectroscopy, Chemical Infrared -, Vol. I: Techniques, B 370

Spectroscopy of High Polymers, Infrared -, B 412

Spectroscopy, Introduction to Infrared and Raman -, B 372

Spektrale Zuordnungstabellen der Infrarot-Absorptionsbanden, B 194

Spektren von Kupfer-Pyridin-Komplexen, Elektronenspin-Resonanz -, V 401

Spektrometer-Tagung, in Frankfurt am Main, 29. Juni bis 2. Juli 1964, N 62

Spektroskopie, Deutscher Arbeitskreis für -, N 28

- Spritzgießen: Kunststoff-Verarbeitung, Folge 5, B 118
- «spurs» ionisierender Strahlung, Chemische Reaktionen in den Reaktionsbezirken –, V 182
- Spurenelemente, Biochemie der Mineral- und –, B 287
- Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg, N 62; V 179
- Staatsanwaltschaft Basel-Stadt, Kriminaltechnische Abteilung, 48
- STAECHELIN P.G. N 147
- Stahlkonstruktionen; Europäisches Symposium Schutz von – durch metallische Überzüge, in Wien, 9. bis 11. September 1964, N 177
- STAMM O.A. C 27, 175
- Standardmethoden der praktischen Chemie, B 117, 192, 317
- Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 4, B 319
- Stanford University, Stanford (California), Department of Chemistry, N 147, 176
- Starch, Vol. IV der Methods in Carbohydrate Chemistry, B 288
- STEIN E. C 113
- Steinen; Aktiengesellschaft für die Sanierung der Fabrikation, der Verteilung und der Märkte von synthetischen –, Neuenburg, N 28
- STIEPP W. C 176
- Stereochemie, Aktuelle Probleme der –, M 30
- Stereochemie; Konferenz über –, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 2. bis 8. Mai, N 277
- Stereochemie, Moderne Probleme der –, 244, 349; M 30, 67, 148
- Stereochemistry of Some Reactions Involving Allylic Grignard Reagents, V 67
- Steric Contributions, Polar and – of Saturated Substituents to the Acid Base Equilibria of Aqueous Amines, 265
- sterischen Bau, Über den – der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, 244
- Steroide; Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonenspinresonanz, dargelegt am Beispiel der –, 349; M 30
- Steroid-Dienone, Neuere Entwicklungen in der Photochemie der gekreuzt konjugierten –, V 180
- Steroid Reactions: An Outline for Organic Chemists, B 193
- Stickstoff im Stahl; Internationale Tagung über –, in Freiberg (Sachsen), April 1964, N 62
- STIEFEL E. N 227
- STILLI E. M 147
- Alfred-Stock-Gedächtnispreis, C 309
- Stofftransportes, Probleme des biologischen –, V 338
- STOLL M. N 176
- Strahlenbiologie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 309
- Strahlenkonservierung von Lebensmitteln; Internationale Konferenz über –, in Boston (Massachusetts), 27. bis 30. September 1964, N 255
- Strahlenquellen; Internationaler Kongreß über die Anwendung großer –, in Amsterdam, 12./13. November 1964, N 337
- Strahlenschutz in der Schweiz, Atomenergie und –, N 114
- Strahlenschutz, Sektion – beim Eidgenössischen Gesundheitsamt, C 336
- Strahlungschemie; Informationstagung über die Grundlagen und Anwendungen der –, in Zürich, 23. September 1964, N 227
- Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe, 13. Mitteilung, 345
- STRAUMANN W. C 396
- STRETTON A.O.W. N 27
- STRIEBEL H.R. C 176
- strontium-90; Méthode radiochimique d'analyse du – dans les os, en présence de plusieurs contaminants radioactifs, V 403
- Strontium-90 dans les os humains, Nouvelle installation de comptage à bas niveau pour la mesure du –, 16
- structure des atomes et des molécules, La –, B 371
- Structure, Crystal –, Vol. I, B 290
- Structure, The Crystal – of the Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite, 215
- structure de la partie glucidique des caséinoglycopeptides, Recherches préliminaires sur la –, 357
- Structure de l'hyénanchine, principe amer de l'*Hyenanche globosa* LAMB, V 184
- Structure, Spectra – Correlation, B 373
- Strukturen der Indolalkaloide Pleiocarpamin, C-Mavacurin und C-Fluorocurin; Die –, V 184
- Strukturbestimmung des Ketolactons $C_{12}H_{16}O_3$ aus Jasmin-Essenz (*Jasminum grandiflorum* L.), Isolierung und –, V 259
- Strukturen, Kristall- – zweikomponentiger Phasen, B 372
- Struktur des Phenyltrithiometaphosphates $[C_6H_5SPS_2]_2$, Die –, 217
- Struktur von Vobasin-methojodid, Zur –, 173
- Strukturaufklärung synthetischer makromolekularer Stoffe, Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der –, M 311
- Strukturverhalten; Synthese, – und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drucke, 93
- STUDER H. M 228
- STÜRMER W. N 337, 364
- Styrolpolymerisation, Inhibitoren für die – M 311
- Substituents, Polar and Steric Contribution of Saturated – to the Acid-Base Equilibria of Aqueous Amines, 265
- Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten, Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die –, 107
- SULZER P. M 29
- Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder –, Winterthur, C 27; M 31; V 259
- Surface Contamination; International Symposium on –, in Gatlinburg (Tennessee), 8. bis 12. Juni 1964, N 177
- Surface Science, Recent Progress in –, Vol. 1, B 413
- Surfactants, Colloidal –, B 193
- Susz B. N 27
- SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), V 260
- Symposium über die Anwendung radioaktiver Isotope in der Textilforschung und -technik, in Lindau, 8. bis 10. Juli 1964, N 63
- Symposium on the Assessment of Radioactive Body Burden in Man, in Heidelberg, 11. bis 16. Mai 1964, N 62
- Symposium on Combustion, 10th International –, N 63
- Symposium on Gas Chromatography, 5th International –, N 63
- Symposium über hochenergetische Elektronen, in Montreux, 7. bis 10. September 1964, N 227
3. Symposium über makromolekulare Stoffe, in Zürich, 16./17. Oktober 1964, M 228, 311
- Symposium on Molecular and Cellular Basis of Antibody Formation; International –, in Prag, 1. bis 5. Juni 1964, N 176
- Symposium «Neue Werkstoffe für extreme thermische, mechanische und chemische Beanspruchung; Europäisches –, N 62
- Symposium über phosphororganische Verbindungen, in Heidelberg, 20. bis 23. Mai 1964, N 62
- Synthèse d'esters adénosine-5'-phosphoriques d' amino-alcools et leur influence sur les enzymes d'activation des acides aminés, V 404
- Synthesis of High Temperature Resistant Polymers, 270
- Synthese einiger Intermediärer des Thiaminstoffwechsels, V 407
- Synthese der Irone aus «Pseudojonon», Eine zweistufige –, 174
- Synthese von Metallkomplexen eines neuartigen porphinoïden Ligandensystems, V 181
- Syntheses, Organic –, Collective Vol. IV, B 35; Vol. 43, B 192
- synthèse organique, Cahiers de –, vol. XI, B 317

synthèses organiques; Utilisation du bromure de (méthoxy-6 naphtyl-2) magnésium dans quelques -. Nouvelle préparation de l'équillène avec le noyau C «ouvert», 141; V 185

Synthesen in der Polymyxin-Reihe (Synthese von Colistin A), V 406

Synthesen in der Proaporphin- und Aporphin-Reihe, V 407

Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drucke, 93

Synthetic Fibers in Papermaking, B 372

synthetischen Arzneimittel, Grundlagen der Arzneimittelforschung und der -, B 35

Synthetische Kobalt-Corrin-Komplexe, V 405

System-Ingenieur, ein neuer Beruf, N 28
SZILARD L. C 227

T

Tagung über Stickstoff im Stahl, Internationale -, in Freiberg (Sachsen), April 1964, N 62

TAMELEN E.E. VAN, N 147, 176

TAMM C. N 27

Technik, Grundriß der chemischen -, B 154

Technik, Kunstharze in der elektronischen -, B 119

Technik, Messen und Regeln in der chemischen -, B 342

Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der -, V 149

Techniken, Schweizerische -, N 178

Technik, Wandel in der chemischen -, B 316

Technikumsstudenten, Schweizer -, C 113

Technique de laboratoire en chimie organique, B 70

Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, Teil II, B 291

Techniques for the Use of Radioisotopes in Analysis, B 263

Technischen Chemie, Praktikum der -, B 154

technischen Chemie, Ullmanns Enzyklopädie der -, 14. Band, B 153

Technische Hochschule Darmstadt, Physikalische Institut, N 176

Technische Hochschule Dresden, C 175

Technische Hochschule Eindhoven, V 148

Technische Hochschule Hannover, Institut für Anorganische Chemie, C 309

Technische Hochschule München, Institut für Technische Chemie, 233

- Organisch-Chemisches Institut, V 68

- Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Laboratorium, C 309

Technische Hochschule Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie, N 337, 364

Technologie, Chemie und - aliphatischer fluororganischer Verbindungen, B 155

Technology, Encyclopedia of Chemical -, (KIRK-OTTMER), Vol. 2, B 118; Vol. 3, B 319

Technology of Explosives, Chemistry and -, Vol. 1, B 370

Technorama, N 227

Tectilon-Farbstoffe, 374

TELSCHOW, N 364

Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen, 164

Tenside, N 337

Tenside; Biologisch abbaubare -, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz, 386; V 258

Tenside - Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, B 316

Terasil-Farbstoffe, 374

terres rares, Sur le fractionnement des - par cristallisation de leurs nitrates hexahydratés et des nitrates doubles des terres rares et de zinc, V 181

Tetrahydrofuran, Broschüre über -, N 278

Textile, Institut - de France, N 227

Textile Vorbehandlung; Internationales wissenschaftliches Symposium -, in Zürich, 18. bis 20. März 1964, C 175

Textilien, Die Kennzeichnung von -, V 148

Textilforschung und -technik, Symposium über die Anwendung radioaktiver Isotope in der -, N 63

Textilgewebe, Zur Frage der Brennbarkeit moderner -, 48

Textilhilfsmittel; Tenside, -, Waschrohstoffe, B 316

Textilindustrie; Symposium über die Anwendung von Radioisotopen in der -, in Lindau, 8. bis 10. Juli 1964, N 177

TEYSSIE P. N 365, 397

Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite, The Crystal Structure of the -, 215

THELLUNG A. C 277

theoretische Chemie; Ferienkurs über -, in Konstanz, 14. bis 26. September 1964, N 277

Theory of Chemical Combination, Classics in the -, B 153

Theory of Recycle Processes in Chemical Engineering, The -, B 291

Thermodynamics, Classical - of Non-Electrolyte Solutions, B 318

Thermodynamics of Irreversible Processes, B 369

Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, B 289

Thermodynamik des Systems Polyvinylchlorid und Weichmacher, Zur -, M 312

Thermodynamique chimique; Chimie générale, -, B 371

thermique, Etude - de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés *in vitro*, 391; V 403

Thiaminstoffwechsels, Synthese einiger Intermediärer des -, V 407

THINIUS K. M 312

Thiophosphonsäuredihalogeniden; Ein neues Verfahren zur Darstellung von -, Thiophosphinsäurehalogeniden, tertiären Phosphinsulfiden und deren Reduktion zu den entsprechenden 3-wertigen Phosphorverbindungen, V 401

THOMAS P. C 62

Thorium, The Analytical Chemistry of -, B 155

TiCl₄, Constantes de Hammett et vibration carbonyle d'acétophénone *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl₂ et -, V 178

Tieftemperaturbiologie, Gesellschaft für -, N 255

Tierernährung und -physiologie; Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen in der -, 23. bis 27. November 1964, N 227

Timéus & Co., Zürich, 157

TISSOT R. C 113

Tonerde und Aluminium, Teil I, B 231

Topics in Modern Chemistry, B 343

TOWNES C.H. C 364

Tracern, Mechanistische Untersuchungen einiger chemischer und biochemischer Probleme der Kohlenhydratchemie mit Hilfe von -, V 68

TRACEY V.A. V 150

Treatise on Analytical Chemistry, Part I, B 291

TRECHSEL M. V 259

Trimethyldiamin-tetraessigsäure, Bildungskonstanten von Metallkomplexen mit -, V 186

Trioxan, Polymerisation von - und von Formaldehyd, V 31

Trioxan-Polymerisation, Über den Einfluß von Reglern auf die -, M 312

Trivialnamenkartei des Chemischen Zentralblattes, N 397

trypsin, Différentiation des inhibiteurs de la - présents dans le sérum humain, V 282

Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, N 397

Typon AG, Burgdorf, N 364

U

UGI I. N 364, 397

UHLENBECK G.E. C 176

Uhrenindustrie, Zentrale für wissenschaftliche und technische Dokumentation der -, N 227

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 14. Band, B 153

Umlagerung von α,β -Epoxyketonen, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der photochemisch induzierten -, V 404

Umlagerung, Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen -, 59

- Unfallverhütung industrieller Betriebe; Tagung zur -, in Zürich, 11. Juni 1964, V 259
- Unfallverhütung, Neue Merkblätter für -, N 114
- Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, Zentralforschungsinstitut für Chemie, 277
- Union Carbide European Research Associates, Bruxelles, V 406, 408
- Università di Pavia, 23, 171; C 26
- Universität Basel, 24, 25, 219, 221, 222; C 60, 62, 146, 176, 309, 396; N 27; V 186, 280, 281, 282
- Chemie-Dissertationen 1963, 222
 - Gerichtlich-Medizinisches Institut, 219
 - Institut für anorganische Chemie, V 186
 - Institut für organische Chemie, 221; V 282
 - Institut für Physiologische Chemie, C 60, 146; V 281
 - Medizinische Fakultät, C 396
 - Universitäts-Kinderklinik, V 280
 - Universitäts-Frauenklinik, 24, 25
- Universität Bern, 22, 105, 110, 215, 222, 394; C 26, 62, 146, 176, 225, 226, 254, 277, 309, 336, 364, 396; N 227, 310, 311, 364; V 283, 403
- Chemie-Dissertationen 1963, 222
 - Institut für angewandte Physik, N 310
 - Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, N 227; V 403
 - Radiochemisches Laboratorium, 22, 394
 - Institut für exakte Wissenschaften, N 311
 - Institut für Hygiene und medizinische Bakteriologie, C 277
 - Institut für Klinische Eiweißforschung, V 283
 - Institut für organische Chemie, 105
 - Medizinisch-Chemisches Institut, V 283
 - Mineralogisches Institut, 215
 - Pharmazeutisches Institut, C 225, 254
- Universität Bonn, 93; N 62; V 151
- Chemisches Institut, N 62
 - Organisch-Chemisches Institut, V 151
- Universität Frankfurt am Main, N 277
- Universität Freiburg im Breisgau, C 146; N 27
- Chemisches Laboratorium, N 27
 - Max-Planck-Institut für Immunbiologie, C 146; N 27
- Universität Fribourg, 222, C 176, 277
- Chemie-Dissertationen 1963, 222
- Universität Göttingen, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, N 397
- Universität Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut, N 397
- Anorganisch-Chemisches Institut, N 397
- Universität Leipzig, Institut für Organische Chemie, 173
- Universität Mainz, M 311, 312; N 176, 365; V 31, 312
- Universität Mainz, Organisch-Chemisches Institut, N 176; V 31, 312
- Physikalisch-Chemisches Institut, N 365
- Universität Marburg, Institut für Polymere, C 26
- Universität Moskau, Abteilung für Chemie, N 364
- Universität München, C 364; N 227, 364
- Biochemisches Institut, C 364
 - Chemisches Laboratorium, N 364
 - Institut für Anorganische Chemie, N 227
 - Max-Planck-Institut, C 364
- Universität Tübingen, Chemisches Institut, C 254
- Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, N 27
- Universität Utrecht, Institut für organische Chemie T.N.O. M 312
- Universität Wien, M 311
- Universität Würzburg, Chemisches Institut, N 227; V 399
- Universität Zürich, 138, 223, 361; C 62, 111, 113, 146, 226, 254, 277, 309, 336, 364, 396; M 30; N 255; V 184, 187, 188, 189, 405
- Anorganisch-Chemisches Institut, 138; C 254; V 187, 188, 189
 - Biochemisches Institut, C 113; V 405
 - Chemie-Dissertationen 1963, 223
 - Organisch-Chemisches Institut, 361; M 30; V 184
 - Physikalisch-Chemisches Institut, C 309
- Université de Genève, 139, 252; C 113, 226, 309; N 27, 176; V 114, 178, 182, 186, 258, 281, 402, 403
- Chemie-Dissertationen 1963, 222
 - Ecole de Chimie, Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie, 252
 - Institut de Biochimie Médicale, V 281
 - Laboratoires de Chimie Analytique et de Chimie Minérale, 139; V 182, 186, 402
 - Laboratoires de chimie biologique et organique spéciale et Laboratoire de chimie physique, V 258
 - Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique, V 403
 - Laboratoire de chimie physique, V 178
- Université de Lausanne, 20, 60, 223; C 25, 62, 112, 146, 309, 336; V 31, 181, 280, 402, 403
- Chemie-Dissertationen 1963, 223
 - Ecole de Pharmacie, C 111
 - Institut de Radiophysique Appliquée, 20; V 402, 403
 - Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, C 25
 - Laboratoire de chimie organique, 60
 - Laboratoire de Physique, V 31
- Université de Neuchâtel, C 309, 396
- Institut de chimie, 59, 106, 309
- Université de Paris, Laboratoire de chimie organique des hormones, N 27
- University of Adelaide, V 280
- University of Cambridge, N 27
- University of Glasgow (England), Chemistry Department, N 62, 176, 227, 375
- University of Leeds (England), Department of Colour Chemistry and Dyeing, 293; N 176
- University College, London, V 180
- University of Indiana, Lafayette, Department of Chemistry, N 364
- University of Miami, C 62
- University of the Pacific, Stockton (California), Department of Chemistry, 265
- University of Utah, Salt Lake City, N 176
- Untersuchung des Rhein-Wassers; Bericht über die physikalisch-chemische - IV, 1959-1960, B 412
- ## V
- Valenzzustände; Synthese, Strukturverhalten und - der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drucke, 93
- Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der Oxydation von Aromaten, 212; V 185
- VAN DER WANT G.M. M 312
- Vapor Pressure of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, The -, 110
- Varian AG, Research Laboratory, Zürich, V 258
- Vaudoise, Société - des Sciences Naturelles, N 364; V 31, 67, 68
- Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, C 175; V 32, 189, 367
- Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische -, N 277
- Verfahrens-Ingenieure, Jahrestreffen 1964, in Basel, 4. bis 7. Oktober, C 396; N 310
- Jahrestreffen 1965, in Nürnberg, 28. September bis 1. Oktober, N 397
- Verfahrensoptimierung in der chemischen Industrie, Dechema-Monographie 50, N 337
- Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, N 28
- Versammlungen, Kongresse, V 31, 67, 114, 148, 178, 255, 278, 312, 338, 366, 398
- vie, Durée de - des acides gras dans différents tissus chez la souris, V 281
- Vitamin-Bestimmungen, B 287
- Vitamininstitut, Schweizerisches -, C 61
- Vobasin-methojodid, Zur Struktur von -, 173
- Volatile Silicon Compounds, B 34
- Vorträge, N 27, 62, 113, 146, 176, 227, 337, 364, 397
- VRIES DE, V 148
- ## W
- WAGNER G. C 336
- WAHLI H.R. M 147
- WAIDELICH W. N 176
- WALDER F. C 336
- Wandel in der chemischen Technik, B 136

XXVIII

Dr.A. Wander AG, Bern, C 254; M 148
 Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung, 59
 Waschrohstoffe; Tenside, Textilhilfsmittel, -, B 316
 Wassers; Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rhein- - IV, 1959-1960, B 412
 WASSERMANN R.D. C 146
 Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für -, C 176; V 32
 Wasserversorgungskongreß, VI. Internationaler -, N 113
 Water Pollution Control Federation, C 175
 Weichmachern, Analyse von - mittels Dünnschichtchromatographie, M 312
 Weichmachern für Polyvinylchlorid, Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von -, M 312
 Weichmacher, Zur Thermodynamik des Systems Polyvinylchlorid und -, M 312
 WEIBEL M. C 146
 Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), N 337
 1. Welt-Fett-Kongreß, in Hamburg, 12. bis 18. Oktober 1964, N 63
 Wenger & Cie., Ingenieurbureau, Zürich, 232
 Werder-Preis und -Medaille 1962 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 26
 Werkstoffe für extreme thermische, mechanische und chemische Beanspruchung; Europäisches Symposium über neue -, N 62

Werkstofftabellen, Dechema- -, 12. Lieferung, B 288
 WESTPHAL O. C 146; N 27
 WIELAND H. C 364
 Heinrich-Wieland-Preis für Arbeiten auf dem Gebiet der Biochemie, Physiologie und Klinik der Fette, C 364
 WIELAND T. C 364
 Wilkens Instrument + Research AG, Basel, N 365
 WILKER P. C 277, 364
 WILLHALM B. N 176
 WINKLER U. C 176, 277
 WINNACKER K. B 316
 Wirtschaft, 32, 68, 115, 152, 190, 229, 260, 285, 313, 340, 367, 409
 Wissenschaftspreis 1963 der Stadt Basel, C 113
 Wissenschafts-Preis der Stadt Paris, Großer -, C 146
 Witco Chemical France S.A. N 63
 WITTIG G. N 63
 WOLF H.O. C 364
 WOHLER V. M 29
 WOHNICH J. C 27
 Wollfärberei Bürglen TG, C 175
 Wollforschung; 3. Internationaler Kongreß für -, in Paris, 29. Juni bis 9. Juli 1964, N 227
 Wüstensand, Festigung von - durch Latex, N 228

X

Xenontetrafluorid, Reaktionen mit -, V 188

Y

YAZGI A. N 227

Z

ZÄHRINGER J. C 396
 Zeiß-Gruppe, Konzentration innerhalb der -, N 228
 Zementfabrik; Grundsteinlegung für eine neue - in Cornaux NE, C 254
 Zimmer, Frankfurt am Main, V 187
 ZIMMERMANN R. M 311
 zinc, Sur le fractionnement des terres rares par cristallisation de leurs nitrates hexahydratés et des nitrates doubles des terres rares et de -, V 181
 ZINKERNAGEL, V 257; Erratum 344
 ZINSTAGG C. C 396
 $ZnCl_2$ et $TiCl_4$, Constantes de Hammett et vibration carbonyle d'acétophénone para-substituées et de leurs composés d'addition avec -, V 178
 ZOBRIST L. C 254
 ZOLLINGER H. C 26, 396
 ZÖLLNER N. C 364
 Zonenschmelzens in der präparativen Chemie, Die Bedeutung des -, 300
 Zuckertransport, Kinetik der Darm-Saccharase und -, V 405
 Zusammensetzung der Lebensmittel, Die -, B 413
 ZWICKY H. N 364
 zytolisierenden Effektes, Voraussetzung für das Zustandekommen eines - durch Phospholipase A, V 281

Strahleneinwirkung auf Cellulose und pflanzliche Gerüstsubstanzen

Von HANS LÜCK und FRIEDRICH DELL

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Summary

The alterations of cellulose, hemicellulose, lignin and pectin caused by ionizing radiation are being discussed. Doses above 1 Mrad cause a remarkable degradation of cellulose, especially a splitting of the 1,4- β -glucosyl bond. Carbonyl and, to a smaller extent, also carboxyl groups are formed. Numerous break-down products appear such as mono-, di- and oligo-saccharides, cellulodextrins, acids (for instance 2-ketogluconic acid and its lactone, 2-ketocellobionic acid), reductones, and gases ($\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$). Irradiated cellulose is more sensitive against the influence of cellulase, cellulose splitting micro-organisms and acid hydrolysis. A radiation induced polymerization of cellulose with other substances, such as styrene, acrylonitrile, vinyl monomers, is possible.

Lignin which has a certain protecting effect on cellulose is less sensitive against irradiation than cellulose. Hemicelluloses are much easier degraded than cellulose. Pectins too, especially protopectins are very sensitive against ionizing radiation when doses surpass 0.01 Mrad. On the other hand pectin jellies made from sugar, acid and pectin are only affected by doses above 1 Mrad.

Über die Veränderungen von Polysacchariden im Hinblick auf eine Strahlenkonservierung von Lebensmitteln wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹. Die Veränderungen der Gerüstsubstanzen von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Pektine) sind z.B. mit für das Weichwerden von bestrahltem rohem Obst und Gemüse², für die Änderung des Quellungsvermögens von bestrahltem Trockengemüse³ oder für die Abnahme des Rohfasergehaltes in stark bestrahlten pflanzlichen Produkten³ verantwortlich. Praktische Bedeutung haben aber nicht nur die strahlenbedingten Veränderungen an Lebensmitteln, sondern auch an deren Verpackung (Papier, Holz) und an Verbandmaterialien (Watte, Binden). In der vorliegenden Mitteilung sollen deshalb die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung ionisierender Strahlen auf Cellulose und cellulosehaltige Materialien zusammengefaßt werden. Es liegt mittlerweile ein umfangreiches Schrifttum über die Bestrahlung von Holz, Zellstoff, Papier, Baumwollfasern und Cellulosederivaten vor, ohne daß der Mechanismus der Strahlenwirkung

ausreichend geklärt ist. Je nach Bedingungen kann Cellulose durch ionisierende Strahlen oxydiert, depolymerisiert bzw. hydrolysiert oder auch polymerisiert werden. Die wichtigsten Veränderungen werden im folgenden näher betrachtet.

1. Strahlenarten

Röntgen- und Elektronenstrahlen erzeugen, soweit bisher bekannt, bei gleichem Ausgangsmaterial und gleicher Dosis und Dosisleistung die gleichen Veränderungen. Anders sind dagegen die durch Neutronen ausgelösten Effekte.

GILFILLAN und LINDEN⁴ fanden Unterschiede in der Festigkeit von Cellulose und Kunststoffasern nach Behandlung mit Neutronen und γ -Strahlen gleicher Dosis. TESZLER und Mitarbeiter^{5,31}, die den Einfluß von γ -Strahlen und Neutronen auf Baumwollcellulose und verschiedene Cellulosederivate (Kunstseide) untersuchten, fanden bei gleicher Dosis die gleichen physikalischen Veränderungen (Abnahme der Viskosität, Elastizität und Zugfestigkeit), aber Unterschiede in den chemischen Vorgängen. Neutronen bewirkten sowohl Hydrolyse als auch Oxydation, während γ -Strahlen vorwiegend Oxydationen verursachten. Die Veränderungen waren allein von der Gesamtdosis abhängig, gleichgültig, ob diese auf einmal oder in mehreren Einzeldosen einwirkte. Verschiedene Cellulosematerialien zeigten bei gleicher Dosis sehr unterschiedliche Empfindlichkeiten.

Die Effekte von Elektronen- und γ -Strahlen unterschieden sich nach PAN und Mitarbeitern⁶ nicht. In beiden Fällen nahm die Viskosität mit zunehmender Dosis ab und die Kupferzahl (Reduktionsvermögen) zu.

2. Veränderungen von Cellulose und Cellulosederivaten

Die hauptsächlichsten chemischen Veränderungen der Cellulose nach Einwirken ionisierender Strahlen sind, wie bereits erwähnt, Spaltung der Cellulosekette, zum Teil auch Vernetzung und Copolymerisation, Bildung von reduzierenden Gruppen und Säuregruppen⁷, Abgabe

¹ R. KOHN und H. LÜCK, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* 56 (1960) 1.

² F. P. BOYLE, Z. I. KERTESZ, R. E. GLEGG und M. A. CONNOR, *Food Res.* 22 (1957) 89.

³ H. LÜCK, A. SCHILLINGER und R. KOHN, *Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch.* 111 (1960) 307.

⁴ E. S. GILFILLAN und L. LINDEN, *Textile Res. J.* 25 (1955) 773.

⁵ O. TESZLER und Mitarbeiter, *Textile Res. J.* 28 (1958) 131 und 456.

⁶ HUO-PING PAN, B. E. PROCTOR und S. A. GOLDBLITH, *Textile Res. J.* 29 (1959) 415.

⁷ F. A. BLOUIN und J. C. ARTHUR, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 470.

von H_2 , CO_2 und CO . Diese Vorgänge beeinflussen naturgemäß auch die physikalischen Eigenschaften, so daß *in summa* Viskosität, Elastizität und Zugfestigkeit abnehmen. Bereits 1929 berichteten SHOEFFLE und CONNELL⁸, daß beim Bestrahlen von Papier mit Kathodenstrahlen H_2 , CO_2 und CO entstanden und daß das Papier spröde und brüchig wurde. Weiter wird die Cellulose empfindlicher gegen Angriffe von außen. So fanden LAWTON und Mitarbeiter⁹, daß Bast (*basswood*) nach der Bestrahlung mit Elektronenstrahlen ($6,5 \cdot 10^6$ rep, 1 MeV) von Pansenbakterien vergoren wurde. Bei 10^8 rep war die Vergärungsfähigkeit mit der von Heu zu vergleichen. Der Bast wurde hygroskopisch und zerreibbar. Der Gehalt an flüchtigen Säuren, an reduzierenden Zuckern und die Löslichkeit nahmen gegenüber 10^7 rep stark zu. Auch die Abbaugeschwindigkeit bestrahlter Cellulose durch Cellulase ist gewöhnlich erhöht (OKADA¹⁰), ebenso kann die Säurehydrolyse durch vorheriges Bestrahlen beschleunigt werden (SAEMAN und Mitarbeiter¹¹).

2.1. Depolymerisation

Der Dosissschwellenwert für die Degradation von isolierter Cellulose durch Bestrahlung liegt, wie GLEGG und KERTESZ¹² aus Viskositätsmessungen folgern, bei 2,8 bis $8,1 \cdot 10^4$ rad. PAN und Mitarbeiter⁶ fanden bis 10^5 rad nur eine geringe Abnahme der Viskosität. Ab 5 bis $10 \cdot 10^6$ rad wurde die Faserstruktur zerstört, und die Cellulose verlor ihre Textileigenschaft¹³. Mikroskopische Untersuchungen an bestrahltem Sulfatzellstoff (10^6 bis 10^7 r, Dosisleistung $3,3 \cdot 10^6$ r/h) zeigten nach Behandlung mit Schweitzers Reagens keine wesentliche Änderung in den äußeren Lagen der Faserwände. Bei $5 \cdot 10^6$ r war eine geringe Zerstörung zu sehen, die sich bei 10^7 r stärker auswirkte (KORCHEMKIN und Mitarbeiter¹⁴).

Allgemein läßt sich sagen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulose bis zu einer Gesamtdosis von 10^6 rad nicht oder nur geringfügig beeinflusst werden. Von da an nehmen aber die Veränderungen mit steigender Strahlendosis schnell zu⁷.

Die Beziehung zwischen Strahlendosis und Degradation von Cellulose und Pektin ist von GLEGG und KERTESZ¹⁵ untersucht worden. Die Größe der Degradation, die aus der Abnahme der Viskosität unmittelbar nach der Bestrahlung bestimmt wurde, war für γ -Strahlen proportional dem Logarithmus der Dosis.

Ein Abbau von Baumwolle und Cellulosederivaten durch Elektronen oder Reaktorbestrahlung wurde auch von LITTLE¹⁶ beobachtet. Ähnliche Ergebnisse berichteten LAWTON und Mitarbeiter⁹ nach Elektronenbehandlung von Cellulose (800 kV) und BOBETH und Mitarbeiter¹⁷ nach Neutronenbehandlung von Flachsfasern.

FREIDIN und Mitarbeiter¹⁸, die Holz- und Baumwollcellulose mit γ -Strahlen behandelten, bestimmten die Degradation aus der Löslichkeit des bestrahlten Materials in Wasser oder in verschiedenen konzentrierter Natronlauge. Die löslichen Komponenten wurden nach Hydrolyse mit 1prozentiger H_2SO_4 untersucht, und es ergab sich, daß die Degradation von Holzcellulose mit steigender Strahlendosis bis $5 \cdot 10^8$ rad von 4,1 (unbestrahlt) auf 36,2% zunahm.

Cellulosederivate (Äthylcellulose, Cellulose-2,6-dipropionat u.a.) verloren nach Einwirkung radioaktiver Strahlen ($0,5$ bis $1 \cdot 10^{18}$ nvt) ihre Zugfestigkeit, wurden sehr weich und brüchig, bekamen Risse und verfärbten sich gelb bis bräunlich (SISMAN und BOPP¹⁹). Die 1,4- β -Glucosyl-Bindung scheint nach diesen Autoren besonders empfindlich gegenüber ionisierenden Strahlen zu sein. Die Substituenten hatten nur einen geringen Einfluß auf die Kettenspaltung.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bestrahlte Cellulose leichter durch Säure hydrolysiert wird. SAEMAN und Mitarbeiter¹¹ nehmen an, daß die durch Bestrahlung verursachte Desorganisation der Struktur des Cellulosemoleküls den Angriff wäßriger Säurelösungen erleichtert. Die genannten Autoren haben die Degradation durch Viskositätsmessungen nach der Cu-Äthylendiamin-Methode und durch Bestimmung des Hydrolysegrades und des Gesamtglucosegehaltes bei vollständiger Hydrolyse verfolgt. Die Viskosität von Baumwollfasern nahm bei Bestrahlung genauso schnell ab wie die von Sulfatzellstoff (800 kV Elektronen), obgleich die Säurehydrolyse des sogenannten resistenten Anteils von unbestrahltem Sulfatzellstoff doppelt so schnell wie die von unbestrahlten Baumwollfasern erfolgte. Die Depolymerisation verläuft in kristallinen und in nichtkristallinen Celluloseformen gleich schnell. Danach hat die physikalische Struktur einer bestimmten Cellulose keinen Einfluß auf die Strahlendepolymerisation. Dagegen besitzt, wie später berichtet wird, der Grad der Orientierung der Faser einen Einfluß auf die strahleninduzierte Vernetzung. Nach USMANOV und Mitarbeitern²⁰ ist die dichter gepackte Hydrocellulose (hydrolysierte Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 70 bis 150) weniger empfindlich ge-

⁸ C. S. SHOEFFLE und L. H. CONNELL, *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 529.

⁹ E. J. LAWTON, W. D. BELLAMY, R. E. HUNGATE, M. P. BRYANT und E. HALL, *Science* 113 (1951) 380.

¹⁰ S. OKADA, R. KRAUNZ und E. GRASSNER, *Radiation Res.* 12 (1960) 607.

¹¹ J. F. SAEMAN, M. A. MILLETT und E. J. LAWTON, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2848.

¹² R. E. GLEGG und Z. I. KERTESZ, *J. Polymer Sci.* 26 (1957) 289.

¹³ J. C. ARTHUR, F. A. BLOUIN und R. J. DEMINT, *Amer. Dyestuff Rep.* 49 (1960) 21.

¹⁴ F. I. KORCHEMKIN, YU. M. MALINSKIĭ und G. V. SUKHOV, *Trudy Leningrad. Lesotekh. Akad. im. S. M. Kirova* 1960, No. 91, Pt. I, 101; *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 2607.

¹⁵ R. E. GLEGG und Z. I. KERTESZ, *Science* 124 (1956) 893.

¹⁶ K. LITTLE, *Nature* 170 (1952) 1075.

¹⁷ W. BOBETH, A. HEGER und A. WEIHS, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 12 (1961) 423.

¹⁸ A. S. FREIDIN, YU. M. MABUSKIĭ und V. L. KARPOV, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 1 (1959) 784; *Ref. Chem. Abstr.* 54 (1960) 17876.

¹⁹ O. SISMAN und C. D. BOPP, *ORNL-928* (1951); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 8 (1954) 2792.

²⁰ KH. U. USMANOV, E. I. KALABANOVSKAYA und R. B. DAMOVSKIĭ, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 3 (1961) 233; *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 2607.

gen Strahlen als natürliche Cellulose. Die durch Bestrahlung ausgelöste Auflockerung war reversibel.

In dem gleichen Maße wie ionisierende Strahlen Cellulose hydrolysieren, wird auch Glucose zerstört. Der Glucosegehalt nahm nach Einwirkung von 10^7 rad merklich ab (SAEMAN und Mitarbeiter¹¹). Das Hydrolysat von bestrahlten Baumwollfasern ($5 \cdot 10^8$ rep) enthielt nur noch 54 % des zu erwartenden Zuckergehaltes. Daraus muß geschlossen werden, daß die zur Erreichung des theoretischen Zuckergehaltes fehlende Glucose bei der Bestrahlung zerstört worden ist. Aus den Ergebnissen von SAEMAN und Mitarbeitern hat CHARLESBY²¹ gefolgert, daß die Reaktionen der Theorie der ungezielten Kettenspaltung entsprechen. Auf Grund dieser Überlegungen konnte er aus den experimentellen Daten die zur Spaltung der Hauptkette eines Polymeren verbrauchte Energie E_d für Cellulose berechnen. Er fand, daß sowohl bei Sulfitzellstoff als auch bei Baumwollfaserzellstoff die zur Spaltung der Kette verbrauchte Energie $E_d = 9$ eV beträgt. Eine Dosis von 10^6 rep kann nach den Berechnungen 0,16 % der Bindungen der Cellulose spalten, eine solche von 10^8 rep müßte etwa 14 bis 15 % der Bindungen sprengen. Das stimmt mit den Ergebnissen von SAEMAN und Mitarbeitern¹¹ überein, die fanden, daß bei einer Dosis von 10^8 rep nach Hydrolyse etwa 14 % weniger reduzierende Zucker entstehen, als theoretisch zu erwarten ist.

Sehr wahrscheinlich wird die 1,4-Acetalbindung zwischen den Glucoseeinheiten beim Bestrahlen gesprengt. Wenn diese Bindung erhalten bliebe, müßten, wie aus der später angegebenen Formel (1) zu ersehen ist, wenigstens zwei der Ringbindungen aufbrechen, um eine Kettenspaltung zu erreichen. Statistisch gesehen ist dieser Fall wegen des geringen Wertes für E_d (9 eV) sehr unwahrscheinlich. Ähnliche Überlegungen dürften auch für die meisten anderen Polysaccharide gelten.

Einfluß der Gasatmosphäre: Über den Einfluß der Gasatmosphäre, insbesondere des Sauerstoffs, auf die strahleninduzierten chemischen Reaktionen der Cellulose bestehen unterschiedliche Meinungen. Wahrscheinlich ist die Wirkung auf die Kettenspaltung nur gering. Ähnliches gilt auch für die Gegenwart von H_2O bzw. Feuchtigkeit. HARMON²², der den Einfluß des Sauerstoffs bzw. der Luft auf die physikalischen Veränderungen von verschiedenen bestrahlten Faserstoffen, u. a. auch Baumwollcellulose, prüfte, fand Unterschiede in der Degradation nach γ -Bestrahlung in Luft und im Vakuum. Nach GLEGG²³ ist Sauerstoff für die bei Cellulosebestrahlung beobachtete Spät- oder Nachwirkung auf die Degradation verantwortlich.

GEACINTOV und Mitarbeiter²⁴ stellten bei Polymerisationsversuchen an Cellophan mit Vinylmonomeren,

allerdings mit UV-Licht, in Gegenwart von Sauerstoff einen um 20 % höheren Grad der Verknüpfung als im Vakuum fest. Die Größe der Umwandlung der Monomeren war in Luft 3mal so groß wie im Vakuum. BLOUIN und Mitarbeiter²⁵ bestrahlten gereinigte Baumwollcellulose mit γ -Strahlen (10^5 bis 10^7 r) unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre und beschrieben folgende Effekte, die wenig oder gar nicht von der Gasatmosphäre abhingen: Abnahme der Zugfestigkeit, Spaltung der Celluloseketten, Zunahme der Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkalien, geringe Änderung des Wassergehaltes und relativ unveränderte Infrarotspektren. In bezug auf die Depolymerisation stellten sie, ebenso wie ZURAKOWSKA-ORSZAGH und PIENIAZEK²⁶ bei verschiedenen anderen Cellulosematerialien, keinen durch Sauerstoff- oder Stickstoffeinfluß bedingten Unterschied fest. Ebenso fanden auch FREIDIN und Mitarbeiter¹⁸ keinen Einfluß der Gasatmosphäre auf die Oxydation der Degradationsprodukte. Nach neueren Untersuchungen von USMANOV und Mitarbeitern²⁰ ist die beim Befeuchten mit Wasser freiwerdende Wärme größer, wenn die Cellulose an der Luft bestrahlt wurde, als wenn dies im Vakuum erfolgte (γ -Strahlen, $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^7$ r). Für den Effekt wird der stärkere oxydative Abbau beim Bestrahlen an der Luft verantwortlich gemacht.

Einfluß des Wassergehaltes: GLEGG und KERTESZ^{12,15} bestrahlten Baumwoll- und Holzcellulose mit einem Wassergehalt von 3,3, 4,6 und 5,6 % mit γ -Strahlen ($6 \cdot 10^4$ bis $2,3 \cdot 10^6$ r) und beobachteten nur einen geringen oder gar keinen Einfluß der Feuchtigkeit auf die Änderung der Viskosität (Cu-Äthylendiamin-Methode). Proben mit niedrigem Wassergehalt (0,26 bis 0,32 %) zeigten nach der Bestrahlung eine Nachwirkung: Die Viskosität der bestrahlten Proben nahm während der Lagerung bei Zimmertemperatur (bis zu 30 Tagen) laufend ab. Diese Degradation lag in der gleichen Größenordnung wie die durch Bestrahlung erhaltene. Die Dauer der Nachwirkung war unabhängig von der Bestrahlungsdosis. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei anderen Stoffen (Nucleinsäuren, Trypsin, Pepsin und Bacteriophagen) beobachtet worden; jedoch zum Unterschied von diesen Substanzen zeigten Cellulose und Pektin nur eine Nachwirkung bei sehr niedrigem Wassergehalt.

GLEGG²³ untersuchte auch den Einfluß von Sauerstoff und Wasserdampf auf die Bestrahlung von Holzcellulose. Holzcellulose, die unter Stickstoffatmosphäre von 2 mm mit γ -Strahlen (10^5 r) bestrahlt worden war, wurde nach der Bestrahlung einer Atmosphäre von O_2 -freiem Wasserdampf, von sauerstoffgesättigtem Wasserdampf und von trockenem Sauerstoff ausgesetzt. Aus der Änderung der Viskosität nach Bestrahlen in Stickstoff wurde geschlossen, daß Sauerstoff die durch Nachwirkung verursachte Degradation auslöst und Zugabe von Wasser sie wieder beendet.

²⁵ F. A. BLOUIN und J. C. ARTHUR, *Textile Res. J.* 28 (1958) 198.

²⁶ J. ZURAKOWSKA-ORSZAGH und J. PIENIAZEK, *Polish Acad. Sci. Inst. Nucl. Res., Rept. No. 206/ChR* (1960); *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 15706.

²¹ A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* 15 (1955) 263.

²² D. J. HARMON, *Textile Res. J.* 27 (1957) 318.

²³ R. E. GLEGG, *Radiation Res.* 6 (1957) 469.

²⁴ N. GEACINTOV, V. T. STANNETT, E. W. ABRAHAMSON und J. J. HERMANS, *Proc. Cellulose Conf., Zud, Syracuse 1959*, 142; *Ref. Chem. Abstr.* 54 (1960) 882.

2.2. Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen

Weitere wichtige strukturelle Veränderungen bei der Bestrahlung von Cellulose sind die Bildung von C=O- und COOH-Gruppen (ARTHUR und Mitarbeiter¹³, BLOUIN und Mitarbeiter²⁵).

Nach ZAPOL'SKIĬ²⁷, der die Einwirkung von UV-Strahlen auf Cellulose spektroskopisch untersucht hat, wurden bei Bestrahlung an der Luft hauptsächlich glucosidische Bindungen gesprengt. Ein Teil der absorbierten Lichtquanten verursachte eine Oxydation der alkoholischen Gruppen. Nach Spaltung der glucosidischen Bindung trat ein «Lumineszenz-Zentrum» auf, das der CO-Gruppe zugeordnet wurde. In dem Maß, wie diese Gruppen zunahmen, wanderte das Maximum der Lumineszenz in Richtung längerer Wellen. Es wird angenommen, daß die CO-Gruppen die Initiatoren der photochemischen Reaktion sind.

Bei den durch hochenergetische Strahlen induzierten chemischen Veränderungen scheint es sich ebenfalls vorwiegend um oxydative Reaktionen, die zum Abbau der Cellulose führen, zu handeln. Zur Untersuchung dieser Vorgänge bestrahlten BLOUIN und Mitarbeiter⁷ gereinigte Baumwollcellulose mit γ -Strahlen in O₂-Atmosphäre. Die genauen Versuchsbedingungen und -ergebnisse gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1: Veränderungen bestrahlter Baumwollcellulose⁷

	Probe A	Probe B
Bestrahlungsbedingungen		
Strahlenquelle	γ -Strahlen von Reaktor-brennelementen	⁶⁰ Co
γ -Energie, MeV	Weites Spektrum	1,17 und 1,33
Einzeldosis, r/hr	3,0 · 10 ⁶ (52%) 6,4 · 10 ⁶ (48%)	0,53 · 10 ⁶
Gesamtdosis, r	10 ⁸	10 ⁸
Baumwolle/Sauerstoff, g/ml	1:8,5	1:7,5
Feuchtigkeitsgrad, %	7,24	5,37
Chemische Analyse		
Bestrahlte Probe		
Carbonylgruppen, mol/g	3,04	3,01
Carboxylgruppen, mol/g	0,155	0,177
Polymerisationsgrad	39	54
Wasserlöslichkeit, %	9,7	9,7
Bestrahlte Probe, mit H₂O gewaschen		
Carbonylgruppen, mol/g	2,63	2,64
Carboxylgruppen, mol/g	0,069	0,068
Polymerisationsgrad	48	41

Zusammenfassend ergibt sich aus Tabelle 1, daß nach Einwirkung von 10⁸ rad Carbonylgruppen (3,0 mol/g) und Carboxylgruppen (0,16 bis 0,18 mol/g) entstehen. Rund 10% der Bestrahlungsprodukte waren wasser-

löslich. Von diesen wasserlöslichen Substanzen lösten sich 3,8% (bezogen auf die Gesamtprobe) in 90prozentigem Alkohol. In diesen alkohollöslichen Substanzen konnten 3,2 mol/g reduzierende Gruppen und 1,7 mol/g Säuregruppen festgestellt werden. Die papierchromatographische Analyse der alkohollöslichen Substanzen ergab folgende reduzierend wirkende Stoffe: Glucose, Arabinose, Erythrose, Glyoxal, Cellobiose und Oligosaccharide von der Cellotriose bis zur Celloheptose. An Säuren wurden 2-Ketogluconsäure, das Lacton der 2-Ketogluconsäure und 2-Ketocellobionsäure sowie fünf nicht-identifizierte Säuren gefunden. Die UV-Absorptionsspektren der alkohollöslichen und alkoholunlöslichen Fraktionen bestätigten die Anwesenheit der 2-Ketogluconsäure und der homologen Reihe der Cellodextrine.

Im IR-Spektrum bestrahlter Cellulose trat eine neue Bande bei 5,75 μ auf, welche einer CO-Schwingung, die wahrscheinlich zu einer COOH-Gruppe gehört, entsprach. Die alkoholunlösliche Fraktion konnte von den genannten Autoren nicht papierchromatographisch getrennt werden. Im wasserlöslichen Anteil waren kein Methanol, kein Formaldehyd und keine Ameisensäure nachzuweisen. Dagegen konnte in schwach alkalischer Lösung mit Tillmans Reagens die Anwesenheit von Reduktionen festgestellt werden. Sowohl die wasserlösliche als auch die wasserunlösliche Fraktion enthielt keine Peroxyde.

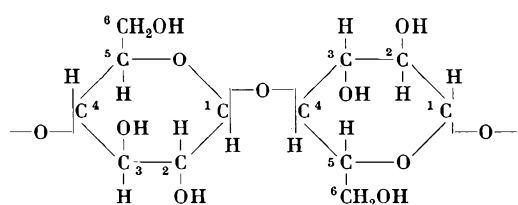
Das Verhältnis CO : COOH : Kettenspaltung betrug bei Bestrahlung in O₂-Atmosphäre 19 : 0,5 : 1. Das bedeutet, daß auf zwei Kettenspaltungen eine COOH-Gruppe kommt. Außerdem werden sehr viel mehr reduzierend wirkende Carbonylgruppen als Carboxylgruppen gebildet. Die in einem Massenspektrometer durchgeführte Analyse der gebildeten Gase ergab: 60% CO, 20,2% CO₂, 9,3% H₂ und 10,7% O₂. Die durch Bestrahlung ausgelösten Reaktionen hatten 88% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs verbraucht.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse diskutieren BLOUIN und Mitarbeiter folgenden Abbau: Jedes C-, O- und H-Atom kann von der Strahlenenergie angeregt und somit reaktionsfähig werden. Wird das C-1-Atom aktiviert, so erfolgt die Kettenspaltung unter Bildung einer 2-Ketogluconsäure-Gruppe am reduzierenden Ende der Kette, während am anderen, nichtreduzierenden Ende die Glucose-Einheit unverändert bleibt, dabei wird 1 mol Sauerstoff verbraucht. Bei Aktivierung des C-4-Atoms wird am nichtreduzierenden Ende der Kette eine Ketogruppe ausgebildet und am freiwerdenden, reduzierenden Ende bleibt die Glucose-Einheit unverändert [s. Formel (1)]. Das würde auch erklären, warum, wie oben angeführt, bei jeder zweiten Kettenspaltung eine Säuregruppe entsteht. Die Verteilung der Säuregruppen auf die verschiedenen Fraktionen der bestrahlten Cellulose zeigte, daß die Bildung der Säuregruppen ein Vorgang ist, der sich vor allem am Kettenende abspielt. Die aus den Monosaccharid-Einheiten am häufigsten gebildete Säure war die 2-Ketogluconsäure.

²⁷ O. B. ZAPOL'SKIĬ, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 3 (1961) 376; Ref. Chem. Abstr. 55 (1961) 27879.

Die Verteilung der reduzierend wirkenden Gruppen auf die verschiedenen Fraktionen der bestrahlten Cellulose deutet darauf hin, daß diese Gruppen weitgehend gleichmäßig über die ganze Cellulosekette verteilt sind. Das setzt aber eine Aktivierung der C-Atome in 2-, 3-, 5- und 6-Stellung und Oxydation der dortigen Carbinolgruppen voraus. Der freiwerdende Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff der Bestrahlungsatmosphäre und bildet Wasser. Mit dieser Annahme erklären BLOUIN und Mitarbeiter den hohen Sauerstoffverbrauch von 88 % bei Bestrahlung in Sauerstoffatmosphäre.

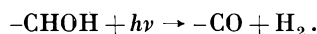
Nach den eben besprochenen Ergebnissen, die zum Teil den bereits vorher angeführten Untersuchungen anderer Autoren widersprechen, muß man annehmen, daß die eigentliche Kettenspaltung durch ionisierende Strahlen weitgehend unabhängig vom umgebenden Gas ist. Die Anwesenheit von Sauerstoff muß aber einen Einfluß auf die Art der Spaltprodukte haben. Eingehende Untersuchungen darüber, welche Stoffe bei Bestrahlung im Vakuum und welche in Gegenwart von Sauerstoff entstehen, würden noch wesentlich zur Klärung des Reaktionsmechanismus beitragen. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich wahrscheinlich folgendes Bild der Kettenspaltung in Anwesenheit von Sauerstoff:



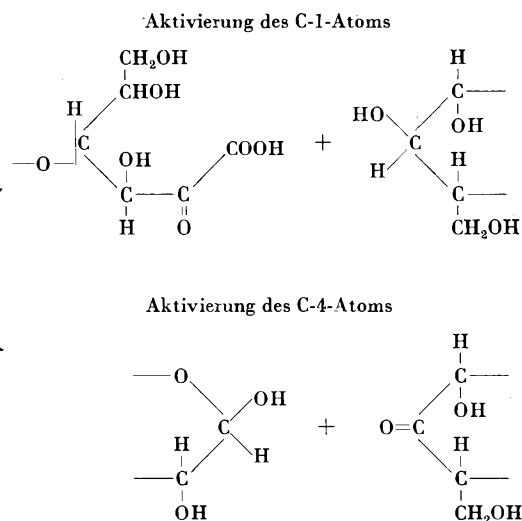
2.3. Gasbildung

Das bei der Bestrahlung gebildete CO und CO₂ wird im allgemeinen als sekundäres Degradationsprodukt angesehen. CO entsteht wahrscheinlich beim Abbau von Aldehyden und/oder Ketonen, CO₂ bei der Decarboxylierung von Carboxylgruppen. Da bei der Bestrahlung, wie oben gezeigt, weit mehr reduzierend wirkende Gruppen als Carboxylgruppen entstehen, ist auch die Menge an CO größer als an CO₂⁷ (siehe auch die im vorigen Abschnitt angegebenen Gasmengen bei Bestrahlung in Sauerstoff). Mit der Entwicklung von H₂, CO und CO₂ bei der Bestrahlung von getrockneter und gereinigter Baumwollcellulose im Vakuum (40 °C), allerdings mit UV-Licht, befaßten sich FLYNN und Mitarbeiter²⁸. Danach gehorcht die H₂-Entwicklung der Gleichung: $dx/dt = k/(1 + ax)$, worin t die Zeit, x die gebildete Menge an H₂-Molen, k (die Anfangsgeschwindigkeit) und

a Konstanten bedeuten. $\log k$ gegen den Logarithmus der Bestrahlungsintensität I_a aufgetragen, ergab eine Gerade. Die Anfangskonzentration an H₂ zu Beginn der Bestrahlung lag in der Größenordnung von 10^{-2} mol/N $h\nu$. Während sich die Wasserstoffbildung mit der Bestrahlungszeit änderte (sie nahm mit zunehmender Dosis ab), blieb die CO- und CO₂-Entwicklung relativ konstant. Sie nahm nur anfangs etwas ab und stieg dann langsam wieder an. Die Anfangskonzentration an CO und CO₂ betrug 10^{-3} mol/N $h\nu$. Für die Entstehung des Wasserstoffs wird von FLYNN und Mitarbeitern folgende Theorie vorgeschlagen. Die alkoholischen Gruppen unterliegen einer Photolyse nach der Gleichung:



Als Erklärung für die H₂-Abnahme wurde angenommen, daß durch eine nichtflüchtige Filterschicht aus CO-Gruppen die Größe der Photolyse abnimmt, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion gestört und die H₂-Entwicklung gehemmt wird. Ob ein ähnlicher Mechanis-



mus auch bei der Einwirkung hochenergetischer Strahlen besteht, bleibt zu untersuchen.

2.4. Vernetzung, Copolymerisation

Verschiedene Autoren (u.a. CHARLESBY²⁹, LAWTON und Mitarbeiter³⁰) haben gefunden, daß sich Polymere auf Grund ihres Verhaltens bei Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen in zwei Gruppen einteilen lassen, solche, die sich bei Bestrahlung vorwiegend vernetzen, und solche, die bevorzugt gespalten werden.

Auf Grund der Erfahrungen bei der Kunststoffbestrahlung gilt allgemein, daß sich Stoffe mit Hydroxyl-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppen nicht oder sehr

²⁸ J. H. FLYNN, W. K. WILSON und W. L. MORROW, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 60 (1958) 229, Research Paper 2841.

²⁹ A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

³⁰ E. J. LAWTON, A. M. BUECHE und J. S. BALWIT, *Nature* 172 (1953) 76.

schlecht polymerisieren lassen, da diese Gruppen stabilisierend wirkende Radikale bilden, die als Inhibitoren oder Verzögerer von Kettenreaktionen in Erscheinung treten. Ähnliches gilt auch für Cellulose. Wenn auch insgesamt eine Spaltung beobachtet wird, so können unter gewissen Bedingungen auch Vernetzungen stattfinden. GILFILLAN und LINDEN⁴ beobachteten zum Teil eine Festigung von Cellulose-Kunststoffasern. Bei der weiteren Bestrahlung wurden diese zusätzlichen Bindungen wieder gelöst. Der Effekt war bei Einwirkung von γ -Strahlen gleicher Dosis bei verschiedenen Materialien sehr unterschiedlich. Bei Behandlung mit Neutronen wurde ziemlich einheitlich ein Abbau beobachtet.

Nach TESZLER und RUTHERFORD³¹ hat der Orientierungsgrad, d. h. der Verlauf der Fasern, in den Cellulosematerialien einen Einfluß darauf, ob sie durch Strahlen bevorzugt vernetzt oder abgebaut werden. Natürlich hängt der Effekt von der Zahl der chemischen Bindungen ab, die bei einer gegebenen Strahlendosis brechen. Um die Bedingungen herauszufinden, unter denen sich die Eigenschaften der Cellulose bei einem Minimum an Degradation verändern lassen, ist sie auch in Anwesenheit von anderen Stoffen, die eine Vernetzung fördern, bestrahlt worden. KOBAYASHI³² untersuchte die Polymerisation der Cellulose mit Styrol unter der katalytischen Wirkung von γ -Strahlen. Die Reaktion ließ sich dadurch beschleunigen, daß die Cellulose während der Bestrahlung in einer H_2O_2 -Lösung aufgeschwemmt wurde, weil eine Beziehung zwischen der Zahl der aktivierten Stellen (z. B. Peroxydgruppen) und der Zahl der Verzweigungen besteht. Die Polymerisation wurde mit Hilfe der IR-Spektren und durch Bestimmung des Molekulargewichts verfolgt. Der Polymerisationsgrad der Cellulose-Styrol-Polymeren betrug $1,98 \cdot 10^6$.

Weitere Untersuchungen über die Anlagerung von Styrol an Cellulose unter der Wirkung von γ -Strahlen sind von OKAMURA und Mitarbeitern³³ beschrieben worden. Sie ließen die Cellulosefasern in einer 5- bis 10-prozentigen Lösung von Formamid in Methanol aufquellen und lösten das Styrol in Methanol. Die für eine maximale Reaktion günstigsten Konzentrationen waren 5% Formamid und 70% Styrol.

PAN⁶ gelang eine Polymerisation von Acrylnitril mit Baumwollcellulose durch γ -Bestrahlung. Die strahleninduzierte Polymerisation verschiedener ungesättigter Monomeren mit Cellulosematerial³⁴ kann dadurch gefördert werden, daß man die Cellulose vor der Bestrahlung aufquellen läßt. Als Quellungsmittel, die nicht polymerisierbar sein dürfen, kommen Säuren, Basen, Salze

oder auch Wasser in Frage. Die Wirkung der Bestrahlung kann u. U. auch durch die Anwesenheit bestimmter Substanzen (z. B. $CaWO_4$, ZnS oder Pb-Phosphore) erhöht werden, die in der Lage sind, Strahlenenergie zu absorbieren und sie auf die Reaktionsteilnehmer zu übertragen³⁵. Polymerisationsreaktionen von Cellulose und Cellulosederivaten mit verschiedenen Vinylmonomeren durch UV-Licht wurden von GEACINTOV und Mitarbeitern²⁴ beschrieben. Der Mechanismus der Photoreaktion besteht nach Meinung der Verfasser darin, daß ein H-Atom der Cellulose abgetrennt wird und sich ein Radikal bildet, an welchem die Verkettung stattfinden kann. Der Mechanismus ist komplizierter in Gegenwart von Sauerstoff, der eine 20prozentige Erhöhung des Polymerisationsgrades nach 12stündiger Bestrahlung bewirkte. Außer von den Versuchsbedingungen und den Substanzen, welche mit Cellulose verknüpft werden sollten, war der Umfang der Verknüpfung auch von der Konzentration der Monomeren abhängig, er war außerdem proportional der Bestrahlungszeit.

Über die Veränderung von Cellulosederivaten nach Einwirkung ionisierender Strahlen liegen mehrere Arbeiten vor, von denen hier nur einige angeführt werden. LEAVITT^{36,37}, der die bei der Bestrahlung auftretende Kettenspaltung und Vernetzung verschiedener Cellulosederivate untersuchte, konnte carboxylierte Cellulose nicht vernetzen, da alle geprüften Proben abgebaut wurden. Dagegen ließen sich Methylcellulose, Hydroxyäthyl- und Methylhydroxybutyl-Cellulose bei hohen Strahlendosen vernetzen. In einem weiten Dosisbereich erfolgten Oxydationen und Abspaltung der Substituenten. Abgesehen von der Dosis spielte noch die Viskosität des Mediums, in welchem bestrahlt wurde, eine wesentliche Rolle. In hochviskosen Lösungen, in denen die freie Beweglichkeit der Molekülketten beschränkt ist, überwog die Degradation so lange, bis die Viskosität so niedrig wurde, daß bimolekulare Kupplungsreaktionen stattfinden konnten. Dann bildete sich unmittelbar ein gallertartiges System. LEAVITT³⁶ nimmt an, daß durch Bestrahlung Hydroxylionen erzeugt werden, die H-Atome von den Anhydroglucoseringen abspalten, wodurch freie Radikale entstehen, die die Vernetzung bewirken. MATSUDA³⁸ ist der Auffassung, daß bei der Bestrahlung einer Mischung zweier verschiedener Polymere (u. a. Methylcellulose) nur dann eine Vernetzung stattfindet, wenn beide Stoffe dem Vernetzungstyp angehören; ist einer vom Degradationstyp, so unterbleibt die Gelbildung.

2.5. Radikale

Über den Nachweis freier Radikale in bestrahlter Cellulose (γ -Strahlen) berichten ABRAHAM und WHIFFEN³⁹ auf Grund von Elektronenresonanzspektren. Wurden

³¹ O. TESZLER und H. A. RUTHERFORD, *Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 29 (1958)* 228 (A-CONF. 15-P-821); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 12 (1958) 15158.

³² Y. KOBAYASHI, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 359.

³³ S. OKAMURA, T. IWASAKI, Y. KOBAYASHI und K. HAYASHI, p. 459 of *Large Radiation Sources in Industry*, Vol. 1 (Conference Proceedings, Warsaw, 8-12, Sept. 1959); Vienna International Atomic Energy Agency, 1960; *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 21537.

³⁴ Brit. Pat. 845690 (1960); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 15 (1961) 264.

³⁵ Brit. Pat. 834557 (1960); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 20695.

³⁶ F. C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 536.

³⁷ F. C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 349.

³⁸ T. MATSUDA, *Kobunshi Kagaku* 18 (1961) 492; *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 15 (1961) 32205.

Cellulose und Stärke im Vakuum bestrahlt, so traten in einigen Fällen nach Zutritt von Luft Veränderungen im Spektrum auf. Bei Strahlendosen zwischen 10^5 und 10^6 r wurde eine Asymmetrie der Resonanzkurve festgestellt. Die meisten Spektren ließen keine eindeutige Auslegung zu, so daß eine detaillierte Diskussion noch verfrüht erscheint. Ergänzend sei noch eine Arbeit von BAILEY und Mitarbeitern⁴⁰ über Elektronenresonanzspektren von γ -bestrahlten Kohlenhydraten und α -Hydroxysäuren angeführt.

3. Veränderungen von Lignin, Hemicellulosen und Holz

Lignin wird im allgemeinen von ionisierenden Strahlen weniger stark angegriffen als Cellulose. Die Ursache dafür dürfte in seiner aromatischen Struktur zu suchen sein. Wahrscheinlich wird die Strahlenenergie durch das System konjugierter Doppelbindungen (Mesomeriefähigkeit) schnell über Teile des Moleküls verteilt und dadurch abgeschwächt. Durch diese Schwächung der Energie bietet Lignin der Cellulose eine gewisse Schutzwirkung.

VILKOVA und MURYGINA⁴¹ bestrahlten Lignin, das sie mit 5prozentiger Lauge bei 70 bis 75°C aus den Stengeln und Samenkapseln der Baumwollpflanze extrahiert und nach Ansäuern mit HCl als pulverisiertes Präparat erhalten hatten, mit γ -Strahlen. Papierchromatographisch wurde Vanillin nachgewiesen. Aus dem UV-Spektrum ergab sich, daß nur ein geringer Teil des Lignins zersetzt worden war. Die Intensität der Lumineszenz nahm mit zunehmender Strahlendosis bis zu $1,33 \cdot 10^8$ r zu, um danach wieder abzunehmen (bis $2,17 \cdot 10^8$ r).

HACHIHAMA und TAKAMUKU⁴² stellten vergleichende Untersuchungen an bestrahltem Lignin verschiedener Herkunft an. Sie bestrahlten natives Lignin ("Braun's native lignin") und Kiefernholzmehl (*red pinewood meal*) mit γ -Strahlen (bis 10^8 rep). Das aus dem bestrahlten Holz isolierte Lignin war chemisch nahezu identisch mit dem aus unbestrahltem Holz erhaltenen. Dagegen war das aus bestrahltem Holz erhaltene Protolignin empfindlicher gegenüber Thioglycolsäure und Hydrogensulfitlösung. Bei nativem Lignin in einer 10prozentigen Dioxanlösung konnte nach Bestrahlung mit $5 \cdot 10^7$ rep eine Abnahme der OH-Gruppen und des Vanillingehaltes beobachtet werden, während das gleiche Präparat, trocken bestrahlt ($7 \cdot 10^7$ rep), keine chemischen Veränderungen zeigte.

Die Veränderungen des Lignins, die bei Bestrahlung von Holz auftreten, werden auf die Degradation der

Kohlenhydrate und die Spaltung von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen zurückgeführt. SMITH und MIXER⁴³ stellten bei der γ -Bestrahlung von Holz (*red wood*) keine Effekte fest. Lignin und andere natürlich vorkommende extrahierbare Stoffe setzten die Zahl der Spaltungen in der Cellulosekette herab. Über die Schutzwirkung von Lignin auf die strahleninduzierte Degradation der Cellulose berichten auch FREIDIN und Mitarbeiter¹⁸. Sie beobachteten die zerstörende Wirkung von γ -Strahlen auf Holzcellulose mit Lignin, ligninfreie Hemicellulose, Baumwollcellulose ohne Lignin, Lignin und «Dioxan»-Lignin (mit Dioxan und verdünnten Mineralsäuren extrahiertes Lignin). Die Proben wurden mit Dosen bis zu $5 \cdot 10^8$ rad (Dosisleistung von 0,7 bis $9 \cdot 10^6$ rad/Std.) bestrahlt. Die Größe der Degradation wurde für Holzcellulose, ligninfreie Hemicellulose und für Baumwollcellulose entweder aus der Menge der wasserlöslichen Bestrahlungsprodukte (nach viermaligem Auswaschen mit kochendem Wasser) oder aus der Veränderung der Cellulose-Löslichkeit in verschiedenen NaOH-Lösungen bestimmt. Die Bestandteile der löslichen und unlöslichen Anteile wurden nach der Bertrand-Methode nach Inversion mit 1prozentiger H_2SO_4 , die Kohlenhydrate und Pentosane aus der Änderung der Jodzahl ermittelt. Den Degradationsgrad des Dioxan-Lignins bestimmten die Verfasser aus der Änderung der Löslichkeit in 2,5prozentiger alkoholischer Natronlauge. Die Untersuchungen ergaben folgendes: Die Bestandteile des Lignin-Kohlenhydrat-Komplexes werden durch die Bestrahlung teilweise zerstört. Die größten Veränderungen erleiden die Polysaccharide, vor allem die Hemicellulose. Bei Strahlendosen von 0 bis $5 \cdot 10^8$ rad betrug die Degradation für Holzcellulose (mit Lignin) 4,1 bis 36,2%, für ligninfreie Hemicellulose 10,6 bis 78% und für Baumwollcellulose (ohne Lignin) 0 bis 50,8%. Lignin selbst wurde nur zu 1% verändert. Der Ligningehalt des Lignin-Präparates vor und nach der Bestrahlung betrug 93 bzw. 92%. Die Analyse ergab 62,34% C, 5,95% H und 14,26% $-OCH_3$ -Gruppen vor der Bestrahlung und 61,05% C, 5,83% H und 13,35% $-OCH_3$ nach Behandlung mit $2 \cdot 10^8$ rad. Beim Dioxan-Lignin betrugen die Analysenwerte vor der Bestrahlung 0,47% $-COOH$ und 12,7% $-OCH_3$, nach der Bestrahlung 0,5%, und 11,5%. Sowohl aus dem Degradationsgrad von Holz- und Baumwollcellulose als auch aus der Menge des bei Bestrahlung freiwerdenden Gases ließ sich ersehen, daß Lignin den strahleninduzierten Abbau der Cellulose hemmt. Bei Baumwollcellulose (ohne Lignin) betrug die Gasbildung 2,42 Mol/100 g, bei Holzcellulose 0,99 Mol/100 g und bei ligninfreier Hemicellulose 1,2 Mol/100 g.

In diesem Zusammenhang seien auch die Untersuchungen von LÜCK und Mitarbeitern³ erwähnt, die Karottenpulver mit Elektronen bestrahlten. Ab 10^6 rad erfolgte eine Auflösung und Zerstörung der Gerüststrukturen, wobei besonders die Zellmembranen mit ihrem

³⁹ R. J. ABRAHAM und D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1291.

⁴⁰ A. J. BAILEY, S. A. BARKER, J. S. BRIMACOMBE, D. POOLEY und D. H. SPENCE, *Nature* 190 (1961) 259.

⁴¹ S. N. VILKOVA und N. G. MURYGINA, *Zhur. Priklad. Khim.* 33 (1960) 1674; Ref. *Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 24178.

⁴² Y. HACHIHAMA und S. TAKAMUKU, *Technol. Rept. Osaka Univ.* 10 (1960) 871.

⁴³ D. M. SMITH und R. Y. MIXER, *Radiation Res.* 11 (1959) 776.

zu Fibrillen und Strängen verbundenen Gerüst aus Cellulosemolekülen angegriffen wurden. Bei 10^8 rad waren die Zellverbände völlig zerstört, während die verholzten Ringgefäße weitgehend in ihrer Form erhalten blieben. Die Proben ließen sich mühelos zerreiben. Erst bei 10^8 rad nahm der Rohfasergehalt merklich ab (mehr als 40 %), während gleichzeitig der Gehalt an reduzierenden Zuckern stark anstieg.

4. Veränderungen von Pektin-Substanzen

Die Pektinkette ist aus Galacturonsäure-Einheiten aufgebaut, die 1,4- β -glucosidisch gebunden sind. Jede zweite und dritte Säure-Einheit ist mit Methylalkohol verestert. Diese Struktur ist nach den vorliegenden Untersuchungen anscheinend besonders empfindlich gegen Strahlen. Zucker können einen gewissen Schutz ausüben, indem sie wahrscheinlich einen Teil der bei der Bestrahlung gebildeten OH-Radikale abfangen. In Pektinglees spielen noch Nebenvaleanzbindungen mit den Zuckern eine Rolle; die Festigkeit des Gels kann erhalten bleiben, obgleich eine beträchtliche Zahl der Ketten-spaltungen erfolgt ist. Das Weichwerden von Früchten und Gemüsen nach Behandlung mit ionisierenden Strahlen ist zu einem großen Teil auf die dabei auftretenden Veränderungen der Pektin-substanzen zurückzuführen.

Mikroskopische Untersuchungen von ROBERTS und PROCTOR⁴⁴ an Zellen von Kartoffelknollen, die mit Kathodenstrahlen (2 bis $3 \cdot 10^6$ rep) bestrahlt worden waren, zeigten eine Veränderung der aus Pektin aufgebauten Mittellamellen, während die aus Cellulose bestehenden Zellwände nicht zerstört waren. MCARDLE und NEHEMIAS⁴⁵ fanden bei Bestrahlung von Karotten und Äpfeln mit γ -Strahlen (0 bis $2 \cdot 10^6$ rep), daß Karotten wegen ihrer größeren Menge an Stützgewebe, das vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulose besteht, weniger strahlenempfindlich waren als Äpfel. Mit steigender Strahlendosis wurde das Protopektin, das mit seiner komplizierteren Molekülstruktur die größten Veränderungen erlitt, zu Pektat und löslichem Pektin abgebaut, aus denen sich weitere Spaltprodukte bildeten. Bei der höchsten Dosis wurde Protopektin fast völlig zerstört.

Pektinpulver mit einem Wassergehalt von 9,4 % wurde nach KERTESZ und Mitarbeitern⁴⁶ bereits bei einer Dosis von $5 \cdot 10^4$ r (Elektronen- und Gammastrahlen) deutlich depolymerisiert. In Lösung ist Pektin noch empfindlicher: schon bei $8,3 \cdot 10^3$ r trat eine meßbare Abnahme der Viskosität auf. Zugabe von Zucker (Saccharose, Glucose oder Fructose) hemmte die Zersetzung des gelösten Pektins. War die Zucker-Säure-Konzentration so groß, daß sich Pektinwassergelees bilden konnten, z.B. 60 % Fructose und 0,35 % Weinsäure, so er-

höhte sich die Stabilität des Pektins wesentlich. $2,12 \cdot 10^5$ r bewirkten bei Pektinglees noch keine Erweichung und keine Änderung des Gehaltes an Methoxylgruppen.

NAIK-KURADE und Mitarbeiter⁴⁷ untersuchten die Veränderungen von Pektinglees (63,75 g Rohrzucker, 0,75 g Pektin (Citruspektin), 0,5 g Citronensäure und 35 g H_2O). Die Proben waren entweder nicht erhitzt oder vor oder nach dem Bestrahlen (γ - und Kathodenstrahlen) auf $110^\circ C$ erwärmt worden. Bis zu $3,72 \cdot 10^6$ rad trat bei den bestrahlten Proben keine sichtbare Veränderung auf, während sie sich bei $7,44$ und $14,88 \cdot 10^6$ rad gelb färbten. Die vor dem Bestrahlen auf $110^\circ C$ erhitzten Proben wurden bis zu $3,72 \cdot 10^6$ rad etwas gebleicht. Beim Erhitzen nach dem Bestrahlen färbten sie sich stark braun, und das UV-Absorptionsmaximum wanderte von 280 nm nach 285 nm. Das Maximum der nichterhitzten und der vor dem Bestrahlen erhitzten Proben verschob sich mit zunehmender Dosis von 285 nm nach 265 nm. Im Bereich der Verflüssigungsdosis ($7,32 \cdot 10^6$ rad) wurde Gasentwicklung (H_2) festgestellt, die mit steigender Dosis zunahm.

Zum Schluß sei noch die Nachwirkung in bestrahltem Pektin bei anschließender Lagerung erwähnt. Wie bei Cellulose war die nachträgliche Viskositätsabnahme von gleicher Größenordnung wie die während der Bestrahlung. Der Effekt wurde nur bei sehr niedrigem Feuchtigkeitsgehalt von 0,32 bis 0,75 % beobachtet¹⁵.

Zusammenfassung

Die bisher bekannten strahleninduzierten Veränderungen von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Pektin werden besprochen.

Strahlendosen über 10^6 rad bewirken bei Cellulose eine merkliche Depolymerisierung, vorwiegend durch Spaltung der 1,4- β -Glucosyl-Bindung. Es bilden sich Carbonyl- und in geringerer Menge Carboxylgruppen. Außerdem entstehen verschiedene Mono-, Di- und Oligosaccharide, Cellodextrine, Säuren (u.a. 2-Ketogluconsäure und ihr Lacton, 2-Ketocellobionsäure), Reductone und Gase ($CO > CO_2 > H_2$). Bestrahlte Cellulose ist empfindlicher gegen Einwirkung von Cellulase, celluloseabbauende Mikroorganismen und Säurehydrolyse. Eine strahleninduzierte Polymerisation der Cellulose mit anderen Substanzen (z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylmonomere) ist möglich.

Lignin, das eine gewisse Schutzwirkung auf Cellulose ausübt, ist weniger strahlenempfindlich als Cellulose. Am leichtesten werden ligninfreie Hemicellulose abgebaut. Auch Pektine, vor allem Protopektin, sind sehr empfindlich gegen ionisierende Strahlen (ab 10^4 rad). Im Gegensatz dazu werden Pektinglees (aus Zucker, Säure und Pektin) erst bei Dosen über 10^6 rad merklich verändert.

⁴⁴ E. A. ROBERTS und B. E. PROCTOR, *Food Res.* 20 (1955) 254.

⁴⁵ F. J. MCARDLE und I. V. NEHEMIAS, *Food Technol.* 10 (1956) 599.

⁴⁶ Z. I. KERTESZ, B. H. MORGAN, L. W. TUTTLE und M. LAVIN, *Radiation Res.* 5 (1956) 372.

⁴⁷ A. G. NAIK-KURADE, G. E. LIVINGSTON, F. J. FRANCIS und I. S. FAGERSON, *Food Res.* 24 (1959) 618.

Solid State Polymerization Reactions*

By S. OKAMURA

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Japan)

In clarifying the properties of individual molecules chemistry has mainly been concerned with the gaseous and the liquid phase, but now it is proceeding to the solid phase for analysing the interactions between molecules. In some cases, molecules of a monomer fixed in a crystal lattice react easily forming a polymer, the crystal form of which is completely different from that of the monomer. These reactions which are now called *solid state polymerization* have seldom been cited in the literature, but they are attracting ever increasing attention. A special type of solid state polymerization initiated by high energy radiation is reviewed here.

1. Introduction

Many experimental results have been reported in the past on the polymerization reaction of monomers in the solid state. Yet there was a great deal of doubt left about the actual reaction mechanism. Consequently the reports hitherto have generally been disregarded. But now an increasing number of experimental results is being reported on the process of polymerization reactions in solid state, including reactions of monomers with high melting point and of monomers polymerizing gradually at temperatures far below the melting point. In addition, as the polymerization initiation by irradiation begins homogeneously all over the solid, the treatment of the reaction becomes interesting from the point of view of the kinetics of solid reactions. Polymerization in solid state is now offering an interesting topic for investigations, and research is speeding up steadily. Discussions here will be concentrated on the solid state polymerization induced by irradiation.

2. Characteristics of rigid mediums

Various characteristics are anticipated with the process of chemical reactions in solid state. Long ago, especially in the field of biochemistry, attentions have been focussed on the characteristics of reactions occurring in rigid medium. S. AUGUSTINE, G. AUGUSTINE and R. LIPPINCOTT¹ for instance have reported that the deactivation of trypsin by X-ray radiation in solution occurs at 0.5×10^4 rep, while it needs twenty four times as much energy (i.e., 12×10^4 rep) when, by addition of about one percent agar, the solution has been transformed into a rigid gel. The chemical mechanism of the reaction however was not clear. M. DAY and G. STEIN² reported a sixty percent increase of the reaction efficiency

in the transformation $KI \rightarrow I_2$ when irradiation was applied in the presence of 1% agar. G. N. LEWIS and D. LIPKIN³ found that tetramethylbenzidine undergoes ionization and radical formation on irradiation with ultra-violet light, yet only in a so-called EPA-rigid solvent consisting of five parts of ether, five parts of isopentane and two parts of alcohol. Between the ion-radical $[(CH_3)_2\bar{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(CH_3)_2]^+$ thus produced and the chemically produced ion-radical, there is a complete identity in the absorption spectra (near 6500 and 5500 Å). The normal ionization potential of these molecules in gaseous phase (8 to 12 eV) is shown to decrease to 3 to 5 eV. The difference here corresponds to the electron trapping energy on acceptor molecules and it depends on the solvation or on the rigidity of medium. If the latter were proved predominant, the significance of reactions in solid state must be unfathomed on the part of the future photo- and radiation-chemistry. In this item, recently S. MATHESON and C. VERMEL⁴ reported for the polymerization of isobutene by ultra violet light that in the liquid state the ionization potential is about 1 eV smaller than in the gaseous state.

3. Molecular movements in the solid state

Supposed that chemical reactions are possible within a solid without large molecular movements, some kind of atomic group movement should be taken into consideration. In this field a recent study on nuclear magnetic resonance (NMR) has been enlightening. M. DOLE,⁵ introduced the results of NMR measurements on polypropylene at a certain symposium discussion, i. e., the NMR pattern of isotactic polypropylene showed six peaks at liquid helium temperature (-269°C), nine in liquid nitrogen (-196°C), and seventeen at -140°C . The start of rotational movement of the methyl radical from around -200°C to -150°C , which had been fixed at lower temperature, is accounted for by the additional peaks in the NMR spectra. Different transition temperatures are thus proved to exist at far lower than the glass transition temperatures of solids or the melting points of crystals. C. M. HUGGINS, L. E. PIERRE and A. M. BUECHE⁶ considered the possibility of a certain translational motion from the fact that the crystal size of polyethylene was

* Lecture given in July 1962 at the Chemical Institute of the University of Berne.

¹ S. AUGUSTINE, G. AUGUSTINE and R. LIPPINCOTT, *J. Physic. Chem.* 64 (1960) 1211.

² M. DAY and G. STEIN, *Nucleonics* 8 (1951) 34.

³ G. N. LEWIS and D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2801.

⁴ S. MATHESON, C. VERMEL and S. LEACH, in *Second Conference of Radiation Research, Harrogate 1962*, p. 172.

⁵ M. DOLE et al., in *Comparative Effect of Radiation* (1960).

⁶ C. M. HUGGINS, L. E. PIERRE and A. M. BUECHE, *J. Physic. Chem.* 64 (1960) 1304.

changed by annealing for a long time below the second transition temperature. The properties of the solid state differ greatly not only with its temperature but also with the cooling rate of the preparation. S. MATHESON and A. SMALLER,⁷ and J. A. GHOMLEY and A. C. STEWART⁸ made measurements on the condition of the hydrogen atoms which had been trapped by ionizing irradiation of ice, using electron spin resonance and ultra-violet absorption. They found that in slowly cooled crystals far larger quantities of hydrogen could be accumulated than in quickly cooled ones. According to a report of M. EBERT and T. H. WOOD⁹, a certain cell was killed at -72°C by irradiation more efficiently when having been cooled slowly than when it had been cooled quickly. An important item must be involved here though main causes of the fact are beyond simple surmises since, in the two cases, the molecular state of the proteins shows differences and they are differently co-existent with a third material like oxygen.

4. Storage of energy in the solid state

Storage of energy in various forms takes place in a solid under ionizing irradiation. This energy can serve later to induce the polymerization reaction. According to previous reports it may be stored in free radical state to be used later for post-polymerization or graft-polymerization in the pre-irradiation method.¹⁰

Phosphorescence is observed with this method due to neutralization of knocked-off electrons with positive holes, while it takes a rather long time till luminescence occurs in the solid state when the particles are well oriented. H. LINSCHIZ, M. G. BERRY and D. SCHWEITZER¹¹ investigated this phenomenon for the first time quantitatively. Green luminescence was observed with organic compounds like acetone, β -propiolactone or trioxane when they were first irradiated in the solid state by γ -rays at about 10^7 rep, at liquid nitrogen temperature and then heated up to room temperature. E. M. HÖRL¹² had already reported the same phenomenon on irradiation with β -rays at liquid helium temperature. T. WESTERMARK¹³ has measured the amount of stored energy in the cases of KI and polystyrene (by Fricke dosimetry with a scintillation counter) and used the values for the calculation of storage efficiency.¹⁴ A. CHARLESBY *et al.*¹⁵ describe experiments on energy storage in the case of polyethylene. In another field, namely

in medical, science an important discussion on energy storage is developing. R. T. BAYLEY, L. HOLZAPFEL and J. LEHMANN¹⁶ discussed the phenomenon that a patient with the lung disease silicose gets worse when treated with X-ray irradiation, in connection with the assumption that energy stored on X-ray irradiation might be emitted as short waves near $4000 \text{ \AA}$. T. WESTERMARK uttered somewhat similar ideas about this problem. At the International Conference on Solid Catalysis in the fall of 1960, M. HAÏSSINSKY described the general concept of the role of irradiation effects in solid state catalysis and stressed the importance of electron trapping and the formation of lattice defects. The same point was also emphasized at the International Conference on Radiation Research in summer 1962.

5. Influence of semi-conductor properties in solids

The first reliable report on irradiation effects on the polymerization by metal oxides was given by A. CHARLESBY, P. WORRALL and S. H. PINNER.¹⁷ They studied the radiation polymerization of isobutylene in the presence of ZnO. Isobutylene is known to undergo cationic polymerization. ZnO promotes electron trapping which causes lengthening of the life time of cationic particles. The cationic polymerization by irradiation attracted wide attention until the same experiment was repeated. M. MAGAT¹⁸ recognized that the accelerating effect of ZnO was a special phenomenon exclusive for isobutylene and could not be observed with other vinyl monomers. The retarding effect by O_2^- , which is a special feature found only in isobutylene polymerization, seemingly disappears through neutralization by ZnO. Recently A. CHARLESBY¹⁹ pointed out the importance of water traces in the accelerating phenomenon of styrene polymerization by Al_2O_3 . Later J. PRÉVE and R. MONTARNAL²⁰ recognized in the formation of phenol from benzene and water, that the production rate of phenol increased about two times by the addition of ZnO. The reason was considered to be the acceleration of the oxidation reaction by hydroxyl radicals. In our laboratory²¹ anionic polymerization was ascertained to occur in low temperature radiation copolymerization of styrene and methylmethacrylate in the presence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. In connection with the semi-conductor theory of photosynthesis, A. TEREININ and others²² measured the photoelectric conductivity of a safranine layer absorbed on ZnO under different wave lengths. They discuss their spectra with consideration of

⁷ S. MATHESON and A. SMALLER, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 521.

⁸ A. GHOMLEY and C. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2934.

⁹ M. EBERT and T. H. WOOD, in *Comparative Effect of Radiation* (1960).

¹⁰ G. ADLER, D. BALLANTINE and B. BAYSAL, in *Symposium of Macromolecular Chemistry, Moscow 1960*, Session II, p. 396.

¹¹ H. LINSCHIZ, M. G. BERRY and D. SCHWEITZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5833.

¹² E. M. HÖRL, *J. Chem. Physics* 31 (1958) 564.

¹³ T. WESTERMARK, *Riso Report*, No. 16 (1960).

¹⁴ T. WESTERMARK and B. GRAPENGIESSER, *Ark. Kemi* 17 (1961) 139, 151.

¹⁵ A. CHARLESBY and R. PARTRIDGE, in *Second Conference of Radiation Research* (1962) p. 123.

¹⁶ R. T. BAYLEY, L. HOLZAPFEL and J. LEHMANN, *Naturwiss.* 20 (1960) 464.

¹⁷ A. CHARLESBY, P. WORRALL and S. H. PINNER, *Int. J. Appl. Rad.* 4 (1958) 84.

¹⁸ M. MAGAT, in *Symposium on Macromolecular Chemistry, Wiesbaden 1959*.

¹⁹ A. CHARLESBY and J. MORIS, in *Second Conference of Radiation Research, Harrogate 1962*, p. 171.

²⁰ J. PRÉVE and R. MONTARNAL, *J. Chim. Physique* 1959, 1667.

²¹ A. NATORI, K. HAYASHI and K. NAKAMURA, *Isotopes & Radiation (Japan)* 3 (1959) 417.

²² A. TEREININ, *Disc. Faraday Soc.* 27 (1960) 83.

the mechanism of charge transfer. The study of electron transfer between the surface of a semi-conductor and the reactant in the radiation chemistry mentioned above will provide for topics future investigation. A special procedure for the solid state polymerization of methylmethacrylate was proposed recently by B.A.KARGIN, B.A.KABONOV and B.P.ZUBOV,²³ in which monomer vapor under a molecular Mg beam was polymerized on a cold metal surface at -100°C . So far it has been generally admitted that the radical polymerization should produce a syndiotactic polymer and ionic polymerization an isotactic one. Yet this co-condensation method is remarkable in that the polymethylmethacrylate obtained here is isotactic in spite of the fact that the reaction is a radical one, as has been proved by ESR measurements. There may be a relation to the mechanism of the frozen state polymerization of acetaldehyde, reported earlier by A.LETORT.²⁴

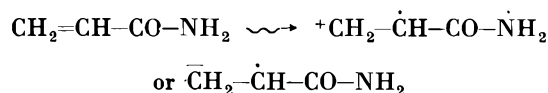
6. Solid state polymerization

Some crystalline monomers with a comparatively rigid lattice can polymerize in solid state without any change of outer appearance. Copolymerization in solid solution may become especially important sooner or later.²⁵

(a) Radical polymerization

Radiation polymerization was successfully employed for the first time in adsorption or adduct polymerization. To ascertain that *cis*-1,4-polybutadiene was obtained by β -ray irradiation, S.BROWN *et al.*²⁶ made an adduct of urea and butadiene. This was an ideal example of oriented polymerization. Recently I.SAKURADA *et al.*²⁷ attempted the radiation polymerization of a vinylchloride-urea adduct and obtained polyvinylchloride of high crystallinity. With acrylic amide (melting temperature 86°C) radical polymerization in solid state was investigated in detail.²⁸ Acrylic amide polymerizes in solid state with normal radical catalysts when the crystalline monomer is dispersed in liquid *n*-hexane.²⁹ R.SCHULZ, A.HENGLEIN, H.VON STEINWEHR and H.V.BAMBAR³⁰ also investigated the radiation polymerization of acrylic amide. They reported that monomer crystals were polymerized with loss of their original form and that the polymer was obtained in amorphous state. In many investigations since, no polymer crystal has ever been obtained. Recently G.ADLER *et al.*³¹ examined the solid state polymerization

of acrylic amide by following the pattern of the rotation X-ray diagram. They observed a mixed pattern of crystalline monomer and amorphous polymer. It would be almost hopeless to try to make a monomer crystal polymerize so that the polymer preserves the original crystalline form with oriented polymer molecules. R.H.WILEY and D.J.PARISH³² were to show the polymerizability at -52°C of diethylfumarate, one of the 1,2-disubstituted vinyl monomers. C.H.BAMFORD and A.D.JENKINS³³ tried radical polymerization in solid state by ultra-violet irradiation on methacrylic acid crystals. They recognized that the presence of about 0.01 wt % water accelerates polymerization. C.H.BAMFORD *et al.*³⁴ also found that methacrylic acid polymerizes under discharges in a Tesla coil. The similarities in the reactions with high energy radiation, ultra-sonic waves, short waves, ultra-violet rays and electric discharges may bear problems for future research. A.J.RESTAINO, H.MORAWETZ, D.S.BALLANTINE, G.DIENES and D.J.METZ³⁵ investigated the radiation polymerization of acrylic amide and found that polymerization was possible in solid state (melting temperature 84°C) by heating up to 10° to 60°C after irradiation. Later, the material in the vicinity of the growing ends of the chain molecules was believed to be melted away by the polymerization heat. Though the reaction appears to be a solid state polymerization, it is therefore of no great significance from the view point of reaction mechanism. The polymerization of barium acrylate investigated by W.BURLANT and A.ADICOFF³⁶ was, however, apparently a pure solid state polymerization because the reaction temperature was about 250°C below the melting temperature (about 300°C) and also because the experiment was carried out at a very slow polymerization rate. Lately T.A.FADNER and H.MORAWETZ³⁷ have investigated in detail the polymerization of acrylic amide in solid state and have made sure of the existence of a radical mechanism by ESR measurements. Yet they did not deny the existence of the following ion-radical nor consider the reaction as a simple example of normal radical polymerizations.



An average initiating rate was obtained by dividing the polymerization rate by the molecular weight. Thus the $G_{\text{initiation}}$ was found to be 0.5 to 0.8. Recombination of active particles in the crystalline state was considered to account for the small value of $G_{\text{initiation}}$. For aggregates of microcrystals obtained by quick cooling, $G_{\text{initiation}}$

²³ B.A.KARGIN, B.A.KABONOV and B.P.ZUBOV, *Vysko. Soed.* 2 (1960) 303.

²⁴ A.LETORT, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 752.

²⁵ Z.ORSZÁGH, in *Symposium on Radiation Chemistry*, Hungary, 1962.

²⁶ S.BROWN, *Chem. Eng. News* 28 (1958) 47.

²⁷ I.SAKURADA and S.NANBU, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Sect.* 61 (1958) 60.

²⁸ R.B.MESROBIAN, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 565.

²⁹ S.OKAMURA, A.TAKEWAKI and H.INAGAKI, in *Annual Meeting of Japanese Chemical Society*, 1955.

³⁰ R.SCHULZ, A.HENGLEIN, H.VON STEINWEHR and H.V.BAMBER, *Angew. Chem.* 67 (1955) 232.

³¹ G.ADLER and W.REAMS, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1698.

³² R.H.WILEY and D.J.PARISH, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 503.

³³ C.H.BAMFORD and A.D.JENKINS, *Nature* 186 (1960) 712.

³⁴ C.H.BAMFORD and A.D.JENKINS, *Nature* 186 (1960) 713.

³⁵ A.J.RESTAINO, H.MORAWETZ, D.S.BALLANTINE, G.DIENES and D.J.METZ, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 475.

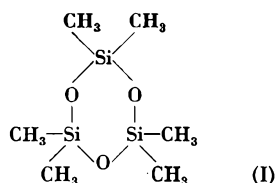
³⁶ W.BURLANT and A.ADICOFF, *J. Polymer Sci.* 27 (1958) 269.

³⁷ T.A.FADNER and H.MORAWETZ, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 475.

values about twice as high were found. Mixed crystals with propionamide were investigated for radiation polymerization. The reaction rate was almost constant even at 50% addition, while the degree of polymerization decreased quickly. The chain transfer constant of propionamide was calculated to be 100 times larger than in the case of liquid state polymerization. Neither cautious and slow polymerization at low temperature, nor the attempt at solid polymerization gave any polymer crystals with methacrylic acid. According to the theory of MORAWETZ *et al.* the interaction between lattice dislocations and activated lattice points initiates polymerization and so, in turn, the rate of polymerization is determined by the lattice conditions.

(b) Ionic polymerization

Ionic polymerization in solid state is becoming an interesting item. As A. MAGAT¹⁸ already pointed out, hexamethyl cyclotrisiloxane³⁸ (I) had been polymerized. This cyclic monomer shows ionic polymerizability and therefor opens up a new possibility in solid state polymerisation.



The rates of polymerization show a maximum at about several degrees below the melting temperature (84°C). Recently H. SOBUE and Y. TABATA³⁹ have studied the solid state polymerization of acrylonitrile at -200°C. They recognized that the polymerization proceeded by as small an activation energy as 0.4 kcal/mole, that no induction period was observed and that no change in polymerization rates occurred in the presence of a radical scavenger. A. CHAPIRO and V. STANNETT⁴⁰ carried out the solid state polymerization of styrene at -78°C by X-ray irradiation and concluded that this polymerization is probably a cationic one. Moreover, A. CHAPIRO, paying attention to post-polymerization, is studying the behaviour of a very thin layer of solid monomer under X-ray irradiation. By this technic the separation of the polymer from the remaining monomer becomes possible by quick dissolution after the irradiation. This method, A. CHAPIRO emphasizes, may reveal a great deal about the experimental errors hitherto made with the solid state polymerization. The question whether or not post-polymerization has more to do with the solid state ionic polymerization than with the solid state radical polymerization can only be answered by future investigations.

³⁸ E. J. LAWTON, W. T. GRUBB and J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 19 (1956) 455.

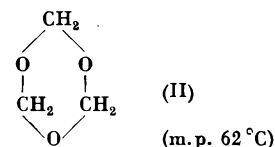
³⁹ H. SOBUE and Y. TABATA, *J. Polymer Sci.* 43 (1960) 459.

⁴⁰ A. CHAPIRO and V. STANNETT, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 35.

M. MAGAT, L. TER MINARSIAN and C. CHACHATY⁴¹ investigated the solid state γ -ray polymerization of formaldehyde between -100°C and -196°C and found an interesting relationship between the reaction rate and the temperature of polymerization. From -100°C to -160°C the rate of polymerization was gradually increasing with decreasing temperature. At -160°C it reached a maximum and then decreased on further lowering of the temperature. No remark was made by the authors on the physical significance of the rate maximum at -160°C. In the temperature range in which the polymerization mechanism changes from the one in liquid to the one in solid state, the activation energy should be on the negative side. Later, R. H. WILEY and D. E. GENSHEINER⁴² and also M. MAGAT⁴³ observed solid state polymerization of ethene sulfonamide and also of isobutene respectively at low temperature. The author considers the ionic polymerization in solid state by irradiation as an interesting subject for study, judging from the following three points; (i) post-polymerization is considered to be not so violent as radical polymerization, (ii) the possibility of getting polymer crystals in oriented state is greater than in the case of radical polymerization and (iii) a considerably large rate of polymerization is obtainable even at low temperature.

No convenient arrangement of the monomer molecules in the crystal has yet been brought to light, though this would be most significant in the solid state polymerization. Historically the polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane mentioned above was the first successful instance of ionic polymerization in solid state. The crystal lattice of the monomer molecules might be especially convenient here for the polymerization reaction.

The results of these investigations lead to the problem of ionic polymerization in solid state induced by irradiation of ring compounds. Several points of this item will be discussed here. K. HAYASHI, Y. NAKAMURA and the author⁴⁴ attempted first a γ -ray solid state polymerization of trioxane (II), chosen as a compound similar to (I). When the polymerization yields at 4.4×10^5 rep were compared, the values obtained were about 1% at 80°C in the liquid state and 22% at 55°C and 16% at 50°C, both in the solid state.



When the polymerization proceeded slowly, the X-ray diagram of the polymer showed a remarkably good crystallization. Y. KITANISHI, K. HAYASHI and the

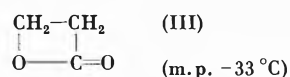
⁴¹ M. MAGAT, L. T. MINASSIAN and C. CHACHATY, in *Symposium on Macromolecular Chemistry, Moscow 1960*, p. 427.

⁴² R. H. WILEY and D. E. GENSHEINER, *J. Polymer Sci.* 42 (1960) 119.

⁴³ M. MAGAT, *Makromol. Chem.* 35 (1959) 159.

⁴⁴ K. HAYASHI, Y. NAKAMURA and S. OKAMURA, *Isotope & Radiation (Japan)* 3 (1959) 416.

author⁴⁵ further carried out the γ -ray polymerization of solid β -propiolactone (III).

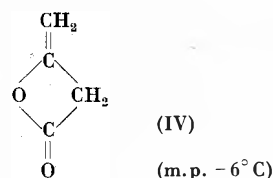


Large crystals of several mm length were made by slow cooling. They were polymerized by a low dose rate of γ -irradiation at low temperature. After the extraction of monomer left over, an X-ray diagram of the polymer was directly taken. A diagram of crystalline polymer in oriented arrangement was obtained. The polyester produced is described as $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O})_n-$. Its fiber period

was rather difficult to calculate.

A similar γ -ray solid state polymerization was attempted with diketene (IV).⁴⁵

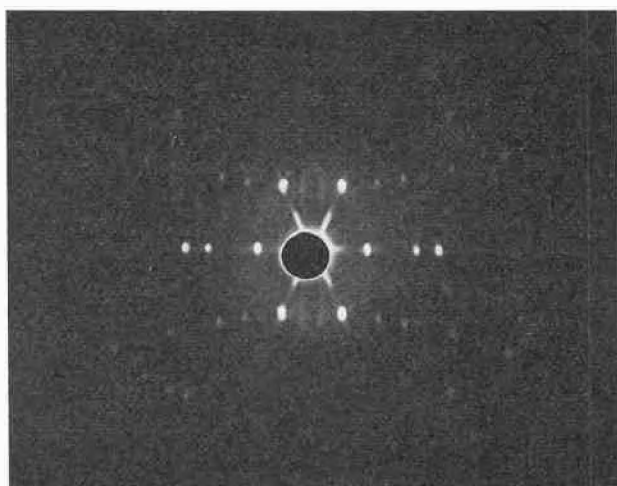
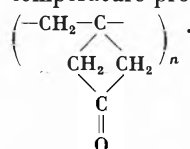
⁴⁵ K. HAYASHI, S. KITANISHI and S. OKAMURA, in *Symposium on Macromolecular Chemistry, Montreal 1961*.



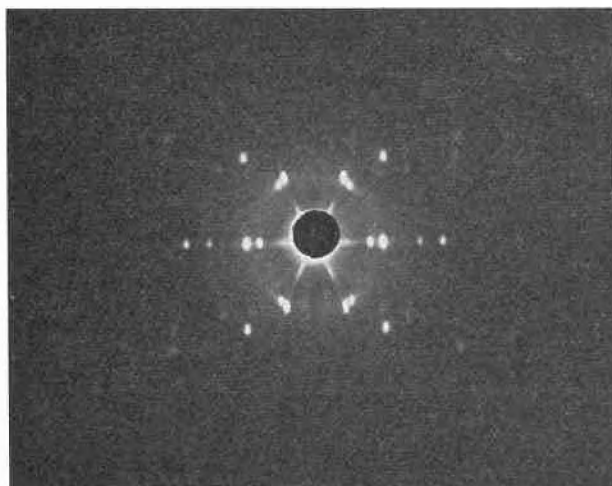
In this case too a long monomer crystal was made by slow cooling. It was then polymerized in solid state at low temperature. The X-ray diagram showed a crystalline and oriented polymer. Ionic polymerization was assumed to occur in the formation of the polyester

$(-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-)_n$. Polymerization in liquid state at high

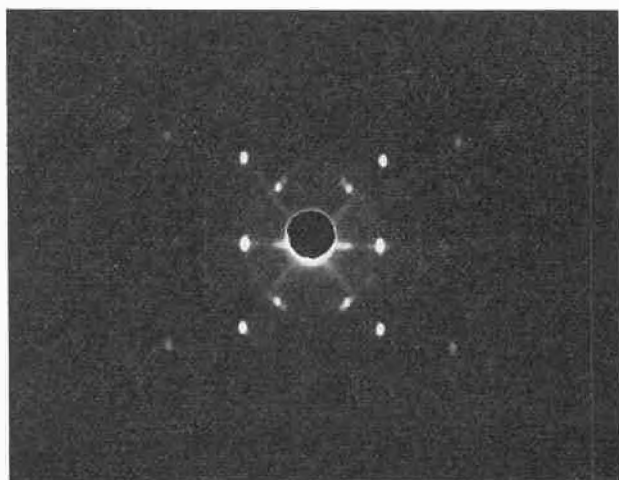
temperature produces a vinyl polymer with the formula



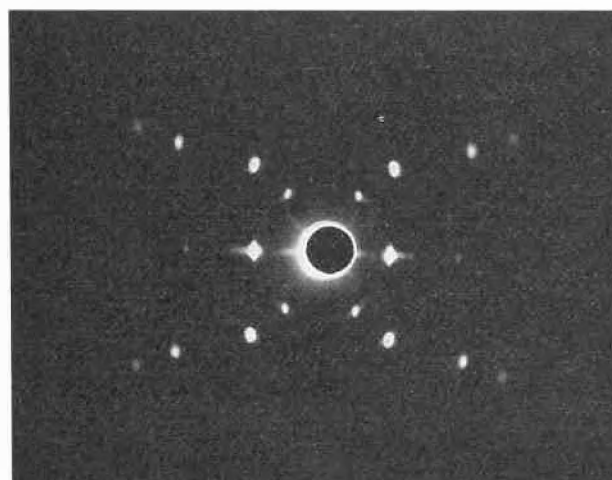
N 87 Monomer



N 89 $D = 1.1 \times 10^5$ r
Polymerization yield 20%



N 91 $D = 4.2 \times 10^5$ r
Polymerization yield 80%



N 92 Polymer

Fig. 1. Rotation X-ray diffraction diagrams of trioxane and irradiated trioxane. Irradiation at 55°C , $I = 9 \times 10^3$ r/hr

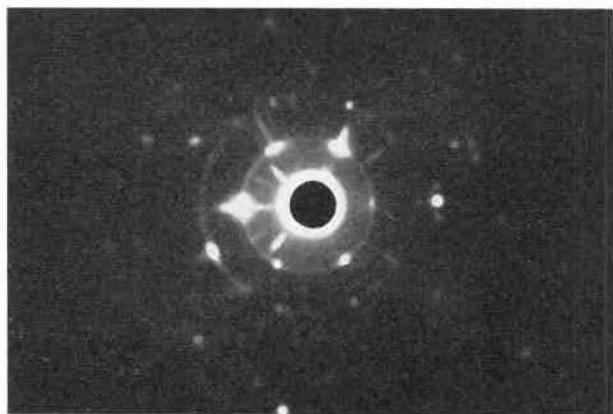
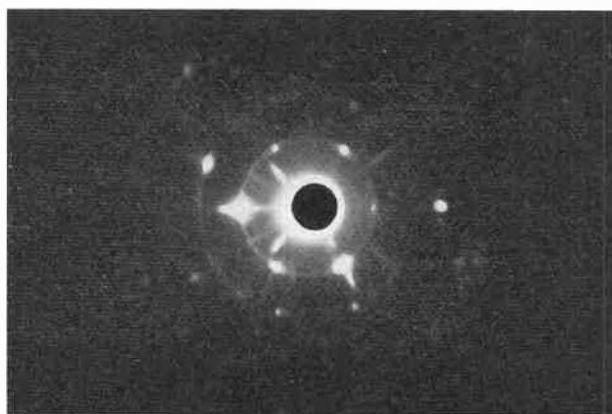
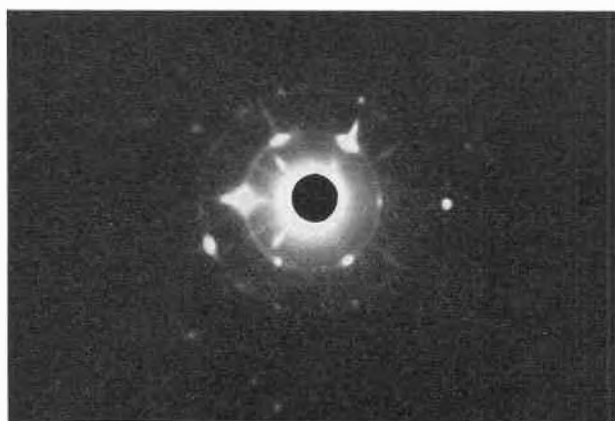
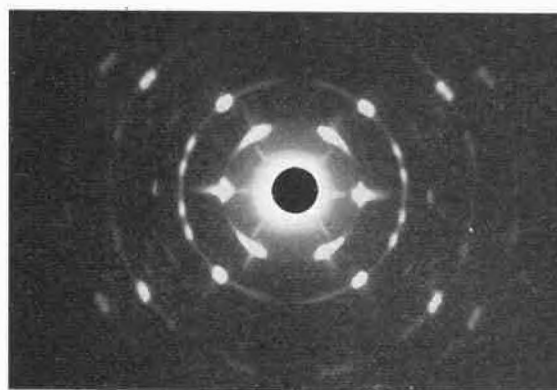
Relative angle 0°  60°  120°

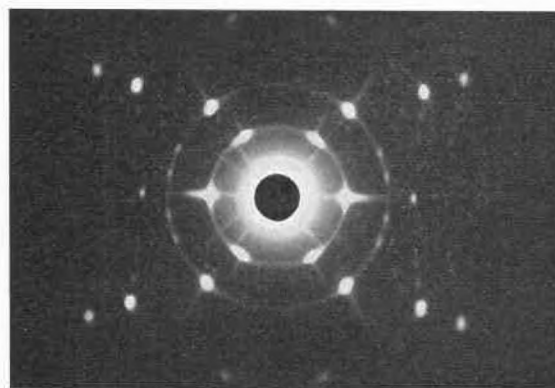
Fig. 2. X-ray diffraction diagrams (non rotated) of poly-trioxane, polymerized at 30°C , polymerization yield 79%. Various relative angles of rotation around the C axis

7. Polyoxymethylene in a different crystalline form

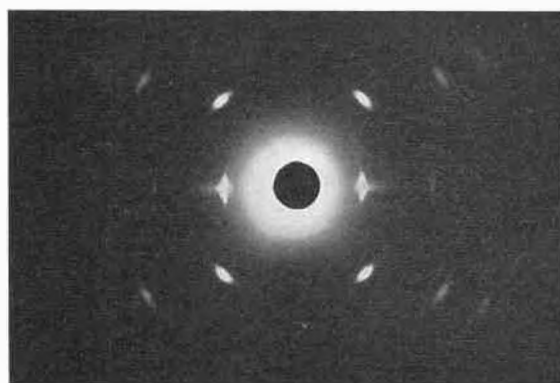
Formaldehyde (m.p. ca. -100°C) is transformed by trimerization into trioxane with a raise of the melting temperature (m.p. $+62^\circ\text{C}$). The monomer is brought into a crystalline transparent form and then poly-



Before heating (original)



2 hrs heated

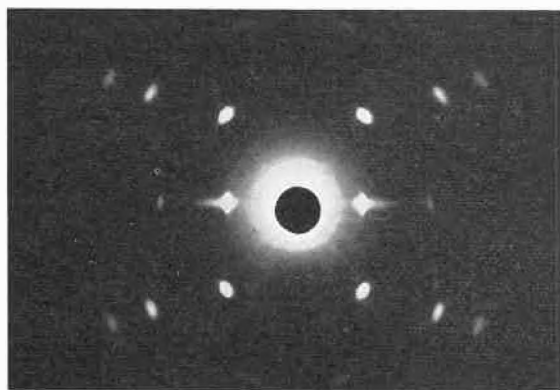


5 hrs heated

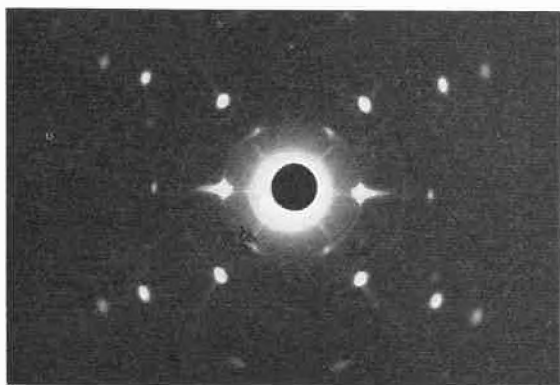
Fig. 3. Rotation X-ray diffraction diagrams of poly-trioxane and heat-treated poly-trioxane, polymerized at 28°C , heat-treated at 170°C

merization by irradiation follows. The synthesis of polyoxymethylene by this procedure leads to a different crystalline form. An outline of the method shall be given here.⁴⁸

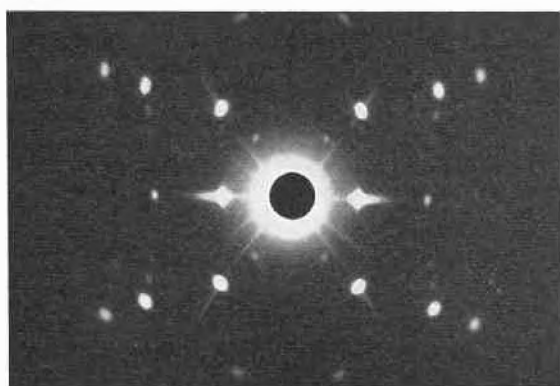
⁴⁸ S. OKAMURA and K. HAYASHI, in *Second Conference of Radiation Research, Harrogate 1962*.



Before heating (original)



2 hrs heated



5 hrs heated

Fig. 4. Rotation X-ray diffraction diagrams of poly-trioxane and heat-treated poly-trioxane, polymerized at 55°C, heat-treated at 170°C

(a) Process of crystalline polymerization

The polymerization process of formaldehyde to trioxane in crystalline form may be illustrated by the following four rotating X-ray diagrams (c.f. Fig. 1).

No disturbance of the monomer crystal could be observed during polymerization. Like the solid monomer

(c.f. N. 87), the polymer was a hexagonal crystal. This may be seen from the three X-ray photographs which were taken by rotating at angles varying 60° (Fig. 2).

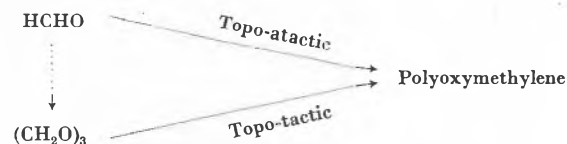
(b) Characteristics of the crystalline form

In the X-ray diagram shown above as N. 92 in Fig. 1, we can see four-point and eight-point interference spots (shown also in the upper diagram, of Fig. 3) which are not observed in a usual polyoxymethylene polymer like «Delrin». These strange spots disappeared by heat treatment as shown in Figures 3 and 4.

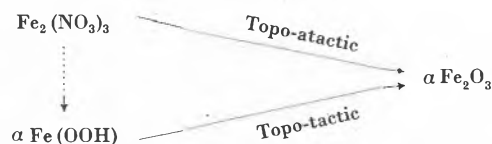
(c) Reaction mechanism of the crystalline polymerization

When the monomer molecules are arranged in one direction as shown in H of Fig. 1, they can be polarized and then act as counter-ions in the radiation field. A rather large rate of polymerization can be expected in this case. The proposed mechanism resulted from materializing the theory of collective excitation evolved by N.N. CEMENOV.⁴⁷ This special case of solid state ionic polymerization may also be considered as a topochemical polymerization.⁴⁸

Topochemical polymerization was already encountered in the case of trioxane polymerization initiated by formaldehyde vapour.⁴⁹



The following reaction was also investigated because it gives a connection to powder metallurgy.



8. Conclusions

Our discussion under the title of solid state polymerization was limited to the solid state polymerization induced by γ -irradiation. Solid state radical polymerization may be achieved in different other ways. Though the subject of ionic polymerization induced by irradiation has been extensively investigated, unsolved questions are still left. A basic one is whether or not the ionic particles acting in the polymerization are the same as those in catalytic ionic polymerization. In the field of

⁴⁷ N.N. CEMENOV, in *IUPAC Conference, Montreal 1961*.

⁴⁸ S. OKAMURA, *J. Polymer (Japan)* 11 (1962) 93.

⁴⁹ H.W. KOHLSCHÜTTER and L. SPRENGER, *Z. phys. Chem. B* 16 (1932) 284.

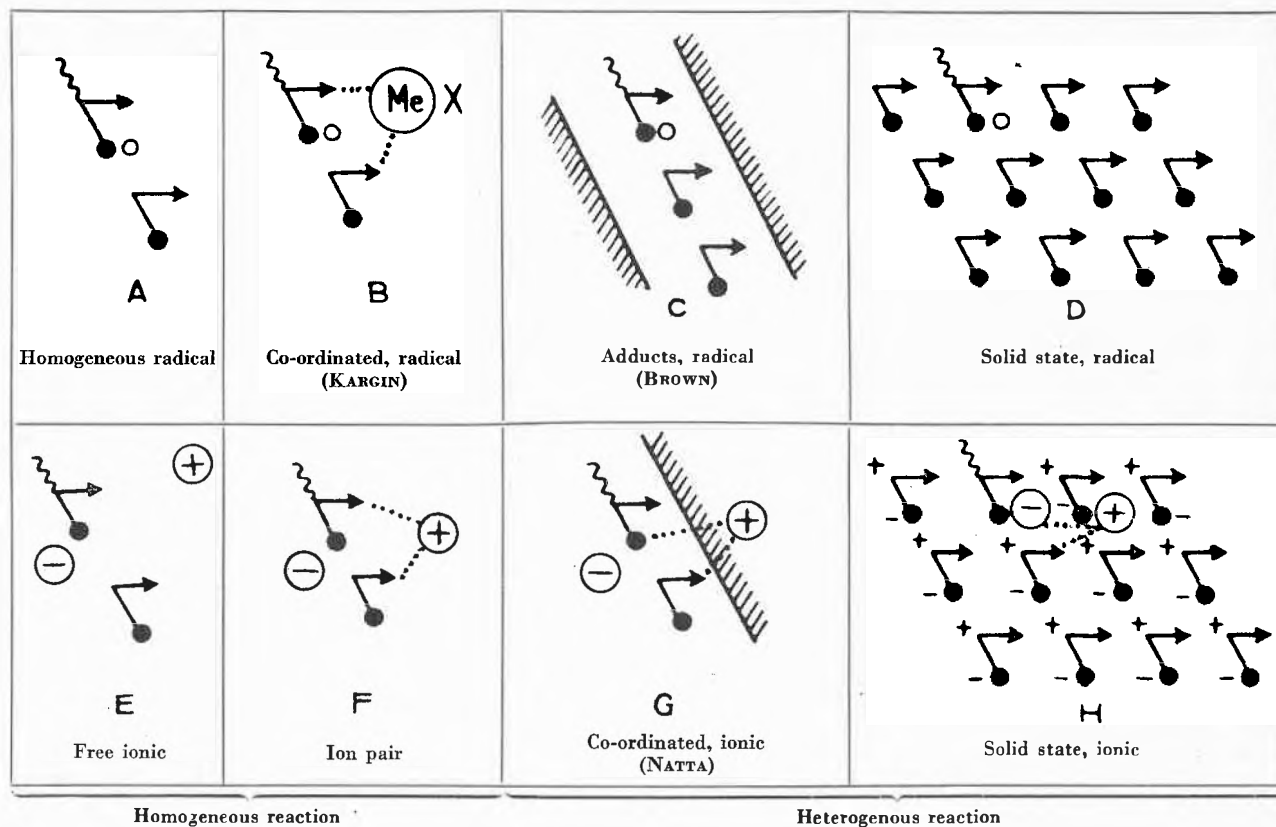


Fig. 5. Schematic diagrams of polymerization mechanisms

radical polymerization ESR measurements have contributed much to enlightening the radical, a kind of activated molecule. If practical methods are further im-

proved and reaction mechanisms clarified, then solid state polymerization will certainly play a greater technical role in the future than imagined today.

Chronique Chronik Cronaca

Zum 60. Geburtstag von Herrn Direktor Eugen Maier

Am 1. Februar 1963 feiert Herr EUGEN MAIER – Mitglied des Direktionsausschusses der SANDOZ AG – seinen 60. Geburtstag. Der aus Beromünster stammende Jubilar trat nach erfolgreichen Jahren der Bankpraxis 1929 in die Dienste der damaligen Chemischen Fabrik vorm. Sandoz. Dank seiner Intelligenz, seiner raschen Auffassungsgabe und seiner Fähigkeit, Kontakte zu schaffen wurde er schon 1930 mit der Führung des Textilchemikaliengeschäftes in Deutschland betraut. Von Chemnitz, wo er viele geschäftliche und freundschaftliche Verbindungen herzustellen wußte, kam er 1937 nach Basel zurück und wurde hier zum Assistenten des kaufmännischen Departementsvorstehers ernannt. In rascher Folge führte der Weg nun aufwärts. Herr MAIER wurde 1939 zum Prokuristen, 1946 zum Vizedirektor, 1949 zum stellvertretenden Direktor, 1953 zum kaufmännischen Leiter der Abteilung für Chemikalien und 1956 zum ordentlichen Direktor befördert. Seit dem 1. Januar 1963 hat Herr Direktor MAIER als Mitglied des Direktionsausschusses der SANDOZ AG die Oberleitung des Chemikaliendepartementes inne. Der Erreichung dieser Stufe gingen großer Einsatz, besonders in schwierigen Zeiten und Situationen, ausgedehnte

Reisen, Konferenzen und ständige Kontaktnahmen mit wichtigen Persönlichkeiten voraus. Immer wieder ist es erstaunlich, mit welcher Sicherheit Herr Direktor MAIER den Kern schwieriger Probleme erfaßt und richtige Entscheide zu treffen weiß.

Es ist verständlich, daß die Bewältigung dieses großen Arbeitspensums selbst einer so vitalen Persönlichkeit kaum Zeit läßt, auch im öffentlichen Leben hervorzutreten. Trotzdem stellt Herr Direktor MAIER seine Dienste der Öffentlichkeit zur Verfügung, zurzeit z.B. als Präsident der Kommission für die kaufmännische Berufsbildung des Kantons Basel-Stadt.

Erholung findet der Jubilar in seinem Heim in Riehen im Schoße seiner Familie und in seinem schönen Besitztum im geliebten Orselina. Mögen ihm noch viele Jahre der Gesundheit und der Freude in seinem so verantwortungsvollen Wirken vergönnt sein.

Dechema-Preis. Dr.-Ing. JOACHIM SCHMIDT, Langenfeld (Rheinland), erhielt den Dechema-Preis 1961 der Max-Buchner-Forschungsförderung für seine Entwicklung der Gegenstromkristallisation als neues Trennverfahren, womit sich ein Weg zur kontinuierlichen und wirtschaftlichen Trennung bisher schwer trennbarer Stoffgemische eröffnet hat.

Eidgenössisches Gesundheitsamt. Der Bundesrat hat JEAN RUFFY, Ingenieur-Chemiker und eidg. dipl. Lebensmittelchemiker, zum Unterabteilungschef des eidgenössischen Gesundheitsamtes (Chef der Eidgenössischen Lebensmittelkontrolle) gewählt.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern ernannte Dr. med. ROLAND RICHTERICH, Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut, zum Privatdozenten mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen an der medizinischen Fakultät über physiologische Chemie und Pathophysiologie. – PD Dr. WALTER WINKLER wurde mit einem unbefristeten Lehrauftrag für Reaktorphysik betraut.

Universität Freiburg. Dr. JEAN AESCHBACH, Lehrer für Verfahrenstechnik am Technikum Winterthur, hat an der Universität Freiburg einen Lehrauftrag für Verfahrenstechnik erhalten.

Technische Hochschule der Universität Lausanne. In Lausanne fand die Einweihung der Neubauten der Technischen Hochschule der Universität (EPUL) statt. Die vom Kanton gewährten Kredite beliefen sich auf 6,8 Millionen Franken, wozu eine ausnahmsweise zugewilligte Bundessubvention in der Höhe von 3,7 Millionen Franken sowie Beiträge der Stadt Lausanne, einer privaten Gesellschaft zur Förderung der EPUL und der waadtländischen Industrien kommen.

Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Der Nationalrat stimmte einer Erhöhung des Bundesbeitrages an den Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung auf 23 Millionen Franken im Jahr zu.

† Adrien Perret

Le 18 octobre dernier l'incroyable nouvelle de la mort du Professeur ADRIEN PERRET parvenait à tous ses élèves, à tous ses collègues, à tous ses amis. Tous le savaient malade, mais tous espéraient. Quelle peine immense fut ressentie par tous ! C'est la chimie qui perd un de ses meilleurs artisans ; c'est l'Université qui perd un des ses éducateurs les plus éminents et les plus dévoués ; ce sont ses élèves qui perdent un maître attachant, prodiguant inlassablement ses conseils sans limitation dans le temps ; ce sont ses collègues de toutes les Universités et ses amis de partout qui pleurent le meilleur d'entre eux.

Le Professeur A. PERRET originaire de La Chaux-de-Fonds a été élevé dans un village du Val de Ruz ; il a fréquenté le Gymnase de sa ville d'origine et il est entré à l'Ecole Polytechnique Fédérale. Diplômé ingénieur spécialisé en électrochimie en 1923, à l'âge de 22 ans, il fit un stage d'un an en Belgique et revint à Zurich pour préparer une thèse dans le laboratoire du Professeur BAUR où il étudia l'oxyde de zinc en tant que sensibilisateur photochimique. Docteur ès-sciences, il a été appelé en 1926 à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse pour enseigner la chimie analytique et l'électrochimie.

La guerre le conduisit à Paris et à Toulouse. En 1941, il est nommé Professeur titulaire de chimie organique à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel.

Les travaux scientifiques du Professeur PERRET se rapportent à des domaines extrêmement variés de la chimie minérale et de la chimie organique avec une préférence marquée pour les composés du carbone qui se trouvent à la limite de ces deux disciplines, en particulier les cyanures et les composés carbonyles.

Une étude des complexes l'a conduit naturellement à aborder celle des cyanures et des cyanamides métalliques en s'attachant particulièrement à leurs conditions d'équilibre. Alors que le cyanure de sodium est stable, celui de lithium est converti en cyanamide vers 500° en présence de fer comme catalyseur. C'est un bel exemple d'analogie entre l'élément lithium et les éléments alcalino-terreux. La zone de l'équilibre réversible

cyanure-cyanamide se trouve comprise entre 600 et 1000° ; au-dessus, le cyanure est la forme stable, en-dessous, il est transformé irréversiblement en cyanamide ; les catalyseurs de transformation sont les métaux, comme le fer, doués d'une faible affinité pour l'azote. L'étude complète de ce qu'on peut appeler les systèmes ternaires métal-carbone-azote a été achevée par d'autres méthodes : l'action des métaux sur le cyanogène ou l'acide cyanhydrique, l'action de l'ammoniac sur les carbures métalliques et finalement l'action du carbone sur les nitrures qui a confirmé magnifiquement les résultats précédents.

De nombreuses publications faites en France et en Suisse relatent ces travaux ainsi que bien d'autres recherches, dont certaines ont fait l'objet de thèses de doctorat, concernant les cyanures complexes (A. GISLON), l'hexaméthylènetétramine (A. KRAWCZYNSKI), le chlorure de nitrosyle (R. PERROT), les dicyanimides (J. BICHLER), la guanidine (E. JUNOD et GRIMM), le peroxyde d'azote, le phosgène, les composés organomercuriques, le bromure de cyanogène, les propriétés oxydantes des composés halogénés et des peroxydes. Les travaux les plus récents ont été surtout consacrés aux composés carbonyles ; les réactions de Cannizzaro et de Tichtchenko (M. HÄUSERMANN) ; l'action de l'acétylène sur les aldéhydes et les cétones (F. MOULIN) ; la déshydrogénation catalytique des alcools (S. P. JACOT) ; l'oxydation des aldéhydes par l'oxygène (P. ANDREY), par les hypochlorites avec formation d'époxyaldéhydes (CH. SCHAEER), par les peracides (Mme ZANESCO) ; les condensations avec les composés organomagnésiens (A. JACOT-GUILLARMOD et R. MIRAVALLES) ; les esters d'énols d'acides α -cétoniques (J. MONNIN) ; l'utilisation des dérivés acylés des énols en synthèse diénique (P. Y. BLANC).

De plus, des sociétés industrielles et des universités étrangères lui ont envoyé des chercheurs.

Il n'est pas possible en si peu de lignes de citer tous ses sujets de recherches ; mais il convient de rappeler que ses travaux de chimie minérale et de chimie organique finissent toujours, tant ils ont été approfondis, par constituer des chapitres de la chimie générale ; il s'en dégage toujours des conclusions nettes, des rapprochements du plus haut intérêt, des analogies ou des différences fondamentales.

Cet aperçu incomplet de l'œuvre scientifique du disparu ne suffit pas à caractériser sa personnalité ; il faut évoquer l'homme en plus du savant.

Doué d'une résistance à toute épreuve qu'il n'a jamais ménagée, le Professeur PERRET ne savait pas se reposer ; son activité débordante ne lui laissait aucun répit. Il était d'une grande modestie et d'un naturel plutôt timide, mais il bravait les obstacles. D'une droiture exemplaire, il détestait les injustices et il ne craignait pas de le dire. Rigoureux envers lui-même, il s'efforçait de l'être avec les autres, mais c'était pour mieux cacher sa grande bonté. Tous ses élèves gardent le souvenir impérissable du Maître cherchant à les aider dans leur seul intérêt, du Maître qui les aimait. Tous ont pour leur Professeur une reconnaissance émue. Il n'y en a pas qui, entendant prononcer son nom, n'ait pas vibré d'enthousiasme. C'est après leur sortie de l'Ecole, au cours de leur carrière, que les élèves qui ont eu la chance de l'avoir comme professeur se sont rendu compte de l'emprise qu'il avait eu sur eux par son enseignement persuasif.

Esprit universel, il avait des connaissances encyclopédiques qu'il communiquait à ses anciens élèves pour leur plus grand bien. Il répondait à toutes les questions, il accueillait tous les visiteurs. On comprend que ses conseils aient été sollicités. On comprend aussi qu'il les ait offerts en 1939, pour la défense nationale française, au Centre National de la Recherche Appliquée à la tête duquel se trouvait le Président H. LONGCHAMON. Son attachement pour la France ne s'est jamais démenti. Partageant leurs souffrances et leurs espoirs, il tient à aider les Français ; en l'hébergeant chez lui, il a sauvé la vie au Professeur LANGEVIN condamné à la déportation.

C'est pour honorer ce savant, cet homme de cœur ami de la France, que l'Université de Besançon lui a décerné, le 15 novembre 1956, le doctorat *honoris causa*.

En 1961, pour son 60^e anniversaire, *Chimia* lui a adressé ses félicitations.

Le 20 octobre dernier, l'Université de Neuchâtel, l'Université de Besançon et l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse présentaient à Madame PERRER leurs respectueuses et affectueuses condoléances et, en présence de tous ses amis rendaient un hommage solennel à la mémoire du cher disparu. R. Perrot

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. Januar: Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Institut für organische Chemie der Universität Basel), Die Besonderheiten der Zucker von digitaloiden Glykosiden. – 7. Februar: Prof. C. A. COULSON F.R.S. (Mathematical Institute, Oxford), The Hydrogen Bond.

Berner Chemische Gesellschaft. 18. Januar: PD Dr. W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie, 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 ¹⁴C-markierter Verbindungen. – 30. Januar: Prof. Dr. W. JOST (Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, zurzeit University of California), Einfluß von Druck auf Ionenleitung und Diffusion in Kristallen. – 13. Februar: Dr. H. SCHUMACHER (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Neuere Forschung auf dem Gebiet der Transcurium-Elemente.

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 24. Januar: Prof. Dr. G. HAASE (Institut für angewandte Physik der J.W.-Goethe-Universität, Frankfurt am Main), Struktur und physikalische Eigenschaften der Silberhalogenide. – 7. Februar: Ing. H. R. ZÜST (Schweizer Fernsehen, Zürich), Magnetische Bildübertragung (Teilnehmerzahl beschränkt, Anmeldung erforderlich).

Société chimique de Genève. Un cours de perfectionnement de quatre séances sur la spectrométrie de masse aura lieu dans la première quinzaine de février. Il sera présenté par Monsieur le D^r ARMAND BUCHS (Université de Genève) et Monsieur le D^r BRUNO WILJAHM (Firmenich & Cie, Genève).

Veranstaltungen der IAE. Die Internationale Atomenergie-Organisation veranstaltet vom 27. bis 31. Mai 1963 in Salzburg eine Konferenz über die Verwendung von starken Strahlenquellen in der Industrie. Zur Diskussion gelangt vor allem die Strahlenanwendung bei chemischen Prozessen. – In Zusammenarbeit mit der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation (FAO) der UNO führt die IAE vom 22. bis 26. April 1963 in Athen ein wissenschaftliches Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen und Strahlungen im Kampf gegen Parasiten (in erster Linie Insekten) an Pflanzen und Tieren durch. Programme und Anmeldeformulare für diese beiden Veranstaltungen können bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 11, Bern, bezogen werden.

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften. Die nächste Tagung dieser Gesellschaft findet vom 9. bis 14. September 1963 in Hamburg statt.

Achema 1964. Die Einladung zum Europäischen Treffen für Chemische Technik und der Achema 1964, 14. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, in Frankfurt am Main vom 19. bis 27. Juni 1964 ist in deutscher, französischer, englischer, italienischer und spanischer Sprache erschienen. Inter-

essenten erhalten die 40seitige Druckschrift auf Wunsch von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V., 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, kostenlos zugesandt.

Neue Dechema-Monographien. Im Verlag Chemie, Weinheim, sind drei neue Bände der Dechema-Monographien erschienen. Band 42: *Fortschritte der technischen Chemie*, Vorträge der Achema-Tagung 1961. Band 43: *Meß- und Regeltechnik*, Vorträge des Europäischen Treffens für chemische Technik der Achema-Tagung 1961. Band 47: *Gewinn von Süßwasser aus dem Meer*, Vorträge des Symposiums in Athen 1962.

Der Jahresbericht 1961 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 247 Seiten erschienen und auf Anfrage in deutscher, englischer und französischer Sprache erhältlich beim Büro Frankfurt am Main des Generalsekretariates der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Der Kostenbeitrag ist für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 25.–, für Nichtmitglieder DM 50.–.

L'Observateur de l'OCDE. Um die interessierten Kreise besser über ihre vielschichtige Tätigkeit informieren zu können, wird die Europäische Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit in Zukunft vierteljährlich eine Schrift herausgeben, die sich an die Öffentlichkeit der Mitgliedstaaten richtet und diese über die aktuellen Probleme der Organisation auf dem laufenden hält. Die erste Nummer des *Observateur de l'OCDE* ist im November 1962 erschienen und befaßt sich hauptsächlich mit dem innern Aufbau und der Tätigkeit der OCDE. Das Abonnement kostet jährlich NF 10.–. Adresse: Service d'Information de l'O.C.D.E., Château de la Muette, Paris 16^e.

The National Catalog of Patents. Der Verlag Rawman & Littlefield, 84 Fifth Avenue, New York 11, ist im Begriff, einen *Nationalen Patentkatalog* herauszugeben, der alle amerikanischen Patente von 1790 bis 1961 zusammenfassen soll. Als erste Gruppen wurden «Elektrizität» und «Chemie» bearbeitet, von denen bereits Serie VI (1951–1961) erschienen ist. Die Serien V bis I werden alle noch im Laufe des Jahres 1963 herauskommen. Das Gebiet der Chemie wird voraussichtlich 60 Bände zu je ungefähr 640 Seiten umfassen. Ab Februar 1963 wird außerdem jährlich ein Supplementum zu jedem Fachgebiet herausgegeben, das außer den neu hinzugekommenen Patenten auch Hinweise auf Änderungen in der Klassifikation usw. enthält. Der Preis beträgt pro Band \$ 17.50.

Journal of Gas Chromatography. Eine Zeitschrift mit diesem Titel wird zu Beginn des Jahres 1963 im Verlag Write Preston Technical Abstracts Co., 1718 Sherman Avenue, Evanston (Ill., USA), erscheinen. Sie soll Originalbeiträge, Kurzmitteilungen und Übersichten, Buchankündigungen und Patente aus diesem Fachgebiet enthalten. Bezugspreis für das Ausland: \$ 7.00.

Ultra-Sonics. Im Januar 1963 erscheint das erste Heft dieser neuen Zeitschrift, die sich als erste ausschließlich mit der Theorie und praktischen Anwendung von Ultraschallwellen und der damit verbundenen Technologie befassen wird. «Ultra-Sonics» kommt vierteljährlich heraus und kostet im Jahr £ 4.

Adresse: Circulation Director, Iliffe Industrial Publications Limited, Dorset House, Stamford Street, London S.E.1 (England).

Ein schweizerisches Verpackungsinstitut. In Zürich fand unter dem Patronat der Schweizerischen Studiengesellschaft für rationellen Güterumschlag (SSRG) die Gründungsversammlung eines schweizerischen Verpackungsinstitutes statt. Aufgabe dieses Instituts ist, die Materialprüfung und das Versuchswesen, die Forschungsarbeit und den Erfahrungsaustausch in allen Verpackungsfragen zu fördern und damit dem technischen Fortschritt im Verpackungswesen zu dienen. Dabei ist vorgesehen, mit allen bestehenden Institutionen dieses Gebietes in der Schweiz und im Ausland zusammenzuarbeiten. Die Errichtung und Führung einer ständigen Prüf- und Versuchstabelle wird durch ein Abkommen der EMPA St.Gallen übertragen. Das Institut verpflichtet sich dabei, der EMPA für

einen bestimmten Minimalbetrag Prüf- und Forschungsaufgaben zu übergeben. Zu den Gründermitgliedern gehören namhafte Betriebe und Verbände aus der chemischen Industrie, der Nahrungs- und Genußmittelindustrie, der Warenverteilung, der Verpackungsindustrie und der Landwirtschaft sowie die Bahnen, PTT und SSRG.

Neue Ciba-Werke. Im vergangenen Jahr konnte die Ciba AG zwei neue Fabriken einweihen. In Torre Annunziata, in der Nähe von Neapel, nahm die in Zusammenarbeit mit dem Lepetit-Konzern neu gegründete Fervet die Fabrikation von Antibiotika auf. In Regensdorf bei Zürich konnte die Tochtergesellschaft Gretag, Fabrik für Elektromechanik und Elektronik, die unter anderem auch an der Weiterentwicklung der Fernsehgroßprojektion (Eidophor-Verfahren) arbeitet, in die neuerstellten Fabrikräume umziehen. Über die beiden neuen Anlagen wird in Nr. 181 der *Ciba-Blätter* ausführlich berichtet.

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

Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen

Samstag, den 2. Februar 1963, in Zürich

Thema:

Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie

Wissenschaftlicher Teil

Im Hörsaal D 45 des Chemie-Gebäudes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, Universitätsstraße 6

- 14.00 Uhr Dr. H. BRANDENBERGER, Leiter der chemischen Laboratorien des Gerichtlich-Medizinischen Institutes der Universität Zürich: *Forensische Chemie heute*
- 14.50 Uhr Dr. J. BÄUMLER, Leiter der chemischen Abteilung des Gerichtlich-Medizinischen Institutes der Universität Basel: *Psychopharmaka und deren Nachweis bei Mißbrauch*
- 15.40 bis 15.50 Uhr: Pause
- 15.50 Uhr E. MARTIN, Leiter der Kriminaltechnischen Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel: *Die Bedeutung der Emissionspektrographie in der Kriminalistik*
- 16.50 Uhr Diskussion zu den drei Vorträgen
- 17.15 Uhr **Generalversammlung**
Im gleichen Hörsaal wie die Vortragsreihe
- 19.00 Uhr **Jahresessen**
Im Hotel «Carlton Elite», Zürich, Bahnhofstraße 41. Besammlung ab 18.30 Uhr. Damen willkommen

Mit dem traditionellen Jahresessen möchten wir unseren Mitgliedern wiederum Gelegenheit geben, die persönlichen Kontakte und den freien Meinungsaustausch zu pflegen. Der Vorstand würde sich sehr freuen, wenn auch dieses Jahr recht viele Mitglieder allein oder mit ihren Damen unserer Einladung Folge geben würden.

Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, Zürich 8, Telefon (051) 329069, melden.

Kurzer Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1962

Die Kleinarbeit, die durch die Geschäftsstelle (Sekretariat) und einzelne Vorstandsmitglieder im Laufe eines Jahres geleistet wird, ist für die Chronik des Verbandes kaum erwähnenswert. Dennoch ist sie für das Gefüge einer ersprießlichen Tätigkeit unerlässlich, und es darf ihr mit Dankbarkeit gegenüber den Ausführenden gedacht werden. Der regelmäßige Turnus unserer Veranstaltungen hat sich bewährt. Er wurde auch 1962 beibehalten. Mit Rücksicht auf die Großveranstaltung der 2. ILMAC wurde von einer Sommertagung abgesehen. Vielleicht sollten sich die wissenschaftlichen Vereinigungen im In- und Auslande überhaupt befehlen, den gelegentlich zum Überangebot werdenden Tagungen etwas Einhalt zu gebieten. Es darf andererseits aber auch festgestellt werden, daß das Bedürfnis nach Tagungen und die damit verbundenen Kontakte groß ist. Schlechter Besuch ganzer Tagungen ist kaum bekannt.

Unsere Arbeitstagen

Vor der Generalversammlung fand am 3. Februar 1962 in Basel die Wintertagung mit dem Thema: Chemie und Technologie der Silicone (siehe *Chimia* 16 [1962] 18) statt. Anlässlich der 2. ILMAC in Basel wickelte sich sodann vom 18. bis 20. Oktober 1962 die Tagung über Laboratoriums- und Meßtechnik mit den Unterthemen Trennverfahren, Teilchengrößenbestimmung, Methoden der Konstitutions- und Strukturauflösung und Neuere analytischen Methoden ab (siehe *Chimia* 16 [1962] 311).

2. ILMAC

Über die Zielsetzung der 2. Internationalen Fachmesse und Fachtagungen für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie vom 15. bis 20. Oktober 1962 in den Hallen der Schweizer Mustermesse haben wir in der *Chimia* 16 (1962) 309 berichtet. *Post festum* darf festgestellt werden, daß das Ziel in erfreulicher Weise erreicht wurde. Die Fachmesse war in jeder Hinsicht ein Erfolg. Sowohl die Besucher als auch die Aussteller (mit ganz wenigen Ausnahmen) erklärten sich befriedigt, und die Umfrage unter diesen ergab das Bedürfnis nach der Durchführung einer 3. ILMAC in drei bis vier Jahren. Der Schweizerische Chemiker-Verband als Veranstalter der Fachmesse dankt auch an dieser Stelle der durchführenden Direktion der Schweizer Mustermesse und ihren Mitarbeitern für die mustergültige Organisation.

Mitgliederbewegungen 1962

Mitgliederbestand am 1. Januar 1962	1092
Eintritte	64
Austritte	23
Ausschluß	1
Gestorben	6
	30
Zuwachs	34
Mitgliederbestand am 1. Januar 1963	1126

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

C. FRASCHINA, Manno TI	Dr. R. HERZOG, Altdorf
Dr. Z. GOLDBERG, Zürich	Dr. F. LITVAN, Basel
Dr. H. HAUSER, Binningen	Dr. A. WERGLES, Brig

Gesellschaftliches

Das Jahresessen nach der Generalversammlung vom 3. Februar 1962 fand in erweitertem Rahmen im Stadtcasino in Basel statt. Eine noch nie gesehene Zahl von Gästen und Mitgliedern fand sich mit ihren Damen zu dem unterhaltsamen Abend ein. Auch dem ILMAC-Bankett vom 17. Oktober in der Schweizer Mustermesse war ein Erfolg beschieden.

Beziehungen zu andern Organisationen

Ein reger Gedanken- und Schriftenaustausch fand sowohl mit inländischen wie mit ausländischen Zusammenschlüssen mit ähnlicher Zielsetzung wie der Schweizerische Chemiker-Verband statt. Besonders rege waren die Verbindungen mit den Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion. Aus der FICCIA (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes) haben wir uns als Mitglied zurückgezogen, bleiben aber vorläufig durch einen Beobachter vertreten.

Der Schweizerische Chemiker-Verband darf auf ein Jahr fruchtbarer Tätigkeit zurückblicken. Wir danken allen herzlich, die mit ihren Leistungen dazu beigetragen haben.

Lüthi

Bericht des Sekretariates über das Jahr 1962

Stellenvermittlung

Bei der Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS), Luthersstraße 14, Zürich, welche seit sechs Jahren die Stellenvermittlung für den SChV besorgt, waren im Berichtsjahr 76 stellensuchende Chemiker eingeschrieben, davon 37 Hochschulchemiker und 39 Technikumschemiker, darunter auch ausländische Chemiker. Im wöchentlich erscheinenden Stellenbulletin der STD wurden 36 Ausschreibungen für offene Chemikerstellen aufgenommen. Es konnten 2 offene Stellen für Technikumschemiker vermittelt werden. Die *Chemische Rundschau* unterstützte die Ausschreibung dieser Chemikerstellen durch regelmäßige Publikation in einer besonderen Rubrik.

Die Aufsichtskommission der STS, in welcher der SChV unverändert durch seinen Präsidenten und den Sekretär vertreten wird, hielt am 19. Juni 1962 ihre jährliche Sitzung ab. Bei dieser Gelegenheit erklärte der Delegierte des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit in der Diskussion über das Nachwuchsproblem in den technischen Berufen, er vermisste eine weitsichtige Gesamtplanung für alle Kategorien der technischen Berufe in der Schweiz, und bemerkte, daß in dieser Richtung, verglichen mit dem Ausland, bisher zu wenig und jeweils nur für einzelne Berufe bestimmter Wirtschaftszweige etwas unternommen worden sei. Die Dezentralisierung des Schulwesens in der Schweiz auf die Kantone erschwere das Vorgehen bei der Nachwuchsförderung, doch erachte er es als eine dringliche Aufgabe der zuständigen Berufsverbände und Wirtschaftsorganisationen, eine gesamtschweizerische Planung über den voraussichtlichen Bedarf an technischen Arbeitskräften durchzuführen.

Arbeitsmarktlage

Diese ist für Chemiker in der Schweiz unverändert günstig geblieben. Arbeitslose Schweizer Chemiker sind uns im Berichtsjahr nicht bekanntgeworden. Der Bedarf an Chemikern in der Industrie muß daher zum Teil immer noch aus dem Ausland gedeckt werden, da nicht genügend Schweizer Chemiker zur Verfügung stehen. Das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit hat der STS im Berichtsjahr erstmals Zahlen bekanntgegeben, welche einen Einblick in den Bestand der ausländischen technischen Arbeitskräfte in der Schweiz vermitteln. Darnach ist der Gesamtbestand an kontrollpflichtigen ausländischen Arbeitskräften in der Berufsgruppe «Technische Berufe» in der Schweiz von 5854 im Februar 1960 auf 10249 im Februar 1962 angestiegen. Erstmalige Aufenthaltsbewilligungen für die Arbeitsaufnahme in der Schweiz wurden erteilt im Jahre 1959 an 161, im Jahre 1960 an 196 und im Jahre 1961 an 270 ausländische Chemiker.

Diverses

Zufolge der Statutenrevision, welche an der Generalversammlung vom 3. Februar 1962 beschlossen wurde, ist die «Geschäftsstelle» des SchV in «Sekretariat» umbenannt worden; an seinen Aufgaben, welche vom Vorstand des SchV bestimmt werden, hat sich damit jedoch nichts Wesentliches geändert. Der Auskunftsdienst des Sekretariates wurde im üblichen Rahmen von Mitgliedern und Nichtmitgliedern in Anspruch genommen. Im Zusammenhang mit der ILMAC wurden einige besondere Aktionen zur Gewinnung neuer Mitglieder unternommen.

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Bericht über die *Chimia* im Jahr 1962

Die Seitenzahl des Jahrganges 1962 lag mit 424 auf der gleichen Höhe wie 1960 (434), aber tiefer als im Jahr 1961 (582), in dem das Januar-Sonderheft allein mehr als $\frac{1}{2}$ ausgemacht hatte. Die Zahl der abgedruckten Arbeiten betrug 57 (91), von denen 31 (51) Übersichtsartikel und 26 (40) Kurze Mitteilungen waren. Von den 51 Publikationen waren 48 (65) in deutscher, 5 (18) in französischer und 4 (8) in englischer Sprache abgefaßt. 21 (22) Artikel stammen von nichtschweizerischen Autoren mit Wohnsitz im Ausland.

Die am Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 27./28. Oktober 1961 gehaltenen Vorträge über «Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung» kamen alle *in extenso* zum Abdruck, ebenso die an der Winterversammlung am 3. Februar 1962 über «Chemie und Technologie der Silicone» gehaltenen Vorträge (mit einer Ausnahme). Durch Abdruck von Autoreferaten wurde noch über folgende in der Schweiz abgehaltene Tagungen berichtet: Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (17. Februar 1962 in Bern)* und Jahresversammlung der Schweizerischen Ge-

* Der Bericht über die Sommerversammlung (8. September 1962 in Schuls-Tarasp) findet sich im vorliegenden Heft 1/1963.

sellschaft für analytische und angewandte Chemie (31. August/1. September 1962). Über eine Reihe weiterer inländischer Tagungen wurden Kurzberichte gebracht. Der chronistische Teil der *Chimia* erfuhr eine Erweiterung, indem versucht wurde und weiter versucht werden wird, von allen chemischen Einzelsprechern, die vor wissenschaftlichen Gesellschaften oder an Hochschulinstituten in der Schweiz gehalten werden, Autoreferate zu bringen.

Die Zusammensetzung der Redaktionskommission blieb unverändert. Eine Sitzung fand im Berichtsjahr nicht statt.

Der *Chimia* sind über den Zeitschriftenfonds des Verbandes auch dieses Jahr wieder namhafte Beträge (total 11 500 Franken) zugegangen, ohne die die Zeitschrift nicht in diesem Umfang hätte herausgebracht werden können. Verbandsleitung und Redaktion 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.

Dem Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie gehört Dank für die monatliche Überlassung des Materials für die Rubrik «Wirtschaft».

Druck und Gestaltung der *Chimia* wurden vom Verlag H. R. Sauerländer & Co. in der gewohnten sorgfältigen und zuverlässigen 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 Jahr von Frau THERESE BUSER betreut. Chronik und Informationen wurden von ihr zusammengestellt. Für ihre zuverlässige, kundige und speditive Mitarbeit gebührt ihr der ganz besondere Dank des Redaktors.

Last but not least sei allen Autoren gedankt, denn ihre Manuskripte bestimmen schließlich den Wert der Zeitschrift.

H. Nitschmann

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi
--

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 8. September 1962 in Schuls-Tarasp

Geschäftlicher Teil

Das vollständige Protokoll des geschäftlichen Teiles kommt in einem Supplementum zu *Helvetica Chimica Acta* zum Abdruck.

Die nächste Winterversammlung wird am 23. Februar 1963 in Basel stattfinden, mit einem Symposium über «Physikalische Methoden und Probleme der Chemie».

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag

F. BOHLMANN (Organisch-Chemisches Institut, Technische Universität, Berlin-Charlottenburg), Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen (in *Chimia* 16 [1962] 353 veröffentlicht).

Kürzere Vorträge

E. SCHÄTZLE, M. THÜRKAUF und M. ROTTENBERG (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel und Laboratorium der KTA, Wimmis), Zum Mechanismus der Chymotrypsin-Wirkung: Reaktivitäts- und Strukturprobleme bei N-Acylaminosäuren

In einer früheren Arbeit¹ über Chymotrypsin-Substrate hatte man gefunden, daß N-Acylaminosäure-ester bei der alkalischen und bei der Neutral-Hydrolyse auch ohne Enzym ungewöhnlich schnell reagieren. Die hohen Hydrolysegeschwindigkeiten konnten durch Annahme eines intramolekularen Reaktionsmechanismus mit Nachbargruppeneffekt gedeutet werden.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich nun mit den diesen Estern entsprechenden freien N-Acylaminosäuren.

Diese Säuren sind ihrerseits bekannt als bevorzugte Substrate für die enzymkatalysierte Austauschreaktion zwischen dem Sauerstoffatom des Wassers im Reaktionsmedium und den beiden O-Atomen der Carboxylgruppe. Mit Hilfe des Isotops ¹⁸O wurde nun festgestellt, daß auch diese Substrate im enzymfreien Testsystem für die betreffende Reaktion strukturell bevorzugt sind, und dasselbe gilt auch für die Esterbildung dieser Säuren in Alkohol, im Einklang mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

Zur Erklärung der abnormal hohen Acidität wird für die N-Acylaminosäuren die Existenz eines Ring-Ketten-Prototropiegleichgewichtes vorgeschlagen.

¹ *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1013.

Autoreferat

C. H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Neue Kondensationsreaktionen mit Isoxazolen (wird demnächst in den *Helvetica Chimica Acta* publiziert).

K. SCHAFFNER, C. LEHMANN, H. WEHRLI und O. JEGER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Photochemische Umwandlungen von α -Keto-epoxiden*

Die durch UV-Licht induzierte Isomerisierung alizyklischer α -Keto-epoxide zu β -Diketonen wird anhand entsprechender Steroid-Derivate besprochen. Diese photochemische Reaktion hängt in ihrem Verlauf stark von der Struktur der Ausgangsstoffe ab. In einigen Fällen erfolgt sie unter gleichzeitiger Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts, vgl. z. B. 3-Oxo-4 β ,5-oxido-17 β -acetoxy-androstan $\rightarrow$ 3,5-Dioxo-17 β -acetoxy-10(5 $\rightarrow$ 4)-abeo-androstan¹. Die stereochemischen Einzelheiten dieser neuartigen Isomerisierung sowie weitere Anwendungsmöglichkeiten derselben werden diskutiert.

¹ *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1031.

Autoreferat

R. SCHWYZER, A. COSTOPANAGIOTIS und P. SIEBER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und corticotropen Hormone* (als Vorläufige Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 295 veröffentlicht).

E. GIOVANNINI, F. FARKAS et J. ROSALES (Organisch-Chemisches Institut der Universität Fribourg), *De la constitution de quelques dérivés du 2-méthyl-indoxyle**

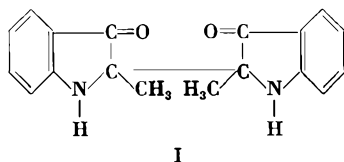
En vue d'obtenir la 2-méthyl-3-hydroxy-indoline et son dérivé N-méthylé nous avons essayé de synthétiser le 2-méthyl- et le 1,2-diméthyl-indoxyle, qui, par réduction, nous auraient donné les produits désirés.

Dans les essais de synthèse du 2-méthyl-indoxyle, soit par réduction de l'o-nitrobenzoyl-acétyle, soit par fusion alcaline, selon HEUMANN, de l'N-[o-carboxyphényl]-alanine, nous avons obtenu, au lieu du produit escompté, une substance bien cristallisée (p. f. 174°), dont l'analyse et la détermination du p. mol. fournissent des résultats s'accordant bien avec la formule I (formation probable à partir du 2-méthyl-indoxyle, intermédiaire, par oxydodimérisation, analogiquement à la formation de l'indigo à partir de l'indoxyle).

Par condensation de DIECKMANN sur le diester de l'N-[o-carboxyphényl]-alanine O. NEUNHOEFFER et G. LEHMANN² ont obtenu récemment un produit auquel ils attribuent la constitution de la 2-méthyl-indolone (II) (malgré le résultat de la détermination du p. mol. qui indique une valeur à peu près double de celle calculée d'après la formule II et qu'ils expliquent par une dimérisation non mieux spécifiée).

Le produit décrit par N. et L. montrait d'évidentes ressemblances avec celui que nous avons décrit ci-dessus; nous avons alors refait la synthèse du produit de N. et L. et avons pu constater sa parfaite identité (p. f., p. f. mixte, spectre UV) avec le nôtre.

Afin de trancher entre les formules I et II pour ce produit nous avons comparé son spectre UV avec celui du 2,2-diméthyl-indoxyle (III):

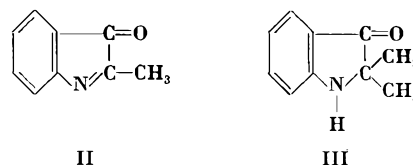


I

* Une communication complète paraîtra prochainement dans les *Helv. Chim. Acta*.

¹ V. travaux précédents: E. GIOVANNINI et Th. LORENZ, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 113 et préc.

² O. NEUNHOEFFER und G. LEHMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 94 (1961) 2960.



II

III

leur parfaite analogie parle nettement en faveur de la formule I; le produit décrit par N. et L. ne serait donc pas la 2-méthyl-indolone. En complément de preuve nous avons voulu appliquer la synthèse de N. et L. au dérivé N-méthylé, pour lequel la formation d'une indolone est exclue. Mais nous n'avons pas obtenu non plus le dérivé N,N'-diméthylé de I, probablement difficile à préparer à cause de l'empêchement stérique tel qu'on peut le constater sur des modèles à calottes de STUART-BRIEGLEB; à sa place il se forme un produit bien cristallisé, p. f. 151°, dont l'analyse et la détermination du p. mol. donnent des résultats en accord excellent avec la formule brute $C_{10}H_{11}NO_2$ (il n'y a donc pas eu d'oxydodimérisation). La constitution apparemment assez étrange de ce produit a pu être établie, mais nécessite encore de quelques confirmations et fera donc l'objet d'une prochaine communication. *Autoreféré*

R. O. STUDER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Vergleich von synthetischem und natürlichem Arginin-vasopressin*

Synthetisches Arginin-vasopressin¹ konnte mit dem Naturprodukt infolge Substanzmangel bisher nur unvollständig verglichen werden. Wir haben nun das synthetische Hormon in größerer Menge unter Verwendung von N^G-Tosyl-L-Arginin² aufgebaut³. Das Endprodukt wurde durch Chromatographie an Amberlite IRC-50 (XE-64) und durch Gegenstromverteilung gereinigt und nach Lyophilisierung mit natürlichem, aus Rinderhypoophysen isoliertem Arginin-vasopressin⁴ verglichen.

Die Vergleichsdaten sind nachfolgend kurz angeführt, wobei sich die Werte in Klammern auf das Naturprodukt beziehen.

- Gegenstromverteilung im System sek. Butanol-1 prozentige Essigsäure $K = 0,18$ (0,18).
- Papierchromatographie im System *n*-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 $R_F = 0,06$ (0,06); im System *n*-Butanol-Pyridin-Eisessig-Wasser 90:60:18:72 $R_F = 0,49$ (0,49).
- Hochspannungselektrophorese
pH 1,9 $E_{1,9} = 0,91$ Try (0,91 Try);
pH 6,5 $E_{6,5} = 2,3$ Try (2,3 Try).
- Wasserbestimmung des Lyophilisates nach K. FISCHER: 7,5 % (10,9 %).
- Spezifische Drehung in 1-*n* Essigsäure $[\alpha]_{589}^{25} = -20,6^\circ$ ($-19,2^\circ \pm 1^\circ$; bezogen auf wasserfreie Substanz $[\alpha]_{589}^{25} = -22,2^\circ$ ($-21,6^\circ \pm 1^\circ$).
- Biologische Aktivität, gemessen am Blutdruck der Ratte, in Einheiten pro mg: Lyophilisat 400 (380); bezogen auf wasserfreie Substanz 430 (415).

¹ V. DU VIGNEAUD, H. C. LAWLER und E. A. POPENOE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4880.

² E. SCHNABEL und C. H. LI, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4576.

³ R. L. HUGUENIN und R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1629, haben vor kurzem eine Synthese des Arginin-vasopressins publiziert, die im wesentlichen mit der von uns unabhängig ausgeführten Synthese übereinstimmt.

⁴ A. LIGHT, R. O. STUDER und V. DU VIGNEAUD, *Arch. Biochem. Biophys.* 83 (1959) 84.

Autoreferat

W. HAERDI, D. MONNIER et E. MARTIN (Laboratoire de chimie analytique, Ecole de chimie, Genève), *Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le diphenyle* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 370 veröffentlicht).

D. MONNIER et Y. GHALIOUNGI (Laboratoire de chimie analytique, Ecole de chimie, Genève), *Dosage de traces de vitamines B₁₂* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 340 veröffentlicht).

P. LERCH und C. VUILLEUMIER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Radiochemische Abteilung, Universität Bern), *Bestimmung kleinster Mengen Calcium im Gallium durch die Isotopenverdünnungsmethode* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 414 veröffentlicht).

P. LERCH et J. C. RAMIREZ (Institut de radiophysique appliquée, Lausanne), *Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 416 veröffentlicht).

R. HÜMBELIN (Basel), *Kritik der elektrostatischen Elektrolytheorie* (als Vorläufige Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 341 veröffentlicht).

H. MAYER, P. SCHUDEL, R. RÜEGG und O. ISLER (Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Über eine neue Vitamin-E-Synthese* (als Vorläufige Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 367 veröffentlicht).

P. SCHUDEL, H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER (Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Umformungen von α -Tocopherol* (als Vorläufige Mitteilung in *Chimia* 16 [1962] 368 veröffentlicht).

J. KALVODA, K. HEUSLER, G. ANNER und A. WETTSTEIN (Ciba AG, Basel), *Epimerisierung sekundärer Oxyradikale in der Steroidreihe*

Die bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf sekundäre ringständige Alkohole gebildeten Oxyradikale können einer δ -ständigen Gruppe ein Wasserstoffatom entreißen und in einer Folgereaktion in Tetrahydrofuran-derivate übergehen oder aber durch Fragmentierung und anschließende Rezyklisation isomere Oxyradikale bilden. Diese liefern ihrerseits ebenfalls fünfgliedrige zyklische Äther.

So wurde durch Behandlung eines 11 β -Hydroxy-steroids mit Bleitetraacetat neben der 11-Oxo-Verbindung und kleinen Mengen der erwarteten 11 β , 18- und 11 β , 19-Oxide in etwa 15-prozentiger Ausbeute der isomere 11 α , 1 β -Äther erhalten. Unter dem Einfluß des gleichen Reagens lieferte ein 4 β -Hydroxy-5 α -steroid außer dem 4 β , 19-Äther und wenig 4-Keton in 15–20-prozentiger Ausbeute die entsprechende 4 α , 9 α -Oxido-5 β -Verbindung.

Die beiden Reaktionen verlaufen somit teilweise unter Umkehrung der Konfiguration am C-Atom, das die Hydroxygruppe trägt oder aber gleichzeitig auch unter Epimerisierung an einem dazu α -ständigen Zentrum. *Autoreferat*

H. WYLER und A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Konstitution des Randfarbstoffes Betanin*

Von zwei vor kurzem für das Aglukon Betanidin postulierten Strukturformeln, die sich im Oxydationszustand des Ringes A unterschieden, konnte nun die Formel mit dem Dihydroxybenzolzoring durch Darstellung eines kristallinen Diacetyl-derivates sichergestellt werden.

Spektroskopische Untersuchungen in verdünnten, schwach alkalischen Lösungen mit und ohne Luftsauerstoff zeigten, daß die Umwandlung des Betanidins in das Neobetanidin eine oxydative Reaktion ist. Es wird angenommen, daß unter diesen Bedingungen zuerst eine Oxydation des Ringes A zum Chinon

stattfindet und daß anschließend der Dihydropyridinring durch prototrope Umlagerung aromatisiert wird. Eine ausführlichere Mitteilung wird in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinen.

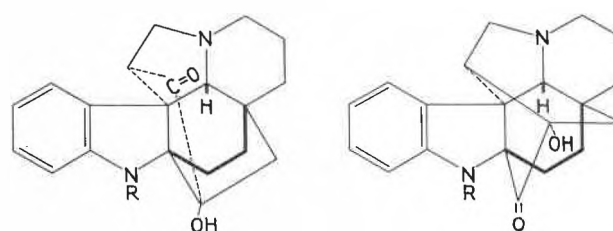
Autoreferat

W. MEYER und A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Reduktion von Östradiol zu 3-Desoxyöstradiol*

3-Desoxyöstradiol wurde durch Entfernung der phenolischen Hydroxylgruppe mit der Kenner-Williams-Methode aus Östradiol hergestellt. Die Veresterung von Östradiol mit Diäthylphosphit in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff und Triäthylamin ergab einen 3-Diäthylphosphatester, welcher nicht rein erhalten werden konnte, sich aber mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 3-Desoxyöstradiol (60%) reduzieren ließ. 3-Desoxyöstradiol wies die erwarteten physikalischen Eigenschaften (UV, IR, Protonenresonanz) auf und lieferte 3-Desoxyisoequilenin beim Erhitzen mit Palladium auf Kohle. Eine ausführlichere Mitteilung wird in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinen. *Autoreferat*

K. NAGARAJAN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Rearrangements in the Kopsine Series*

Alkaline hydrolysis of kopsine (I), the major alkaloid of *Kopsia fruticosa*¹ gives rise to two isomeric N₂-decarbomethoxy compounds (III) and (IV), which have similar spectral properties. (III) and (IV) achieve equilibrium under mild alkaline conditions, as well as by the action of heat or hot acid. The reaction causing this equilibrium is looked upon as an α -ketol rearrangement. Interest in their identification was enhanced by the discovery of their occurrence in trace quantities in the leaves of the plant. Thermal isomerization of (I) gave isokopsine (II), which could be brought into equilibrium with I under similar conditions. Identification of III and IV was eventually achieved by the use of the dihydroderivations of (I) and (II). These reactions as well as the properties of various compounds encountered in this study were discussed.



I R = CO₂Me

II R = CO₂Me

III R = H

IV R = H

Autoreferat

P. CERUTTI (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Photoreaktionen von N-Heterozyklen mit Methanol*

Es wurde über Photoreaktionen von Indoleniniumsalzen, Indoleninen, Indolinen und 1,2-Dianilinoäthan mit Methanol berichtet. Aus 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleniumjodid (I) bildet sich bei Bestrahlung mit einem Hg-Niederdruckstrahler und Zugabe eines Sensibilisators 9,4a-Dimethyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol. Die 9,4a-Diäthyl-Verbindung liefert unter den genannten Bedingungen ein analoges Photoprodukt. 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-car-

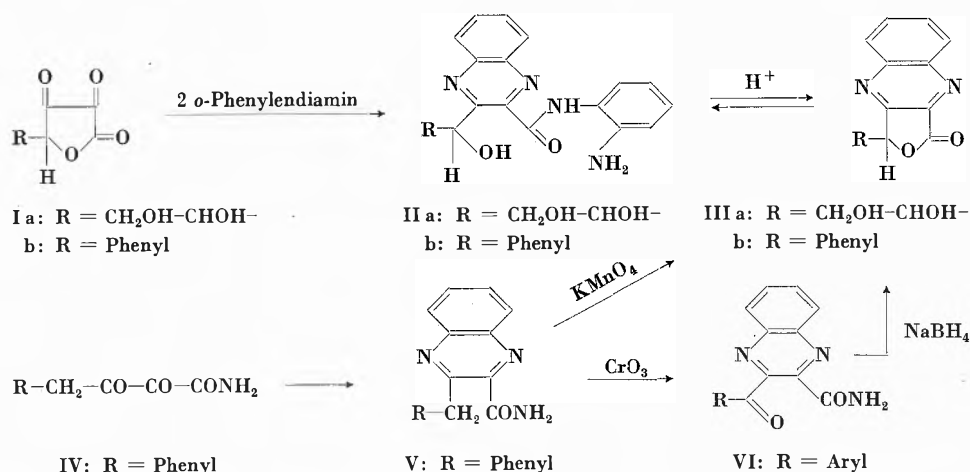
bazolenin reagiert bei Bestrahlung in reinem Methanol zu 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-(4,3-k)-oxazolo-carbazol (II), 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin zu 4,4-Dimethyl-3a-phenyl-3a,4-dihydro-oxazolo-(4,3-a)-indol (III). Die Indole 9a-Hydroxy-methyl-4a-methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol und 3,3-Dimethyl-2-hydroxymethyl-2-phenyl-indolin lassen sich durch Bestrahlung in Methanol in die Oxazolderivate II bzw. III überführen, 1,2-Dianilinoäthan reagiert zu N,N'-Diphenyl-tetrahydro-imidazol. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Indoleniniumsalzen und Indoleninen läßt sich bei Gegenwart von Alkoholen photohydrieren. (Diese Arbeit ist in *Helv. Chim. Acta* 45 [1962] 1992. erschienen.)

Autoreferat

H. DAHN und H. MOLL (Laboratoire de chimie organique de l'Université, Lausanne), *Über die Reaktion von Dehydroascorbinsäure und verwandten Stoffen mit o-Phenylendiamin*

Dehydroascorbinsäure (Ia) reagiert mit 2 Mol o-Phenylendiamin¹; dem Produkt wurden in früheren Untersuchungen^{1,2} ganz verschiedenartige Formeln zugewiesen, die sich u. a. darauf stützen, daß im Produkt keine diazotierbare Aminogruppe mehr nachgewiesen werden kann. – Wir fanden, daß das nahe verwandte γ -Phenyl- α,β -diketo-butyrolacton (Ib) ebenfalls mit 2 Mol o-Phenylendiamin reagiert³. Für das Produkt konnte die Formel IIb nachgewiesen werden. IIb reagiert mit geringer Mengen Säure unter Abspaltung von 1 Mol o-Phenylendiamin und Rückbildung des Lactonringes IIIb; dies ist der Grund, warum im Produkt selbst keine diazotierbare Aminogruppe nachzuweisen ist und auch normale Acetylierungsmethoden nicht zum Ziel führen; in beiden Reaktionen bildet sich IIIb. Die Struktur von IIIb ließ sich durch eine unabhängige Synthese nachweisen: γ -Phenyl- α,β -diketobutyramid (IV) liefert ein Chinoxalin (V), dessen CH_2 -Gruppe durch CrO_3 zum Keton VI oxydiert werden kann. Bei der Reduktion von VI bildet sich III.

Da sich Dehydroascorbinsäure ganz analog verhält und entsprechende Produkte weitgehende Übereinstimmung im IR-Spektrum zeigen, kommt dem Produkt aus Dehydroascorbinsäure + 2 Mol Phenylendiamin Struktur IIa zu.



¹ H. ERLBACH und H. OHLE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 67 (1934) 555.

² H. HASSELQUIST, *Ark. Kemi* 4 (1952) 369.

³ H. DAHN und J. S. LAWENDEL, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1318.

Autoreferat

H. DAHN und H. GOLD (Laboratoire de chimie organique de l'Université, Lausanne), *Der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Diazoketonen*

Die Kinetik der Reaktion



wurde an den folgenden Diazoketonen untersucht:

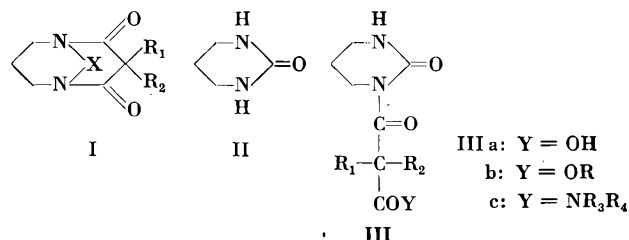
Ph-CH(OAc)-CO-CHN₂, Ph-CH(OCOCH₃)-CO-CHN₂ (I), Ph-CH₂-CO-CHN₂, p-NO₂-C₆H₄-CO-CHN₂, 2-Diazo-indanon-1 (II) und 2-Diazo-acenaphthenon-1. In allen Fällen folgt die Reaktion der Hammettschen Säurefunktion h_0 , was mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Protonierung oder aber mit einem vorgelagerten Protonierungsgleichgewicht zu vereinbaren ist. Der Befund von spezifischer H-Ionen-Katalyse (im Gegensatz zur Diazoalkanhydrolyse) spricht gegen eine geschwindigkeitsbestimmende Protonierung; der gefundene große kinetische Isotopeneffekt des Lösungsmittels $k_D/k_H = 3,14$ (I); 2,75 (Diazoacetone) ist am besten mit einer vorgelagerten reversiblen Protonierung zu erklären. Diese wurde durch Austauschversuche bestätigt: wurde die Reaktion in D₃O⁺ nach 10 bis 25% Zersetzung unterbrochen, so war im scheinbar unveränderten Ausgangsmaterial I das H-Atom in α -Stellung zur Diazogruppe vollständig gegen D ausgetauscht; der Beweis wurde mittels IR- und NMR-Spektren sowie durch eine unabhängige Synthese aus CD₂N₂ erbracht. – Die Proportionalität der Zersetzungsgeschwindigkeit zur Säurefunktion h_0 spricht nach der Hammett-Zuckerschen Hypothese gegen eine Beteiligung von H₂O im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit für einen geschwindigkeitsbestimmenden monomolekularen Zerfall. Dementsprechend wurde eine Aktivierungsentropie von etwa Null [–6,0 e.u. (I); –2,3 e.u. (II)] gefunden. Dieses kinetische Bild einer Reaktion vom Typus A-1 läßt sich folgendermaßen interpretieren:



Autoreferat

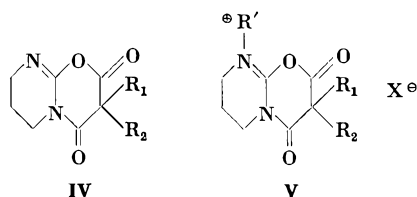
J. GMÜNDER und A. LINDENMANN (Sandoz AG, Basel), 7,8-Dihydro-6H-pyrimido[2,1-b][1,3]tetrahydro-oxazin-2,4-dione, *Derivate eines neuen Ringgerüsts*

Durch Synthese der Malonylhexahydropyrimidone I (X: =C=O), bei welchen infolge ihrer Stereochemie die Orbitale der π -Elektronen der Gruppe X orthogonal zu den Orbitalen der freien Elektronenpaare der N-Atome stehen, haben wir gehofft, die Folgen gestörter Amidresonanz am Beispiel dieser Barbitursäurederivate studieren zu können.



Wir haben deshalb Hexahydropyrimidon II unter milden Bedingungen mit Malonsäuredichloriden umgesetzt; bei den in guten Ausbeuten isolierten, halogenfreien Reaktionsprodukten handelt es sich aber nicht um Verbindungen I, sondern um die Carbonsäuren IIIa. Durch Behandlung mit Dicyclohexylcarbodiimid entstehen aus ihnen unter Wasseraustritt bityclicische Acylierungsprodukte. Es konnte insbesondere auf Grund des NMR-Spektrums gezeigt werden, daß es sich dabei wiederum nicht um die Barbitursäurederivate I, sondern um isomere 7,8-Dihydro-6H-pyrimido[2,1-b][1,3]oxazin-2,4-dion-derivate IV handelt. Diese Verbindungen, die Derivate eines bisher nicht bekannten Ringgerüsts darstellen, sind außerordentlich reaktionsfähig und verhalten sich in Analogie zu bekannten Oxazolonen oder Dihydrooxazinonen wie Säureanhydride.

Mit Wasser liefern sie die Carbonsäuren IIIa zurück, wobei wir festgestellt haben, daß die Reaktion durch Säuren und Basen katalysiert wird; mit Alkoholen entstehen Ester IIIb und mit Aminen ebenso glatt Amide IIIc. Durch LiAlH₄ werden sie reaktiv aufgespalten und bilden mit Alkylhalogeniden quaternäre Salze V. Ihr schwach basischer Charakter kann durch Titration in Eisessig quantitativ erfaßt werden.

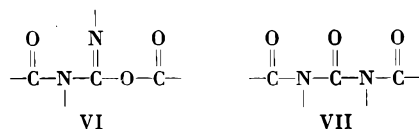


Im 6μ -Gebiet des IR-Spektrums erscheinen drei typische Banden, die den drei Gruppen —O—C=O , >N—C=O und >C=N zugeordnet werden können; beispielsweise betragen die entsprechenden Werte für das Dibutylderivat IV ($R_1 = R_2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$) $5,60\mu$, $5,85\mu$ und $5,96\mu$. Im zugehörigen Methojodid V ($R' = \text{CH}_3$, $R_1 = R_2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$) wird erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung der >C=N -Streckschwingung und eine hypsochrome Verschiebung der beiden >C=O -Streckschwingungen beobachtet.

Bemerkenswert ist die relativ langwellige Absorption im UV; beispielsweise liegt das Absorptionsmaximum der Verbindung IV ($R_1 = R_2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$) in Hexan bei $217\text{ m}\mu$ und besitzt ein $\log \epsilon$ von 4,11.

Die auffallende Ähnlichkeit mit der UV-Absorption diacylierter Harnstoffe wird mit der Verwandtschaft der Chromo-

phore VI (Verbindungen IV) und VII (diacylierte Harnstoffe) erklärt.



Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 23. November 1962

Prof. Dr. Hs. NITSCHMANN (Institut für organische Chemie der Universität Bern), *Chemie der Labgerinnung der Milch*

1939 bezeichnete CARL OPPENHEIMER in seinem Werk *Die Fermente und ihre Wirkungen* die Labgerinnung der Milch als eines der dunkelsten Kapitel der Fermentlehre. In den seither vergangenen 23 Jahren ist dieses Dunkel sehr stark aufgehellt worden.

Bei Studien auf diesem Gebiet kann man heute mit reinem kristallisiertem Labferment arbeiten. Die Aktivierung des im Kälbermagen abgesonderten Proferments ist zurzeit Gegenstand intensiver Forschung, besonders durch B. FOLTMANN. Selbst kristallisiertes Lab scheint drei chromatographisch trennbare Molekulararten zu enthalten, die sich in ihrer Aktivität etwas unterscheiden. Das Ferment ist eine Protease und hat als solches ein pH-Optimum bei etwa 3,7. Seine Spezifität ist sehr ähnlich derjenigen des Pepsins.

Auch die Kenntnis des Substrates, des Caseins der Kuhmilch, hat große Fortschritte gemacht. Der Dispersitätszustand des Ca-Caseinates in der Milch und seine möglichen Veränderungen ist vor allem mit Hilfe des Elektronenmikroskopes, durch fraktionierte Zentrifugation und durch Lichtstreuungsmessungen untersucht worden. Das Casein stellt mit seiner Fähigkeit, bei Gegenwart von Ca-Ionen sehr stabile milchige Dispersionen mit ganz definierter Polydispersität zu bilden, fast ein Unikum unter den Proteinen dar.

Das Casein ist kein einheitliches Protein, wie schon früh erkannt wurde. Große Anstrengungen wurden in verschiedenen Laboratorien gemacht, um geeignete Fraktionierungsmethoden zu finden. Von den drei Mellanderschen Fraktionen α , β , γ hat besonders die größte, α , Bearbeitung erfahren.

α -Casein läßt sich präparativ in mindestens drei Unterfraktionen zerlegen. Die Fraktionierung wird durch die zwischen den Caseinkomponenten besonders stark wirksamen Assoziationskräfte erschwert.

Bei der Labgerinnung der Milch muß man die enzymatische Primärreaktion und die Sekundärreaktion unterscheiden, die in einer Aggregation der kugelförmigen Ca-Caseinat-Mizellen besteht. Es folgt dann eventuell noch ein genereller proteolytischer Abbau, der aber, verglichen mit der Primärreaktion, nur äußerst langsam verläuft. Unter den Bedingungen für die Primärreaktion wird aus Milch, Ca- oder Na-Caseinat Na- α -Caseinat und auch aus der α -Subfraktion α_3 (oder k -Casein) ein in 12prozentiger Trichloressigsäure (TCE) lösliches Spaltprodukt, abgelöst (C. ALAIS, Hs. NITSCHMANN *et al.*). Quantitative Bestimmungen der freigesetzten Menge als Funktion der Labungszeit gestatten kinetische Studien der Primärreaktion.

J. GARNIER gelang bei k -Casein kürzlich der Nachweis, daß während der Primärreaktion eine saure Gruppe (1 g Mol pro 55000 g k -Casein) freigesetzt wird, die ein pK zwischen 3,2 und 5,4 haben muß. Die Annahme, daß es sich hier um eine Esterspaltung handelt, scheint durch Versuche mit dem esterspaltenden Reduktionsmittel LiBH₄ bestätigt zu werden (J. JOLLES). Auch Endgruppenbestimmungen an k -Casein und seinen Labspaltungsprodukten passen sehr gut in dieses Bild. Aminosäure-Esterasewirkung ist ja auch schon bei anderen Proteasen nachgewiesen worden.

Das im 12prozentigen TCE lösliche Spaltprodukt wurde 1957 als Glyko-Makropeptid identifiziert (Hs. NITSCHMANN *et al.*). Es enthält gebunden Galaktose, Galaktosamin, N-Acetylneuraminsäure und Phosphorsäure. Der Peptidanteil enthält neun verschiedene Aminosäuren; er macht je nach Präparationsart nur 60 bis 70 % des Gewichtes aus. Das Molgewicht des Caseinoglykopeptides beträgt etwa 8000 (NITSCHMANN; ALAIS und JOLLES).

Das *k*-Casein, aus dem das Peptid stammt, kann nicht einheitlich sein. Mit BEEBY konnte gezeigt werden, daß nach WAKE hergestelltes *k*-Casein auch ohne fermentative Spaltung noch zerlegt werden kann. Das letzte und eigentliche Substratmolekül des Labes ist somit nur ein Teil des *k*-Komplexes.

Das *k*-Casein ist das schon von LINDERSTRÖM-LANG und HOLTER postulierte Schutzkolloid, das die mizellare Ca-Caseinat-suspension der Milch stabilisiert. Wird es seines extrem hydrophilen Teiles, nämlich des Glykopeptides, durch die Labeinwirkung beraubt, so verliert es auch diese stabilisierende Fähigkeit, und die Mizellen aggregieren nun durch die Vermittlung der Ca-Ionen. Die Folge ist Gelierung oder Koagulation der Milch.

Autoreferat

Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz

Pressekonferenz vom 28. November 1962 in Zürich

Am 30. Januar 1962 wurde in Zürich die «Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz» (Fondation de l'Economie pour le développement de la protection des eaux en Suisse) gegründet, die nun erstmals zu einer Pressekonferenz einlud, um die Öffentlichkeit über Zweck, Ziele und bisherige Tätigkeit dieser neuen Institution zu unterrichten. Die Stiftung steht unter der Ägide der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Professor H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates, hat das Präsidium inne und begrüßte in dieser Eigenschaft die anwesenden Pressevertreter. Dem Präsidenten zur Seite steht ein Stiftungsrat, aus dessen Mitte ein kleiner Ausschuss sich hauptsächlich mit der Behandlung der eintreffenden Unterstützungsgesuche befaßt und auch über Art und Umfang der propagandistischen Tätigkeit beschließt. Rund hundert Donatoren aus der Wirtschaft haben der Stiftung bisher 1,921 Millionen Franken gespendet. Die Mittel erlauben heute die Aufrechterhaltung eines Budgets von etwas über 300 000 Franken jährlich.

Über Zweck und Ziele der Stiftung orientierte Dr. Dr. h. c. R. KÄPPELI, Basel, Mitglied des Stiftungsrates. Dr. KÄPPELI betonte, daß die Aufgabe des Gewässerschutzes lange verkannt wurde und nun plötzlich in einem Maße akut geworden ist, das alle Kräfte auf den Plan rufen muß. Die Stiftung kann den öffentlichen Körperschaften, die von Gesetzes wegen für den Gewässerschutz zuständig sind, die praktische Durchführung notwendiger Vorkehrungen zwar niemals abnehmen. Was sie dagegen anstrebt, ist eine Koordination und Förderung aller im Gang befindlichen Bemühungen amtlicher und privater Institutionen, die sich in der Schweiz mit der Frage des Gewässerschutzes befassen. Die Stiftung will alle diese Organisationen also nicht etwa konkurrenzieren, sondern mit ihnen zusammenarbeiten und sie finanziell unterstützen. Im Vordergrund steht dabei die finanzielle Unterstützung von Maßnahmen, welche die Abklärung der wissenschaftlich-technischen und der wirtschaftlichen Probleme zum Ziele haben. Weiter setzt die Stiftung sich für eine größtmögliche Verbreitung des gewonnenen Wissensgutes ein.

Über die bisherige und für die Zukunft geplante Tätigkeit der Stiftung und ihre Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz sprach Prof. Dr. O. JAAG, Direktor der EAWAG

und ebenfalls Mitglied des Forschungsrates der Stiftung. Von 17 Gesuchen um finanzielle Unterstützung konnten im abgelaufenen Jahr deren 14 vollumfänglich genehmigt werden, während an drei Anträgen Abstriche gemacht werden mußten. Unter dem Titel «Förderung der theoretischen und angewandten Forschung» wurde drei Anträgen entsprochen: 1. Das Hydrobiologische Laboratorium in Kastanienbaum, das im Jahre 1960 durch Schenkung von der Naturforschenden Gesellschaft Luzern in den Besitz der ETH übergegangen war, konnte mit Mikroskopen, Stativlupen und weiteren Gerätschaften ausgerüstet werden. 2. Der im Entstehen begriffenen Thurgauischen Bodensee-Untersuchungsstelle in Kreuzlingen wurde an die Einrichtungskosten und für die Durchführung eines Entschlammungsversuchs einer Uferzone des Sees ein Anschaffungs- und Arbeitskredit zugesprochen. 3. Im Dienste der angewandten Forschung wurden zwei Kredite bewilligt für eine Gemeinschaftsarbeit der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Wasserbau und Erdbau (VAWE) und der EAWAG, in der anhand von Modellversuchen die Dimensionierungsgrundlagen und die Gestaltung von Regenauslässen in Abwasseranlagen verbessert werden sollen. – Weiter wurde im Sinne der Nachwuchsförderung ein Doktorand angestellt, dem, in Zusammenarbeit mit den zuständigen Kreisen der Landwirtschaft, die Abklärung der Auswirkungen des Komposteinsatzes in bodenkundlicher Hinsicht in verschiedenen Sparten des Pflanzenbaus übertragen wurde. Ein anderer Mitarbeiter war vorübergehend angestellt, um bei der Beschaffung von Unterlagen für die Planung von regionalen Gemeinschaftsanlagen der Kehrlichtbeseitigung mitzuhelfen. Weitere Kredite wurden für hydrobiologisch-abwassertechnische Exkursionen von Studierenden, die Drucklegung zweier Dissertationen und für Reisen von Mitarbeitern der EAWAG zu ausländischen Tagungen bewilligt. Namhafte Beiträge sind auch der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz zugeflossen.

Ein weiteres Vorstandsmitglied der Stiftung, Rechtsanwalt GEORGES BÉGUIN, Genf, berichtete abschließend über die heutige Situation, die rechtlichen Grundlagen und die bisher getroffenen Maßnahmen auf dem Gebiete des Gewässerschutzes. Mit einem Wort gesagt: Die Passivität vieler Gemeindebehörden in Sachen Gewässerschutz angesichts der mit großer Geschwindigkeit zunehmenden Überbauung des Territoriums ist alarmierend. Die Stiftung sieht daher eine wichtige Aufgabe auch darin, die zuständigen Behörden auf die drohende Gefahr aufmerksam zu machen und ihnen beratend zur Seite zu stehen. Der Schutz der Gewässer ist eine nationale Aufgabe allererster Ordnung für unsere Generation.

Nach den Vorträgen fand eine Besichtigung der Versuchsanlage der EAWAG in Tüffenwies statt. Diese Station hat die Aufgabe, die notwendigen Flächen, Bauten und apparativen Einrichtungen zur Verfügung zu halten, um Experimente an Kleinmodellen im halbtechnischen oder technischen Maßstabe auf allen Arbeitsgebieten der EAWAG durchführen zu können. Sie ist nach dem Baukastenprinzip erstellt, damit immer wieder für neue Aufgabenkreise umgebaut werden kann. Zurzeit werden dort insbesondere Modellversuche durchgeführt, die die Konstruktion erschwinglicher Kläranlagen für kleinere Gemeinden zum Ziele haben.

Therese Buser

Photographisches Kolloquium an der ETH in Zürich

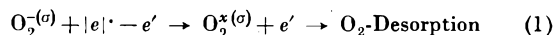
Sitzung vom 6. Dezember 1962

Prof. Dr. KARL HAUFFE (Universität Frankfurt am Main), *Über die lichtelektrischen und elektrophotographischen Eigenschaften von Zinkoxyd in verschiedenen Gas-Atmosphären*

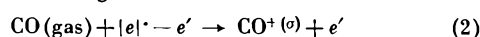
Die Elektrophotographie ist ein neues Reproduktionsverfahren, das sich photoleitender Schichten auf geeigneten Trägermaterialien, wie z.B. Metall oder leitfähiges Papier, bedient. Da die Qualität einer Reproduktion entscheidend von den elek-

trischen Eigenschaften des photoleitenden Schichtmaterials abhängt, wurden eingehende Untersuchungen unter neuen Gesichtspunkten über die photoelektrischen Eigenschaften durchgeführt. Als Schichtmaterial hat sich besonders Selen, Zinkoxyd und einige organische Verbindungen, wie z.B. Oxidazol, mit und ohne Zusätzen bewährt. Zur Aufklärung des Mechanismus erscheint ZnO besonders geeignet.

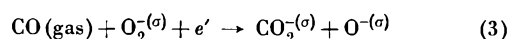
Bestrahlt man dünne polykristalline ZnO-Schichten mit Licht geeigneter Wellenlänge (3800 Å), so werden Elektron-Lochpaare, $|e|' - e'$, gebildet, die mit dem an der Oberfläche vorhandenen Sauerstoff $O_2^{(\sigma)}$ bzw. $O^{-(\sigma)}$ abreagieren, wie z.B.¹:



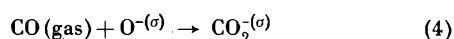
Die hierbei frei werdenden Elektronen e' sind für den Anstieg der Leitfähigkeit verantwortlich. Beim Ausschalten des Lichtes in der Dunkelperiode werden die Elektronen durch Sauerstoff-Chemisorption wieder vernichtet. Weitere Aufklärung über das elektronische Wechselspiel wurde durch Belichtungsversuche an ZnO-Schichten in CO und CO-O₂-haltigen Atmosphären erhalten. Auf Grund dieser Versuche und der gasvolumetrischen Untersuchungen von TERENIN ist die für CO in Analogie zu Reaktion (1) naheliegende Annahme einer Chemisorption von CO gemäß:



abzulehnen. An Hand weiterer experimenteller Ergebnisse konnte gezeigt werden, daß eine CO-Aufnahme von belichteten ZnO-Oberflächen nur dann verständlich ist, wenn man versuchsweise den folgenden Mechanismus annimmt:



und



also eine Abreaktion von CO mit O₂-Teilchen an der Oberfläche unter CO₂-Bildung. Durch die Gegenwart von CO bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff stellt sich in Übereinstimmung mit den Experimenten infolge des Reaktionsablaufs (3) und (4) ein neuer stationärer Zustand ein, der durch eine kleinere stationäre Elektronenkonzentration im belichteten Oberflächenbereich gekennzeichnet ist. Eine CO₂-Bildung mit gleichzeitiger Abnahme der Leitfähigkeit ist aber nur dann verständlich, wenn man den an der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff überwiegend als O₂ annimmt. Das an der Oberfläche gebildete CO₂ läßt sich auch unter Licht nur im Hochvakuum genügend rasch desorbieren. Auf Grund dieser Befunde ist bei der Herstellung von ZnO der Anwesenheit von CO bzw. CO₂ besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Neben den chemisorbierten Gasen treten als weitere Vernichtungszentren für Elektron-Lochpaare auch Kristallkanten und Gitterstörungen innerhalb der einzelnen ZnO-Körner auf, die durch intensives Mahlen von pulverförmigem ZnO verursacht werden. Die Existenz solcher Gitterstörungen konnte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen (Verbreiterung der 002- und 010-Reflexe) und durch Remissionsmessungen nachgewiesen werden. Ferner hat ein in der Kugelmühle etwa 10 Stunden vermahlene ZnO nur noch eine um den Faktor 20 bis 30 kleinere Photoempfindlichkeit und eine stärkere Dunkel-leitfähigkeit, was ebenfalls unerwünscht ist.

ZnO-Proben, die mit kleinen Li₂O-Mengen (0,04 Mol-%) dotiert wurden, zeigten einen deutlich steileren Anstieg der Photoleitung als undotierte Proben. Außerdem wurde gefunden, daß das Verhältnis von Hell- und Dunkel-leitfähigkeit einer mit Li₂O versetzten ZnO-Probe um etwa den Faktor 10 größer ist als das von reinem ZnO. Durch Mahlen dieser Proben, was

durch die unvermeidliche Sinterung bei der Herstellung notwendig war, wurden diese günstigen Effekte wieder weitgehend zerstört.

Zwecks weiterer Aufklärung der elektrostatischen Aufladung von ZnO-Schichten mittels einer unter Gleichstrom von etwa 10000 Volt betriebenen Corona-Entladung, wobei der negative Pol an der Corona lag, wurde der Verlauf der maximalen Schichtspannung als Funktion der Schichtdicke ermittelt und im Sinne eines vereinfachten Raumladungmodells beschrieben. Wie die Experimente ergaben, nimmt zunächst die maximale Schichtspannung mit der Dicke der ZnO-Siliconharzschicht zu, um dann nach Erreichen einer kritischen Schichtdicke ($d = E_{\text{krit}} \epsilon \epsilon_0 / \rho$ mit $\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante und $\rho =$ Raumladungsdichte) konstant zu bleiben. Der oberste Spannungswert betrug etwa 4500 Volt mit einer zugehörigen Schichtdicke von 400 μ . Während hier die gesamte positive Gegenladung, die die aufgespritzte negative Oberflächenladung kompensiert, als Raumladung in der Schicht vorliegt, tritt im Bereich der gebräuchlichen Schichtdicken ($\approx 10 \mu$) die positive Gegenladung nur zu höchstens 10 % als Raumladung auf. Der Rest wird durch eine positive Flächenladung repräsentiert.

Abschließend wurde der Verlauf der Entladekurven bei Belichtung beschrieben und auf das allmähliche Anlaufen des Photostromes aufmerksam gemacht. Nach Durchheilen eines Maximums klingt der Entladestrom nach einer e -Funktion ab. Ein ähnlicher Verlauf, allerdings nicht so ausgeprägt, wird auch an organischen Photohalbleiterschichten gefunden. Der Mechanismus der Sensibilisierung von ZnO-Schichten durch Rhodamin B wurde an einem einfachen Modell diskutiert und an Hand von optischen Absorptions- und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen belegt.

Autoreferat

Sitzung vom 13. Dezember 1962

Dr. G. VIETH (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig), *Fortschritte in der Sensitometrie*

Auf dem Gebiete der photographischen Sensitometrie von Schwarzweiß-Negativfilmen wurde in den letzten zwei Jahren in den Vereinigten Staaten und in Deutschland ein neues Verfahren zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit eingeführt¹. Dieses stellt hinsichtlich der Meßmethoden eine Synthese der in den bisherigen DIN- und ASA-Normen festgelegten Verfahren dar. Als Maß für die Empfindlichkeit dient der reziproke Wert derjenigen Belichtung H_M , die auf der zu untersuchenden Probe eine Schwärzung von 0,1 ü. Schl. (über dem Schleier) erzeugt. Die Probe soll dabei so lange entwickelt werden, daß sich eine mittlere Steilheit der Schwärzungskurve ergibt, die einem mittleren γ -Wert von 0,7 entspricht. Die mittlere Steilheit wird durch den Punkt N der Schwärzungskurve festgelegt, der 20fach stärker belichtet wurde als der Punkt M mit der Schwärzung 0,1 ü. Schl. Die Schwärzungsdifferenz zwischen M und N soll $\Delta D = 0,80 \pm 0,05$ betragen.

Durch die Notwendigkeit, vor der Auswertung von Probestreifen zunächst die passende Entwicklungszeit für die Erzeugung der richtigen mittleren Steilheit zu ermitteln, müssen im allgemeinen wesentlich mehr Probestreifen verarbeitet werden als früher. Die anfallende Mehrarbeit läßt sich dadurch bewältigen, daß die Sensitometerstreifen in offenen Tanks von etwa 1 Liter Inhalt entwickelt werden. Die Entwicklerbewegung erfolgt dabei durch Stickstoffstöße in etwa 5-s-Intervallen («Sprudelentwicklung»). Wenn die Entwicklerausnutzung maximal etwa 100 cm³ pro Streifen (35 × 120 mm²) beträgt, stimmen die Ergebnisse mit denen der vorgeschriebenen Rawling-Entwicklung überein, wie entsprechende Vergleichsversuche gezeigt haben².

¹ σ kennzeichnet den Platz an der Oberfläche und x den elektrisch ungeladenen Zustand; $|e|'$ ist ein Elektronenloch oder Defektelektron.

¹ ASA PH 2.5-1960; DIN 4512, Blatt 1, Oktober 1961 (Vornorm).

² G. VIETH, unveröffentlichte Versuche.

Die Auswertung der entwickelten Probestreifen kann in einem Auswertegerät erfolgen, das in Anlehnung an das früher von der Firma Zeiß-Ikon hergestellte Gerät konstruiert worden ist³. Es ermöglicht, die beiden für die Auswertung benötigten Punkte der Schwärzungskurve durch photometrischen Vergleich zu ermitteln. Die Unsicherheit dieses Verfahrens ist nicht größer, als wenn zur Auswertung die gesamte Schwärzungskurve gemessen und aufgetragen wird, der Zeitbedarf jedoch wesentlich geringer⁴.

Am wichtigsten für die praktische Verwendung von Schwarzweiß-Negativfilmen ist die Änderung des Zusammenhanges zwischen Belichtung H und Empfindlichkeitszahl S . Sowohl das deutsche als auch das amerikanische Normenwerk enthielt bisher für die Belichtung eines Films nach den von einem normgerecht kalibrierten Belichtungsmesser angezeigten Werten einen Sicherheitsfaktor von etwa 2,5.⁵ Der Belichtungsmesser zeigte also für ein Objekt mittleren Kontrastes (etwa 1:64) eine mittlere Belichtung H an, die um den Faktor 2,5 größer war, als dem Verhältnis von mittlerer Objektleuchtdichte zu sensitometrisch bestimmter Mindestbelichtung des Films entsprach. Dieser Sicherheitsfaktor erwies sich in letzter Zeit aus verschiedenen Gründen als zu groß (Positivherstellung heute vorwiegend durch Vergrößerung und nicht durch Kontaktkopien wie früher, dadurch zu körnige Positive bei überbelichteten Negativen; kleinere Belichtungsunsicherheit durch Verwendung gut kalibrierter Belichtungsmesser; kleinerer Sicherheitsfaktor bei Belichtung von Farbumkehrfilmen). Er wurde deshalb auf etwa 1,2 verkleinert. Dadurch werden die Empfindlichkeitszahlen von Schwarzweiß-Negativfilmen im Mittel um 3 DIN (bzw. arithmetische ASA-Zahlen um den Faktor 2) größer. Die Erhöhung wirkt sich besonders bei hochempfindlichen Filmen aus, während die Empfindlichkeitszahlen wenig empfindlicher Filme nur wenig oder gar nicht steigen.

Der DIN- und der ASA-Norm liegt jetzt das gleiche Bestimmungsverfahren zugrunde. Daher kann man die Empfindlichkeitszahlen exakt ineinander umrechnen (z.B. 21 DIN = 100 ASA). Eine internationale Einigung über eine einheitliche Angabe von Empfindlichkeitszahlen ist bisher noch nicht erfolgt. Von der American Standards Association (ASA) wurde dafür eine Skale von Logarithmen zur Basis 2 ($0^\circ, 1^\circ, 2^\circ \dots 10^\circ \dots$) vorgeschlagen, die ein Teil des «Additive System of Photographic Exposure» (APEX) ist⁶. Dieses gibt alle Zahlenwerte von Größen der Kamerabelichtungsformel in der vom Belichtungszeitwert (Lichtwert) der Compur-Verschlüsse bekannten Weise als Logarithmen zur Basis 2 an. Gegen die Einführung dieses Systems werden verschiedene Einwände erhoben, so daß abzuwarten ist, ob es in die Praxis übernommen wird.

Für die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Farbumkehrfilmen erschien kürzlich in den Vereinigten Staaten ebenfalls ein Normverfahren⁷. Diese Filme werden, ebenso wie neuerdings auch die Schwarzweiß-Negativfilme, mit einem bereits früher genormten Sensitometerlicht belichtet, das dem mittleren Tageslicht nach TAYLOR und KERR unter Berücksichtigung des spektralen Durchlaßgrades eines mittleren Kameraobjektivs entspricht. Die Entwicklung erfolgt in autorisierten Entwicklungsanstalten. Zur Auswertung wird die Belichtung H_R des Punktes R der Dichtekurve, der eine visuelle optische Dichte von 0,2 über der Minimumdichte besitzt, ermittelt. Außerdem stellt man die Belichtung H_S des Berührungspunktes S der Tangente von R an die Dichtekurve (oder des Punktes mit der Dichte 2,0 über der Minimumdichte, wenn der Tangentenberührungspunkt bei einer höheren Dichte liegt), fest. Mit dem geometrischen Mittel $H_M = \sqrt{H_R \cdot H_S}$ wird die

Empfindlichkeit in arithmetischen Einheiten aus $S_X = \frac{8}{H_M}$ oder

für eine Skale von Logarithmen zur Basis 2 aus $2^{S_v} = \frac{2,4}{H_M}$

berechnet. Die im Laboratorium des Verfassers an über 180 Filmen von zehn verschiedenen auf dem deutschen Markt erhältlichen Sorten durchgeführten Messungen zeigten, daß die nach diesem Verfahren gemessenen Empfindlichkeitszahlen im Durchschnitt etwa um den Faktor $2 \cdot \sqrt[3]{2}$ (entsprechend 2 DIN) unter den Herstellerangaben lagen. Die Ursache dieser Abweichungen wird zurzeit mit Hilfe von Testaufnahmen und der Ermittlung «praktischer Empfindlichkeiten» näher untersucht.

Zur Messung der spektralen Empfindlichkeit von Farbumkehrfilmen wurde kürzlich folgende Methode veröffentlicht⁸: Als Maß dient der reziproke Wert derjenigen spektralen Bestrahlung einer Filmprobe, die in jeder der drei Schichten eine grauäquivalente Dichte von 1,0 über der Minimumdichte erzeugt. Die Transformationsgleichungen für die Umrechnung von Filterdichten in grauäquivalente Dichten werden mit Hilfe von Messungen der Verhältnisse von Neben- zu Hauptfarbdichten errechnet⁹. Die dazu benötigten Einzelfarbstoffschichten stellen die Verfasser durch selektive Ausbelichtung zweier Schichten her. Die Belichtung der Filme erfolgt in einer früher angegebenen, bereits für Messungen an Schwarzweiß-Negativfilmen verwendeten Apparatur¹⁰.

⁸ G. VIETH und W. HEILAND, *Phot. Korresp.* 98 (1962) 163.

⁹ W. BEHRENDT, *Veröff. Agfa* 7 (1951) 8.

¹⁰ W. HEILAND und G. VIETH, *Phot. Korresp.* 97 (1961) 99.

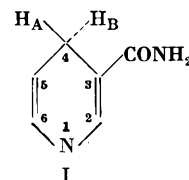
Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 12. Dezember 1962

Dr. J. W. CONFORTH (National Institute for Medical Research, London), *The Stereochemistry of some Enzymic Reactions*

The pyridine nucleotides are coenzymes in a very large number of enzymic reactions in which substrates are oxidized or reduced. This oxidation or reduction of substrate is usually a direct transfer of hydrogen to or from the 4-position of the nicotinamide ring in the coenzyme. The reduced nucleotide has the partial structure I. The transfer of hydrogen is stereospecific, and enzymes using pyridine nucleotides as coenzymes may be divided into two classes on the basis of stereospecificity. Enzymes of class 'A' transfer hydrogen from (or to) one side of the nicotinamide ring, enzymes of class 'B' transfer hydrogen from (or to) the other side. Thus in a reduced pyridine nucleotide the two hydrogens at C_4 may be termed H_A and H_B , H_A being transferred by class 'A' enzymes and H_B by class 'B'. The lecture described experiments, carried out in collaboration with G. PROPAK, G. SCHROEPFER, C. DONNINGER und G. RYBACK, demonstrating that the hitherto unknown absolute stereochemistry of H_A and H_B is as shown in I,



By suitable enzymic and chemical methods, two specimens of reduced nicotinamide-adenine dinucleotide were prepared. Deuterium replaced H_A in one of these specimens and H_B in the other. A method was found for degrading these nucleotides to two specimens (A and B) of succinic acid, derived from carbons 3, 4, 5 and 6 of the nicotinamide ring.

³ G. VIETH, *Phot. Korresp.* 97 (1961) 179.

⁴ W. MEIDINGER und G. VIETH, *Z. wiss. Phot.* 56 (1961) 171.

⁵ C. N. NELSON, *Phot. Sci. Eng.* 4 (1960) 48.

⁶ A. STIMSON, *Phot. Sci. Eng.* 6 (1962) 1.

⁷ ASA PH 2.21-1961.

A reference specimen of monodeuterosuccinic acid of known absolute configuration was now made. The enzyme fumarase was recently shown to effect *trans* addition of water to fumarate, giving *S*-malate; therefore, the enzymic reaction in a deuterium oxide medium gives 2*S*: 3*R*-monodeuteromalate. Chemical degradation of a specimen as prepared now afforded *R*-monodeuterosuccinic acid (specimen C).

A highly sensitive spectropolarimeter was used to measure the optical rotatory dispersion of the three succinic acid specimens, when it was found that specimens A and C gave identical (laevorotatory) dispersions and that specimen B was dextro-rotatory. Specimen A was therefore *R*-monodeuterosuccinic

acid. This established the absolute configuration of the reduced nucleotide from which it had been obtained and showed that H_A and H_B have the absolute stereochemical relationship shown in I.

The correlation of optical rotation with absolute configuration in the monodeuterosuccinic acids was further used to demonstrate that in the biosynthesis of squalene from farnesyl pyrophosphate a hydrogen atom is introduced stereospecifically from a reduced pyridine nucleotide. The absolute configuration of the hydrogen atom after introduction into squalene was determined.

Summarized by the author

Economie Wirtschaft Economia

Argentinien

Nach einem Dekret vom 29. Oktober 1962 wird ab 1. November 1962 eine Einfuhrsteuer erhoben. Hiervon sind u. a. ausgenommen Medikamente, auch solche für den tierärztlichen Bedarf, Kunstdünger sowie landwirtschaftliche Seuchenbekämpfungsmittel.

Philippinen

Gestützt auf den Trade Naturalization Act von 1954 registriert das Justizministerium sämtliche in Einzelunternehmungen tätigen Ausländer, um jederzeit deren Entfernung aus dem Geschäftsleben veranlassen zu können. Von dieser Maßnahme werden rund 20 000 Ausländer betroffen. Wie das Justizministerium mitteilte, handelt es sich bei dieser Registrierung vorläufig um eine statistische Maßnahme.

Kongo

Gemäß Dekret des Staatspräsidenten vom 20. September 1962 ist nunmehr jeder Importeur in der Republik Kongo verpflichtet, einen Gewerbeschein vorzulegen, wenn die Zollbehörden bei der Einfuhrabfertigung einen solchen verlangen. Das Dekret verbietet ferner auch den Handel mit eingeführten Waren durch Händler, die nicht im Besitze des Importeur-gewerbescheines sind.

Irland

Die irische Regierung hat den Bau einer Fabrik für Stickstoffdüngemittel in Arklow (County Wicklow) an eine deutsche Gruppe unter der Führung von Lurgi, Frankfurt am Main, vergeben. Das Werk wird im Jahr 150 000 t Ammoniumsulfat und Calcium-Ammonium-Nitrat herstellen. Die Produktion soll Ende 1965 aufgenommen werden.

Sudan

Nach einer in der *Sudan News Agency* vom 22. November 1962 erschienenen Meldung hat das Handels- und Industrie-Ministerium das Projekt für den Bau einer Fabrik zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln gutgeheißen. Die Fabrik wird von der Shell Co. in Wad Medani errichtet. Die jährliche Produktionskapazität beträgt voraussichtlich 1,5 Millionen Gallonen. – Einer in der Tageszeitung *Sudan Daily* vom 9. November 1962 erschienenen Meldung zufolge wurde die Sudanese Piling Company mit dem Bau eines medizinischen Forschungsinstitutes beauftragt.

Ägypten

Im Oktober-Bulletin der italienischen Handelskammer in Kairo ist eine Meldung erschienen, wonach die italienische Gesellschaft Ansaldo-Acna, Mailand, beabsichtigt, in Ismailia eine Farbstoff-Fabrik zu errichten.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Oktober 1962, kumulativ für Januar bis Oktober 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961
Maschinen und Apparate	208253	1856763	180229	1657738	134514	1314414	109134	1029076
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	53001	431752	43498	420325	52252	449394	44183	385311
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37343	328578	33563	285150	20347	180002	16078	146648
Diverse Fahrzeuge	5944	60658	4324	51828	92144	1164083	69694	882247
Diverse Metalle	43473	391694	38563	372191	149319	1455188	160205	1433503
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	34870	246193	29686	204750	35491	279847	39849	257881
Uhren	147922	1143087	132894	1038066	3914	36510	3652	32765
Chemische Erzeugnisse	156532	1518656	145859	1395678	109643	1011358	109517	955782
Textilien*	96523	885663	90387	843940	105239	946685	97431	892173
Erzeugnisse übriger Industrien	122193	951933	107519	873410	438229	4003431	404125	3563048
Total	906054	7814977	806522	7143076	1141092	10840912	1053868	9578434

* Ohne Position 5910.01.

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1962, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1961	Total Jan.-Okt. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2205	23134	2710	24911	12747	111177	11329	100866
Organische chemische Erzeugnisse	29	49950	453426	40602	380156	30040	300458	36261	304965
Pharmazeutische Erzeugnisse.....	30	38717	345071	33852	320940	6394	54776	6080	49065
Düngemittel	31a	130	1833	43	1535	3140	34709	2368	32254
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	36407	384737	39086	380119	6660	66825	6621	66116
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5554	54092	5513	48729	3871	33055	3203	27809
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4347	39191	4487	35462	2736	23949	2309	22023
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	735	6800	583	6270	1204	11306	1041	9747
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	193	3081	545	3417	370	2748	281	2230
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	7	160	48	245	334	2830	223	2209
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	5603	90714	6582	82582	6839	53988	6457	52283
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	9557	86417	8785	82163	19203	171387	17214	151040
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ..	div.e	3127	30000	3023	29149	16105	144150	16130	135175
Total		156532	1518656	145859	1395678	109643	1011358	109517	955782

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

Biochemical Preparations, Vol. 9. Von M. J. COON. 149 Seiten. John Wiley, New York/London 1962. Gebunden 53s. - Dieser neueste Band in der Sammlung von Vorschriften zur Herstellung von Substanzen von biochemischem Interesse hält sich in der Darstellungsweise an die bewährten Formen der früher erschienenen Bände dieser Reihe. Der neunte Band enthält 28 Vorschriften. Dabei werden in elf Kapiteln *Synthesen* und in elf weiteren Kapiteln die *Isolierung* von Naturstoffen beschrieben. Schließlich enthalten sechs Kapitel Vorschriften zur *Biosynthese* von Substanzen. Die weite Verbreitung, welche die Sammlung gefunden hat, belegt die Brauchbarkeit der Vorschriften und die Klarheit der Darstellung. Diesem hohen Niveau wird auch der neunte Band vollauf gerecht. O. Schindler

Absorption Spectroscopy. Von R. P. BAUMANN. XIV + 611 Seiten. John Wiley & Sons, London / New York 1962. Gebunden 94s. - Ein Fachgebiet der exakten Naturwissenschaften so darzustellen, daß die ihnen immanente Verflochtenheit von Theorie und Experiment wirklich zum Ausdruck kommt, ist ein schwieriges Unternehmen, sind doch die Impulse, durch welche sich Theoretiker und Experimentator in ihrer Forschertätigkeit bestimmen lassen, grundsätzlich verschieden gerichtet: Während der Theoretiker nach einer möglichst umfassenden Gesamtschau strebt, ist der Experimentator dem Einzelphänomen verpflichtet, das allein, herausgelöst aus einem größeren Zusammenhang, Ziel und Inhalt seines Forschens ist. Ein Buch

wie das vorliegende, das eine Brücke zwischen theoretischer Erkenntnis und Experiment schlagen will, muß daher immer damit rechnen, bei beiden Forschertypen Anstoß zu erregen: beim Theoretiker, dessen ästhetische Bedürfnisse es naturgemäß mißachtet, und beim Experimentator, der in ihm vergeblich nach Angaben zu den sich um «sein» Phänomen rankenden experimentellen Problemen sucht. - Wie der Titel schon sagt, befaßt sich das vorliegende Buch mit Absorptionsspektroskopie, wobei, soweit nicht Aussagen von allgemeiner Gültigkeit gemacht werden, die Betonung auf der UV- und der IR- (bzw. Raman-) Spektroskopie liegt. Es gründet in seiner pädagogischen Konzeption auf Erfahrungen, die der Verfasser als Dozent in diesem Fachgebiet am polytechnischen Institut von Brooklyn gesammelt hat. In den Kapiteln 1 bis 4 stehen die experimentell-apparativen Gesichtspunkte im Vordergrund. Sie befassen sich etwa mit dem prinzipiellen Aufbau eines Spektrographen (Kapitel 1), mit der Funktionsweise der einzelnen Teile eines solchen (Kapitel 2), mit der Klassifizierung und Beschreibung einiger kommerzieller Geräte (Kapitel 3) und der Probenvorbereitung (Kapitel 4). Dabei geht der Verfasser mit begrüßenswerter Systematik vor und vermeidet dadurch, das Gedächtnis des Lesers unnötig zu belasten. Die übrigen Kapitel enthalten eine sehr rudimentäre, dafür eine auch für den mathematisch ungebildeten Leser faßliche Form von Theorie der UV- und IR-Spektroskopie. Besondere Erwähnung verdient dabei vor allem das Kapitel über die qualitative Analyse von Spektren, das auf den

für den Chemiker interessanten Zusammenhang Konstitution-Absorptionsspektrum (Farbe!) sehr eingehend zu sprechen kommt. Eine kurze Darstellung der in der Theorie verwendeten mathematischen Hilfsmittel, ein Kapitel über Nomenklaturfragen und eine bescheidene Bibliographie schließen das Werk ab. Sehr nützlich ist die jedem Kapitel beigelegte Aufgabensammlung, mittels welcher der Leser die aus dem Text gewonnenen Kenntnisse erhärten kann. Warum die Lösungen nur zu einem Teil der Aufgaben angegeben werden, ist dabei allerdings nicht einzusehen. Das Buch eignet sich für den Chemiker, der sich mehr als oberflächlich mit einer heute für ihn wichtig gewordenen Hilfswissenschaft beschäftigen will, sowie für den angehenden Spektroskopiker.

H. Kummer

Ionization Constants of Acids and Bases. A Laboratory Manual. Von A. ALBERT und E. P. SERJEANT. XII + 179 Seiten. Verlag Methuen, London, und John Wiley, New York 1962. Gebunden 21s. – Entsprechend dem Titel des Werkes ist dieses vor allem der praktischen Arbeit im Laboratorium gewidmet. Neben einer Einführung in die Grundbegriffe der quantitativen Betrachtung von Säure-Basen-Gleichgewichten wird ausführlich über die Bestimmung von Ionisationskonstanten von Säuren und Basen mit Hilfe der Potentiometrie, Spektrophotometrie, Konduktometrie und Löslichkeitsmessungen berichtet. Sowohl das praktische Vorgehen wie auch die mathematische Auswertung der Meßwerte wird schrittweise behandelt, so daß dadurch auch dem Anfänger das nötige Rüstzeug zur zuverlässigen Bestimmung von Ionisationskonstanten in übersichtlicher Weise geboten wird. Ein spezielles Kapitel ist dem vor allem für Nichtfachleute ungewohnten Verhalten von Zwitterionen wie auch der Ermittlung von Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen gewidmet. Leider werden die von den Verfassern ausgearbeiteten Bestimmungsverfahren und Apparaturen auf Kosten anderer weitverbreiteter Arbeitsmethoden überbetont. – In recht knapper Weise versuchten die Autoren anhand von etwa 400 tabellierten Ionisationskonstanten von Säuren und Basen grundlegende Zusammenhänge zwischen der Struktur und Acidität organischer und zum Teil auch anorganischer Verbindungen festzuhalten. Im Lichte der heutigen theoretischen organischen Chemie sind jedoch die angestellten Betrachtungen ungenau, vor allem reichlich veraltet und zum Teil sogar falsch; was z. B. dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Verfasser zwischen den Begriffen Mesomerie und Tautomerie nicht zu unterscheiden vermögen.

W. Simon

Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik. Von W. R. A. VAUCK und H. A. MÜLLER. XXIV + 567 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1962. Gebunden DM 49.50. – Seit der Übersetzung des Buches von KASSATKIN aus dem Russischen (1953) ist kein deutschsprachiges Lehrbuch über die Grundlagen der Verfahrenstechnik mehr erschienen. Die Autoren haben sich zur Aufgabe gestellt, diese Lücke auszufüllen und eine Einführung für Hochschul- und Technikumschemiker in die Grundoperationen dieser wichtigen Sparte der technischen Chemie zu geben. Der leicht verständliche Text wird den Anforderungen an ein einführendes Lehrbuch auch gerecht. Mit einem Minimum an Formeln, die vom Leser keine speziellen mathematischen Kenntnisse erfordern, wird die Theorie der mechanischen und thermischen Grundoperationen kurz erläutert, und anhand von Schnittzeichnungen und Photographien werden die wichtigsten Apparatetypen aufgeführt. Ein Kapitel über Meß- und Regeltechnik macht den Leser mit den Grundgesetzen der Automatisierung chemischer Prozesse bekannt. – Es versteht sich, daß bei der gedrängten Darstellung eines so umfangreichen Wissensgebietes, wie es die chemische Verfahrenstechnik heute darstellt, verschiedene wichtige Methoden nur kurz gestreift oder überhaupt nicht berücksichtigt werden konnten; so fehlt z. B. die Behandlung der Destillation mit Hilfe des Enthalpie/Konzentrations-Diagrammes. Eine große Zusammenstellung von neueren Titeln über einzelne Teilgebiete der Verfahrenstechnik ermöglicht dem Interessenten aber die Beschaffung von Spezialliteratur.

W. Richarz

Progress in Medicinal Chemistry, Vol. II. Herausgegeben von J. P. ELLIS und J. B. WEST. X + 201 Seiten. Butterworth, London 1961. Gebunden 60s. – Vor Jahresfrist hatten wir Gelegenheit, an dieser Stelle den ersten Band von *Progress in Medicinal Chemistry* zu besprechen. Das damals Gesagte läßt sich auch auf den zweiten Band ausdehnen. Immer noch sind zusammenfassende Besprechungen von Gebieten, die nur in kleinen Ausschnitten – sozusagen als einzelne Mosaiksteinchen – durch die chemische und medizinische Literatur übermittelt werden, willkommen, solange sie imstande sind, das

vollständige Mosaik oder wenigstens Teile davon vor dem Auge des Lesers entstehen zu lassen. Das Buch befaßt sich wiederum mit Rand- und Kernproblemen der Arzneimittelsynthese. So wird gleich am Anfang die Patentierung von Arzneimitteln behandelt (F. MURPHY, Fisons Ltd., Felixstowe) – unseres Wissens der erste Versuch, Entwicklungen auf dem Patentgebiet dem Pharma-Chemiker zu präsentieren, wobei vor allem die Verhältnisse im Vereinigten Königreich berücksichtigt werden. Ein Kernproblem wird mit der Testierung und Entwicklung der Analgetika berührt (A. H. BECKETT und A. F. CASH, Chelsea College of Science and Technology, London). Dem Mechanismus der neuromuskulären Blockade ist der nächste Abschnitt gewidmet (W. C. BOWMAN, University of London). Diese Zusammenfassung behandelt insbesondere die medizinisch-pharmakologische Seite des Gebietes. Eine eingehende Studie über 2-Halogenalkylamine wird anschließend von J. D. P. GRAHAM (Welsh National School of Medicine, Cardiff) gebracht. Das letzte Kapitel behandelt die anaphylaktischen Reaktionen (G. F. DAVIES, ICI, Macclesfield). Ohne auf die chemische Seite einzugehen, bringt DAVIES eine den neueren Erkenntnissen entsprechende Darstellung der pharmakologisch-biologischen Erkenntnisse des Allergieproblems.

A. Marxer

Physikalische und technologische Laboratorien. Planung, Bau, Einrichtung. Von W. SCHRAMM. 312 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 70.–. – Beim Bau neuer Industrien sowie bei Erweiterungsbauten bestehender Fabriken und Institute stehen Unternehmer, Betriebsleiter, Architekten und alle mit der Planung Beauftragten vor der Aufgabe, die spezifischen Bedürfnisse ihrer Firma möglichst optimal zu berücksichtigen und trotzdem eine universelle Lösung zu finden, welche auch den kommenden Aufgaben dienen kann. Das Projekt muß daher den einzelnen Funktionen dienen, andererseits aber auch Hauptlinien folgen, die weitergespannten, heute noch nicht definierbaren Zielsetzungen dienen können. Über Erfahrungen in Detailfragen finden sich in der Literatur meist ausreichende Ausführungen. Was bis heute fehlte, wird in glücklicher Weise durch das vorliegende Werk geliefert. Man findet hier die wichtigsten und vor allem die grundlegenden Daten, die bei der Planung vorbedacht sein müssen. So wird in knapper Form ein reiches Erfahrungsmaterial über die grundsätzlichen Elemente verschiedener Disziplinen der Technik besprochen. Den Ausführungen über Voraussetzungen, Standort, Baugliederung, Bauprogramm, Betriebsbedingungen, rationelle Größe, Gebäudegestaltung, Konstruktion und Einteilung folgen Grundlinien über Installationen wie Heizung, Lüftung, Klimatisierung, Laborinstallationen, Abwasser, Stromversorgung einschließlich Beleuchtung und Steuerung. – Nach diesen generellen Ausführungen behandelt der Autor Laboratoriumseinrichtungen und Laboratorien mit spezifischen Zweckbestimmungen. Hochschulinstitute, Forschungsinstitute der Industrie der verschiedensten Richtungen, wie beispielsweise Laboratorien für physikalische Institute, elektronische, schalltechnische, strömungstechnische, wärme- und kältetechnische, feuerungs-, heizungs- und installationstechnische Laboratorien, Staublaboratorien, technische Laboratorien für universelle Aufgaben, ferner Laboratorien für Materialprüfung, für Baustoffkunde und Bauwesen, für Wasserbau, für Bergbau und Hüttenwesen, für Schweißtechnik, für Maschinen- und Apparatewesen sind bearbeitet. Auch die Verfahrenstechnik und die chemische Technik sind in ihren Grundlagen behandelt, wie auch Institute für Fasern, Textilien und Papierprüfung, Prüfanlagen für Kraftfahrzeuge, Luftfahrttechnik und Schiffbau. Alle diese Themen werden selbstverständlich nur in den Grundzügen behandelt. Für jeden, der Neues zu bauen hat, bildet gerade diese Vielfalt und diese Beschränkung auf Grundsätzliches eine Menge von Anregungen aus anderen Gebieten und ist für den Fachmann auch darum besonders wertvoll, weil er noch genügend Raum findet, um seine spezifischen Probleme und Wünsche in die von SCHRAMM angeführten Projekte hineinzuprojizieren. – Die vorliegende Darstellung gibt auch den leitenden Organen der Unternehmungen und der Verwaltung, die mit Projektierung und Ausführung selbst nicht belastet sind, die Möglichkeit, in großen Zügen die grundsätzlichen Fragen für ihre Fabrikbauten und Forschungsinstitute zu studieren und zu beurteilen. Die engen Beziehungen zwischen Laboratorium und Technik, wie sie sich beispielsweise bei der Planung der Raum- und Energiebedürfnisse stellen, erlauben auch Anwendungen von Hinweisen dieses Buches auf Fabrikbauten, falls für dieses Gebiet nur Laboratorien besprochen sind, und umgekehrt. Das Buch wird daher nicht nur den Fachleuten und allen mit der Planung Beauftragten als Quelle mannigfaltigster Anregungen dienen, dieses Werk gehört auch in das Büro jedes verantwortungs- und zielbewußten Industrieleiters und Verwaltungsbeauftragten.

H. Suter

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. Von K. BIEMANN. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. XII + 370 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden £ 5 7 s.

Physikalische Methoden in der organischen Chemie, 1. und 2. Teil. Von G. KRESZE. Sammlung Götschen, Bände 44 und 45/45a. 119 + 162 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert, 1. Teil DM 3.60, 2. Teil DM 5.80.

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. BRÜGEL. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Band 62. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 462 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962. Broschiert DM 42.-.

Die Refinement von Fetten und Ölen. Von R. LÜDE. 2. Auflage. Technische Fortschrittsberichte, Band 58. XII + 312 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1962. Gebunden DM 22.60.

Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumsbuch. Herausgegeben von E. STAHL. XVI + 534 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 56.-.

Dünnschicht-Chromatographie. Von K. RANDERATH. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik», Nr. 78. XII + 243 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 22.-.

Oxygenases. Von O. HAYAISHI. XII + 588 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 17.50.

L'analyse des silicates. Von I. A. VOINOVITCH, J. DEBRAS-GUÉDON und J. LOUVRIER. 510 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1962. Gebunden NF 48.-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronschwarz 2PD*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt im Druck auf nativen und regenerierten Cellulosefaserstoffen neutrale Schwarznuancen von sehr guter Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit. Die Drucke sind für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet. Cibacronschwarz 2PD ist sehr gut löslich und bildet sehr gut beständige Druckpasten. Die Fixierung kann durch *normales Dämpfen*, nach dem *Kurzdampf-Verfahren* mit *Cibacron-Katalysator CCI* und im *Zweiphasendruck* erfolgen. Der Farbstoff läßt sich zur Herstellung von Schwarztönen oder als Nuancierkomponente für Mischnuancen verwenden.

® *Cibacron-Katalysator CCB* beschleunigt auf einfache Weise die chemische Umsetzung der Cibacron-Farbstoffe mit Cellulosefasern und erweitert damit die applikatorischen Möglichkeiten beim Einsatz dieser Farbstoffe. Im Kaltverweil-Färbeverfahren stehen dem Färber nunmehr zwei Möglichkeiten offen: Arbeiten ohne Katalysator bei üblicher Lagerzeit, jedoch mit den bekannten Vorteilen der Heißfärber, oder Arbeiten mit Cibacron-Katalysator CCB mit dem Vorteil der kurzen Lagerzeit und – bei vielen Farbstoffen – einer wesentlich höheren Farbstoffausbeute.

® Registrierte Marke.

® *Drimarenmarineblau Z-2GL**. Der Reihe der in der Praxis sehr gut eingeführten Drimaren-Z-Farbstoffe hat die SANDOZ AG, Basel, ein weiteres reaktives Marineblau zum Färben und Bedrucken von Cellulosefasern hinzugefügt. Drimarenmarineblau Z-2GL*, ein Monoazo-Metallkomplexfarbstoff, besitzt die für Drimaren-Z-Farbstoffe typischen Merkmale: hervorragende Auswaschbarkeit, Beständigkeit in der Druckpaste und gute bis sehr gute Naßeichtheiten. Die vorzügliche Lichtechtheit wird bei Knitterfestausrüstung der Färbungen mit handelsüblichen Produkten nur wenig beeinträchtigt. Chlorwasch- und Chlorbadwasserechtheit des neuen Farbstoffes sind ebenfalls als gut zu bezeichnen. – Drimarenmarineblau Z-2GL* liefert neben reinen, gedeckten Marineblau-Nuancen auf mercerisierter Baumwolle auch ein neutrales, leicht blautichiges Grau, das nach den bekannten Verfahren auf Baumwolle wie auf Zellwolle hergestellt werden kann. Volle Marineblautöne werden dagegen in erster Linie nach dem Einbad-Dämpfverfahren auf Zellwolle und nach diesem und dem Thermofixierverfahren auf mercerisierter oder laugierter Baumwolle erzielt. – Drucke mit Drimarenmarineblau Z-2GL* auf nativen und regenerierten Cellulosefasern werden mit Vorteil durch Dämpfen fixiert. – Drimarenmarineblau Z-2GL* läßt sich mit den bestehenden Drimaren-Z-Farbstoffen sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei ohne Schwierigkeiten kombinieren, insbesondere werden mit Drimarengelb Z-RL*, Drimarenorange Z-2GL*, Drimarenviolett Z-RL* und Drimarenbordeaux Z-BL* interessante Nuancen erzielt, die ebenfalls eine gute Lichtechtheit aufweisen. – Nachträge 4189/4190 zu den Musterkarten 1396 bzw. 1400.

Brillantalizarinwalkgrün 3GL/® Lanasyneingrün 3GL** ist ein neuer Walkfarbstoff aus der Anthrachinon-Reihe zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern. Auf

Grund seines guten Neutralziehvermögens paßt sich der neue Farbstoff vorzüglich auch in die Reihe der Lanasyneinfarbstoffe ein. Die Färbungen zeichnen sich durch eine brillante Nuance und hohe Allgemeinechtheiten aus, insbesondere sind die sehr gute Licht-, Dekatur- und Carbonisierbarkeit sowie die alkalische und saure Walechtheit zu erwähnen. Brillantalizarinwalkgrün 3GL*/Lanasyneingrün 3GL* ist beständig gegen Eisen, Kupfer und Chrom; es kann mit sehr gutem Erfolg im Vigoureuxdruck eingesetzt werden. – Zirkular 1463/62, Nachtrag 4183 zu Musterkarte 1405 «Lanasyneingrün».

® *Sandothrendruckbraun F-N3R Teig Ultrafix*. Die SANDOZ AG, Basel, bringt mit dem neuen, farbstarke Braun einen speziell für den Druck auf Baumwolle, Zellwolle und Viscosereyen geschaffenen Küpfenfarbstoff der Anthrachinonreihe mit guten bis sehr guten Allgemeinechtheiten in den Handel. Insbesondere zeichnet sich das neue Produkt durch eine vorzügliche Wetterechtheit aus und verursacht nach Bewitterung keinerlei Faserschädigung. Es kann somit für Wäschestoffe, Innendekorations- und Allwetterartikel eingesetzt und die Drucke können mit dem FELISOL®-Etikett ausgezeichnet werden. – Sandothrendruckbraun F-N3R läßt sich nach allen gebräuchlichen Küpfendruckverfahren, im besonderen nach den klassischen Dämpfmethode und den Zweiphasen-Druckverfahren (mit Kurz- oder Langdämpfen), applizieren. Es besitzt eine ausgezeichnete Pastenbeständigkeit und zeigt auch bei labilen oder ungünstigen Dampfverhältnissen ein einwandfreies Verhalten ohne besondere Empfindlichkeit.

® *Artisilviolett 2RFL* ultradispers*/® *Foronbrillantviolett 2RFL* ultradispers*. Die SANDOZ AG, Basel, bringt einen neuen Dispersionsfarbstoff zum Färben und Bedrucken von Acetat-, Triacetat- und Polyesterfasern heraus, der in willkommener Weise bestehende Sortimentslücken füllt: In Artisilviolett 2RFL*/Foronbrillantviolett 2RFL* steht nunmehr ein sehr reines, leicht rotstichiges Dispersionsviolett von sehr guter Lichtechtheit zur Verfügung. Das neue Produkt eignet sich auch für die HT-Färberei. – Musterkarten 1298 und 1313.

Graphtolrot FBL. Mit dem neuen, organischen Rotpigment aus der Naphthol-AS-Reihe bringt die SANDOZ AG, Basel, ein Spezialprodukt für die graphische sowie Lack- und Farbenindustrie mit besten Echtheitseigenschaften auf den Markt. – Die reine, blautichige Nuance und seine hohe Farbkraft machen Graphtolrot FBL zu einem wertvollen Pigment für Druckfarben. Auf Grund guter Hitzebeständigkeit und Sterilisierbarkeit kann es speziell für den Blechdruck empfohlen werden. – Graphtolrot FBL weist selbst in Pastelltönen eine gute Lichtechtheit auf und ist daher auch für die Lack- und Farbenindustrie von Interesse. Dank seiner bereits erwähnten Hitzeechtheit ist das neue Produkt für Einbrennlacke geeignet. Besonders hervorzuheben ist das weiche Korn des Farbstoffpulvers, das eine gute Dispergier- und Verteilbarkeit in allen Bindemitteln, auch nach kürzester Abreibzeit, gewährleistet. – Graphtolrot FBL ist in Form von Pulver und Preßkuchen lieferbar. – Zirkulare 1467 und 1468, Musterkarte 1431.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

+ Internationaler Verband für die Echtheitsmarke FELISOL.

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

Der Schweizerische Chemiker-Verband veranstaltete vom 15. bis 20. Oktober 1962 in der Schweizer Mustermesse in Basel die zweite ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie). Gemeinsam mit der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik* führte er wissenschaftliche Fachtagungen durch. Die dem SChV zufallenden drei Tage waren der Laboratoriums- und Meßtechnik gewidmet. Die achtzehn gehaltenen Vorträge kommen – bis auf zwei – in den folgenden Heften der *Chimia* zum Abdruck.

Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung (I)

Application of High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry**

By R.D. CRAIG, B.N. GREEN and J.D. WALDRON

Associated Electrical Industries Ltd., Urmston, Manchester (England)

Summary

High resolution techniques combined with accurate mass measurement enable more precise information to be obtained on the atomic composition of ions in the mass spectrum of an organic compound than has previously been possible with the more usual single focusing mass spectrometers.

A description of these high resolution techniques and of a method for the rapid and precise measurement of mass is given and their application to the examination of organic compounds illustrated with examples. A brief description is also given of a double focusing mass spectrometer that has been specifically designed for this work and which incorporates these techniques; the instrument has a resolving power in excess of 10,000 and an accuracy of mass measurement better than 1 part in 10^5 .

1. Introduction

Mass Spectrographs with a resolving power of several thousand and capable of measuring mass with an accuracy of at least 10 parts per million have been known for more than thirty years. However, it is only recently that high resolution mass spectrometry has been applied in organic chemistry and this in spite of the fact that single focussing mass spectrometers of somewhat lower resolution have been used for analysis in organic chemical laboratories for the last twenty years.

At first sight then, it seems surprising that high resolution techniques were not used in organic analysis much earlier, but there are probably two reasons for this. Firstly, the interest in applying high resolution mass spectrometry grew primarily from the desire to use the technique for the qualitative analysis and structural identification of organic compounds; this interest

is of much more recent origin. Secondly, it is only in the last few years that high resolution double focusing mass spectrometers have become commercially available; this has put into the hands of organic chemists instruments that only a few years ago were considered capable of operation only by teams of highly skilled physicists and engineers.

It is worthwhile to consider briefly the development of the use of mass spectrometry in organic chemistry.

In the nineteen forties a considerable amount of work was done in studying organic applications of mass spectrometry but this was almost entirely directed towards developing the technique for the accurate analysis of multi-component mixtures of organic compounds such as hydrocarbons, alcohols, etc. Little if any work was done towards understanding the fundamental theory of mass spectra and it is only in the last five or six years through the work associated with names such as Mc LAFERTY and BIEMANN in the U.S.A., STENHAGEN in Sweden and BEYNON in the United Kingdom, that definite correlations have been established between the mass spectra and molecular structure of a wide range of organic compounds. Once correlations of this kind are established, the technique can be applied with confidence to the structural analysis of organic compounds, and it is hardly surprising that there is now an increasing demand to use the technique in this way.

However, with the exception of BEYNON and O'NEAL, workers in this field have used single focusing mass spectrometers which at best have only unit mass reso-

* Die Vorträge der SGA erscheinen in der Zeitschrift *NT, Neue Technik*, Schweizerische Monatsschrift für Automatik, Kerntechnik und Industrielle Entwicklung, Verlag Neue Technik AG, Zürich.

** Lecture presented by J.D. WALDRON at the Technical Congress of the 2nd International Exhibition of Laboratory Measurement and Automation Techniques in Chemistry (ILMAC), October 15th to 20th 1962, in Basel (Switzerland).

lution. This has limited the work somewhat since it is not usually possible with such instruments to determine unequivocally the atomic composition of ions in the mass spectrograph. For example, a benzthiophene and an alkyl benzene have the same molecular weight and it is difficult to distinguish these in the mass spectrum of an oil fraction in which both may be present. Again to take an example of fragment ions, $C_3H_7^+$ and CH_3CO^+ would occur at mass 43 and yet both ionic species could conceivably be present in the mass spectrum of an oxygenated compound. However, the masses of atoms are not precisely whole numbers and advantage can be taken of this fact to distinguish between different combinations of atoms of the same apparent mass if the resolving power of the mass spectrometer is sufficient. Table 1, for example, lists various atomic combinations possible at mass 44.

Table 1: Different Atomic Combinations Possible at Mass 44

Ions	Mass
N_2O	44.0151
CO_2	44.0038
CH_2NO	44.0277
CH_4N_2	44.0515
C_2H_4O	44.0403
C_2H_6N	44.0641
C_3H_8	44.0767

In this simple case an instrument of resolving power 4,000 would distinguish and identify unambiguously the ion species responsible for the peak at mass 44 in the mass spectrum of any organic material. Although the number of atomic combinations possible at any one mass increases rapidly as the molecular weight increases, the advantages of high resolution in facilitating the interpretation of mass spectra are obvious.

The object of this paper is to give a brief account of a high resolution mass spectrometer specifically designed for organic work, to describe the technique used in the high resolution studies of organic compounds, and to indicate the applications to which these might be employed.

2. Instrumental

Double focusing mass spectrometers suitable for organic work have been described previously by ROBINSON, PERKINS and BELL¹ and by CRAIG and ERROCK². In this paper a brief description will be given of the instrument with which the author is most familiar, namely the MS 9 mass spectrometer. Some of the techniques and applications which will be described would be applicable to the other instruments.

The MS 9 mass spectrometer is a high resolution, double focusing instrument specifically designed for the examination of organic compounds. It is, in fact, a new

¹ C.F. ROBINSON, G.D. PERKINS and N.W. BELL, *Instruments and Measurements*, Vol. 1, p. 260, Academic Press, London 1961.

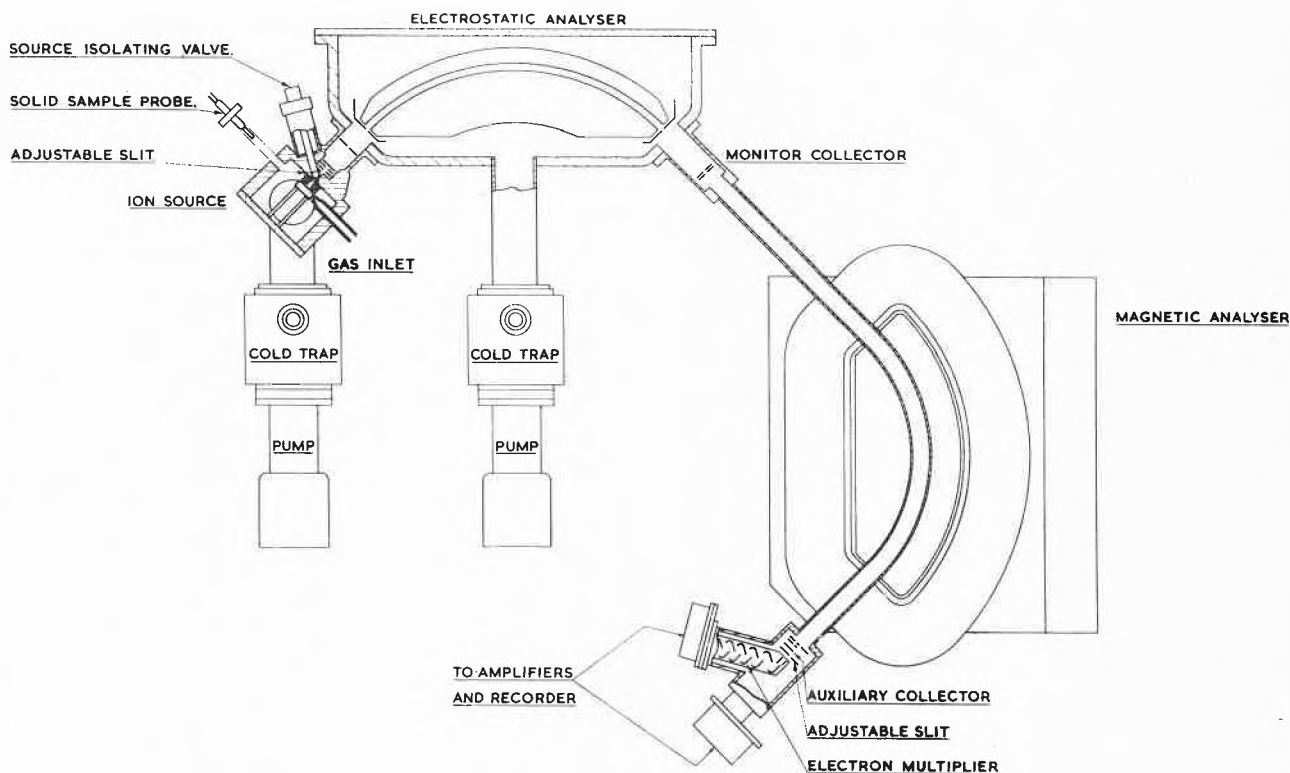


Fig. 1. Schematic Diagram of the Tube Unit of the MS9 Mass Spectrometer

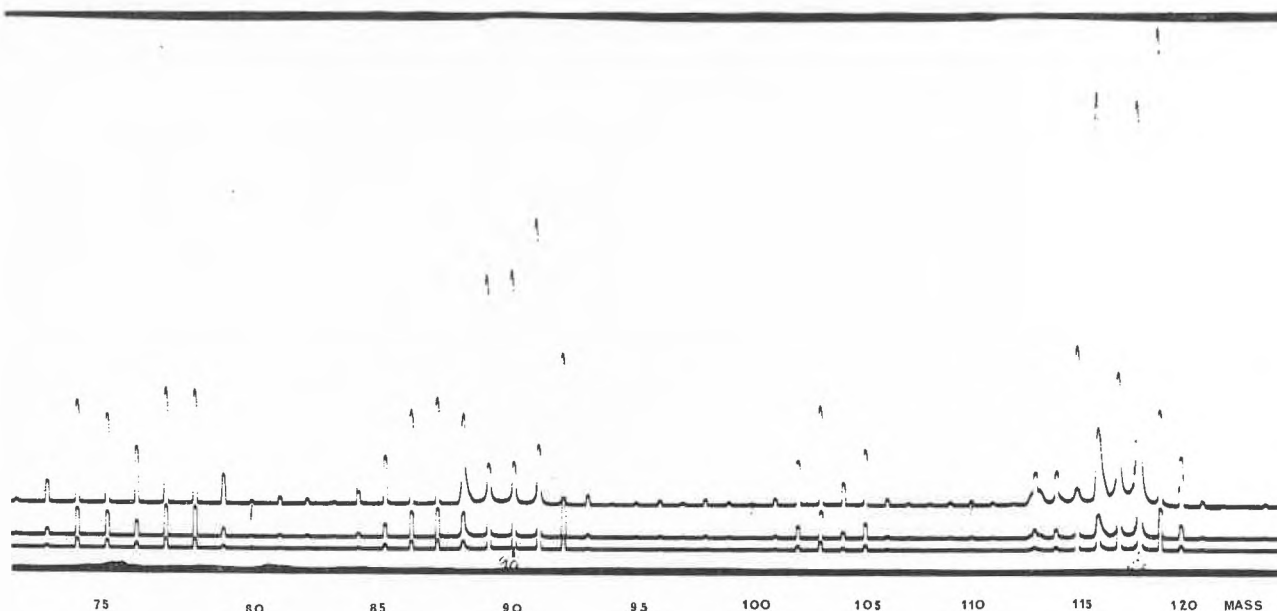


Fig. 2. Partial Mass Spectrum of a mixture of coumarone, indane and 7 aza indole

and improved version of the double focusing mass spectrometer, type MS 8, which was described previously².

Compared with conventional single focusing mass spectrometers the main difference in the MS 9 is the addition of an electrostatic analyser in order to obtain the higher resolution, although the opportunity has been taken to provide a number of additional features such as a wide range of sample introduction facilities not generally found on single focusing instruments. Compared with the MS 8, the chief differences in the new instrument are the use of a resolving system of twice the previous dimensions, the provision of an electron multiplier detector and faster scanning, a more versatile and accessible ion source and improved facilities for rapid and accurate mass measurement. Details of the design of the MS 9 have already been reported³ and, therefore, only those features of the instrument important for its use in organic analysis will be considered here.

A schematic diagram of the tube unit of the instrument is shown in Fig. 1. The sample to be examined enters the ionization chamber of the ion source through the gas inlet or via the solid sample probe at a pressure of 10^{-6} torr. (The method of introduction gaseous, liquid and solid organic compounds to the mass spectrometer will be described in detail later.) As in conventional instruments, collisions take place in the ionization chamber between low voltage electrons, of 5 to 75 volts energy, and molecules of the sample and a series of positive ions are formed, characteristic of the compound from which they originate. The ions are then accelerated

through a present voltage of 2 to 8 kV in the ion source, pass through the electrostatic analyser followed by the magnetic analyser and are focused on to the collector. With a given setting of ion accelerating voltage, ions of gradually increasing mass are focused on to the collector in turn by gradually increasing the magnetic field and the mass spectrum, so obtained, recorded as a series of peaks on a recorder.

Fig. 2 is a reproduction of a portion of the mass spectrum of a mixture of coumarone, indane and 7 aza indole recorded at only moderate resolution (~ 800). The three tracings shown were obtained simultaneously at different sensitivities, namely $\times 1$, $\times 3$, and $\times 10$.

Fig. 3 is a high resolution scan of the parent peak at mass 118 in the mass spectrum, which shows the three components completely resolved.

The analyser system used in the MS 9 is similar to that of NIER and JOHNSON⁴ in which first order double focusing and second order angular focusing are achieved by suitable choice of dimensions. The angle of both electric and magnetic sectors is 90° and the radii of curvature are 15" and 12" respectively.

The ion source is arranged so as to provide maximum accessibility, easy removal of ionization chamber and filament and line of sight access to the ionization region. The source isolating valve in Fig. 1 is a metal ball valve which closes off the source from the analysers at a point immediately beneath the object slit and enables the source to be removed without admitting air to the analyser region. The source region can be baked out at a temperature of 300°C and the analyser region baked and operated at a temperature of 100°C .

² R.D.CRAIG and G.A.ERROCK, in *Advances in Mass Spectrometry* J.D.WALDRON, ed.), pp. 68-85, Pergamon Press, 1959.

³ R.M.ELLIOTT, R.D.CRAIG and G.A.ERROCK, in *Proceedings of the International Instrument and Measurement Conference*, Stockholm (Sweden) 1960.

⁴ E.G.JOHNSON and A.O.NIER, *Physic. Rev.* 91 (1953) 10.

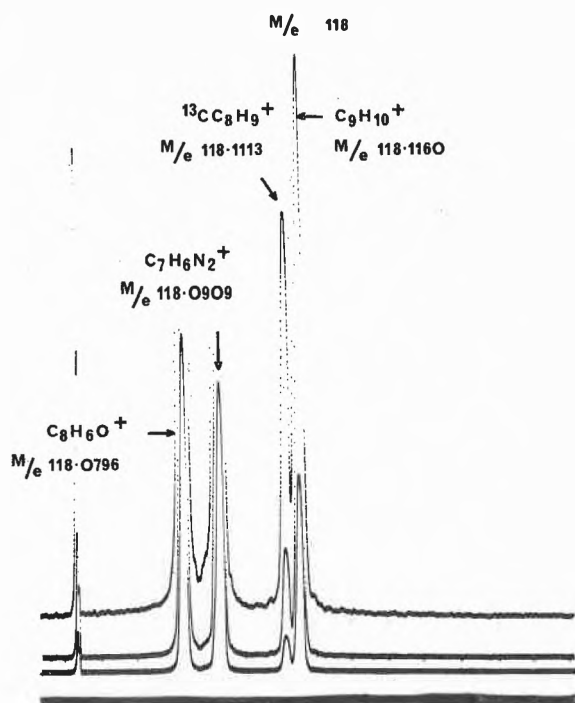


Fig. 3. Parent peak spectrum of a mixture of coumarone, indane and 7-aza indole

The monitor collector situated between the analysers, intercepts and measures a fraction of the total beam passing through the system. Since at this point, no mass separation has taken place, the monitor current provides a measure of the total ion beam intensity. The monitor collector has two functions, namely, to assist in setting up the instrument for maximum resolving power and to provide an indication of the total quantity of sample admitted to the spectrometer.

There are two completely independent final collector systems, both of which are provided with variable slits. The principal collector incorporates a high sensitivity electron multiplier and is used for high resolving power work with very narrow slits or for fast scanning with a wide collector slit. The auxiliary collector system is standard and is intended for routine work at low resolving power. The principal collector slit can be varied between 0.0003" and 0.030" and the auxiliary collector slit between 0.002" and 0.016".

Two features of the design of the instrument are somewhat novel and of special significance for organic work. The first is the provision of variable source and collector slits which enable the instrument to be operated at different resolving powers. Reference has already been made to the variable collector slits and, with regard to the source, the ion beam is defined by a slit whose width is variable from 0.0003" to 0.008". Adjustments to the width of both source and collector slits can readily be made by means of calibrated micrometer controls situated outside the vacuum system without the necessity of admitting atmosphere to the source and collector regions in order to make a change.

A further feature of the design is the differential pumping which has been provided between the source and analyser regions. The only connection between the two regions is the narrow source slit and this ensures that the sample pressure in the analysers is at least 10,000 times less than that in the source. It is hoped in this way that contamination of critical surfaces in the analysers by organic compounds will be avoided. Experience with the MS 9 is somewhat limited and it is too early yet to say how effective this arrangement will be. However, a similar system was provided on the MS 8

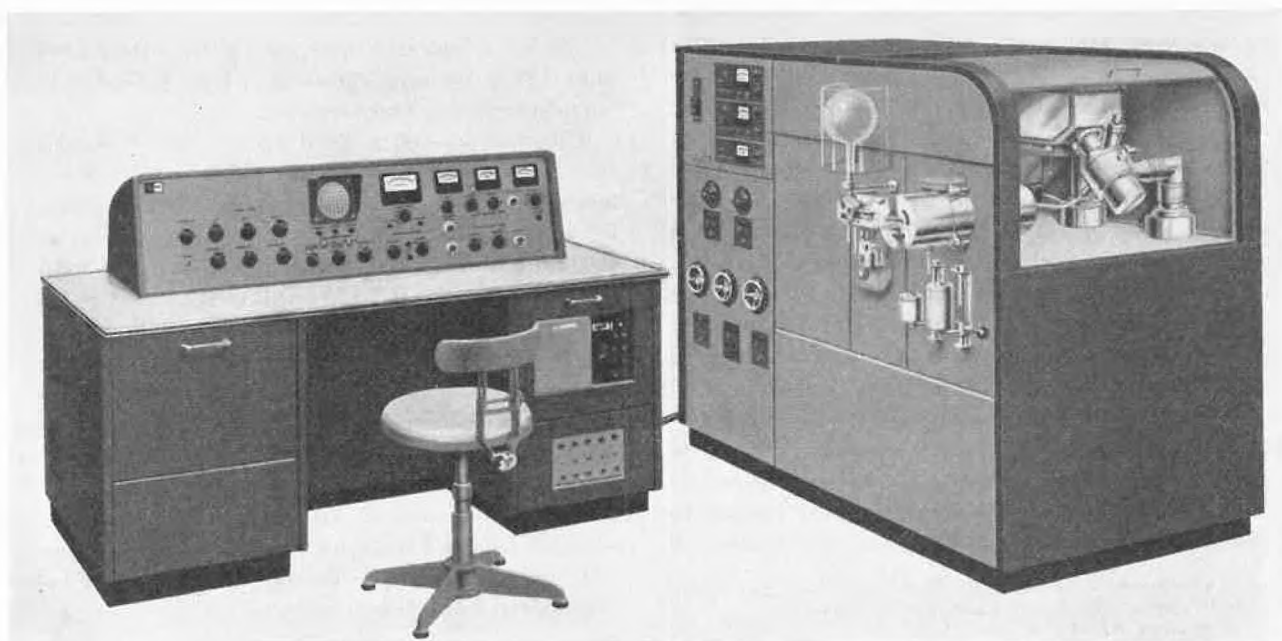


Fig. 4. Photograph of the MS 9

and has proved highly satisfactory; it has been unnecessary to remove the electrostatic analyser plates for cleaning during four years operation.

The general arrangement of the instrument is such that controls for the adjustment of source conditions, the recording of mass spectra, mass measurements, etc. are conveniently placed for the operator. A photograph of the complete instrument is shown in Fig. 4.

3. Techniques for the Examination of Organic Compounds

Several different techniques must be employed, frequently on the same sample, if a wide range of organic compounds is to be examined and the maximum information obtained on any one sample. Some of these techniques as they relate to the operation of a high resolution mass spectrometer have been discussed by BEYNON⁵, but, in general, they have received surprisingly little attention. Opportunity has been taken, therefore, to summarise and discuss these techniques here in relation to the MS 9 mass spectrometer, although it should be remembered that many could be adapted to other instruments.

3.1. Sample Introduction Techniques

The range of organic compounds that can be examined by high resolution mass spectrometry need not be limited on a correctly designed instrument by the mass range of the spectrometer itself. On the MS 9, for example, ions in the range mass 6 to 2,000 can be scanned with an accelerating voltage of 3,000 volts and even higher masses could be focused, if required, by reducing this voltage. The problem, then, is to develop suitable sample introduction techniques to cover the whole range of gaseous, liquid and solid compounds with their widely different volatilities. This can only be done by providing several introduction systems two of which are shown as examples in Fig. 5. The two methods shown are:

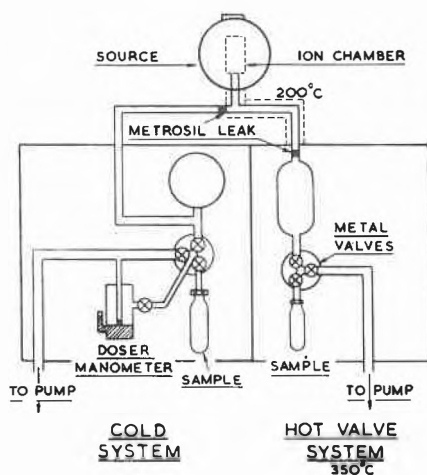


Fig. 5. Schematic diagram of two typical inlet systems

⁵ J.H. BEYNON, in *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. II, (R.M. ELLIOTT, ed.), Pergamon Press, to be published 1962.

- (1) Admission of a vapourised liquid or solid sample through the hot valve system.

The advantage of this particular system is that it enables samples to be introduced from atmospheric pressure. Liquid or solid samples contained in, for example, melting point tubes are inserted directly into the sample bottles shown. Air above the sample is then removed, the sample being frozen during this operation if necessary, and the sample evaporated into the glass reservoir. Ideally, the pressure of sample in the reservoir is about 0.1 torr, although advantage can be taken of the high sensitivity of the electron multiplier to examine samples at a pressure one-thousand times smaller if necessary. From the reservoir, the sample flows through the sintered disc leak, which reduces the pressure by a factor of about 10^5 , through the heated glass inlet line and into the ionization chamber.

The whole system can be heated to 350°C and all metal surfaces with the exception of the valve seatings are coated with glass to minimise catalytic decomposition of the sample. This method of introduction is generally suitable for compounds which can be heated without decomposition to a temperature where the vapour pressure is greater than 0.1 torr. The quantity of sample can be as little as a few micrograms.

- (2) Admission of a gas or volatile liquid through a conventional cold inlet system.

This type of system has been described frequently in the literature (for example, see reference⁶ and, therefore, will not be discussed in detail here. The amount of sample normally required is approximately 1 cc of gas at S.T.P. or 1 to 2 microlitres of liquid, although with the electron multiplier detector a high resolution analysis would be carried out satisfactorily with as little as onethousandth of these quantities. In addition to the more obvious applications, this system is particularly useful for the admission of reference compounds for mass measurement.

In addition to the methods similar to those described above, other techniques of sample introduction have been used which involve the direct introduction of the sample into the inlet line of the mass spectrometer (see reference³).

3.2. Mass Measurement

The use of precise mass measurement to help establish the atomic composition of ions is perhaps one of the most neglected techniques in mass spectrometry. The principle of the method is simple. Measurement of the mass of an «unknown» ion is made with reference to that of a «known» ion by comparing the ion accelerating voltage necessary to bring the ion beams on to the

⁶ J.D. WALDRON, in *Applied Mass Spectrometry*, Institute of Petroleum, London 1954, p. 71.

collector slit at a constant magnetic field. The «known» ion can form part of the mass spectrum of the same material as that of the «unknown» ion, although it is more usual to admit a compound of reference when making mass measurements.

On the MS 9, the comparison between the mass of the «known» and «unknown» ions is made by a modification of the method described by NIER⁷ and is illustrated in Fig. 6. A sawtooth signal is applied to a pair of auxiliary coils on the magnet and to the X plates of an oscilloscope the output of the electrometer amplifier being connected to the Y plates, and a portion of the mass spectrum is displayed on the screen. The amplitude of the sawtooth voltage is restricted so that only a single

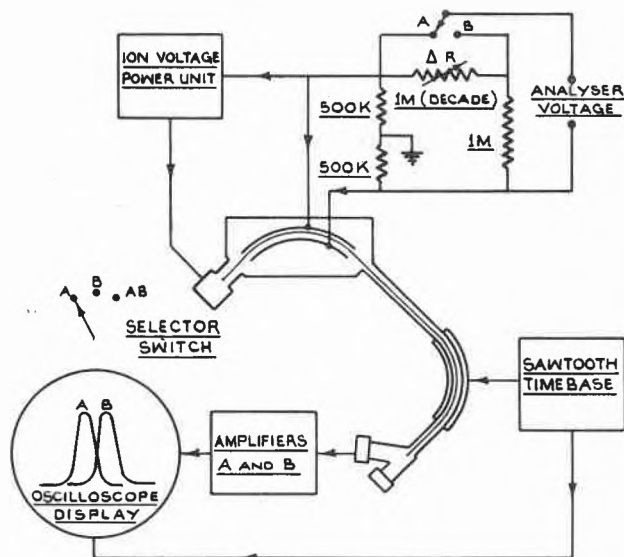


Fig. 6. Peak switching circuit of mass measurement

peak appears. With the selector switch in position *A*, the peak of lower mass is tuned in by adjusting the magnet current. With the switch in position *B*, the decade ΔR is adjusted to bring the peak of higher mass on to the screen. In position *AB*, the two peaks are displayed alternately every few seconds. With the switch in position *AB*, the heights of the two peaks are adjusted to be approximately the same by varying the separate sensitivity controls of amplifiers *A* and *B* and the two peaks are then brought into coincidence by a final adjustment of the decade. The ratio of the two masses is then obtained directly from the reading of the decade; there are six individual decade potentiometers and the ratio is read off simply as 1. xxxxxx, where the values *x* are the individual decade readings.

This is a particularly easy and convenient method of measuring mass and the accuracy of the technique de-

pends on the difference between the masses of the «known» and «unknown» ions. Accuracy increases as the difference in the mass of the two ions decreases. For example, in experiments designed to test the accuracy of mass measurement on the MS 9, the results shown in Table 2 were obtained.

Table 2: Accuracy of Mass Measurement

«Unknown» Ion	Reference Ion	Reference Mass	Measured Mass of «Unknown»	Literature Values
Cl_2^+	$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$	70.1005290	69.959945 ± 35	69.9599440 ± 22^8
$^{84}\text{Kr}^+$	CH_2Cl_2^+	83.9800502	83.938199 ± 42	83.93820 ± 3^9 83.938178 ± 3^{10}

These results indicate the high accuracy obtainable when comparing the masses of doublet peaks. In practice, this is rare but, provided the masses of the two ions do not differ by more than 10%, the stability of the circuits and resolving power of the instrument is sufficient for the measurement of mass ratios with a precision of a few parts in 10^6 . This means that, provided some care is taken in the choice of reference compounds, it is possible to be certain of the third decimal place in the mass of an organic ion and to obtain a rough indication of the fourth decimal.

In order to illustrate what this means in practice Table 3 lists the various atomic combinations of carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen possible at mass 100. This tabulation, which has been taken from BEYNON¹¹ lists the atomic combination of the type $\text{C}_{10}\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$ with the restrictions that $y \leq 4$, $z \leq 4$, and $y + z \leq 6$.

It is seen from Table 3 that provided the third decimal place can be established with certainty the different atomic combinations can be unequivocally identified and distinguished. Of course, the situation becomes more complex as the molecular weight increases but with accurate mass measurement the choice can usually be reduced to two or three alternatives at any one mass and the decision between the alternatives made easily on chemical grounds.

3.3. High and Variable Resolving Power

The provision of facilities for the easy and rapid variation of resolving power is almost as important as high resolving power itself. Although high resolution is important, there is no point in working at a higher resolution than is absolutely necessary, because both the time required to scan through a mass spectrum and the sen-

⁸ C. F. GIESE and J. L. BENSON, *Bull. Amer. Physic. Soc.* II, 2 (1957) 223.

⁹ J. T. KERR, G. R. BAMBRIDGE, J. W. DEWDNEY and H. E. DUCKWORTH, *Advances in Mass Spectrometry* (Waldron), Pergamon Press, 1959, p. 1.

¹⁰ R. R. RIES, R. A. DAMEROW and W. H. JOHNSON, *Proceedings of the International Conference on Nuclidic Masses, 1960*, University of Toronto Press.

⁷ A. O. NIER, in *Nuclear Masses and their Determination*, H. HINTENBERGER, ed.), pp. 185–193, Pergamon Press, 1957

Table 3: Atomic Combinations Possible at Mass 100

Ion	Mass
C ₂ H ₂ N ₃ O ₂	100.0466
C ₂ H ₄ N ₄ O	100.0705
C ₃ H ₂ NO ₃	100.0354
C ₃ H ₄ N ₂ O ₂	100.0592
C ₃ H ₆ N ₃ O	100.0831
C ₃ H ₈ N ₄	100.1069
C ₄ H ₂ O ₃	100.0480
C ₄ H ₆ NO ₂	100.0718
C ₄ H ₈ N ₂ O	100.0956
C ₄ H ₁₀ N ₃	100.1195
C ₅ H ₁₂ N ₂	100.1321
C ₅ H ₆ O ₂	100.0844
C ₆ N ₁₀ NO	100.1082
C ₆ H ₁₂ O	100.1208
C ₆ H ₁₄ N	100.1446
C ₇ H ₂ N	100.0507
C ₇ H ₁₆	100.1572
C ₈ H ₄	100.0633

sitivity of the instrument are directly proportional to the resolving power used.

The adjustable source and collector slits provided on the MS 9 have already been mentioned and the variation in resolving power they permit is from approximately 500 to the maximum resolution of the instrument itself which is in excess of 10,000. This facility is used with almost every sample. It is usual to scan the whole mass spectrum very rapidly at relatively low resolving power, say 1,000 to 2,000 and then to repeat parts of the spectrum that are of particular interest at the highest resolving power. Also when only sub-microgram quantities of material are available then the spectrum will be scanned with only unit mass resolution in order to obtain the maximum sensitivity.

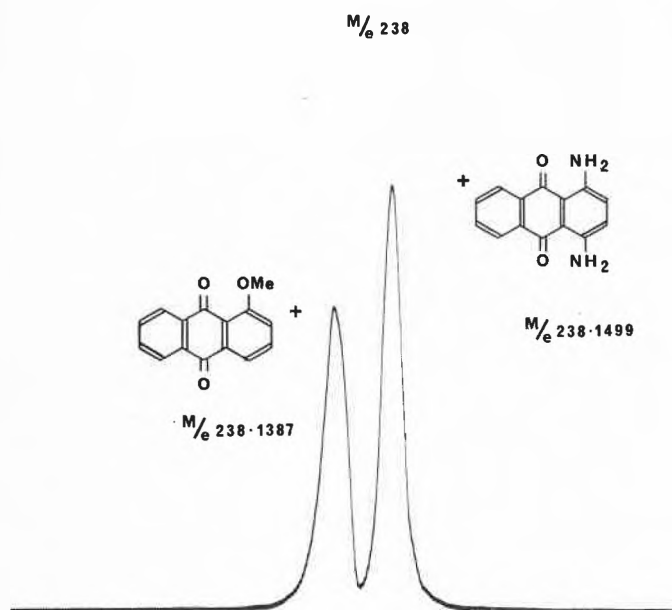


Fig. 7. Parent peak spectrum of 1-methoxy-anthraquinone and 1-4 diamino-anthraquinone, recorded on the MS9 mass spectrometer

Fig. 7 is a reproduction of the parent peak spectrum of a mixture of 1-methoxy- and 1-4 diamino-anthraquinone and represents perhaps one of the highest resolution spectra observed on organic compounds. The mass difference between the two parent ions is only 0.0112 in 238 and the resolution corresponds to approximately 22,000, on the definition that would give a 10% valley between peaks of equal height separated by this mass difference. Whilst this represents one of the highest resolutions observed, it is quite practical to think in terms of obtaining a resolution of at least 10,000 on the 10% valley definition, in every day operation.

It is important to consider, therefore, how far resolving powers of this order of magnitude can be useful in assisting the interpretation of the mass spectra of organic compounds. The importance of high resolving power lies primarily in the ability to separate multiplet peaks which otherwise would not be identified and might lead to errors in the interpretation of the mass spectrum and in mass measurement. In Table 4 are listed some of the more common doublets, likely to be encountered in organic chemical work, to which most problems of separation can be reduced.

Table 4: Some Common Doublets

Mass	Doublet	Separation ΔM	Maximum mass at which doublet could be identified
14	N-CH ₂	- 0.01258	315
16	O-NH ₂	- 0.02381	595
16	O-CH ₄	- 0.03639	910
32	S-O ₂	- 0.01776	445
32	S-CH ₄ O	- 0.05415	1352
32	S-C ₂ H ₈	- 0.09055	2262
28	CO-N ₂	- 0.01123	280
30	NO-C ₂ H ₆	- 0.04897	1225

Of course, a particular doublet need not necessarily occur at the mass given in column 1 of the table, which represents the lowest mass at which the combination could conceivably occur, and, in fact, it more usually arises at higher mass. For example, the doublet O-CH₄ arises at mass 32 from the parent ions of methanol (CH₄O) and oxygen O₂, at mass 44 of the parent ions of acetaldehyde (C₂H₄O) and carbon dioxide CO₂, at mass 60 from the parent ions of acetic acid (C₂H₄O₂) and propanol (C₃H₈O) etc. The particular point of significance is the maximum mass at which the doublet could be recognised and this is tabulated in column 4.

The values in column 4 of Table 4 have been calculated on the basis of $M/\Delta M = 25,000$ because it is felt that with a resolving power of 10,000 on the 10% valley definition, doublets which are separated in mass by 1 part in 25,000 should at least be recognised, although not completely separated, and this may well be an underestimate. Thus, with the resolving power available under routine conditions all of the commonly occurring doublets can be recognised up to at least mass 280 and many

at much higher values. This covers a considerable range of molecular weight.

Of course, there are some doublets which would not be separated with this resolving power, though in general, these are of rare occurrence. Perhaps the most important exception is the isotope doublet ^{12}CH – ^{13}C which would only be distinguished up to mass 110, with a resolving power of 10,000 (calculated on the same basis as Table 4). As a general rule, the most difficult doublets to separate are those involving the heavy isotopes. Fortunately, this does not give rise to serious difficulty since the presence of the heavy isotope can always be predicted from the lower mass 'peaks' at which the more abundant isotopes occur.

3.4. Fast Scanning

As indicated above, for a given amplifier system, the speed of scanning must be decreased as the resolving power is increased. There is every incentive therefore to increase the response of the whole collector and amplifier system on a high resolution instrument and this was one reason why the principal collector system on the MS 9 was designed with an electron multiplier feeding an amplifier with a 98 % response time of 0.05 seconds.

The manner in which scanning speed varies with slit width is indicated in two example in Table 5. If the source and collector slits were widened beyond the values given in the table, even faster scans would be possible, though at the sacrifice of signal-to-noise ratio, and this might find some application in the observation of rapidly changing phenomena, e.g. scanning a portion of the mass spectrum of the output of a gas chromatographic column.

Table 5: Typical Scanning Speeds with the Electron Multiplier Collector

Application	Fast Low Resolution Scan	High Resolution Scan (R. P. $\sim 5,000$)
Slit Widths – source	0.003"	0.001"
– collector	0.016"	0.001"
Scanning speed	0.6 minutes/octave	9.6 minutes/octave
Examples	At 8 kV, mass 20 to 400 in approximately 3 minutes	At 8 kV mass 40 to 400 in approximately 35 minutes

Note: An octave is taken to be a factor of two in mass.

3.5. Routine Investigations

Although the emphasis is on high resolution, it is important that routine measurements are not neglected. For quantitative analysis it is essential that the mass spectra should be accurately reproducible, and there is an additional source of variation of mass spectra on instruments that employ electron multipliers, namely that the gain of the multiplier can vary with time and also be mass dependent. It is important, therefore, that

a standard collector system is provided, even if this is only used to give spectra of reference and to calibrate the electron multiplier.

It was for this reason that the auxiliary collector, mentioned above, was incorporated into the design of the MS 9. This collector can be used at a resolving power of approximately 800 to provide scans of mass spectra from mass 40 to 800 in about 20 minutes that are entirely comparable with the standard spectra observed on single focusing instruments. Somewhat faster scans could again be obtained with this collector though at the sacrifice of signal-to-noise.

4. Applications of High Resolution Mass Spectrometry

It is not the object of this paper to review in detail all the applications of high resolution mass spectrometry, but merely to indicate one or two possibilities. A detailed treatment of this subject has been given by BEYNON.

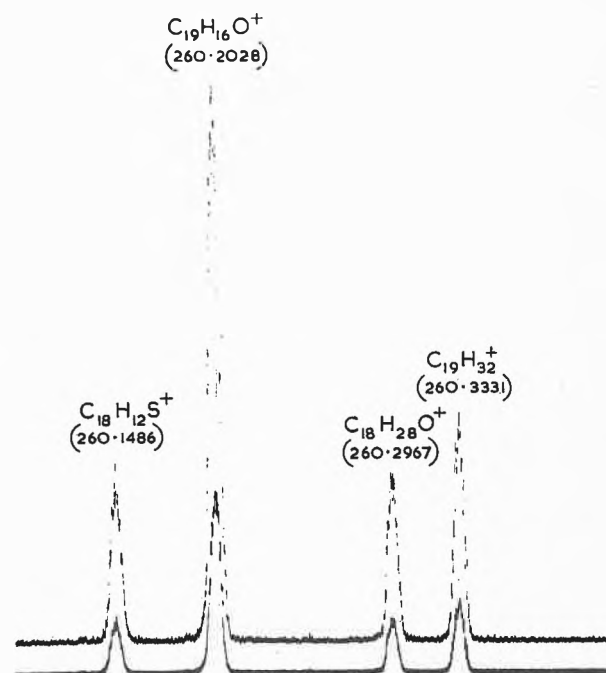


Fig. 8. Parent peak spectrum of tri-decyl benzene, phenyl undecyl ketone, 1,2-dimethyl 4 benzoyl naphthalene, 2,2' naphthyl benzo thiophene (the upper tracing is recorded at 3X the sensitivity of the lower record)

4.1. Molecular Weight and Atomic Composition

Perhaps the most useful single piece of information which can be derived from the mass spectrum of a compound is its molecular weight, from the mass of the molecular ion or parent peak; from this, in turn, information about the atomic composition of the molecule can be deduced. The parent peak is particularly easy to

identify in the mass spectrum because apart from the isotope peaks it is the peak of highest mass.

The technique can be used on almost any mass spectrometer, but a high resolution instrument gives added precision and accuracy to the method. In order to illustrate the application of high resolution and precise mass measurement to this problem, a mixture of four compounds, each of molecular weight 260, was made up and admitted to the MS 9 mass spectrometer. The mixture consisted of:

- tri-decyl benzene, $C_{19}H_{32}$
- phenyl undecyl ketone, $C_{18}H_{28}O$
- 1,2-dimethyl 4 benzoyl naphthalene, $C_{19}H_{16}O$
- 2,2'-naphthyl benzo β thiophene, $C_{18}H_{12}A$

and the parent peak spectrum is reproduced in Fig. 8. Measurement of the mass of the four ions was made with reference to the mass 238 peak in the spectrum of dibromobenzene, which was admitted as a reference compound, and the results are shown in Table 6. The figures in column 3 are calculated from the mass of the individual atoms.

Table 6: Mass Measurements on the Peaks in Fig. 8

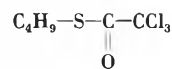
Ion	Measured Mass	Calculated Mass	Difference
$C_{18}H_{12}S^+$	260.1482	260.1486	0.0004
$C_{19}H_{16}O^+$	260.2026	260.2028	0.0002
$C_{18}H_{28}O^+$	260.2964	260.2967	0.0003
$C_{18}H_{32}^+$	260.3329	260.3331	0.0002

Although the reference peak differed in mass by almost 10 % from that of the unknowns, it is seen that the third decimal place in the molecular weight of each compound can be definitely established and the maximum error in the fourth decimal is only 4. This accuracy would almost certainly have been sufficient to identify the compounds and establish their atomic composition had they been present as «unknowns».

4.2. Structural Analysis

In a similar way, by making precise mass measurements on the principal fragment peaks, the atomic composition of the major fragment ions in the mass spectrum of a compound can be established. Since, under electron bombardment, groups of atoms tend to break off as whole units, information about the structure of the molecule then can be frequently deduced.

Again, this is a technique which has been used on single focusing instruments of somewhat lower resolving power, but the advantages of high resolution and precise mass measurement are that identification can be made much more positively. In fact, there are instances where the absence of high resolution might lead to a faulty interpretation and the example of the thioester



will serve to illustrate this point. The mass spectrum of this compound contains a peak at mass 117, which in

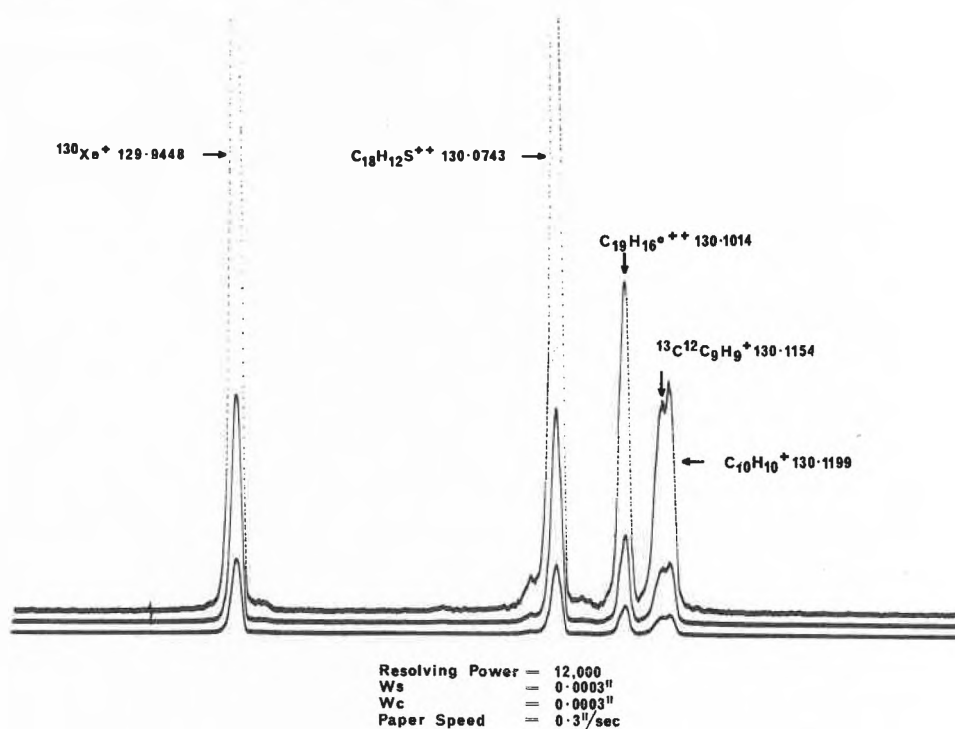
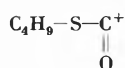


Fig. 9. Mass 130 multiplet from a four component mixture in which Xe was used as a reference (the three recordings correspond to three different sensitivities, namely $\times 1$, $\times 3$ and $\times 10$)

the absence of high resolution would probably have been assigned to the ion



on the grounds that the isotope ratios of neighbouring peaks were wrong for CCl_3^+ alone. In fact, the high resolution spectrum shows the 117 peak to be a doublet of about equal height and mass measurements indicate that both the $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CO}^+$ and the CCl_3^+ ions are present.

It seems likely that the interpretation of the mass spectrum of many compounds may have to be modified in the light of high resolution.

4.3. Quantitative Analysis

It is too early yet to say with certainty whether high resolution mass spectrometry will find much application in quantitative organic analysis. Of course, high resolution does not preclude quantitative analysis and the same analyses which are carried out now on low resolution single focusing mass spectrometers could also be made with high resolution double focusing instruments. However, routine quantitative analysis does not usually demand high resolution.

There are, however, a few notable exceptions to this generalisation which have already been found, particularly in the oil industry. For example, a problem in the analysis of lubricating oils is that alkyl benzenes and benzothiophenes have the same molecular weight and it is impossible to separate these in a complex mixture by conventional single focusing mass spectrometry. A possible way in which high resolution mass spectrometry may help to solve this problem is indicated in Fig. 9 which shows the high resolution spectrum of the fragment peak at mass 130 in a synthetic mixture of tridecyl benzene, phenyl undecyl ketone, 2-2'naphthyl benzo thiophene and 1-2 dimethyl 4 benzoyl naphthalene. (Xenon has been added as a reference compound for mass measurement.) This shows a clear separation of the hydrocarbon from both the sulphur compound and the oxygenated compound and although a synthetic mixture of simple compounds indicates the possible separation that might be achieved with a more complex lubricating oil.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mr. M. BARBER for providing some of the spectra shown in the figures.

Recent Applications of Electron Spin Resonance in Chemistry*

By A. HORSFIELD

Varian AG, The Research Laboratory, Klausstrasse 43, Zürich 8 (Switzerland)

Summary

Free radicals, which are molecular fragments having odd, unpaired electrons, may be detected by observing transitions between the energy states corresponding to the parallel and anti-parallel orientations of the unpaired electron in a magnetic field. This is the technique of Electron Spin Resonance. Interaction of the unpaired electron with other magnetic nuclei in the radical, such as protons, produces e.s.r. spectra having considerable hyperfine structure. Analysis of the hyperfine structure often allows identification of the radical and gives information about the unpaired spin density distribution. The study of oriented radicals, trapped in the lattices of single crystals, gives additional information about their structure. Electron resonance has been used to investigate free radicals produced by the photolysis of chemical systems by visible and ultra-violet radiation, particularly in low temperature glasses. Occluded radicals and high energy radiation damage in polymers have been studied. The technique has also been applied to kinetic measurements involving shortlived free radicals. Examples illustrating these applications of e.s.r. in chemistry are discussed.

Before we start our discussion of its applications, let us briefly remind ourselves about the principles of electron spin resonance (or e.s.r.).

A free electron has a magnetic moment. The measurable components of the moment in the direction of an applied magnetic field are $g\beta s$, where s is the spin quantum number with the values $\pm \frac{1}{2}$, β is the Bohr magneton and g is a factor, analogous to the spectroscopic splitting factor, which has the value 2.0023 for the free electron. In the magnetic field H the magnetic moment of the electron will be aligned parallel or anti-parallel to the magnetic field and the two energy levels as a function of field are shown in Fig. 1.

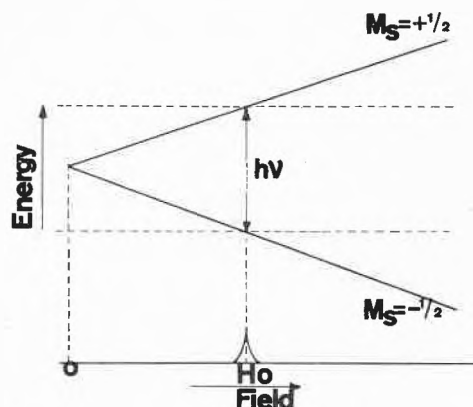


Fig. 1. Energy levels of an electron in a magnetic field

* Lecture presented at the Technical Congress of the 2nd International Exhibition of Laboratory Measurement and Automation Techniques in Chemistry (ILMAC), October 15th to 20th 1962, in Basel (Switzerland).

The energy difference between the two levels at a given field H_0 is $g\beta H_0$. If electromagnetic radiation of frequency ν such that

$$h\nu = g\beta H_0$$

is supplied to a system of free electrons, transitions between the two electron energy levels will be induced. Because of the Boltzmann population distribution between the two levels the absorption of radiation quanta by electrons in the lower level will exceed spontaneous emission from the upper level and there will be a net absorption of radiation energy. This is the phenomenon of electron spin resonance.

A free radical may be defined as a molecular fragment having an odd number of electrons and since the odd electron will be unpaired in its orbital the radical will be paramagnetic having a magnetic moment by virtue of the magnetic moment of this electron. Such radical species, like the methyl radical, are usually reactive chemically but they can frequently be stabilized under suitable conditions for study by e.s.r. and other techniques.

In free radicals, the orbital angular momentum of the unpaired electron orbital is nearly quenched so that, as a first approximation, the unpaired electron may be considered as "free". If therefore, a sample containing free radicals is placed in a magnetic field the magnetic moments of the unpaired electrons will align themselves parallel and antiparallel to the field with energy levels as in Fig. 1. Thus if electromagnetic radiation of fre-

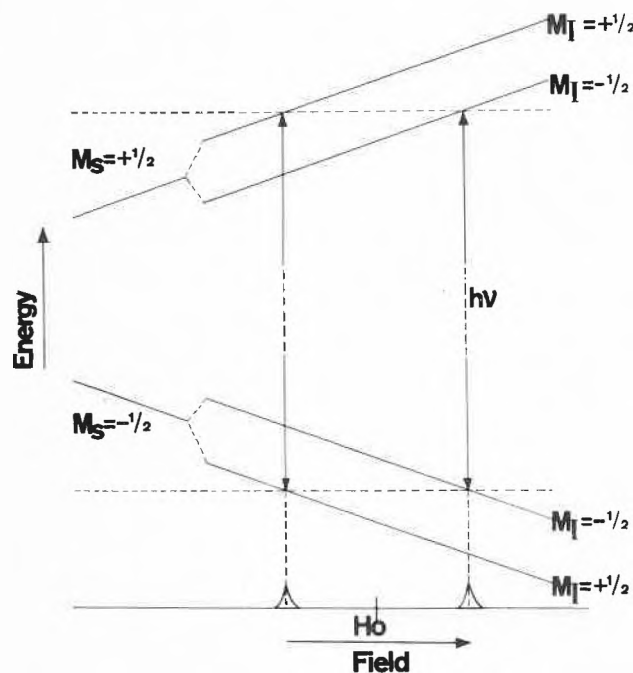


Fig. 2. Energy levels of an electron interacting with one proton in a magnetic field

quency $g\beta H_0/h$ is supplied to the sample there will be a net absorption of energy and a single absorption line spectrum will be obtained. The single line e.s.r. spectrum from charred carbon samples is well-known and shows that they contain free radicals. In practice, with a field of 3200 gauss resonance occurs in the microwave region at about 9000 Mc/s. As a matter of experimental convenience it is usual to keep the microwave frequency constant and to vary the magnetic field in order to obtain the resonance condition. The spectra are normally recorded as the first derivative of the absorption line with respect to the field.

If we consider radicals containing a nucleus with a magnetic moment, for example the proton in the free radical $(\text{CO}_2\text{H})\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ obtained by irradiating malonic acid,¹ we find that the electron energy levels are more complex since the proton, which has a spin of $\frac{1}{2}$, also has a magnetic moment which is parallel or antiparallel to the magnetic field. From the spin Hamiltonian, developed by ABRAGAM and PRYCE,² we deduce the energy level scheme shown in Fig. 2. M_s is the magnetic quantum number of the electron having values $\pm \frac{1}{2}$ and M_I for the proton is also $\pm \frac{1}{2}$. The selection rules for the transitions are:

$$\Delta M_s = \pm 1$$

$$\Delta M_I = 0$$

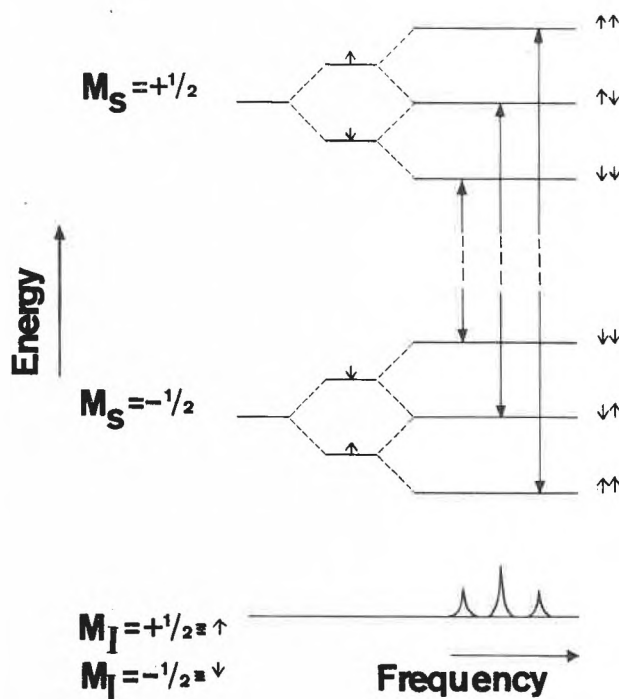


Fig. 3. Energy levels of an electron interacting with two equivalent protons in a fixed magnetic field

¹ H. M. MCCONNELL, C. HELLER, T. COLE and R. W. FESSENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 766.

² A. ABRAGAM and M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 135.

We therefore obtain two transitions, as shown, and two absorption lines of equal intensity are observed, the spectrum being said to show hyperfine structure. The separation between the hyperfine lines, or "splitting" which is usually measured in gauss, is important since the magnitude of the splitting depends on the unpaired electron density at the magnetic nucleus.

Turning to radicals containing two equivalent protons, for example dichlor-*p*-benzosemiquinone, the energy level diagram is shown in Fig. 3.

The effect of two protons is to split each of the original electronic energy levels into three hyperfine levels. As the protons are equivalent there are two combinations of $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ for their magnetic quantum numbers with the result that the middle level of each group of hyperfine levels is degenerate. Applying the selection rules we find a spectrum of three equally spaced lines with twice the intensity for the transition between the doubly degenerate levels. Continuing this analysis it can be shown that radicals with three equivalent protons will give a four line spectrum with relative intensities of 1:3:3:1 and in the general case n equivalent protons produce a spectrum of $n+1$ equally spaced lines with a binominal distribution of intensities. In Fig. 4 we see the five line spectrum from the four equivalent protons in *p*-benzosemiquinone. The lines have intensities of 1:4:6:4:1 within experimental error.

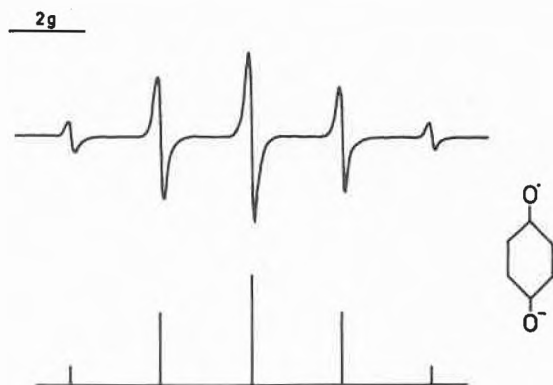


Fig. 4. First derivative e.s.r. spectrum of *p*-benzosemiquinone in alkaline solution

If the unpaired electron couples with non-equivalent protons, each proton will have its own coupling constant and in general n non-equivalent protons will produce a spectrum with 2^n hyperfine lines.

Fig. 5 shows the spectrum from the radical



in irradiated succinic acid.³ The three hydrogens couple unequally giving an eight line spectrum, the splittings from the carboxyl hydrogens being too small to be detected.

³ C. HELLER and H. M. McCONNELL, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1535. D. POOLEY and D. H. WHIFFEN, *Mol. Physics* 4 (1961) 81.

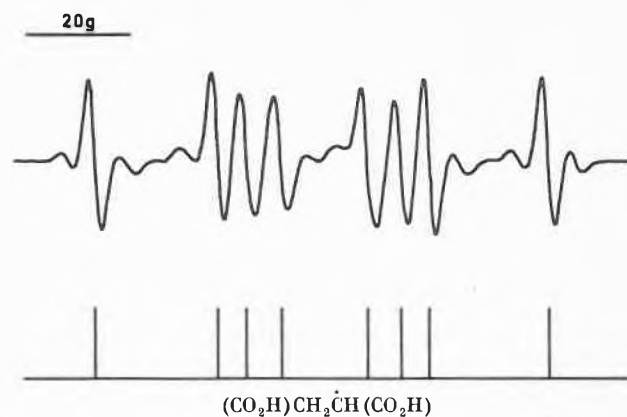


Fig. 5. First derivative spectrum of the radical $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ in γ -irradiated succinic acid

Hyperfine structure is also produced by nuclei having spins greater than $\frac{1}{2}$. Any nucleus with a spin I has $2I+1$ allowed energy levels in a magnetic field and transitions having $\Delta M_I = 0$ between the two sets of levels corresponding to $M_s = \frac{1}{2}$ and $M_s = -\frac{1}{2}$ results in $2I+1$ hyperfine lines with equal intensities. The deuteron which has a spin of 1, gives rise to a triplet hyperfine structure. This can be of practical importance since the splitting due to a particular proton can be identified by deuterium substitution in the free radical, changing the hyperfine doublet due to the proton into a triplet.

From these examples it is clear that the hyperfine structure of e.s.r. spectra tells us with which magnetic nuclei the unpaired electron couples and from this information we may often deduce the nature and structure of the radical involved. Furthermore it gives us details of the probability distribution of the unpaired electron. FERMI⁴ showed that the isotropic splitting from a magnetic nucleus is proportional to $\psi^2(0)$, the probability density of the unpaired electron at the nucleus and this is non-zero only for s wave functions. For example the hyperfine splitting for the hydrogen atom having a $1s$ electron orbital is 509 gauss⁵ so that the percentage $1s$ character of the unpaired electron orbital at a particular hydrogen in a free radical is given by the ratio $A/5.09$ where A is the observed proton splitting.

Free Radicals in Solution

A rich application of the e.s.r. technique has been the study of the radical ions of aromatic hydrocarbons in solution. The electron affinity of many hydrocarbons is such that in contact with alkali-metal in an inert solvent, such as dimethoxy-ethane, negative ions are formed



The negative ions, having unpaired electrons, are paramagnetic and generally show complex hyperfine structure in their spectra, the naphthalene negative ion being

⁴ E. FERMI, *Z. Physik* 60 (1930) 320.

⁵ C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN and V. A. BOWERS, *Physic. Rev.* 104 (1956) 846.

typical. By symmetry there are two sets of four equivalent protons in naphthalene, each of which will give rise to five hyperfine lines making a total of 5×5 or 25 lines. All twenty five lines have been resolved and this proton interaction accounts for the number and intensity distribution of the hyperfine spectrum, but it is rather surprising that any hyperfine structure should be seen at all since the unpaired electron is in a π -orbital which has a nodal plane through the molecule and hence no interaction with the hydrogen nuclei, which are in the plane, seems possible. Theoretical calculations⁶ show that some mixing of the π -orbital with the σ -bonding electron system by an atomic exchange coupling mechanism is allowed (known as "configuration interaction") resulting in a finite probability for finding the electron in the region of the ring hydrogen atoms. The negative ions of a large number of aromatic hydrocarbons have been studied and are of importance because the proton hyperfine splitting A is related to unpaired electron density φ on the adjacent carbon atom by the relation proposed by McCONNELL⁶

$$A = \varphi Q.$$

Q is a constant having the value 22.5 gauss which is obtained from the benzene negative ion⁷ for which the unpaired electron is symmetrically distributed round the ring. This relationship has been tested for many hydrocarbons⁸ and has been found to be generally applicable with variations in Q up to 28 gauss. Thus from the measured proton splittings of the e.s.r. spectra the distribution of the unpaired electron orbital on the carbon skeleton of the molecule can be derived.

⁶ H.M. McCONNELL, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 632 and 764.

⁷ S.I. WEISSMAN, T.R. TUTTLE and E. DE BOER, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 28.

⁸ A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS and M.C.R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* 1959, 947.

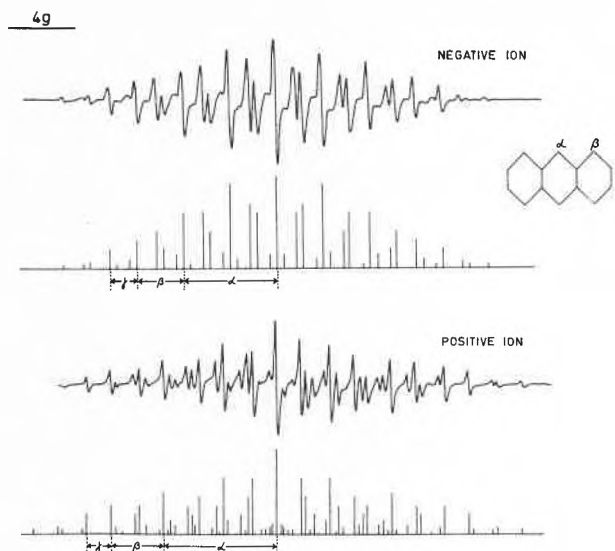


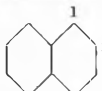
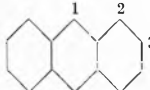
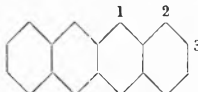
Fig. 6. Electron resonance spectra of the negative and positive ions of anthracene

When the hydrocarbons are dissolved in sulphuric acid very similar hyperfine spectra are obtained and in Fig. 6 we see the anthracene spectrum. These spectra are attributed to the positive ions formed by loss of one electron in sulphuric acid. Evidence for this assignment is the marked similarity between the pairs of spectra for different hydrocarbons. Theoretically the positive and negative ion spectra should be identical⁹ and the e.s.r. results show the electron distribution to be very similar in both ions.

The unpaired electron density distribution given by such measurements is very detailed information about a particular electron orbital and this may be compared

⁹ S.I. WEISSMAN, E. DE BOER and J.J. CONRADI, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 963.

Table 1: Comparison of theoretical unpaired electron densities with experimental values derived from the relation $A = \varphi Q$, for hydrocarbon radical-ions

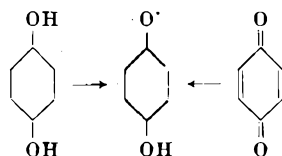
Radical ion		Unpaired electron density on ring carbons			Reference	
			carbon 1	carbon 2	carbon 3	
	- ve	(m) * (c)	0.213 0.181	0.079 0.069		11
	- ve	(m) (c)	0.242 0.192	0.119 0.096	0.068 0.047	8
	+ ve	(m) (c)	0.289 0.192	0.135 0.096	0.061 0.047	8
	- ve	(m) (c)	0.185 0.148	0.065 0.056	0.051 0.034	8
	+ ve	(m) (c)	0.220 0.147	0.074 0.056	0.045 0.034	8
	- ve	(m) (c)	0.109 0.090	0.017 0.020	0.218 0.158	11

* (m) = measured (c) = calculated.

with the results of theoretical calculations. In table 1 are listed some typical results given by molecular orbital theory calculations and we see that the agreement with the electron resonance results is quite satisfactory.

The e.s.r. spectra of substituted aromatic systems, such as 9,10-dimethylantracene positive and negative ions in which the methyl hydrogens also give hyperfine splitting, have been accounted for by molecular orbital theory¹⁰. Recently the spectra of nitrogen heterocyclic radical ions such as pyrazine have been investigated¹¹ and a linear relation, similar to McConnell's for proton splittings, was found between the nitrogen splitting and the unpaired electron density on the nitrogen atom with a value of 25 gauss for the proportionality constant Q_N .

Another class of free radicals extensively studied in solution is the semiquinone type. Para-benzosemiquinone is easily produced by oxidation of hydroquinone or reduction of quinone.



In alkaline solution the semiquinone ion $\dot{O}-C_6H_4-O^-$ is observed and this radical, with four equivalent protons, has a well-resolved five line spectrum with a splitting of 2.37 gauss which is shown in Fig. 4. The unpaired electron in semiquinone occupies a π -orbital and the observed hyperfine structure is a result of σ - π configurational interaction as in the hydrocarbon ions. Because of the ease with which radicals are formed this type of compound has proved very convenient for studying the effects of side-groups in substituted semiquinones, such as the dimethyl *p*-benzosemiquinones, and the observed methyl hydrogen splittings are in satisfactory agreement with molecular orbital calculations.¹²

Free Radicals in Crystals

The coupling between the unpaired electron and a magnetic nucleus has isotropic (or Fermi) and anisotropic contributions. In solutions the anisotropic part is averaged to zero by tumbling motion of the molecules with the result that the hyperfine splitting constant of the nucleus is scalar. In a system of oriented radicals the variation of hyperfine splitting with change of the orientation of the radicals in the magnetic field can be studied. By high energy irradiation of single crystals of simple organic and inorganic materials, free radicals are produced which are trapped in the crystal lattice with essentially the same orientations of the parent molecules from which they are formed. McCONNELL and his co-workers¹ exam-

ined the free radicals in X-irradiated crystals of malonic acid— $(CO_2H)CH_2(CO_2H)$. The stable radical left after annealing the crystal is $(CO_2H)\dot{C}H(CO_2H)$, formed by loss of a hydrogen atom. The hyperfine structure due to the hydrogen attached to the central carbon consists of two lines, with a splitting which varies as a periodic function of angle as the crystal is rotated in the magnetic field. From the three sets of data obtained by measuring the splitting at small intervals during rotation of a crystal about three mutually perpendicular axes, which are usually chosen according to the symmetry of the crystal, the hyperfine coupling tensor of the magnetic nucleus may be derived.¹³ From the measured tensor the hyperfine splitting for any given direction of the magnetic field with respect to the three chosen axes can be calculated. With the appropriate algebraic manipulation the diagonalized coupling tensor (that is, with zero off-diagonal elements) can be derived from the measured tensor and for malonic acid the diagonalized hydrogen coupling tensor was found to be:

$$\begin{vmatrix} 10.7 & 0 & 0 \\ 0 & 22.0 & 0 \\ 0 & 0 & 33.0 \end{vmatrix}$$

where 10.7, 22.0, 33.0 are the principal values of the tensor expressed in gauss. The maximum and minimum hyperfine splittings are given by the principal values 10.7 and 33.0. Since the direction cosines of the principal values referred to the axes of rotation of the crystal are also derived by diagonalization, their directions may be related to the known crystal structure of malonic acid and it was found that the direction of the principal value 10.7 gauss was parallel to the internal bisector of the angle between the methylene hydrogens in $(CO_2H)CH_2(CO_2H)$ while the direction of the value 22.0 gauss was normal to the plane of the three carbon atoms, both within experimental error. These are the directions expected for the $\dot{C}-H$ bond and the carbon $2p$ orbital if the central carbon atom in the radical $(CO_2H)\dot{C}H(CO_2H)$ assumes sp^2 hybridization. Detailed theoretical calculations by McCONNELL and STRATHDEE¹⁴ for an sp^2 hybridized free radical carbon $>CH$ with the electron confined predominantly to the carbon $2p$ orbital showed that the large anisotropy in the coupling can be explained by the dipole-dipole interaction between the magnetic moments of the proton and the electron. They predicted the smallest and intermediate principal values of the coupling tensor to be parallel to the $\dot{C}-H$ bond and to the carbon $2p$ orbital, with values of 7.5 gauss and 24.6 gauss which are in satisfactory accord with experiment.

Examination of a γ -irradiated crystal of succinic acid³ showed an eight-line spectrum (Fig. 5) indicating coupling of the electron with three non-equivalent hydro-

¹⁰ J. R. BOLTON, A. CARRINGTON and A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* 5 (1962) 31.

¹¹ A. CARRINGTON and J. DOS SANTOS-VEIGA, *Mol. Physics* 5 (1962) 21.

¹² R. BERSOHN, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1066.

¹³ D. H. WHIFFEN, *Free Radicals in Biological Systems*, Academic Press, 1961, p. 227.

¹⁴ H. M. McCONNELL and J. STRATHDEE, *Mol. Physics* 2 (1959) 159.

gens in the radical $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$. Coupling tensors for each hydrogen were obtained. One tensor was found with principal values almost identical with those obtained for the malonic acid radical and this clearly belongs to the hydrogen attached to the free radical carbon (or α -hydrogen). The coupling tensors of the two methylene hydrogens (or β -hydrogens) were much less anisotropic because the larger distance between the β -protons and the carbon $2p$ orbital makes the dipole-dipole interaction less important. McCONNELL and HELLER³ suggested that β -hydrogen splittings varied with the orientation of the methylene group with respect to the free radical carbon according to the expression $B\cos^2\vartheta$, where B is a constant and ϑ is the angle between the carbon $2p$ orbital and the $\text{C}-\text{H}_\beta$ bond both projected on to the plane normal to the $\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}$ bond. Using the isotropic β -hydrogen splittings (the average of the three principal values of each tensor) of 35.6 gauss and 28.6 gauss for succinic acid, B was found to be 42.8 gauss and a 5° twist of the plane of the carbon atoms $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$ from the symmetrical position with respect to the methylene group accounted for the difference in the two β -couplings.

Confirmation of the $B\cos^2\vartheta$ relationship was provided by the radical $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{H}$ formed in irradiated crystals of alanine.¹⁵ At room temperature the methyl group is rotating making the three β -hydrogens equivalent with an splitting of 25.0 gauss. When the crystal is cooled down to 77°K however, the rotation of the methyl group is quenched with the three β -hydrogens in non-equivalent crystallographic positions and with three separate hyperfine couplings which may be fitted to the $B\cos^2\vartheta$ expression with the value 49.3 gauss for B .

The radical $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ was found in irradiated glutaric acid¹⁶ and the eight line spectrum obtained showed that γ -hydrogen couplings from the extra methylene group are too small to be resolved in this type of radical. The detailed results for this crystal were similar to those for the succinic acid.

The examples we have considered of free radicals in solution and in crystals illustrate the considerable detail that may be obtained about the orbital of the unpaired electron. This is of great importance in theoretical chemistry since it provides a practical means of checking calculations and we have already noted the success of molecular orbital theory in explaining the spectra of aromatic ion-radicals in solution. This work is also very valuable in building up a background of well-established results which can be applied to other chemical systems where interpretation of the e.s.r. data is not unambiguous. For example, in polycrystalline or amorphous samples where the free radicals are randomly oriented, the

spectra obtained are the average over all the random radical positions and if the hyperfine splittings have large anisotropies much detail may be blurred out in the average spectrum. Identification of radicals in such circumstances may be difficult and often requires isotopic labelling for confirmation.

Free Radicals Trapped at Low Temperature

A number of highly reactive radicals, such as hydrogen atoms and NH_2 radicals, have been stabilized at low temperatures. One method used is to freeze the products of a gas discharge on to a sapphire rod¹⁷ cooled to liquid helium temperatures which can then be inserted into a microwave cavity at low temperature. In this way the doublet spectrum of hydrogen atoms from a hydrogen discharge was observed and the hyperfine splitting of about 509 gauss measured.⁵ The expected triplet hyperfine structure from the ^{14}N nucleus (with a spin of 1) was observed¹⁸ with nitrogen atoms trapped by the same technique. NH_2 radicals were obtained by ultra violet photolysis of ammonia¹⁹ in a matrix of solid argon at 4.2°K . The well resolved nine-line spectrum obtained from the NH_2 radicals which are not regularly oriented in the argon matrix shows that their rotational motion is not quenched even at 4.2°K .

Radicals have been obtained by ultra violet irradiation of compounds in rigid glassy solvents at higher temperature ($\sim 77^\circ\text{K}$) in which the radical fragments separate and become trapped—in random orientations—after dissociation of the photolysed molecule. INGRAM *et al.*²⁰ obtained electron resonance spectra from u. v. irradiated compounds such as benzyl chloride in hydrocarbon glasses but radical yields are often low and the spectra complicated because of reaction between the primary radicals and solvent molecules. Where the primary radicals can react readily with the surrounding solvent molecules, large concentrations of secondary free radicals can be built up. For this purpose hydrogen peroxide is very convenient since it can be decomposed with $3650\text{ \AA}$ radiation from a mercury lamp to give primary OH radicals which readily diffuse in a glass and produce secondary radicals by hydrogen abstraction.

Photolysis of a solution of hydrogen peroxide in isopropyl alcohol at 110°K leads to free radical formation and an e.s.r. spectrum consisting of seven lines with a hyperfine splitting of 20 gauss and an approximate intensity distribution of 1:6:15:20:15:6:1 is observed.²¹ This is undoubtedly due to the radical $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ which

¹⁵ A. HORSFIELD, J. R. MORTON and D. H. WHIFFEN, *Mol. Physics* 2 (1959) 159. I. MIYAGAWA and K. ITOH, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2157.

¹⁶ A. HORSFIELD, J. R. MORTON and D. H. WHIFFEN, *Mol. Physics* 4 (1961) 169.

¹⁷ C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN and V. A. BOWERS, *Physic. Rev.* 112 (1958) 1169.

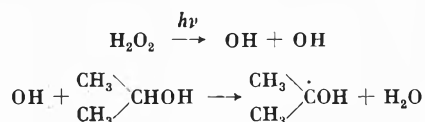
¹⁸ T. COLE, J. T. HARDING, J. R. PELLAM and D. M. YOST, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 593.

¹⁹ S. N. FONER, E. L. COCHRAN, V. A. BOWERS and C. K. JEN, *Physic. Rev. Letters* 1 (1958) 91.

²⁰ D. J. E. INGRAM, W. G. HODGSON, C. A. PARKER and W. T. REES, *Nature* 176 (1955) 1227.

²¹ J. F. GIBSON, D. J. E. INGRAM, M. C. R. SYMONS and M. G. TOWNSEND, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 914.

has six equivalent hydrogens from the two rotating methyl groups. The methyl hydrogens are β -hydrogens with essentially isotropic couplings so that a well-resolved seven line spectrum would be expected in a glass. The small hydroxyl-hydrogen splitting, which is likely to have considerable anisotropy,¹³ is not resolved however and is probably responsible for the line widths of about 10 gauss. The reaction is thus:

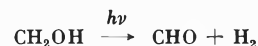


Other radicals formed from alcohols in this manner have been reported²¹ but the blurring of spectra by the anisotropy of the hyperfine splittings makes absolute identification of radicals difficult. The four line spectrum from a glass of allyl alcohol containing hydrogen peroxide²² was attributed to the $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HOH}$ radical in which the α - and γ -hydrogens were considered equivalent and responsible for the four line spectrum, the β -hydrogen splitting being unresolved. A recent study²³ of oriented allyl-type radicals in a crystal of glutamic acid suggests that this interpretation is correct for in the radical $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ the α - and γ -hydrogens are equivalent. The isotropic splitting of 12.9 gauss derived from the coupling tensors is in good agreement with the splitting of 12 gauss measured for the allyl alcohol radical while the β -hydrogen splitting in the crystal is small (4 gauss) and such a small splitting would not be observed from radicals randomly oriented in a glass.

AYSCOUGH and THOMSON²⁴ have systematically examined a number of γ -irradiated glasses of alkyl halides at 77°K and they showed that the primary effect of γ -rays is to form the parent alkyl radicals and this is in agreement with the results from radiolysis experiments at room temperature using product analysis techniques. They confirmed that careful analysis of the spectra from glasses is required not only because of α -hydrogen couplings but also because of the possible variation in β -hydrogen couplings from rigid methylene groups with orientation according to the $B\cos^2\theta$ expression.

It was observed by ALGA, ANDERSON and WEBB²⁵ that the triplet spectrum of $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, formed by γ -irradiation of methyl alcohol at 77°K, disappears under u. v. irradiation and is replaced by a doublet with a splitting of 130 gauss. Deuterium substitution proved this to be a hydrogen coupling and the large splitting indicates about 25% hydrogen 1s character for the unpaired electron

orbital and it was shown by SYMONS *et al.*²⁶ who detected the spectrum in several different chemical systems that this is the formyl radical:

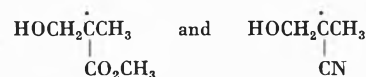


A σ -orbital for the unpaired electron with a high unpaired electron density at the proton is predicted for the formyl radical and the large proton splitting observed by electron resonance confirms this.

Free Radicals in Polymers

The importance of free radicals in polymerization reactions is well-known. It is unfortunate that the steady-state concentrations of the propagating radicals during polymerization reactions are small and not easily detected by e.s.r. However the trapping technique at low temperature can be used to build up measurable radical concentrations, as in the photochemical studies we have discussed, and INGRAM, SYMONS and TOWNSEND²⁷ have examined radicals derived from various monomers in u. v.-irradiated glasses containing hydrogen peroxide.

With acrylonitrile a single broad line was obtained and the radical could not be identified but with methyl methacrylate and methacrylonitrile identical six-line spectra were observed and these are thought to be due to the radicals



formed by addition of hydroxyl radicals to the monomers, in which the five β -hydrogens are nearly equivalent. These radicals can initiate polymerization for on warming up the acrylonitrile glass, polymer is precipitated. It is a property of some polymer systems that

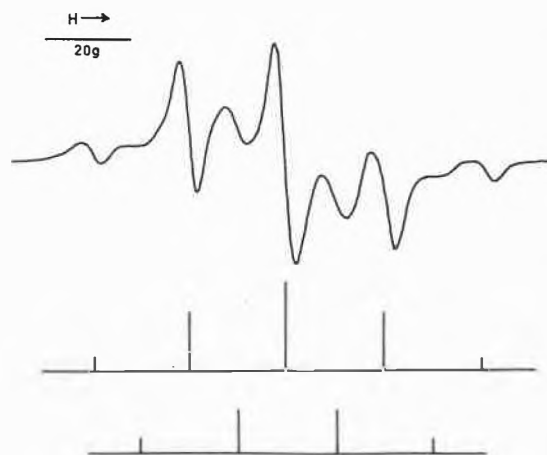


Fig. 7. First derivative spectrum of γ -irradiated polymethyl methacrylate

²² M. FUGIMOTO and D. J. E. INGRAM, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1304.

²³ C. HELLER and T. COLE, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 243.

²⁴ P. B. AYSCOUGH and C. THOMSON, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1477.

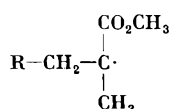
²⁵ R. S. ALGER, T. H. ANDERSON and L. A. WEBB, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 695.

²⁶ J. A. BRIVATI, N. KEEN and M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* 1962, 237.

²⁷ D. J. E. INGRAM, M. C. R. SYMONS and M. G. TOWNSEND, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 409.

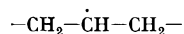
self-trapping of the free radicals occurs. During the heterogeneous polymerization of acrylonitrile the polymer is precipitated from solution and some of the propagating radical-chains become trapped in the solid polymer leading to enhanced free radical concentrations as high as 10^{17} per gram. The spectrum from polyacrylonitrile is a single broad line.²⁷ When occluded radicals in polymethyl methacrylate are examined however hyperfine structure is obtained,²⁷ as shown in Fig. 7.

These are two overlapping patterns of five and four lines with approximate intensity distributions of 1:4:6:4:1 and 1:3:3:1. Because exactly the same spectrum has been produced by γ -irradiation of the polymer²⁸ it has been argued that one radical is involved, which is



and that the two spectral patterns are due to two different geometrical configurations of the methylene group with respect to the p orbital of the free radical carbon. If one methylene hydrogen is in the nodal plane of the carbon p orbital there will effectively be four β -hydrogens producing the five line spectrum while if both methylene hydrogens are equally inclined to the nodal plane they will couple significantly less with the unpaired electron than the three methyl-hydrogens so that a spectrum of four broad lines results. WHIFFEN and his coworkers²⁹ suggested that the overlapping spectra are due to two different configurations of the methyl group which is non-rotating. BRESLER *et al.*³⁰ showed that on heating the irradiated sample, the quintet disappears faster than the quartet, suggesting that two different radicals are present. Clearly more work is needed before this well-known spectrum is thoroughly understood.

When polyethylene is γ -irradiated in vacuum a six-line spectrum obtains³¹ with approximately a binominal intensity distribution and a hyperfine splitting of about 26 gauss. The most likely radical is

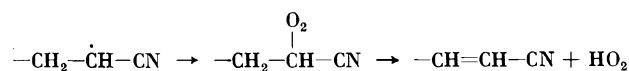


formed by loss of a hydrogen atom during irradiation. This interpretation assumes that the α - and β -hydrogens couple equally with the unpaired electron which means that all four β -hydrogens must be equally inclined to the carbon p orbital. Although single crystals of polymers, in which better resolution of the spectrum of the oriented radicals would be obtained, are not available for study some orientation of the long-chain molecules has been achieved by stretching the samples. When the stretched polyethylene samples were arranged with the

direction of stretch perpendicular to the magnetic field it was found that the polymer molecules were sufficiently oriented for the difference between the α -hydrogen and the four β -hydrogens to become observable and a spectrum of five doublets was obtained,³¹ with a doublet splitting of 13 gauss.

It has been suggested by LAWTON, BALWIT and POWELL³² that these radicals occur in pairs, the hydrogen atom ejected from the first radical during irradiation abstracting hydrogen from another polymer molecule nearby leaving two adjacent radicals in a favourable position for crosslinking which occurs readily in irradiated polyethylene. A second radical in irradiated polyethylene with a five line spectrum,³² which is more readily formed at low temperatures, is probably $\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ formed by chain scission.

The effect of oxygen on free radicals in irradiated polymers is readily shown by e.s.r. Admission of oxygen in polyacrylonitrile leads to disappearance of the signal from the trapped radicals by a diffusion controlled process,³³ attributed to the formation of peroxy-radicals which then split off mobile HO_2 radicals which undergo destruction.



In contrast the radicals in polymers such as low density polyethylene²⁹ and teflon³⁴ (in which the radical $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$ is formed) are stabilized by forming peroxy radicals and recently CARRINGTON and STEIN³⁵ have demonstrated the formation of peroxy-radicals in polymethyl methacrylate irradiated with low X-ray doses although at high doses (> 1 Mrad.) the familiar 5 + 4 line spectrum which we have already discussed predominates.

High energy irradiation damage in polymers is of importance because of the possibility of producing crosslinking as in polyethylene and also because of the possibility of producing graft co-polymers by initiating polymerization of a second monomer at radical sites in an irradiated "host" polymer.³⁶ Electron spin resonance is clearly invaluable in such investigations.

Kinetic studies

It is well established that many chemical reactions proceed with mechanisms involving free radical intermediates. It would be very useful to apply electron resonance techniques to kinetic studies since it would be possible to identify the radical intermediates from their hyperfine spectra and also to follow the reaction

²⁸ E. E. SCHNEIDER, M. J. DAY and G. STEIN, *Nature* 168 (1951) 645.

²⁹ R. J. ABRAHAM, H. W. MELVILLE, D. W. OVENALL and D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 409.

³⁰ S. E. BRESLER, E. N. KAZBEKOR and E. M. SAMINSKII, *Vysokomolekularnye Soedinenia* 1 (1959) 132.

³¹ D. LIBBY, M. G. ORMEROD and A. CHARLESBY, *Polymer* 1 (1960) 212.

³² E. J. LAWTON, J. S. BALWIT and R. S. POWELL, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 395.

³³ C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS, M. C. R. SYMONS and M. G. TOWNSEND, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 181.

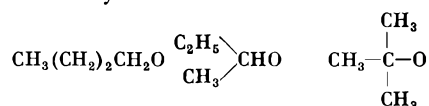
³⁴ H. N. REXROAD and W. GORDY, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 399.

³⁵ A. CARRINGTON and G. STEIN, *Nature* 193 (1962) 976.

³⁶ A. CHAPIRO, *Ind. Plastiques Mod. (Paris)* 9/2 (1957) 34.

kinetics by monitoring the free radical concentrations. There are, however, two difficulties in doing this. The steady-state radical concentrations are often too low for detection by e.s.r. Secondly the line width of short-lived radicals is of the order of $1/2,8 \cdot 10^6 \Delta t$ gauss where Δt is the average lifetime—and if Δt is very short the spectral lines may be too broad to be detected. Despite these difficulties useful measurements are possible, as illustrated by the work of LANDGRAF and PIETTE³⁷ on the photolysis of alkyl hydroperoxides.

Normal-, secondary- and tertiary-butyl hydroperoxides were photolysed with ultra-violet light. The irradiation was performed with the samples in the microwave cavity through slots in the walls so that the formation and decay of radicals could be monitored by means of the e.s.r. signal intensity. By working at low temperatures (175°K to 273°K) the rate of recombination of the free radicals was slowed down sufficiently to give large steady-state concentrations. The spectra were observed to be a triplet from the normal compound and a doublet from the secondary, both having splittings of about three gauss, and a single line from the tertiary hydroperoxide. This indicates the u.v. irradiation produces largely the alkoxy radicals:

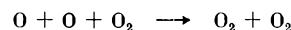


Because the unpaired electron is largely localized on the oxygen atom only α -hydrogen interactions are observed. The technique of LANDGRAF and PIETTE was to cut off the radiation and follow the decay of the spectra with time. The decay curves fitted a scheme of second order kinetics with rate constants of the order of 10^6 litre/mole sec for recombination of the radicals. Measurement of rate constants at different temperatures gave an Arrhenius plot from which activation energies of about 4 Kcal/mole were obtained in agreement with results obtained by other workers using analytical techniques.

An analogous technique was used by FESSENDEN and SCHULER³⁸ who studied the radiolysis of liquid hydrocarbons by irradiation with 2.5 MeV electrons which were injected into the sample cavity through an axial hole through one of the magnet hole pieces. A well-resolved twelve line spectrum from liquid ethane is undoubtedly due to the ethyl radical $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ since coupling of the unpaired electron with one group of three equivalent hydrogens and with another group two equivalent hydrogens were clearly shown in the hyperfine structure. A second order rate constant of 4×10^9 litre/mole sec was obtained for the recombination of radicals, and the activation energy was found to be negligible.

The recombination of oxygen atoms, which have a characteristic hyperfine spectrum,³⁹ was investigated us-

ing e.s.r. by KRONGELB and STRANDBERG.⁴⁰ They measured the concentration of oxygen atoms in the gas phase in a side-arm tube attached to a flow tube fed from an oxygen discharge at about 1 mm pressure. The oxygen atom concentration at any point in the side-arm depended on a balance between diffusion of oxygen atoms from the main gas stream and recombination of the atoms. It was found that the oxygen atom concentration decreased exponentially along the side-arm indicating a first order recombination on the surface of the tube and this conclusion was checked by varying the gas pressure and the tube diameter. Independent data obtained by switching off the discharge and following the decay of oxygen atoms at one point in the tube allowed both the oxygen atom diffusion coefficient and the rate of recombination of atoms to be evaluated. Results in agreement with non-resonance methods were obtained. In a second experiment the discharge gases were passed directly through a quartz tube in the cavity using high flow rates for which diffusion to the walls was of secondary importance. The oxygen atom concentration was measured at different distances along the flow tube from the discharge. In this case the dominant reaction was recombination of the atoms in third-body collisions as indicated by the second-order kinetics, with oxygen molecules as third bodies.



The rate constant found for this reaction was 5×10^9 litre²/mole² sec. This result, which was obtained by observing the oxygen atom concentration directly, suggests that other atom recombination reactions could be usefully studied by e.s.r.

The flow technique can be conveniently used with solutions. If the reactants are rapidly brought together in a mixing chamber and passed through a tube in the microwave cavity, the free radical concentration at different stages of the reaction can easily be monitored by varying the rate of flow of the reaction mixture. In this way radicals with life times as short as 5 milliseconds can be measured. YAMAZAKI, MASON and PIETTE⁴¹ used such a flow system to investigate the oxidation of hydroquinone and ascorbic acid by the enzyme peroxidase in the presence of hydrogen peroxide and by measuring the rate of formation of radicals as a function of substrate, enzyme and peroxide concentrations they were able to confirm the kinetic scheme of SAUNDERS and MANN.⁴²

The triplet state

Molecules in the triplet state, having two unpaired electrons, are paramagnetic and should therefore be observable by electron spin resonance. For a long time the triplet state remained undetected by e.s.r., the reason

³⁷ W. C. LANDGRAF and L. H. PIETTE, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1107.

³⁸ R. W. FESSENDEN and R. H. SCHULER, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 935.

³⁹ E. B. RAWSON and R. BERINGER, *Physic. Rev.* 88 (1952) 677.

⁴⁰ S. KRONGELB and M. W. P. STRANDBERG, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 1196.

⁴¹ I. YAMAZAKI, H. S. MASON and L. H. PIETTE, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 2444.

⁴² B. C. SAUNDERS and P. J. G. MANN, *J. Chem. Soc.* (1940) 769.

being that the large dipole-dipole interaction between the two unpaired electrons lifts the degeneracy of the three sub-levels of the triplet state in zero field, giving a zero-field splitting, and the resulting anisotropy of the magnetic splitting in high fields is so large that in any system of randomly oriented molecules, the average electron resonance absorption line for transitions between adjacent triplet sub-levels, having $\Delta M_s = \pm 1$, is too broad to be detected. HUTCHINSON and MANGUM⁴³ used a system of oriented naphthalene molecules, incorporated in a single crystal of durene, and when the crystal was irradiated in the microwave cavity with ultra violet light at 77°K the triplet state signal was observed. VAN DER WAALS and DE GROOT⁴⁴ found that transitions between highest and lowest sub-levels of the triplet state, having $\Delta M_s = \pm 2$, are much less anisotropic and they were able to detect these transitions for naphthalene and other hydrocarbons in a glass at 77°K, while McDOWELL *et al.*⁴⁵ were able to demonstrate en-

ergy transfer from the triplet state of benzophenone to that of naphthalene in a similar way. So far, however, there have been few triplet state measurements using electron resonance and more work in this field is to be expected.

Conclusion

Electron spin resonance will detect free radicals and its valuable feature is that it will detect small concentrations of paramagnetic radicals (as few as 10^{12} radicals in favourable cases) in the bulk of the diamagnetic chemical sample. Interaction between the unpaired electron and magnetic nuclei encompassed by its orbital gives rise to hyperfine structure which often serves to identify the radical and to characterise its electronic structure. The examples considered here illustrate the diverse applications of the technique. There are many other examples, among which may be mentioned the studies of colour centres in alkali halides, impurities in semiconductors and transition metal ions in crystals and in solution. Electron spin resonance has clearly become an established tool in chemistry and we may anticipate that its potentialities will be fully exploited in the future.

⁴³ C. A. HUTCHINSON and B. W. MANGUM, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 952, and 34 (1961) 908.

⁴⁴ J. H. VAN DER WAALS and M. S. DE GROOT, *Mol. Physics* 2 (1959) 233, and 3 (1960) 190.

⁴⁵ J. B. FARMER, C. L. GARDNER and C. A. McDOWELL, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 1058.

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

Konzentrationsabhängigkeit der Solvationsenergie und die elektrostatische Elektrolytheorie*

Eine Zerlegung der Energie der Ionen nach BATES und SCHWARZENBACH¹ in Ionenwechselwirkung (Salzeffekt) und Solvation (Mediumeffekt) erlaubt äußerst interessante Rückschlüsse. Der totale Aktivitätskoeffizient f_X^t des Ions X ist das Produkt aus Medium- (f_X^m) und Salzeffekt (f_X^s).

Es gilt also:

$$\log f_X^t = \log f_X^s + \log f_X^m. \quad (1)$$

Der Salzeffekt kann berechnet werden aus der freien Energie der Ionenwolke G_{DH} :

$$RT \ln f_X^s = RT \ln f_{DH} = -G_{DH}, \quad (2)$$

wobei f_{DH} der Aktivitätskoeffizient nach DEBYE und HÜCKEL² ist. Die elektrostatische Theorie von DEBYE und HÜCKEL umfaßt aber nur den Salzeffekt, denn der

Aktivitätskoeffizient nähert sich bei unendlicher Verdünnung, unabhängig vom Lösungsmittel, immer Eins:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \log f_{DH} = \left(\frac{z^2 e^2}{DkT} \right)^{3/2} \sqrt{c} \rightarrow 0. \quad (3)$$

Der Unterschied der Aktivitätskoeffizienten in verschiedenen Lösungsmitteln ist bei idealer Verdünnung definitionsgemäß gleich dem Mediumeffekt. Der Mediumeffekt im Lösungsmittel s ist:

$$RT \ln f_X^m = G_h^X - G_s^X, \quad (4)$$

wenn unendlich verdünnte wäßrige Lösung als Bezugszustand dient, G_s^X die freie Solvationsenergie im Lösungsmittel s und G_h^X die freie Hydrationsenergie ist.

Die Solvationsenergie ist jedoch auch konzentrationsabhängig. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist von vielen Autoren in den verschiedensten Formen anerkannt worden. Einige nehmen an, daß sich Ionenpaare bei höherer Konzentration an der Solvathülle betei-

* Eingegangen am 11. Januar 1963.

¹ R. G. BATES und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 699.

² P. DEBYE und E. HÜCKEL, *Physik. Z.* 24 (1923) 185.

gen³⁻⁵, andere, daß die Koordinationszahl der Hydrathülle kleiner wird⁶⁻⁷. Es ist daher erstaunlich, daß quantitative Berechnungen nur im Sinne einer Erweiterung der elektrostatischen Theorie von DEBYE und HÜCKEL gemacht wurden⁷⁻⁸ und nicht von ihr getrennt werden können. Die Bornsche Gleichung⁹ bietet eine einfache Möglichkeit zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit. Es ist bemerkenswert, daß BORN das elektrostatische Potential von der Elektronenschale des Ions bis ins Unendliche integrierte. Bei realen Konzentrationen steht jedem Ion nur ein beschränktes Volumen zur Verfügung. Eine Durchdringung der physikalischen Hydratschalen¹⁰ ist nicht denkbar, denn die Potentiale gleich geladener Ionen heben sich ja in deren Mitte auf*. Eine Durchdringung der Schalen verschieden geladener Ionen ist eher denkbar. Die beiden Gegenionen konkurrieren sich jedoch. Da die Ion-Dipol-Wechselwirkung stark richtungsabhängig ist, ist eine Durchdringung nur auf der direkten Verbindungslinie zwischen den beiden Ionen möglich.

Wird nun das mittlere, jedem Ion zur Verfügung stehende Volumen nach der Gleichung

$$V(c) = 1000/2 Nc \quad (5)$$

berechnet, so ist der Fehler sicher kleiner als 50%, während der zur Diskussion stehende Fehler ein Mehrfaches beträgt. N ist in Gl. (5) die Loschmidtsche Zahl, c die Konzentration in Mol pro Liter. Der äußere Radius der Solvathülle ist also bei der Konzentration c im Durchschnitt:

$$r_c = \sqrt[3]{3 \cdot 1000 / 2 \cdot \pi \cdot N \cdot c}. \quad (6)$$

Die freie Energie der Solvation wird nun:

$$G_s^X(c) = \frac{N \cdot e^2}{2} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_c} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right)^{**}. \quad (7)$$

Die Abnahme der freien Energie der Hydratation mit der Konzentration

$$\Delta G_s^X(c) = \frac{N \cdot e^2}{2 r_c} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \quad (8)$$

* Im Gegenteil, das Potential fällt stärker ab, als die vereinfachte Gleichung (7) angibt. Dieser Fehler wird aber durch die teilweise Durchdringung der Hydratschalen von Gegenionen wieder aufgehoben.

** r_i ist der korrigierte Ionenradius. Am Rande sei vermerkt, daß die elektrostatische Elektrolytheorie andere Korrekturradien erfordert als die Bornsche Gleichung¹¹. Diese Tatsache allein macht beide Theorien suspekt.

³ T.F. YOUNG und G.E. WALRAFEN, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 34.

⁴ P.A. GIGUÈRE und R. SAVOIE, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 2467.

⁵ R.M. FUOSS und C.A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 2387.

⁶ G. DARMOIS, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 244 (1957) 601.

⁷ E. HÖGFELDT, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1597.

⁸ E. WICKE und M. EIGEN, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 551.

⁹ M. BORN, *Z. Physik* 1 (1920) 45.

¹⁰ G. KORTÜM, *Elektrolytlösungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1941.

¹¹ K.H. STERN und E.S. AMIS, *Chem. Rev.* 59 (1959) 1.

ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Um Fehler zu vermeiden, die sich aus der dielektrischen Sättigung ergeben könnten, soll die Berechnung von $G_s^X(c)$ auf experimentellen Werten beruhen:

$$G_s^X(c) = G_s^X(0)_{\text{exp}} - \Delta G_s^X(c). \quad (9)$$

Der Mediumseffekt wird nun bei der Konzentration c

$$RT \ln f_X^m = -\Delta G_s^X(c), \quad (10)$$

wenn ideal verdünnte Lösung als Bezugspunkt gewählt wird. Bei höheren Konzentrationen wächst also nicht nur der Salzeffekt, sondern auch, mit umgekehrten Vorzeichen, der Mediumseffekt. Dies erklärt in einfachster Weise die bekannte Zunahme der Aktivitätskoeffizienten in konzentrierten Lösungen¹².

Tabelle 1: Abnahme der freien Hydratationsenergie mit der Konzentration

Ionen-Konzentration Mol/Liter	r_c Å	$\Delta G_s^X(c)$ kcal/Mol
0	∞	0,00
10^{-6}	585	0,28100
10^{-5}	272	0,60541
10^{-4}	126	1,3043
10^{-3}	58,5	2,8100
10^{-2}	27,2	6,0541
10^{-1}	12,6	13,043
1	5,85	28,100

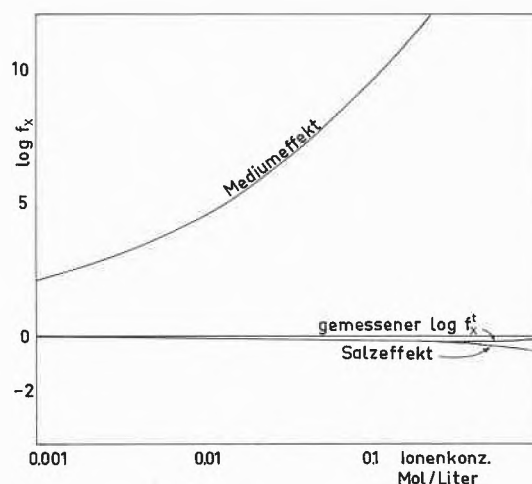


Abb. 1. Der Mediumseffekt ist wesentlich größer als der Salzeffekt nach DEBYE und HÜCKEL. Berücksichtigen wir jedoch noch die Möglichkeit einer Assoziation und die Solvation, so wird vorzügliche Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt¹³.

Abb. 1 zeigt nun aber, daß der Mediumseffekt wesentlich größer ist als der Salzeffekt nach DEBYE und HÜCKEL. Der gemessene Aktivitätskoeffizient müßte daher auch

¹² DINGGEMANS, *Chem. Weekbl.* 56 (1960) 445.

¹³ R. HÜMBELIN, *Chimia* 16 (1962) 341.

bei niederen Konzentrationen, entgegen dem experimentellen Befund, mit der Konzentration zunehmen. Die hervorragende Übereinstimmung des Debye-und-Hückelschen Grenzgesetzes mit dem Experiment beruht daher zweifellos auf einem Zufall¹³. Sollte der Medium-effekt auch kleiner eingeschätzt werden, ganz vernachlässigt werden darf er auf keinen Fall. Aus diesen Betrachtungen können jedoch viel weitreichendere Schlüsse gezogen werden.

Die Gültigkeit des Grenzgesetzes ist an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Die elektrostatische Energie muß wesentlich kleiner sein als die kinetische.
2. Das Lösungsmittel muß bis zur innersten Hydrat-schale ein homogenes Dielektrikum sein.
3. Starke Elektrolyte müssen vollkommen dissoziiert sein.
4. Es darf keine Gleichgewichtskonstante für starke Elektrolyte existieren¹³.

Die vorliegende Berechnung des Medium-effektes enthält nur die eine Annahme: Das Lösungsmittel wird als homogenes Dielektrikum betrachtet. Diese Annäherung wirkt sich hier aber weniger aus als bei der Ionenwolke, da $\Delta G_s^X(c)$ nur die vom Ion weiter entfernten Schichten betrifft. Es wurden ja Vorkehrungen getroffen, um einen Fehler von der dielektrischen Sättigung auszuschließen. Sollte daher das Grenzgesetz als gültig anerkannt werden, so muß der Medium-effekt nach Gleichungen (8) und (10) ebenfalls als richtig anerkannt werden. Der resultierende totale Aktivitätskoeffizient steht jedoch in eindeutigen Widerspruch zu den experimentellen Resultaten. Dieser Widerspruch rührt davon her, daß eine oder mehrere der aufgeführten Bedingungen nicht erfüllt sind. Gl. (8) mag zwar mit Mängeln behaftet sein, aber die elektrostatische Theorie kann sicher nicht zutreffen¹³.

R. HÜMBELIN

University College, London,
jetzt: Sandoz AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. med. HEINRICH ARNOLD KUNZ, Mitarbeiter der pharmakologischen Abteilung der J. R. Geigy AG, Basel, wurde zum Privatdozenten für Pharmakologie ernannt.

Universität Neuenburg. Dr. CLAUDE ZANGGER wurde zum außerordentlichen Professor für Kernphysik ernannt, und Dr. ERIC JEANNET erhielt einen Lehrauftrag für allgemeine Physik.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. April 1963 Dr. sc. techn. ALFRED SCHÜRCH, zurzeit Privatdozent und Assistenzkonstrukteur an der ETH, zum Assistenzprofessor für spezielle Agrikulturchemie gewählt und Dr. sc. nat. MARC GRÜNFELDER, zurzeit Privatdozent und Konservator an der ETH, als Assistenzprofessor für Petrographie.

† *Dr. Friedrich Felix.* In Basel starb im Alter von 64 Jahren Dr. FRIEDRICH FELIX, der frühere Leiter der wissenschaftlichen Abteilung des Farbendepartements der Ciba AG. Der

Verstorbene hat sich als Forscher und Erfinder einen Namen geschaffen.

Jubiläumspreisausschreiben des Verlages Friedrich Vieweg & Sohn. Aus Anlaß seines 175-jährigen Bestehens am 1. April 1961 hatte der Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, Preise in der Höhe von 20000 DM gestiftet, die nunmehr für Arbeiten auf den Gebieten Chemie, Physik und Mathematik folgenden Wissenschaftlern zuerkannt wurden: PD Dr. A. V. WILLI, Bern; Dr. E. W. BLAUTH, München; Dr. T. HUSAIN, Ottawa (Kanada); Dr. H. KNOF, Hanau (Deutschland); H. LAHRES, Wasseralfingen (Deutschland); Prof. Dr. D. LAUGWITZ, Trautheim über Darmstadt; Lektor J. LOHNE, Flekkefjord (Norwegen); Dr. D. WAGNER, Krefeld (Deutschland).

75 Jahre «Angewandte Chemie.» Die von der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Verlag Chemie, Weinheim, herausgegebene Zeitschrift *Angewandte Chemie* begann im Januar 1963 ihren 75. Jahrgang. Seit 1962 erscheint sie auch in einer internationalen Ausgabe.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 21. Februar: Dr. J. B. FINEAN (Department of Medical Biochemistry and Pharmacology, University of Birmingham), The Molecular Structure of Cell Membranes. – 7. März: PD Dr. A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Über die Struktur des Randfarbstoffes Betanin.

Berner Chemische Gesellschaft. 1. März: Dr. P. GRAF (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Chemische und metallurgische Versuchstechnik bei Bestrahlungsversuchen in Kernreaktoren.

Chemische Gesellschaft Zürich. 20. Februar: Prof. Dr. O. WESTPHAL (Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau), Chemische Analyse und biologische Bedeutung der Oberflächenstruktur von Bakterien.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 21. Februar: H. THIRY (Chef de travaux, Laboratoire de Physique Générale, Université de Liège), Mesure de la résolution, de la netteté et de la granularité par une méthode d'analyse harmonique.

Ausbildungsmöglichkeiten in Ozeanographie. Die Nationale Schweizerische Unesco-Kommission Sektion für exakte Natur- und angewandte Wissenschaften, teilt mit: Seit einigen Jahren werden in verschiedenen Ländern große Anstrengungen gemacht, die Ozeanographie auf breiter Basis zu fördern. Dies geschieht aus der Überlegung, daß in naher Zukunft alles, was die Ozeane liefern können, anorganische sowohl wie organische Materie, nutzbar gemacht werden müsse. Es handelt sich hier um Probleme, die alle Länder angehen, gleichgültig, ob sie direkten Zugang zum Ozean haben oder

nicht. Ozeanographie als Voraussetzung für alle diese praktischen Ziele ist in mehreren Staaten in das Forschungs- und Studienprogramm der Hochschulen aufgenommen worden. Die Unesco hat innerhalb ihres «Département des sciences exactes et naturelles» ein eigenes Ozeanographie-Office gegründet. An der letzten Generalversammlung der Unesco wurde eine intergouvernementale Ozeanographiekommission (IOC) ins Leben gerufen. Die Schweiz ist in diese Kommission eingetreten aus der Einsicht, daß sich auch junge Schweizer Forscher an ozeanographischen Arbeiten beteiligen können und sollen. Ozeanographen sind heute in der ganzen Welt gesucht. Wir erachten es deshalb als unsere Pflicht, unsere Studenten auf diesen Beruf aufmerksam zu machen. Die ozeanographische Forschung umfaßt *marine Biologie* (Zoologie und Botanik), *marine Chemie*, *marine Physik*, *marine Geologie*. Unterricht in diesen Fachgebieten wird in mehreren Ländern erteilt, in Frankreich, Deutschland, Italien, England, den USA usw. Die Ausgangsbasis des Studiums einer oder mehrerer dieser Disziplinen ist in jedem Fall mindestens die Lizenz oder ein ihr entsprechendes Diplom. In Italien z.B. erfolgt die Spezialausbildung erst nach Abschluß des Hochschulstudiums. In Frankreich beansprucht die Ausbildung zwei Jahre; sie wird erteilt im sogenannten «troisième cycle». Im ersten Jahr wird ein allgemeiner Unterricht in allen Disziplinen geboten, im zweiten Jahr erfolgt die Spezialausbildung in einer der Disziplinen (Biologie speziell in Marseille, auch in Paris; Physik, Chemie und Geologie in Paris). Die Ausbildung wird mit einer Diplomarbeit, dem sogenannten «Doctorat de Spécialité», abgeschlossen. Ausbildung in allen Disziplinen wird ferner in Deutschland, England, den USA geboten, in anderen Ländern werden nur gewisse Gebiete unterrichtet. Die Möglichkeiten eines Studiums für Schweizer müssen hier von Fall zu Fall besonders erörtert werden. Wir sind nach Kontaktnahme mit den verantwortlichen Persönlichkeiten verschiedener Länder und nach dem Studium der Pläne der Ozeanographiekommission der Unesco zur Überzeugung gelangt, daß begabte junge Schweizer dank einer Ausbildung in einem der genannten Länder zu aussichtsreichen Berufen aufsteigen können. Interessenten wenden sich unter Angabe des bisherigen Studienganges und ihrer Absichten an Herrn Professor A. PORTMANN, Zoologische Anstalt, Rheinsprung 9, Basel.

Die 47. Schweizer Mustermesse wird in Basel vom 20. bis 30. April 1963 stattfinden.

Interplas 63. Diese größte internationale Kunststoffausstellung, an der 500 Firmen aus der ganzen Welt beteiligt sind, wird vom 12. bis 22. Juni in London veranstaltet. Für Auskunft wende man sich an Interplas 63, Dorset House, Stamford Street, London S.E. 1.

Der Auftrag unserer Zeit an die Technik ist das Generalthema des IV. Internationalen Ingenieurkongresses, der vom 16. bis 19. Juni 1963 in München stattfindet. Der Kongreß wird im Auftrag des Europäischen Verbandes Nationaler Ingenieurvereinigungen (FEAN) vom Deutschen Verband technischer wissenschaftlicher Vereine durchgeführt. Das Programm kann bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, angefordert werden.

Kjemiteknikk 1963. Diese internationale Ausstellung für Apparate für die chemische Industrie wird in der Zeit vom 5. bis 12. November 1963 in Oslo von der Studiengesellschaft für die Norwegische Industrie durchgeführt. Die Einladungsdruckschrift kann vom Sekretariat der Studieselskapet for Norsk Industri, Forkningsveien 1, Blindern (Norwegen), bezogen werden.

Reorganisation des Schweizerischen Nationalfonds. Ende 1962 ging das befristete Mandat der im Jahre 1958 gebildeten Kommission für Atomwissenschaft (KAW) als Organ innerhalb des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaft-

lichen Forschung zu Ende. Die bisher von der KAW geleistete Arbeit wird inskünftig vom Nationalen Forschungsrat übernommen. Dieser starken Ausweitung des Aufgabenkreises des Forschungsrates wurde durch die Erhöhung der Mitgliederzahl des Forschungsrates von 14 auf 26 Rechnung getragen. 9 Mitglieder der KAW wurden in den neuen, erweiterten Forschungsrat eingegliedert. Zudem ist vorgesehen, daß der neue Forschungsrat, der nach wie vor unter dem Präsidium von Prof. A. VON MURALT, Bern, steht, sowohl in Plenarsitzungen als auch in Abteilungen tagen wird, wobei eine mehr geisteswissenschaftlich orientierte Abteilung unter dem Vorsitz des einen Vizepräsidenten, Professor E. STAHELIN, Basel, und eine naturwissenschaftliche Abteilung unter dem Vorsitz des zweiten Vizepräsidenten, Professor E. CHERBULIEZ, Genf, zusammentreten wird.

Neuordnung der schweizerischen Normung. Die seit 1919 bestehende Schweizerische Normenvereinigung SNV hat Schritte unternommen, um der bisher lockeren Zusammenfassung von Verbänden, staatlichen Stellen und Firmen eine festere Grundlage zu geben. Im Hinblick auf die wirtschaftlichen Zusammenhänge und den Aufbau in den Entwicklungsländern kommt der nationalen und internationalen Normung wachsende Bedeutung zu. Die Schweizerische Normenvereinigung wird in ihrer neuen Form in der Lage sein, sich mit den daraus entstehenden Aufgaben zu befassen.

Elesta AG, Bad Ragaz. Im Bestreben, in den wichtigen Industrieländern über eine firmeneigene Verkaufs- und Kundendienstorganisation zu verfügen, wurden von der Firma Elesta AG, Elektronik, Bad Ragaz, in verschiedenen Ländern Vertriebsgesellschaften gegründet, so in Paris, Konstanz und Feldkirch.

Eine Interessentenkartei für die Dechema-Kolloquien wurde bei der Dechema eingerichtet zu dem Zweck, den in ihr vermerkten Adressaten Einladungen zu solchen Dechema-Kolloquien zuzustellen, deren Themen in ihr Interessengebiet fallen. Anmeldungen zu dieser Kartei unter Angabe des jeweiligen Interessengebietes nimmt die Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, gern entgegen.

Industry Location Service. Ein Dienst für die Vermittlung geeigneter Grundstücke an Industriefirmen wurde in England von A. CONGREVE (Humphreys & Glasgow Ltd.) gegründet. Diese Institution soll es besonders ausländischen Firmen erleichtern, den für Zweigniederlassungen usw. geeignetsten Platz in Großbritannien zu finden. Die Adresse lautet: Industry Location Service Ltd., 22, Carlisle Place, London S.W. 1.

Alkohol und Giftstoffe. Als Nr. 50 der Schweizerischen Blätter für Arbeitssicherheit hat die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt eine von Dr. H. POTTER verfaßte 32 Seiten starke Broschüre herausgegeben, in der das Problem «Alkohol und Arbeitssicherheit» umfassend behandelt wird. Ein Kapitel ist dem Thema Alkohol und Giftstoffe gewidmet: Der Alkohol hat die Eigenschaft, nicht nur selbst als Gift zu wirken, sondern zudem – auch wenn er nur in geringeren Mengen genossen wird – die Wirkung zahlreicher Giftstoffe in gefährlicher Weise zu steigern. Nach dem Einatmen von Kalkstickstoff kann durch den Genuß von zwei Glas Bier die Giftwirkung auf das Vielfache erhöht werden. Schwere Atemnot wurde häufig beobachtet bei Personen, die vor dem Streuen dieses Düngemittels oder sogar einige Stunden danach ein Glas Bier getrunken hatten. Durch Alkohol wird auch die Giftwirkung chlorierter Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen und Perchloräthylen, gesteigert. Weitere Stoffe, deren Giftwirkung durch Alkohol erhöht wird, sind aromatische Nitro- und Aminoverbindungen, Benzol und seine Derivate, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Blei, Quecksilber, Arsen usw. Beim Umgang mit ihnen ist deshalb der Alkohol möglichst zu meiden.

Zum Brand der Glaswolle-Isolierung einer Destillierblase kam es, nachdem im Laufe der Zeit geringe Mengen Resorcin in die Glaswolle gesickert waren. Die sehr große Oberfläche des zur Autoxydation neigenden Stoffes setzte die Glaswolle-Isolierung in Glut. Aus demselben Grunde dürfen kunstharzgebun-

dene Glasfasermatten keinesfalls immer als unbrennbare Isolierstoffe angesehen werden. Versuche zeigten, daß bei 185°C Umgebungstemperatur durch Autoxydation im Innern solcher Isolierstoffe Temperaturen bis etwa 1000°C auftreten können, die zur völligen Zerstörung führen.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 10 décembre 1962 à Lausanne

Prof. Dr. CH. TAMM (Institut für organische Chemie der Universität Basel), *Transformation de quelques produits naturels par des enzymes microbiennes*

A côté des produits métaboliques de faible poids moléculaire, les microorganismes produisent aussi des systèmes enzymatiques très actifs, capables de catalyser des réactions chimiques de substances étrangères introduites dans leur milieu de culture. Les enzymes microbiennes jouent le rôle de réactifs chimiques, caractérisés par leur grande sélectivité et leur spécificité stérique. Les microorganismes sont capables très souvent de réaliser en une seule opération des réactions pour lesquelles plusieurs étapes compliquées seraient nécessaires au laboratoire. Les types de réactions les plus importants sont l'hydroxylation, la deshydrogénation, l'hydrogénation, la scission des liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène. Les transformations par les réactions microbiennes sont devenues très importantes dans le domaine des stéroïdes où elles sont utilisées aussi pour des procédés techniques.

Le comportement des glycosides et des génines cardiotoniques d'origine végétale et animale (les substances toxiques du

crapaud) vis-à-vis de quelque microorganismes (*Fusarium lini*, *Aspergillus oryzae*, *Rhizopus arrhizus*, *Trichothecium roseum*) a été étudié dans notre laboratoire. Par variation systématique des substrats nous avons constaté une grande spécificité des enzymes par rapport à la constitution de ces substrats. Cette spécificité s'applique surtout la configuration stérique du substrat transformé. D'une façon plus précise elle concerne le genre de condensation des deux cycles C/D du squelette commun aux stéroïdes. Par exemple l'hydroxylation de la digitoxigénine, de la bufaline et de la gitoxigénine par *Fusarium lini* donne les dérivés 12 α -hydroxy (C/D *cis*) tandis que dans le cas de la cortexone, de la 14 α -hydroxy-cortexone, de la substance S de REICHSTEIN et de quelque dérivés de l'androstane on obtient des produits hydroxylés en position 15 α (C/D *trans*). Nous avons ainsi pu montrer qu'il s'agit d'une seule hydroxylase qui attaque les substrats dans des positions différentes.

Des transformations microbiologiques ont été aussi observées dans le domaine des terpènes, des antibiotiques (tetracyclines, penicillines) et des alcaloïdes.

En conclusion nous avons discuté le problème concernant la nature des enzymes ainsi que celui des mécanismes des réactions qu'elles catalysent.

Autoréfééré

Economie Wirtschaft Economia

Saudisch-Arabien

Durch königliches Dekret vom 22. Oktober 1962 wurde verfügt, daß in Saudisch-Arabien vom Mai 1964 an für Maße und Gewichte nur noch das Dezimalsystem verwendet werden darf.

Irak

Nach der irakischen Gesetzgebung darf die Verschiffung einer Ware nicht mehr vor der Erteilung einer Importlizenz erfolgen. Sofern ein Konnossement ein Datum aufweist, das vor dem Datum der Importlizenz liegt, so muß mit der Beschlagnahme der Ware gerechnet werden.

Afrika

Ende 1962 haben die Société générale de banques en Côte d'Ivoire in Abidjan und die Société de banques au Sénégal in Dakar den Betrieb aufgenommen. Beide Banken sind Nachfolgesellschaften der französischen Depositenbank Société Générale.

Griechenland

Gemäß einem zwischen der Schweiz und Griechenland am 28. Dezember 1962 erfolgten Notenaustausch wurde vereinbart, das Abkommen über den Zahlungsverkehr zwischen der Schweizerischen Eidgenossenschaft und dem Königreich Griechenland vom 4. April 1952 mit Wirkung ab 1. Januar 1963 außer Kraft zu setzen.

Die Firma Drakon in Athen beabsichtigt die Errichtung einer Fabrik zur Produktion von Lösungsmitteln, Monochloräthan, Dichloräthan, Trichloräthan und Tetrachlor-Kohle. Das Unternehmen wird das technische know how der Petrochimica in Mailand benützen.

Irland

Am 1. Januar 1963 ist der neue irische Zolltarif in Kraft getreten. Er ist nach dem Brüsseler Tarifschema gestaltet und als Verordnung «Imposition of Duties (No. 128) (Customs Duties and Form of Customs Tariff) Order, 1962» herausgegeben worden. Die Veröffentlichung erfolgte im Amtsblatt *Iris Oifigiúil* am 9. November 1962.

Polen

Das polnische Projekt- und Maschinenbauunternehmen für chemische Anlagen in Krakau hat einen Auftrag auf Projektierung und Lieferung einer Fabrik für chemische Farbstoffe in Ägypten übernommen. Der Wert des Projekts soll sich auf 18 Millionen Devisen-Zl. belaufen. Die Inbetriebnahme der Fabrik ist für 1965 vorgesehen.

Iberoamerika

Für Lieferungen nach Iberoamerika, die im Rahmen der «Allianz für den Fortschritt» erfolgen, sind nunmehr die Markierungsvorschriften der Agency for International Development zu beachten. Die Beschriftung der AID-Embleme muß bei solchen Einfuhren in spanischer, für Brasilien in portugiesischer Sprache vorgenommen werden.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1962, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2455	25 589	2992	27 903	13 193	124 370	11 632	112 498
Organische chemische Erzeugnisse	29	55 523	508 949	42 218	422 374	33 868	334 326	29 747	334 712
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	42 851	387 922	36 074	357 014	6 171	60 947	5 622	54 687
Düngemittel	31 a	27	1 860	152	1 687	1 666	36 375	1 805	34 059
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	43 599	428 336	40 079	420 198	7 008	73 833	7 076	73 192
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	6 323	60 415	5 249	53 978	4 191	37 246	3 972	31 781
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 923	44 114	4 114	39 576	2 791	26 740	2 681	24 704
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	848	7 648	696	6 966	1 106	12 412	1 057	10 804
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	203	3 284	440	3 857	318	3 066	297	2 527
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	49	209	32	277	320	3 150	311	2 520
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 744	98 458	6 693	89 275	7 034	61 022	5 532	57 815
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	10 062	96 479	10 001	92 164	18 917	190 304	17 706	168 746
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ..	div. e	2 999	32 999	3 155	32 304	16 716	160 866	14 540	149 715
Total		177 606	1 696 262	151 895	1 547 573	113 299	1 124 657	101 978	1 057 760

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 November 1962, kumulativ für Januar bis November 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1961	Total Jan.-Nov. 1961
Maschinen und Apparate	212 391	2 069 154	187 959	1 845 697	129 693	1 444 107	110 658	1 139 734
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	50 562	482 314	47 461	467 786	49 530	498 924	51 424	436 735
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	40 219	368 797	33 098	318 248	17 545	197 547	21 998	168 646
Diverse Fahrzeuge	5 684	66 342	6 828	58 656	65 440	1 229 523	63 779	946 026
Diverse Metalle	45 907	437 601	40 359	412 550	146 608	1 601 796	158 493	1 591 996
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	30 466	276 659	30 486	235 236	34 660	314 507	32 261	290 142
Uhren	153 390	1 296 477	138 488	1 176 554	4 111	40 621	3 769	36 534
Chemische Erzeugnisse	177 606	1 696 262	151 895	1 547 573	113 299	1 124 657	101 978	1 057 760
Textilien*	99 650	985 313	90 905	934 845	105 712	1 052 397	101 546	993 719
Erzeugnisse übriger Industrien	114 282	1 066 215	99 850	973 260	437 234	4 440 665	416 298	3 979 346
Total	930 157	8 745 134	827 329	7 970 405	1 103 832	11 944 744	1 062 204	10 640 638

* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Introductory Organic Quantum Chemistry. Von G. KARAGOUNIS. VIII + 204 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 6.50. – Das vorliegende, aus dem Deutschen übersetzte Buch (Originaltitel: *Einführung in die Elektronentheorie Organischer Verbindungen*) setzt sich zum Ziel, dem mehr experimentell orientierten organischen Chemiker einen Einblick in die verschiedenen Zweige der Quantenchemie zu gewähren. Obwohl keinerlei mathematische Vorkenntnisse vorausgesetzt werden, gelingt es doch dem Autor, die wichtigsten Prinzipien der Quantenmechanik (Dualismus Welle-Materie, Schrödinger-Gleichung, Unschärferelation, Pauli-Prinzip) anschaulich darzustellen, um darauf aufbauend die Grundzüge der chemischen Bindung und der damit zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften (Atomabstand, Dipolmoment, magnetische Suszeptibilität, Farbe) und chemischen Eigenschaften der Moleküle (chemisches Gleichgewicht, Reaktivität) klarzulegen. Das Buch ist vorzüglich für einen ersten Kontakt mit dem Gebiet der Quantenchemie geeignet.

R. Ernst

Die Antibiotika. Band I: *Die großen Antibiotika.* 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.–. – In dankenswerter Weise haben Autoren und Verlag sich der mühevollen Arbeit unterzogen, mit der Herausgabe eines Handbuches der Antibiotika-Forschung eine Lücke in der deutschen Antibiotika-Literatur zu schließen. Das Werk erscheint in zwei Bänden. Zur Besprechung liegen die beiden Teile des ersten Bandes vor. – Die formale Einteilung der Antibiotika erfolgte nach dem rein praktischen Gesichtspunkt ihrer derzeitigen medizinischen Bedeutung. Es wurden drei Gruppen gebildet: die «großen», die «mittleren» und die «kleinen» Antibiotika. Im 1. Teil des Werkes werden die Grundlagen der Antibiotika-Forschung, die Antibiotika produzierenden Mikroorganismen, die mikrobiologische Laboratoriumstechnik sowie die Technik der Antibiotika-Gewinnung und -bestimmung nach allgemeinen Gesichtspunkten abgehandelt. Es schließen sich die speziellen Angaben über die sogenannten «großen» Antibiotika: *Penicillin, Streptomycin, Chloramphenicol* und die *Tetracycline* an (die drei letztgenannten bilden den 2. Teil des 1. Bandes). Der Stoff ist jeweils nach einem einheitlichen Schema geordnet. Einem kurzen Kapitel über die Historie folgen die Beschreibungen der Chemie, der Gewinnungsmethoden (Fermentation, Biosynthese, Isolierung, Reindarstellung) und der Bestimmungsverfahren (biologische und chemische Testung) der einzelnen Antibiotika. In weiteren Kapiteln werden die Pharmakologie, die pharmazeutischen Präparationen sowie die klinische Anwendung (Human- und Veterinärmedizin) besprochen. – Die «mittleren» und «kleinen» Antibiotika sollen in der gleichen Weise im 2. Band, der auch die Antibiotika-Anwendung im nichttherapeutischen Sektor bringt, beschrieben werden. – Der von den Verfassern angestrebte Zweck des Handbuches, allen auf dem Gebiete der Antibiotika Arbeitenden umfassende Informationen über das Gesamtgebiet zu vermitteln, ist naturgemäß (17 verschiedene Bearbeiter) in den einzelnen Abschnitten mit unterschiedlicher Vollkommenheit erreicht worden. Zu dem im ganzen gesehen sehr eingehend und ausführlich bearbeiteten «Allgemeinen Teil» am Anfang des Werkes wäre vielleicht nur zu bemerken, daß die heute wohl wichtigsten Antibiotika-Bildner, die Streptomyceten, auf einer halben Seite besprochen werden, während den Pilzen 34 Seiten gewidmet sind. Auch ist das Fehlen jeglicher Hinweise auf die Statistik und ihre Auswertungsmethoden als ein Mangel des Buches zu bewerten. – Im speziellen Teil des 1. Bandes sind besonders die Kapitel über die Chemie (Eigenschaften, Konstitution und Synthese) sowie über die Fermentation und Biosynthese der einzelnen Antibiotika ausgezeichnet geschrieben. Bei den Isolierungs- und Reindarstellungsmethoden wäre aber ein ausführlicheres Eingehen auf die Anwendungsmöglichkeiten der Ionenaustauscher wünschenswert gewesen. Die Entwicklung des Streptomycin-Prozesses hätte hier die Möglichkeit geboten, das große Erfahrungsmaterial im Einsatz von Ionenaustauschern einem weiten Kreis von Fachleuten zugänglich zu machen. Die sehr reichlich zitierte Patentliteratur ist nicht unbedingt als Ersatz dafür anzusehen. – Lobend hervorzuheben ist dagegen die jeweils sehr gründliche und ausführliche Bearbeitung der Kapitel über Pharmakologie und pharmazeutische Präparationen. Überhaupt nimmt die medizinische Anwendung bei den in Band I beschriebenen «großen» Antibiotika einen relativ breiten Raum ein. Dem Handbuchcharakter bleibt das Werk aber auch hier

treu. Es werden dem ärztlichen Praktiker keine detaillierten Therapieanweisungen gegeben, sondern es sind die Ergebnisse wichtiger Arbeiten auf dem jeweiligen Gebiet notiert, damit wird dem interessierten Arzt die Möglichkeit eigener Urteilsbildung belassen. Es muß allerdings noch erwähnt werden, daß trotz des begrüßenswerten großen Umfanges der Literaturnachweise einige wesentliche Standardwerke der Antibiotika-Literatur wie BARON, PRATT-DUFRENOY u. a. nicht zitiert werden. Vielleicht könnte man am Schluß des 2. Bandes eine Zusammenstellung der wichtigsten Fachbücher und vor allem auch der Periodika auf dem Gebiete der Antibiotika-Forschung bringen. – Abschließend ist zu sagen, daß auch das vorliegende Werk die typischen «Handbuchmängel» nicht vermeiden konnte. Denn es informiert den Spezialisten wohl ausreichend über die Probleme und Ergebnisse der Nachbargebiete, kann ihm aber auf seinem eigenen Gebiet nur wenig Neues bringen. Außerdem ist wohl jedes Handbuch auf Grund der stürmischen Entwicklung der Forschung bereits bei seinem Erscheinen in manchen Teilen wieder veraltet. Darin dürfte auch die Erklärung für einige der oben erwähnten Mängel liegen. Den Verfassern ist es aber ohne Zweifel gelungen, das Ziel ihrer Bemühungen zu verwirklichen und ein Handbuch der Antibiotika-Forschung und -anwendung zu schaffen, das jedem an diesem Gebiet Interessierten eine schnelle und ausreichende Orientierung über den weitschichtigen Fragenkomplex ermöglicht. Aus diesem Grunde wie auch aus dem bereits erwähnten der «Veraltungsgefahr» würden wir die baldige Herausgabe des 2. Bandes sehr begrüßen.

J. Gruner

Lehrbuch der organischen Chemie, Band II: Theoretische und allgemeine organische Chemie. Von F. KLAGES. 3., völlig neubearbeitete Auflage. XX + 639 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Gebunden DM 56.–. – Seit dem Erscheinen der 2. Auflage des Bandes über theoretische und allgemeine organische Chemie von F. KLAGES' dreibändigem Lehrbuch über organische Chemie sind auf dem Gebiete der theoretischen organischen Chemie bedeutende Fortschritte erzielt worden. Diese sind in dieser neuen Auflage weitgehend berücksichtigt worden, ohne den früheren Umfang wesentlich zu erweitern. Auch ist der bisherige Grundcharakter beibehalten worden. – KLAGES versteht es in hohem Maße, aus der Fülle des Stoffes das Wesentliche herauszuarbeiten. Der Text ist klar und prägnant gefaßt und wird überdies noch durch zahlreiche geschickt ausgewählte Abbildungen und viele einprägsame Reaktionsschemata unterstützt. Damit erfüllt auch diese neue Auflage wiederum alle Forderungen, die ein gutes Lehrbuch gestellt werden müssen. Der vorliegende Band kann daher den fortgeschrittenen Chemiestudenten sowie auch älteren Chemikern, welche sich über die neuen Anschauungen der theoretischen organischen Chemie orientieren wollen, bestens empfohlen werden.

E. C. Grob

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XX: *Alliages métalliques* (premier fascicule). 771 pages. Masson et Cie, éditeurs, Paris 1962. Relié 146 NF. – Il vient de paraître le premier des trois fascicules qui constituent le dernier tome de cet ouvrage. Il a pour objet le très important chapitre des alliages métalliques. Après une introduction de PASCAL, M. OSWALD nous donne en quelques 74 pages les généralités sur la cristallographie des alliages. Il passe en revue les principaux types cristallins de phases métalliques. Le texte, fort clair, est accompagné de très nombreux dessins. Puis PAUL PASCAL traite des alliages des métaux alcalins et alcalino-terreux avec les métalloïdes légers (H, B, C, N ou O) et les métalloïdes lourds (Si, P, As, S, Se et Te). Le chapitre suivant, dû à la plume de M. OSWALD, a pour titre: «Alliages des métaux de transition réfractaires avec un métalloïde léger», soit hydrogène et métaux de transition, alliages des métaux de transition avec le carbone, l'azote ou l'oxygène, le bore et les métaux de transition, le carbone et les métaux de transition, l'azote et les métaux de transition et enfin, l'oxygène et les métaux de transition. Le quatrième chapitre est intitulé: «Alliages des métaux alcalins et alcalino-terreux entre eux.» Il est de P. PASCAL et dans le chapitre suivant M. HARDOUIN et H. FORESTIER présentent les alliages des métaux légers: alliages du magnésium, alliages binaires et alliages ternaires; alliages de l'aluminium, alliages binaires, alliages ternaires et alliages quaternaires, et duralumins. Ce volume présente les mêmes caractéristiques que les précédents; il est fait avec le même soin et la bibliographie très importante a été arrêtée selon les chapitres fin 1960 ou 1961.

D. Monnier

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XV: *Uranium et transuraniens*. Troisième fascicule: *Transuraniens*. Sous la direction de M. HAÏSSINSKY. 1090 pages. Masson & Cie, éditeurs, Paris 1962. Relié 192 NF. – Ce volume sera fort apprécié des chimistes. C'est un des rares ouvrages qui offre une documentation étendue sur les transuraniens. Il débute par une remarquable introduction à la chimie des radioéléments (HAÏSSINSKY) dont les principaux chapitres sont: Les noyaux atomiques et leur structure/Les transformations radioactives/Les réactions nucléaires/Les actions physiques et chimiques des radiations/Les isotopes et les indicateurs radioactifs/Les méthodes de la radiochimie/Les mesures de la radioactivité. La bibliographie de ce chapitre ne s'étend, semble-t-il, que jusqu'en 1957; on peut le regretter pour un sujet qui évolue aussi rapidement. Tout le reste de ce volume est consacré aux éléments transuraniens. Après une introduction de M. HAÏSSINSKY où il est question d'uranides et de curides, et dans laquelle se trouve une table complète des isotopes radioactifs avec leurs caractéristiques, M. PACÈS présente le neptunium en 87 pages; très remarquable exposé dans lequel les propriétés nucléaires de cet élément, sa séparation, sa purification et sa récupération sont présentées avec clarté, de même que les propriétés physico-chimiques, les échanges isotopiques, les complexes et les caractéristiques analytiques. Le chapitre concernant le plutonium a été confié à P. FAUGERAS. – C'est le plus important chapitre puisqu'il comprend 529 pages. Entre autres paragraphes, citons les alliages du plutonium, les polymérisations ioniques, la dismutation, les composés organiques et tous les paragraphes cités déjà à propos du neptunium. Les autres transuraniens sont traités plus brièvement. L'américium (HAÏSSINSKY et C. FERRADINI), 67 pages; le curium et les curides, 33 pages; le berkélium, 7 pages; le californium, 5 pages; l'einsteinium, 5 pages; le fermium, 4 pages; le mendelevium, 2 pages; le nobélium et les derniers éléments du système périodique, 4 pages; le lawrencium, 1 page. Tous ces chapitres ont été rédigés par M. HAÏSSINSKY. – Le volume se termine par un important exposé de H. FRANÇOIS concernant la radioactivité atmosphérique et qui comprend la radioactivité atmosphérique naturelle et artificielle, les retombées radioactives, les applications des méthodes statistiques à l'estimation des erreurs dans la mesure des taux de comptage de corps radioactifs, et enfin la diffusion atmosphérique des produits de fission. La bibliographie, fort bien faite, s'arrête le plus souvent, pour tous ces chapitres, fin 1960 et 1961. Ce volume sera très apprécié des chimistes et de tous ceux qui s'intéressent à la radiochimie. Ils y trouveront une quantité de documents inédits et de renseignements dans un domaine où il est souvent fort difficile de se les procurer. D. Monnier

Filtrationen im chemischen Laboratorium. Ein Handbuch für Chemiker. 5., stark erweiterte und verbesserte Auflage. Herausgegeben von der Firma Schleicher & Schüll, Dassel 1961. Ringbuch. – Dieses praktische und nützliche Handbuch für den Chemiker bringt bedeutend mehr, als sein einfacher Titel verspricht. Neben den vielen Hinweisen auf die zweckmäßigste Anwendung von Filterpapieren im Laboratorium, im Betrieb und in der Klinik enthält das Handbuch eine Unmenge von Angaben über Filterpapiersorten, Reagenuspapiere, Filtriergeschwindigkeiten, Indikator- und Sprühlösungen, Tüpfelreaktionen, qualitative und quantitative analytische Nachweismethoden u. a. m. Mit den vielen Literaturhinweisen ergänzt das vorliegende Handbuch die allen Chemikern bekannte Skriptenreihe von Fräulein Dr. A. GRÜNE über chromatographische und elektrophoretische Filterpapiere aufs schönste. E. Rey

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. – Jedes Jahr wird eine große Zahl neuer Wirkstoffe in die Therapie eingeführt. Dadurch ergibt sich für den mit der Qualitätskontrolle der Arzneimittel beschäftigten Chemiker und Pharmazeuten eine Vielfalt von Problemen, zu deren Lösung sowohl die klassischen Analysemethoden als auch moderne physikalisch-chemische Verfahren eingesetzt werden müssen. – Den Autoren des vorliegenden, 17 Kapitel umfassenden Werkes ist es nun weitgehend gelungen, das Gebiet der quantitativen pharmazeutisch-chemischen Analyse dem bisherigen Wissensstand entsprechend darzustellen. – Zu Beginn wird auf das sehr wichtige Problem der Reinheitskontrolle hingewiesen. Es folgen dann zwei Kapitel, die sich mit den praktischen und theoretischen Grundlagen der quantitativen Analyse befassen. Anschließend werden die klassischen Methoden der Maßanalyse, die Titration im wasserfreien Medium und u. a. auch die Anwendungsmöglichkeiten der Ionenaustauscher besprochen. Ein Kapitel ist der gerade für den Arzneimittelanalytiker wichtigen Extraktion bzw. Ausschüttelung mit or-

ganischen Lösungsmitteln gewidmet. In diesem Zusammenhang wird insbesondere auf die Bestimmung von Alkaloiden in Drogen und Drogenzubereitungen eingegangen. Ein breiter Raum wird der Instrumentalanalyse eingeräumt, so vor allem der Absorptionsspektrophotometrie im UV und sichtbaren Bereich, die für das Heilmittelkontrolllaboratorium unentbehrlich geworden ist. Berücksichtigung finden auch die elektrochemischen Methoden (Potentiometrie, Konduktometrie und Polarographie). – Sehr wertvoll sind die in jedem Kapitel eingestreuten praktischen Übungen, die nicht nur einzelne Arzneistoffe, sondern auch pharmazeutische Spezialitäten betreffen. Die Autoren stützen sich hierbei vorwiegend auf die bewährten Verfahren des britischen Arzneibuches. – Für diejenigen, welche tiefer in das eine oder andere Gebiet eindringen möchten, ist von Nachteil, daß die Verfasser völlig auf entsprechende Literaturhinweise verzichtet haben. Bei der Durchsicht des Buches fällt zudem auf, daß im Kapitel über Oxydations-Reduktions-Titrationen Reaktionsgleichungen aufgeführt werden, die heute als überholt zu betrachten sind. – Das gut ausgestattete Werk ist vor allem den Studenten der Pharmazie und pharmazeutischen Chemie zugedacht, wird aber sicher auch allen jenen, die sich in der Praxis mit der Arzneimittelanalyse zu beschäftigen haben, gute Dienste leisten.

M. Sahli

Barley and Malt. Biology, Biochemistry and Technology. Herausgegeben von A. H. COOK. XIV + 740 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 21.00. – In den letzten zwanzig Jahren ist auf dem Gebiete des Gerstenbaues und der Herstellung von Braumalz eine solche Fülle von Veröffentlichungen erschienen, daß eine Zusammenfassung all dieser wertvollen Forschungsergebnisse einem allgemeinen Bedürfnis entsprach. Durch die Auswahl prominenter Fachspezialisten ist es A. H. COOK gelungen, ein Werk zu schaffen, das einen umfassenden Überblick über das gesamte Problem Gerste-Malz vermittelt. Der umfangreiche Stoff ist in elf Kapitel unterteilt, denen jeweils eine reichhaltige Sammlung der einschlägigen Literatur angeschlossen ist. – Die ersten 5 Kapitel befassen sich mit der Gerste als Pflanze im allgemeinen, mit der Zucht und Auswahl neuer Gerstenvarietäten, mit der Bestimmung der einzelnen Gerstensorten auf Grund ihrer spezifischen morphologischen Merkmale und schließlich mit den Gerstenkrankheiten. Insbesondere ist es das Kapitel 4: «The Identification of Barley Varieties», das den Gerstenfachmann anspricht und ihm eine große Zahl ausgezeichnet bildlicher Darstellungen artverschiedener Gerstenähren, -körner und spezieller Merkmale vermittelt. In den folgenden 3 Kapiteln wird über die Gerste und ihre Verarbeitung zu Braumalz berichtet. Nach einer allgemeinen Einführung über die Beurteilung einer Gerste als Brauware, über besondere Eigenschaften, welche die Keimung beeinflussen, und über die Bewertung der sogenannten Extraktvorhersage finden wir eine sehr aufschlußreiche Beschreibung der heute üblichen Kleinmälzungsanlagen (Micro-Malting, Pilot-Malting) und deren Versuchsergebnisse. Das Kapitel 7 ist einzig der Technologie der Malzbereitung gewidmet, wobei neben den Prozessen des Weichens, Keimens und Darrens auch die verschiedenen Arbeitsmethoden auf dem Kontinent, in England und in Amerika einer Kritik unterzogen werden. Im umfangreichen Kapitel 8 erfahren alle bei der Keimung vor sich gehenden Veränderungen im Korn und Korninhalt eine sehr eingehende Besprechung, und vor allem jene Vorgänge, die sich auf die Zellwandlösung, den Stärkeabbau und den Eiweißabbau beziehen. Als Kapitel 9 schließt sich eine sehr detaillierte Zusammenstellung der heute üblichen Untersuchungsmethoden von Gerste und Malz an. Bei der Analyse der Gerste finden wir neben den gebräuchlichen Bestimmungsmethoden von Wasser, Stickstoff und Extrakt wertvolle Hinweise über die Durchführung der verschiedenen Keimtests; das Kapitel «Malzuntersuchung» enthält außer den normalen Analysemethoden eine vergleichende Gegenüberstellung der in England und dem Kontinent üblichen Extraktbestimmungen und bespricht Methoden zur Ermittlung der diastatischen Kraft und proteolytischen Wirksamkeit. Die Kapitel 10 und 11 sind der chemischen Zusammensetzung der in Gerste und Malz enthaltenen Stoffgruppen und deren enzymatischem Abbau gewidmet. Besonderem Interesse begegnet hier die Stärke und deren strukturelle Veränderung beim Mälzungsprozeß, ferner die Gerüstbaustoffen, wie die Cellulosen und Hemicellulosen und deren Begleiter, und die wichtige Gruppe der Eiweißkörper und deren Abbauprodukte. – Das Buch *Barley and Malt* stellt für den Gerstenzüchter und den Mälzereifachmann eine umfassende Sammlung der neuesten Forschungsergebnisse auf botanischem, biochemischem und technologischem Gebiete dar. Über einige Überschneidungen inhaltlicher Art einzelner Kapitel, wie sie beispielsweise bei der Besprechung enzymatischer

Vorgänge vorliegen, sieht man gerne hinweg, da sie jeweils durch die Art der Darstellung bedingt sind und zur Vervollständigung des betreffenden Kapitels gehören. Allen jenen, die auf dem Spezialgebiet Gerste und Malz zu tun haben, kann diese Neuerscheinung zum Studium und als Nachschlagewerk bestens empfohlen werden.

A. Schmal

Materiallehre. Von H. CHRISTEN. 6. Auflage. 536 Seiten. Verlag Huber, Frauenfeld. Gebunden Fr. 28.-, Schulpreis Fr. 23.-. – Das Buch hat als Lehrmittel der Werkstoffkunde im Gewerbeschul- und Technikunterricht eine mehr als zwanzigjährige Tradition hinter sich. Es erscheint gegenüber früheren Auflagen in etwas erweiterter und teilweise neugefaßter Form. Das Hauptgewicht liegt aber nach wie vor auf den Abschnitten über Eisen und Nichteisenmetalle. Nichtmetallische Werkstoffe, wie Holz, Keramik, Schmierstoffe und Brennstoffe, werden nur kurz behandelt, soweit sie für den Maschinenbauer von Interesse sind. Eine größere Erweiterung hat der Abschnitt über Kunststoffe erfahren. Innerhalb des abgesteckten Zieles ist der Verfasser bemüht, der modernen Entwicklung Rechnung zu tragen. So findet man Hinweise über Titan, sintermetallurgische Werkstoffe, Silicone, glasfaserverstärkte Polyester u.a. Der Zweckbestimmung des Buches entsprechend werden weder chemische noch mathematische Formeln verwendet, dafür viele instruktive Strichzeichnungen und photographische Abbildungen. Besonders wertvoll für den praktisch tätigen Techniker sind die zahlreichen Hinweise auf Markennamen, Lieferfirmen und leicht zugängliche Spezialliteratur. Ein gewaltiges Zahlenmaterial ist in den im Text eingestreuten Tabellen und im Anhang verarbeitet, was das Buch als handliches Nachschlagewerk auch für Wissenschaftler und Ingenieure wertvoll macht.

F. Aebi

Methods of Organic Elemental Microanalysis. Von C. INGRAM. XVI + 511 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1962. Gebunden 75 s. – Zu der großen Auswahl an mikroanalytischen Büchern gesellt sich hier eines aus Großbritannien. Der Autor verzichtet mit Absicht auf die übliche Beschreibung der allgemeinen Methoden sowie der Bestimmung funktioneller Gruppen und räumt dafür der Elementaranalyse selbst das ganze Feld ein. Aus der seit 1945 publizierten Hochflut neuer Methoden trifft er eine angemessene Auslese, einige klassische Pregl-Verfahren werden beibehalten. Der erste Abschnitt umfaßt die Hauptelemente der organischen Verbindungen, wobei auch das seit einiger Zeit so wichtige Fluor zu seinem Recht gelangt: Nicht nur seine Bestimmung selbst, auch die durch seine Anwesenheit bei der Analyse anderer Elemente erwachsenden Schwierigkeiten kommen zur Sprache. Während in anderen organisch-mikroelementaranalytischen Werken auf die metallischen Bestandteile nur kurz eingegangen wird – eine fühlbare Lücke, da organo-metallische Verbindungen in Forschung, Technik und Pharmazie zunehmende Bedeutung erlangen –, widmet INGRAM den Metallen, Metalloiden und einigen seltenen Elementen den zweiten Abschnitt, der mehr als ein Viertel des Textes umfaßt und die Analytik von 43 in organischen Verbindungen vorkommenden Elementen behandelt. Der dritte Abschnitt führt den Leser in die Ultramikroanalyse ein, wobei sowohl die spezielle Arbeitstechnik als die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Fluor bei Anwendung von 50- μ g-Einwaagen gewürdigt wird. Ein Anhang orientiert über Probenentnahme, Testsubstanzen u.a.m., Literaturangaben, übersichtliche Abbildungen und einige Photographien bereichern den Text; Inhaltsverzeichnis, Autoren- und Sachregister erleichtern die Übersicht. – Das gut ausgestattete Buch wird besonders im Routine-Mikrolabor Interesse finden, obschon die vom Autor entwickelten, etwas umständlichen Schnellmethoden (Kohlenstoff-Wasserstoff, Stickstoff) die bei uns gebräuchlichen Verfahren wohl kaum verdrängen werden. Darüber hinaus kann das Werk sowohl dem Mikroanalytiker von Beruf als jedem, der gelegentlich im Mikromaßstab zu arbeiten hat, bei der Bestimmung von Metalloiden und Metallen durch seine wertvolle Zusammenstellung bewährter Verfahren nützlich sein.

Gertrud Bußmann

Dictionary of Chemistry and Chemical Technology in four Languages: English, German, Polish, Russian. Von Z. SOBECKA, W. BERNACKI, D. KRYT, T. ZADROZNA, H. STEPHEN und T. STEPHEN. 724 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden £ 10 (Fr. 130.-). – Im Jahre 1956 ist die Sowjetunion in der Produktion von chemischen Publikationen an die zweite Stelle nach den USA gerückt und dürfte diese darin in wenigen Jahren überflügelt haben. Andererseits sind Übersetzungen von russischen und polnischen Originalarbeiten nur mit langen Verzugsfristen erhältlich, so daß die Herausgabe eines Fachwörterbuches, das den direkten Zu-

gang zur russischen und polnischen chemischen Literatur ermöglicht, unbedingt einem Bedürfnis des die neueste Literatur verfolgenden Chemikers entspricht. Die Herausgeber haben ihre Aufgabe so gelöst, daß sie in einem ersten Hauptteil etwa 12 000 Fachausdrücke in der Reihenfolge Englisch-Deutsch-Polnisch-Russisch angeordnet haben, wobei die englische Bezeichnung dem Alphabet folgt, numeriert und wo möglich durch die Beilstein-Formel ergänzt ist. Eine kleine englische Synonymenliste erleichtert das Auffinden von verschiedenen bezeichneten chemischen Verbindungen. Dem Hauptteil folgen dann drei separate, durch farbiges Papier gekennzeichnete Wörterverzeichnisse, in welchen die deutschen, polnischen und russischen Fachausdrücke, je alphabetisch angeordnet, auf die entsprechenden Nummern des Hauptteils hinweisen. Eine Übersetzung z.B. aus deutschem oder russischem Text bedingt daher Aufschlagen und Nachsuchen im speziellen Wörterverzeichnis und im Hauptteil. Der Wortschatz umfaßt Ausdrücke der theoretischen, angewandten und vor allem technischen Chemie und berücksichtigt auch neuere Entwicklungen. Immerhin fehlen z.B. doch heute schon recht häufig vorkommende Begriffe wie «Dünnschichtchromatographie» und «Kernresonanz». Es fällt weiter auf, daß Verben, die dem Chemiker immer wieder begegnen, wie *to carry out*, *to produce*, *to treat*, *to yield* usw., nicht zu finden sind. Die Schreibweise entspricht im englischen Teil sowohl dem britischen wie dem amerikanischen Usus (Sulphur und Sulfur!), wogegen im deutschen Teil die uns weniger vertraute Dudenschreibweise (Kalziumazetat!) Eingang gefunden hat. Der Druck des in Polen hergestellten Buches entspricht leider nicht unserem gewohnten Standard, weshalb auch die Übersichtlichkeit nicht an diejenige z.B. des *Englisch-französisch-deutschen Chemiefachwörterbuches* von FOUCHIER und BILLET herankommt.

H. Zschokke

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. – Sechs Jahre sind vergangen seit dem Erscheinen der ersten Auflage von UNDERWOODS *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. In dieser Zeit sind viele neue Erkenntnisse gewonnen worden, die der Autor mit viel Geschick verarbeitet und in das Buch eingebaut hat. Der Umfang des Werkes ist ungefähr derselbe geblieben. Der Autor hat es verstanden, durch eine konzentriertere Darstellung Platz für Neues zu schaffen, ohne wesentliches Material wegzulassen. – Das Buch bringt eine systematische Diskussion der Spurenelemente. Stoffwechsel, Bedarf sowie Mangelerscheinungen und Toxizitätseffekte werden im Hinblick auf die menschliche und tierische Ernährung eingehend erörtert. Tabellen mit Angaben über den Gehalt an den einzelnen Spurenelementen in biologischem Material wurden in manchen Fällen auf Grund vieler, weit zerstreuter Quellen zusammengestellt, wobei ein großer Teil der Originalliteratur zitiert ist. – Für den, der sich allgemein oder in bezug auf ein besonderes Element über die einschlägigen biologischen Zusammenhänge orientieren möchte, bilden zweifellos die in der zweiten Auflage neu aufgenommenen, von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen schematischen Darstellungen, z.B. über die Biosynthese des Häm, den Eisenstoffwechsel im allgemeinen und über den Jodkreislauf eine wertvolle Hilfe. – Während in der ersten Auflage Selen nur vom Gesichtspunkt seiner Toxizität diskutiert wurde, enthält die neue Auflage neben der Erörterung dieser Fragen eine gründliche Besprechung der neuen Ergebnisse über die essentielle Natur dieses Elementes, unter Einschluss einer klaren Erörterung der Zusammenhänge zwischen Selen und den Vitamin-E-Mangelerscheinungen. Auch für die Elemente Cadmium, Chrom und Rubidium haben sich in den letzten Jahren Anhaltspunkte für besondere biologische Funktionen ergeben. Das Schlußkapitel über die Zusammenhänge zwischen Boden, Pflanze, Tier und menschlicher Ernährung wurde ausgebaut; es kann zu einem besseren Verständnis der Faktoren führen, die bei der Anlage und der Interpretation von Versuchen über Probleme, die mit Spurenelementen in Zusammenhang stehen, berücksichtigt werden sollten. – Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Buch für jeden, der sich mit Spurenelementen befaßt, ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk ist.

E. Dörfner und J. Landis

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 13. Von D. D. ELEY, P. W. SELWOOD und P. B. WEISZ. XIV + 458 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 15.00. – Auch im neuesten Band 13 dieses Werkes über Grundlagenstudien der Katalyse werden von verschiedenen Autoren 6 Einzelprobleme aus dem großen Gebiet der Katalysatorforschung herausgegriffen. F. S. STONE interpretiert mit Hilfe vielseitiger experimenteller Resultate den Zusammenhang der katalytischen Aktivität und der Chemisorption am Beispiel von Kohlenoxid, Wasserstoff und Sauerstoff an einigen ausgewählten

Metalloxiden. – Das 2. Kapitel von R. COEKLBERGS, A. CRUCQ und A. FRENNET führt in das neue Gebiet der Strahlungskatalyse, in welcher bei heterogenen Katalysen die Energie nicht thermisch, sondern durch Kernstrahlung zugefügt wird. Der Katalysator dient dabei als Überträger der Energie von der Kernstrahlung auf ein gasförmiges chemisches System. – P. B. WEISZ gibt einen kurz zusammengefaßten Überblick über die Bedeutung der polyfunktionellen heterogenen Katalyse, während L. H. GERMER eine neue Elektronenbeugungsmethode beschreibt, wie sie speziell bei der Katalysenforschung angewandt werden kann. – In fast 200 Seiten, zu deren Verständnis die Kenntnis der matrixischen Rechnung vorausgesetzt wird, zeigen J. WEI und C. D. PRATER, wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in komplexen Reaktionssystemen mathematisch miteinander in Zusammenhang gebracht werden können, wobei sich der Hauptteil auf monomolekulare Systeme bezieht. – Das letzte Kapitel von A. FARKAS befaßt sich demgegenüber mehr mit einem speziellen Gebiet der angewandten Katalyse, den katalytischen Effekten bei Reaktionen mit Isocyanaten. – Während das Gesamtwerk «Advances in Catalysis» eine äußerst wertvolle Zusammenstellung über die heutigen Tendenzen in den Grundlagenstudien auf dem Katalysegebiet darstellt, ist es ein Nachteil, daß die Beiträge der Einzelbände derart komplex zusammengesetzt sind. P. Guyer

Fundamental Chemistry. Von D. H. ANDREWS und R. J. KOKES. XVI + 814 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 60 s. – Dieses Lehrbuch der Grundlagen der Chemie wurde für die spezifischen Bedürfnisse einer amerikanischen Universität geschaffen, welche in einem einzigen Einführungskurs neben Chemikern auch Ingenieure, Mediziner, Soziologen usw. in Chemie zu unterrichten hat. Daher der Wunsch, die Grundzüge der einzelnen Sparten der Chemie in einer einzigen zusammenfassenden Darstellung zu beschreiben. Der ganze Stoff ist in 27 Kapitel gegliedert, von denen die ersten vier dem Atombau gewidmet sind, gefolgt von der Besprechung der «Chemischen Bindung», welche auch bereits die Grundlagen der theoretischen organischen Chemie umfaßt. Weitere neun Kapitel behandeln die diversen Gebiete der physikalischen Chemie: Gasgesetze, Dampfdruck, Lösungen, Thermodynamik, Gleichgewichte, Kinetik, Elektrochemie, Redoxreaktionen. Anschließend folgt die Besprechung des chemischen Tatsachenmaterials, eingeteilt nach den Gruppen des periodischen Systems. Zwei weitere Kapitel sind den «Komplexen Ionen» und den «Komplexgleichgewichten» gewidmet. Die Kapitel über den «Metallischen Zustand», die «Kernchemie» und die ganze 25 Seiten umfassende «Organische Chemie und Biochemie» wirken eher als Anhängsel. Einige wenige Tabellen im Anhang geben die allerwichtigsten numerischen Daten. – Gesamthaft gesehen kommt in diesem Buch das Tatsachenmaterial gegenüber den recht modern dargestellten theoretischen Grundlagen wesentlich zu kurz. Es war ein Grundgedanke der Autoren, dem Studierenden einen Rahmen zu vermitteln, in welchen später das Tatsachenmaterial eingefügt werden könne. Die etwas unkonventionelle Einteilung wirkt um so zerrissener, als vielfach fremde Kapitel zwischen zusammengehörige Kapitel eingeschoben worden sind. Man erhält auch den Eindruck, daß einzelne Kapitel mehr oder weniger wortgetreue Wiedergaben von Vorlesungen sind. Der gebotene Stoff ist niveaumäßig stark unterschiedlich und wechselt zwischen knapp mittelschulmäßiger Stufe und der einer Spezialvorlesung. Dies geht auch aus einzelnen eingestreuten Einführungen in die elementarste Physik und Mathematik hervor. Die vielen im Text bis ins Detail ausgeführten Berechnungsbeispiele dienen als gute Grundlage zur Lösung der den einzelnen Kapiteln folgenden Fragen und Problemstellungen. Die Ausstattung des Lehrbuches mit Tabellen und graphischen Darstellungen ist recht reichhaltig; zum Teil gingen die Autoren jedoch auch bei diesen Illustrationen von etwas allzu einfachen Modellvorstellungen aus. R. Gut

Dünnschichtchromatographie. Von K. RANDEATH. Monographie Nr. 78 zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*. XII + 243 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 22.–. – Diese relativ neue, wenn auch schon sehr weit verbreitete Trennmethode wird hier von RANDEATH aus eigener Praxis in gleicher Form und mit gleichem Geschick präsentiert wie CRAMERS bekannte *Papierchromatographie*. Wenn der Verlag behauptet: «Hier wird kein schwerfälliges und teures Kompendium vorgelegt, sondern ein schmales (immerhin 243 Seiten!) gutgeschriebenes Buch, das völlig ausreicht, um die Dünnschichtchromatographie auf allen ihren Anwendungsgebieten zu beherrschen», so ist dies keineswegs übertrieben. Der Anfänger wird sich leicht zurechtfinden und der Routinier etlichen Anregungen begegnen. Der erste allgemeine Teil enthält

ausreichende theoretische und praktische Grundlagen, der zweite spezielle Teil eine reiche Auswahl von Anwendungsbeispielen der verschiedensten organischen und anorganischen Stoffklassen, ohne in der Fülle des publizierten Materials zu ersticken. Trotz der raschen Entwicklung dieser Methode hat das Buch Schritt halten können, wenn auch z. B. die neue Technik zur Herstellung der Schichten durch Aufsprühen noch nicht erwähnt ist. Bei der großen Anzahl brauchbarer Trennmethoden wäre es besonders erwünscht, die relativen Verdienste von Papier- und Dünnschichtchromatographie für die einzelnen Stoffklassen besser herauszuarbeiten; in diesem Zusammenhang ist zu beanstanden, daß die der Auswahl geeigneter Verfahren gewidmete Tabelle 8 auf S. 20 zu sehr auf die Peptidchemie zugeschnitten ist, wobei die Verteilungsmethoden entschieden zu schlecht abschneiden. Ein Sach- und Autorenregister vervollständigen das Buch; eine Liste der Nachweisreagenzien und ihrer Herstellung wäre ein Desideratum für die nächste Auflage, die bei den allgemeinen Vorzügen des Buches sicher nicht lange auf sich warten lassen wird. R. Neher

The Adrenocortical Hormones, Part I: Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Band 14, Teil 1. XXIV + 738 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 236.–. – Das englisch verfaßte, von mehreren Autoren bearbeitete Werk stellt eine vorzügliche, moderne Monographie der Physiologie und physiologischen Chemie der Nebenniere und der Chemie der Nebennierensteroiden dar. Ein Kapitel über die psychosomatischen Zusammenhänge bei Nebennierendysfunktionen macht es auch für den Arzt interessant. – Das 1. Kapitel (von HELEN WENDLER DEANE) behandelt die vergleichende Anatomie der Nebennierenrinde, wobei den Verhältnissen bei Säugetieren in bezug auf Cytologie, embryologische Entwicklung, Wachstum und Regeneration besondere Aufmerksamkeit zuteil wird. Der Abschnitt Chemie der Nebennierenrinde beschäftigt sich mit dem Gehalt der Drüse an Steroiden, andern Lipiden, Ascorbinsäure und Enzymen, wobei die Steroidsynthesierenden besondere Beachtung erfahren. Die Physiologie wird vom Standpunkt der Regulation der Sekretion behandelt. Es werden die Methoden zur Erfassung der sekretorischen Aktivität geschildert und die Einflüsse, welchen die Sekretion unterworfen ist, gesondert für die Glucocorticoide und das Aldosteron behandelt. Das Kapitel wird ergänzt durch eine Übersicht über die pathophysiologischen Verhältnisse, d. h. die Über- und Unterfunktion der Drüse, wobei pharmakologisch besonders interessant die Effekte der neueren Hormonstoffe der Hormonsynthese sind. – Das 2. Kapitel (von J. A. MOORE und E. HERTMANN) umfaßt die Chemie der Nebennierensteroiden. Es beginnt mit den stereochemischen Konventionen und führt über Fragen der Isolierung und Strukturaufklärung zu einer Systematik der einzelnen Gruppen, geordnet nach Substitution am C₁₇, C₂₀, C₁₁ und den Δ^4 -3-Keto bzw. Δ^4 -3-Hydroxyverbindungen. Anschließend werden typische Reaktionen der Hydroxyl- und Carbonylgruppen sowie der Doppelbindungen besprochen. Weiter werden die synthetischen Möglichkeiten und die Modifizierungen des Moleküls durch Halogen- und Hydroxylsubstitution und Einführung von Doppelbindungen dargestellt. Die Isolierung und Auftrennung mit chromatographischen Methoden sowie die Identifizierung mit Spektrometrie im IR-, UV- und sichtbaren Licht sowie der Fluoreszenzspektrometrie nehmen breiten Raum ein. Ein besonderer Abschnitt bespricht die Markierung mit radioaktiven Atomen. – Das 3. Kapitel (von R. I. DORFMAN) über die Biochemie beschäftigt sich mit dem Nachweis der Hormone in Blut und Urin und der Biosynthese sowohl der Nebennierensteroiden wie des Cholesterins und der östrogenen und androgenen Stoffe, wobei die identifizierten Enzyme der Nebennierenrinde, welche Steroide umbauen, ausführlich berücksichtigt werden. – Kapitel 4 (von R. GAUNT und J. J. CHART) schildert die Elektrolytwirksamkeit der Nebennierensteroiden, wobei auch wieder die Physiopathologie des Elektrolythaushalts mit erfaßt wird. – Kapitel 5 (von E. HOWARD und C. J. MICEON) stellt die Geschlechtshormonproduktion der Nebennierenrinde dar, und Kapitel 6 (von M. BLEULER und W. A. STOLL) befaßt sich mit den psychischen Manifestationen der Über- und Unterfunktion der Drüse. H. J. Schatzmann

Die Raffination von Fetten und fetten Ölen. Von R. LÜDE. XII + 312 Seiten. Band 58 aus der Reihe «Technische Fortschrittsberichte». Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1962. Gebunden DM 22.60. – Die chemisch-technischen Fortschrittsberichte haben den Zweck, den Leser in kurzer, übersichtlicher Form über die aktuellen Probleme in den einzelnen Zweigen der chemischen Technik zu unterrichten. In der Hand des studierenden Chemikers oder Technikers sind sie

ein wertvolles Hilfsmittel, sich über ein Spezialgebiet zu orientieren, ohne sich in ein großes Handbuch einarbeiten zu müssen. Den Praktiker setzen sie in die Lage, sich jederzeit über neuere Verfahren ins Bild zu setzen und ständig auf dem laufenden zu bleiben. Für die Beliebtheit des vorliegenden Bandes aus diesen technischen Fortschrittsberichten spricht die Tatsache, daß innerhalb weniger Jahre eine Neuauflage nötig geworden ist, was gleichzeitig eine Berücksichtigung der neueren Erkenntnisse erlaubt. In einem einleitenden Kapitel begründet der Verfasser den Zweck der Raffination, der vor allem in der Wirtschaftlichkeit (hohe Ausbeute) und in den hohen Anforderungen an Qualität und Haltbarkeit liegt. Nach der Erläuterung des klassischen Raffinationsschemas: Entsäuerung – Entfärbung – Entduftung (Desodorisation oder Dämpfung) werden die verschiedenen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren behandelt. Die Zusammenstellung wäre unvollständig, wenn die Vitaminisierung von Fetten und Ölen nicht behandelt würde. Auch die Anwendung der Umesterung, ein Verfahren, das in der organischen Chemie recht geläufig ist, wird eingehend erläutert. Dabei können hochschmelzende Talge oder Öle, die mehrfache Doppelbindungen aufweisen und daher leicht oxydierbar sind, nach erfolgter Härtung in Gegenwart von Pflanzenölen in biologisch wertvolle Fette umgewandelt werden. Die Frage der Beseitigung und Aufarbeitung der Abwässer, die in unserem Land gegenwärtig sehr aktuell ist, wird vielleicht etwas knapp behandelt. Sehr wertvoll sind die ausführlich wiedergegebenen Prüfmethode zur Qualitätsbeurteilung der Speisefette und -öle. Trotz des relativ geringen Umfanges des Bändchens ist es dem Verfasser ausgezeichnet gelungen, unter Berücksichtigung sehr vieler Literatur- und Patenzzitate ein abgeschlossenes Bild über die Fett- und Ölraffination zu geben.

H. Brügger

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 21s. – Die Versuche, die im physikalisch-chemischen Praktikum an Universitäten, technischen Hochschulen und ähnlichen Institutionen ausgeführt werden, sind wohl überall rund um die Erde mehr oder weniger dieselben. Auch in der vorliegenden Aufgabensammlung trifft man daher gute alte Bekannte in größerer Anzahl. Was das Buch über die Norm heraushebt, liegt im Bestreben der Autoren begründet, übliche Versuche nach moderneren Gesichtspunkten auszuwerten, darüber hinaus neue Versuche einzuführen und von zeitgemäßen Meßinstrumenten Gebrauch zu machen, was allerdings einen beträchtlichen Aufwand erfordert. (Eine rohe Schätzung ergibt für den benötigten Apparatepark eine Summe von über 100 000 Franken.) – Die jeder Versuchsvorschrift beigegebene theoretische Einleitung rekapituliert in prägnanter Form das Wissen, das durch den Versuch veranschaulicht werden soll. Dagegen erscheinen die experimentellen Hinweise oft etwas knapp, so daß ohne hinreichende Assistenz viele Versuche in der Hand weniger geschickter Studierender nicht zum gewünschten Erfolg führen könnten. Zum Teil verlangt die Berechnung auch Meßgenauigkeiten, die wohl der Geübte, nicht aber der Anfänger erzielt (beispielsweise kryoskopische Bestimmung der Aktivität des Gelöstes). Unkorrekt ist die Anwendung der Einsteinschen Gleichung für die Viskosität von Kugelsuspensionen auf die Lösung von Glycerin in Wasser (Nr. 51), auch wenn zufällig ein Molekeldurchmesser herauskommt, der mit Abmessungen, die sich etwa aus einem Kalottenmodell des Glycerins ergeben, nahezu übereinstimmen. – Insgesamt möchte man aber das Buch doch sehr positiv beurteilen, vor allem weil viele Versuche frischen Wind in das physikalisch-chemische Praktikum hineinbringen.

K. Huber

Ion Association. Von C. W. DAVIES. VIII + 190 Seiten. Butterworth, London 1962. Gebunden 40s. – Die vorliegende Monographie bildet einen wertvollen Bestandteil der modernen Literatur über Elektrolytlösungen. Ausgehend von den klassischen Vorstellungen über die interionische Wechselwirkung, werden die beobachteten Abweichungen von der Debye-Hückel- bzw. Onsager-Theorie, zunächst rein formal, durch die Postulierung von Ionenpaaren quantitativ erklärt. Was dem Leser zunächst als mehr oder weniger plausible, empirische Erweiterung der erwähnten Grenzgesetze erscheint, erweist sich in den folgenden Kapiteln als notwendige, wohl begründete Ergänzung: Die Existenz von Ionenpaaren wird durch zahlreiche physikalisch-chemische Beobachtungen bewiesen und damit die Bjerrumsche Vorstellung bestätigt. Das sorgfältig ausgestattete Buch enthält ein großes Tatsachenmaterial, darunter eine ansehnliche Sammlung von Assoziationskonstanten.

P. Schindler

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.–. – Die 1959 erschienene amerikanische Originalausgabe des Buches von GOULD (*Mechanism and Structure in Organic Chemistry*) hat sich durch ihre Klarheit und den didaktisch geschickten Aufbau einen bedeutenden Platz unter der neueren Literatur dieses Gebietes erobert. Das Buch von GOULD ist wohl allgemein auf eine zustimmende Beurteilung gestoßen. Es ist deshalb zu begrüßen, daß der Verlag Chemie eine deutsche Ausgabe vorbereitet hat. Einige Ergänzungen, die sich in der Zwischenzeit ergaben, sind der deutschen Ausgabe beigelegt worden. Außerdem enthält sie zwei neue Kapitel, eines über die magnetische Kernresonanz, welche innert kurzer Zeit zu einem wichtigen Mittel zur Strukturuntersuchung wie auch für mechanistische Probleme geworden ist. Die zweite größere Ergänzung betrifft die vor allem von HUISGEN erschlossenen 1,3-dipolaren Additionen, die erst seit etwa zwei Jahren allgemein bekannt geworden sind. Die deutsche Ausgabe enthält, gleich wie das Original, am Schluß jedes Kapitels eine Reihe von Übungsaufgaben. Es scheint uns, daß diese Übungsaufgaben zum Teil etwas hohe Ansprüche an den Leser stellen. Eine Reihe von Aufgaben dürfte mit den Kenntnissen, die dieses Buch allein vermittelt, nicht lösbar sein. Als Ganzes gesehen, möchten wir diese Übersetzung dem deutschsprachigen Leserkreis wärmstens empfehlen. Das Buch eignet sich zur Gesamtlektüre wie auch, dank einem guten Sachregister, als Nachschlagewerk für spezifische Probleme. Die Übersetzung ist in flüssigem, gut lesbarem Deutsch gehalten.

H. Zollinger

Reaction Heats and Bond Strengths. Von C. T. MORTIMER. 230 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 35s. – Bereits um die Jahrhundertwende sind recht häufig Bestimmungen von Reaktionswärmen durchgeführt worden. Derartige Arbeiten sind dann, bedingt durch die Erkenntnisse über den Mechanismus des Reaktionsablaufes und die Bedeutung der Übergangszustände, für die Reaktionskinetik stark in den Hintergrund getreten. Erst im Laufe der dreißiger Jahre sind kalorimetrische Messungen wieder aufgenommen worden. Bekannt sind vor allem die Bestimmungen von Verbrennungs- und Hydrierungswärmen, welche PAULING für die Resonanztheorie anwandte. Heute findet man eine große Zahl von zuverlässigen Messungen neueren Datums in der Literatur. Es ist deshalb begrüßenswert, daß C. T. MORTIMER es unternommen hat, diese Messungen in einer Monographie zusammenzufassen und zu interpretieren. Dabei ist ihm eine Reihe von Darstellungen der entsprechenden Reaktionen gut gelungen. Es sei z. B. auf die Diskussion der Bildungswärme von Elektronen-Donator-Akzeptor-Reaktionen sowie der Ionisierungsthermodynamik von substituierten Phenolen, Fettsäuren und konjugierten Säuren der Aniline und Pyridine hingewiesen. Das kleine Buch wird einer großen Zahl von Chemikern ein willkommenes Nachschlagewerk dieses Gebietes sein.

H. Zollinger

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 105s. – Das Erscheinen von Lehrbüchern für vorgerücktes Studium der Anorganischen Chemie ist sehr begrüßenswert. Neben dem vor zwei Jahren publizierten Buch von HESLOP und ROBINSON ist das vorliegende das zweite, das im Titel ausdrücklich darauf hinweist, nicht ein elementares Lehrbuch zu sein. Es wäre verlockend, diese beiden angelsächsischen Neuerscheinungen miteinander und mit den bereits in vielfachen Auflagen vorliegenden deutschen Textbüchern, etwa dem «Remy» oder «Hollemann-Wiberg», zu vergleichen. Kurz und vereinfacht, und damit nur oberflächlich richtig, könnte man charakterisieren, daß die neuen Bücher *Lehrbücher*, die deutschen Bücher jedoch eher kleine *Handbücher* sind; einem didaktischen Aufbau unter Verwendung der heutigen theoretischen Einsichten der einen steht eine mehrheitlich enzyklopädische Ansammlung von Fakten mit dürrtiger verständnismäßiger Durcharbeitung der anderen gegenüber. Das vorliegende Buch zeichnet sich gegenüber demjenigen von HESLOP und ROBINSON vor allem durch den größeren Umfang und Materialreichtum aus (was leider nicht zu einem größeren Inhaltsverzeichnis Anlaß gab), womit notwendigerweise der Handbuchcharakter zunimmt. Einer 100 Seiten umfassenden Einführung in die Bindungslehre, welche fast ausschließlich qualitativ bleibt, aber die wesentlichen Bindungsmodelle und die dazugehörige anschauliche Sprache prägnant darstellt, folgen die beiden je etwa 400 Seiten starken Hauptabschnitte über Nichtübergangselemente und Übergangselemente, eine Einteilung, für die viele Argumente geltend gemacht werden können. Der Abschnitt über

Übergangselemente ist zweifellos das beste, was man heute über die Chemie dieser Elemente in der Lehrbuchliteratur finden kann. Einem Kapitel über die charakteristischen Elektronenzustände folgt eine Übersicht der Komplexchemie und der heutigen Theorien über die Metall-Ligand-Bindung, wobei die Autoren in reichem Maße aus ihrer eigenen Forschungstätigkeit schöpfen konnten. Die völlige Durchdringung der phänomenologischen Aspekte mit den physikalischen Daten über Struktur und Spektrum und der theoretischen Interpretation macht die nun folgenden Kapitel über erste, zweite und dritte *d*-Übergangselementreihen sowie der Lanthaniden- und Actiniden-Reihe (nicht ganz auf den neuesten Stande) zur genußreichen Lektüre. Den Organometallverbindungen wird vom anorganischen Standpunkt aus gebührend Beachtung geschenkt. – Der Abschnitt über *Nichtübergangsmetalle* ist dagegen eher konventionell ausgefallen, wenn auch der systematische Rahmen des Periodensystems durch Vergleiche innerhalb und zwischen Gruppen Lebendigkeit gewinnt. Besonders hervorzuheben ist die für die Elemente der zweiten kleinen und der höheren Perioden betonte Bedeutung der *d*-*p*- und *d*-*p*-*p*-Bindungen. Jedem Kapitel ist ein ausführliches Verzeichnis über wichtige Originalarbeiten, Übersichtsartikel und monographische Literatur beigelegt, was sehr wertvoll ist. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich. – Einige Fehler und recht viele Druckfehler sollten bei einer Neuauflage ausgemerzt werden. So ist z.B. die Atomgewichtstafel falsch, indem für die Umrechnung der $O=16$ auf die $^{12}C=12$ -Skala mit 1,00005 multipliziert statt dividiert wurde. S. 37 Elektronenaffinität von F sei nur halb so groß wie die Ionisationsarbeit (absolut) von Cs; S. 50 Ionenbindungen seien keine chemischen Bindungen im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes (die Magie des Bindungsstrichs!); S. 76 HeH im Gas aus He und H im Grundzustand; S. 145 Edelgase bilden keine chemischen Verbindungen (ein verzeihlicher Fehler!); S. 146 HeII ist superconducting (heat –); S. 151 Carbon is completely nonmetallic (Graphit?); S. 255 Struktur von $(NO)_2$ ist nicht bewiesen; S. 301–307 Stereoelektronik: Verwechslung von VB und MO-Modell; S. 314 Halbwertszeit von ^{87}Rb falsch; S. 447 pK von $HClO$ sei 2,7. Der Begriff Hydrolyse wird auf S. 165, 271, 275, 335 für vier verschiedene Reaktionstypen verwendet, die Säure-Basen-Theorie wird ohne Unterscheidung im Sinne von LIEBIG, ARRHENIUS-OSTWALD und BRÖNSTED verwendet. Die Oxydationsstufe ist teils mit römischen, teils mit arabischen Zahlen angegeben, und der Begriff wird nicht definiert. Außerdem fehlen einige wichtige theoretische Prinzipien (Virial-Theorem, Prinzip von Hellmann-Feynman u.a.) und über den metallischen Zustand, Halbleiter, gestörte Festkörper (Katalysatoren), überhaupt Festkörperchemie u.a. erfährt man wenig oder nichts. Schließlich wird im zweiten Teil kaum von kinetischen Studien Gebrauch gemacht, um Reaktionsmechanismen zu stützen. Die Frage ist aktuell: Wo scheiden sich elementare und vorgerückte anorganische Chemie? Es ist nicht immer klar, was die Autoren als elementar voraussetzen (unter anderem die Stöchiometrie). Der größte Teil vom zweiten Abschnitt steht in jedem modernen Elementarlehrbuch. Begrifflich sind viele Elementarlehrbücher konsequenter. Doch tun diese und die vorhergehenden Bemerkungen dieser außerordentlich erfreulichen Publikation kaum Abbruch. E. Schumacher

Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumsbuch. Herausgegeben von E. STAHL. XVI + 534 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 56.–. – Das Grundprinzip der Dünnschicht-Chromatographie ist schon 1938 von ISMAILOV und SCHRAIBER erkannt worden. Aber erst in den letzten Jahren hat dieses Trennverfahren vermehrte Anwendung in der Laboratoriumspraxis gefunden, da es erst in letzter Zeit, vor allem von E. STAHL, dem Herausgeber des vorliegenden Bandes, zur vielseitig anwendbaren und sicher arbeitenden Laboratoriumsmethode entwickelt worden ist. Die Dünnschicht-Chromatographie weist eine erstaunlich große Trennschärfe auf und ist praktisch einfach durchzuführen. Ein weiterer Vorteil erblicken wir auch darin, daß die Methode ohne den Einsatz kostspieliger Apparaturen und Einrichtungen arbeitet. Die Dünnschicht-Chromatographie eignet sich sowohl zur Trennung fettlöslicher Verbindungen, wie etwa der Terpene, fettlöslichen Vitaminen, Steroiden, Pigmenten usw. als auch für wasserlösliche organische Verbindungen, wie wasserlösliche Vitamine, Alkaloide, Arzneimittel, Zucker, Aminosäuren, Nucleotide usw. und auch anorganischer Kationen und Anionen. Trotzdem zurzeit an vielen Orten intensiv an der Weiterentwicklung der Methode gearbeitet wird, ist es begrüßenswert, daß E. STAHL die Initiative ergriffen hat, um in Zusammenarbeit mit einem bestens ausgewiesenen Mitarbeiterstab dieses hervorragend redigierte Laboratoriumsbuch herauszugeben. Dieses Buch wendet sich in erster Linie an die Praktiker. In einem er-

sten, allgemeinen Teil werden alle Grundlagen der Dünnschicht-Chromatographie ausführlich behandelt. In diesem Teil findet sich auch ein ausgezeichnete Beitrag von M. BRENNER und Mitarbeitern über die theoretischen Grundlagen, den auch ausgesprochene Praktiker mit großem Gewinn lesen werden. Weit aus den größten Raum nimmt der spezielle Teil ein, in welchem über die Trennverfahren verschiedener Verbindungsklassen berichtet wird: *Aliphatische Lipide* von H. K. MANGOLD; *Terpenderivate* usw. von E. STAHL und H. JORK; *Vitamine* von H. R. BOLLIGER; *Steroide* von H. WALDI; *Organische Basen*: Alkaloide von D. WALDI, Einfache Indolderivate von E. STAHL, Amine von E. STAHL, Teerbasen von E. STAHL; ferner *Arzneimittel* von H. GÄNSHIRT; *Organische Synthetica* von H. GÄNSHIRT, D. WALDI und E. STAHL; *Hydrophile Pflanzenstoffe* von E. STAHL und P. J. SCHORN; *Aminosäuren und Derivate* von M. BRENNER und Mitarbeitern; *Nucleinsäuren und Nucleotide* von H. K. MANGOLD; *Zucker und Derivate* von E. STAHL; *Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen* von H. SEILER; schließlich ist auch ein Kapitel über die Verwendung der Dünnschicht-Chromatographie in der klinischen Diagnostik und Pharmakologie, von D. WALDI verfaßt, zu erwähnen. Der durchwegs klar und verständlich geschriebene Text ist durch viele, vorzüglich ausgewählte Abbildungen und Tabellen ergänzt. Von Seiten des Verlages hat das Buch eine lobenswert sorgfältige Ausstattung erfahren. Schließlich darf noch vermerkt werden, daß die Originalliteratur bis wenige Wochen vor dem Erscheinen des Buches Berücksichtigung gefunden hat. Den Herausgeber und seine Mitarbeiter sowie auch den Verlag darf man zu diesem ausgezeichneten und mustergültigen Werk beglückwünschen. Dieses Werk wird einem jeden, der sich mit Dünnschicht-Chromatographie beschäftigt, sei er nun Anfänger oder Spezialist, ganz ausgezeichnete Dienste leisten. E. C. Grob

Vom Radiothor zur Uranspaltung. Eine wissenschaftliche Selbstbiographie. Von O. HAHN. 159 + 47 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1962. Gebunden DM 22.50. – Das vorliegende Buch ist eine äußerst fesselnd, ja spannend geschriebene Autobiographie des Autors von den ersten Jahren unseres Jahrhunderts bis zur Entwicklung der Uranspaltung. Unsere Generation weiß kaum mehr, auf wie verschlungenen Wegen die Erkenntnisse auf dem Gebiete der Radioaktivität erarbeitet wurden. Um so dankenswerter ist die lebendige Darstellung des Weges der Radiochemie. Gleichzeitig ist dieses autobiographische Buch eine flüssig geschriebene Einführung in die Radiochemie in ihrem vollen Umfange. Das Buch gipfelt in der Darstellung der Entdeckung der Uranspaltung. Der dramatische Höhepunkt der Geschichte dieser Entdeckung war der Beweis, daß die bei der Spaltung entstehenden Erdalkalien nicht Isotope des Radiums, sondern des Bariums waren. – Als Anhang enthält das Buch den ungekürzten Wiederabdruck von drei Originalarbeiten über die Entdeckung der Uranspaltung. Das Buch kann dem Fachmann wie dem Laien als eine überaus wertvolle Bereicherung der Literatur aus wärmste empfohlen werden. F. G. Houtermans

The Surface Chemistry of Solids. Von S. J. GREGG. 2. Auflage. XVIII + 393 Seiten. Chapman & Hall, London 1962. Gebunden 60 s. – Das Ziel, das der Autor mit diesem interessanten und wertvollen Buch verfolgt, ist, «einen kurzen Überblick über die verschiedenen Zweige der sich rasch entwickelnden Oberflächenchemie» zu geben. Gegenüber der 1. Auflage vor zehn Jahren sind bei der Neubearbeitung aber nur rund 100 Seiten beigelegt worden. Dadurch ist es natürlich nicht möglich, allzutief in die Materie einzudringen. Doch macht diese quantitative Beschränkung das Buch gut lesbar, und es wird deshalb für fortgeschrittene Studenten, die mit der Chemie der Festkörperoberfläche noch nicht vertraut sind, eine große Hilfe sein. – Die thermodynamischen Funktionen für den Adsorptionsprozeß können von zwei Gesichtspunkten her behandelt werden: die gewöhnliche Lösungsthermodynamik betrachtet das Adsorbat und den Adsorbenten als ein System mit zwei Komponenten und führt direkt auf partielle molare Größen. Die zweite Methode, Adsorptionsthermodynamik, betrachtet das Adsorbat als eine einkomponentige Phase im Potentialfeld des Festkörpers und führt direkt auf molare Größen. Der Standpunkt von GREGG entspricht der zweiten Methode. Das kommt schon in der Einleitung zum Ausdruck, wo er einige Eigenschaften, von Festkörpern, die für die Oberflächenchemie eine Rolle spielen, behandelt. Das 2. Kapitel ist der Gas-Festkörper-Grenzfläche gewidmet, und vor allem der Abschnitt über die Interpretation der Adsorptions-Isothermen ist sehr gut geschrieben, wobei im folgenden das Gewicht auf die Adsorptionsentropie gelegt wird, deren Aspekte in vier Abschnitten gut zusammengefaßt sind. – Nach den allgemeinen Prinzipien über Festkörper-Festkörper- und Festkörper-Flüssig-

keits-Grenzflächen werden allgemeine Eigenschaften von fein dispersen Partikeln beschrieben. Die zahlreichen Photographien illustrieren den Text in geeigneter Weise. Dann wird sehr ausführlich über aktive Festkörper geschrieben und deren Herstellungsmethoden dargestellt. In einem kurzen Kapitel werden dann die verschiedenen Arten der Chromatographie vom Standpunkt der Oberflächenchemie aus behandelt, und zum Schluß werden noch einige Stichworte zur Kinetik der Oberflächenreaktionen, wie Wachstum und Keimbildung, gegeben. – Obwohl die Untersuchung der Oberfläche von Festkörpern das Gebiet ist, wo sich Physik und Chemie treffen sollten, werden die physikalischen Untersuchungsmethoden, die in den letzten zehn Jahren neu hinzugekommen sind (Feldelektronenmikroskopie, NMR und dielektrische Messungen an Oberflächen) überhaupt nicht erwähnt. – Das Buch ist sehr stimulierend geschrieben; es muß jedoch bedauert werden, daß der Autor nicht mehr Platz für eine ausgedehntere Behandlung der wichtigeren Aspekte hatte.

B. Federer

Chemie der Heterocyclen. Eine Einführung. Von A. ALBERT. VIII + 399 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 46.–. – Bei der vorliegenden Ausgabe handelt es sich um eine Übersetzung des englischen Originals *Heterocyclic Chemistry*, das 1959 erschien und an dieser Stelle bereits rezensiert wurde (vgl. *Chimia* 14 [1960] 137). Es ist nicht nur sehr zu begrüßen, daß damit endlich eine kurze Einführung in das große und immer wichtiger werdende Gebiet der heterozyklischen Chemie in deutscher Sprache vorliegt, sondern auch, daß die Wahl des Übersetzers gerade auf das Buch von A. ALBERT fiel. Dank seiner originellen Gliederung und der betonten Berücksichtigung physikalisch-chemischer Methoden und Daten ist es als Ergänzung zu umfangreichen Spezialmonographien denkbar geeignet. Auf Grund der Zusammenarbeit zwischen Verfasser und Übersetzer war es möglich, neuere Ergebnisse und Entwicklungen zu berücksichtigen. Immerhin halten sich diese Zusätze in relativ engen Grenzen. Im Kapitel über Spektren ist die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie in einem Satz erwähnt und mit einem Literaturzitat von 1956 auf Anwendungen verwiesen! Drucktechnisch ist diese Ausgabe vom Verlag ausgezeichnet ausgestattet. Auf den Vorsatzblättern zu Beginn und am Ende des Buches befinden sich bezifferte Formeln der wichtigsten Ringsysteme. Die Formeln im Text sind bedeutend übersichtlicher und klarer angeordnet als im englischen Original. Das gleiche gilt für die Zitate, welche nicht am Ende des Buches, sondern laufend auf jeder Seite angeführt werden. Alles in allem darf diese flüssige Übersetzung jedem Studierenden empfohlen werden.

O. A. Stamm

Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen. Von K. DOERFEL. IV + 98 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, und Bergmann, München 1962. Broschiert DM 14.80.– In zunehmendem Maße werden in den Experimentalwissenschaften die Versuche nach den Verfahren der mathematischen Statistik geplant und ausgewertet. Immer mehr gewinnt die Auffassung an Boden, daß zahlenmäßig erfaßbare Versuchsergebnisse nach den Grundsätzen dieses jungen Zweiges der angewandten Mathematik bearbeitet werden sollten. Trotz dieser grundsätzlichen Einsicht unterbleibt in der Praxis sehr oft die statistische Auswertung von Versuchsdaten, weil der Chemiker während seiner Ausbildungszeit nicht in die Denkweise der mathematischen Statistik eingeführt werden konnte. Die rasch fortschreitende Entwicklung dieses Fachgebietes, die lebhaftere Auseinandersetzung um die gedanklich anspruchsvollen mathematischen Probleme erschweren dem Außenstehenden den Überblick. Diese Schwierigkeiten hindern den Experimentator sehr oft daran, bei der Bearbeitung seiner besonderen Fragestellungen die Methoden der mathematischen Statistik zweckmäßig und sinnvoll einzusetzen. Um dem analytisch tätigen Chemiker eine Brücke zum Verständnis der mathematischen Statistik zu schlagen, zeigt K. DOERFEL an praktischen Beispielen, wie sich statistische Grundsätze und Verfahren in der quantitativen Analyse anwenden lassen. In geschickter Weise geht der Verfasser von den Fragestellungen des analytischen Chemikers aus und legt dar, wie das statistische Werkzeug für die kritische Beurteilung von quantitativen Analysenverfahren und für die Auswertung von Analysedaten herangezogen werden kann. K. DOERFEL beschränkt sich bewußt darauf, die Anwendungen der statistischen Verfahren zu demonstrieren, die Voraussetzungen für den Einsatz dieser mathematischen Hilfsmittel zu klären und dem Chemiker anhand von Zahlenbeispielen zu zeigen, wie die notwendigen Berechnungen praktisch durchzuführen sind. Auf eine Darstellung der mathematischen Grundlagen verzichtet der Verfasser; zahlreiche Hinweise auf Lehrbücher und Originalarbeiten bieten dem interessierten Leser die Möglichkeit, den Zugang zur statistischen Spezialliteratur

zu finden. Die Arbeit DOERFELS ist didaktisch gut aufgebaut; die Beispiele sind zweckmäßig ausgewählt und durch aufschlußreiche Abbildungen bereichert worden. Der Autor hat sich der Mühe unterzogen, die Spezialliteratur der mathematischen Statistik eingehend durchzuarbeiten und diejenigen Verfahren vorzuschlagen, die sich in besonderem Maße für die Anwendung im Laboratorium eignen. Dabei berücksichtigt der Verfasser selbst jüngst erschienene Publikationen, so daß seine Arbeit dem Wunsche nach einer zeitgemäßen Darstellung Rechnung trägt. Die Arbeit DOERFELS eignet sich im Hochschulunterricht als Einführung des Chemikers in die Anwendung der mathematischen Statistik für die Quantitative Analyse; sie bietet aber auch dem bereits in der Praxis stehenden Chemiker die Möglichkeit, sich bei der Durcharbeitung der gebotenen Beispiele eine Vorstellung über die für die chemische Methodik wichtige Entwicklung dieses neuen Fachgebietes ins Bild zu setzen

F. H. Schwarzenbach

Elements of General and Biological Chemistry. An Introduction to the Molecular Basis of Life. Von J. R. HOLM. X + 470 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 45s. – Das Buch wendet sich, wie der Verfasser sagt, vor allem an künftige Mittelschullehrer, an das medizinische Hilfspersonal, aber auch an die Eltern im Atomzeitalter, die sich den präzisen Fragen ihrer Kinder nicht gewachsen fühlen. – In der ersten Hälfte des Textes wird der Leser in die anorganische und anschließend in die organische Chemie eingeführt. Unter Umgehung schwieriger Einzelheiten wird auf knapp 250 Seiten ein einprägsames, modernes Bild der beiden Disziplinen soweit entworfen, als es für das Verständnis der in der zweiten Buchhälfte dargestellten Biochemie erforderlich erscheint. – Der biochemische Teil enthält eine Darstellung der Stoffklassen der Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße, und nach einem Kapitel über Enzyme und Hormone als biochemische Katalysatoren und Aktivatoren wird die Verdauung und darauf der Stoffwechsel der behandelten Verbindungsklassen durchgenommen. – Ein Kapitel handelt von der Biochemie der Vererbung und ein weiteres von wichtigen Körperflüssigkeiten. Abschließend kommen Elemente der Radioaktivität und Strahlungslehre und die chemischen Grundlagen der Strahlenschädigung zur Sprache. Dem Verfasser ist es auch im zweiten Teil gelungen, komplexe Gegebenheiten und Theorien kurz und sauber darzustellen. Das Buch ist reichlich und gut illustriert und bietet dem Lernenden am Schluß jedes Kapitels eine Literaturauswahl zur Vertiefung des Gebotenen, eine kurze Zusammenfassung des Stoffes sowie Aufgaben und Übungen. – Das lebendig und flüssig geschriebene Buch darf den Interessenten – zu denen auch Chemiker zählen mögen, die beruflich der Biochemie fernstehen – warm empfohlen werden.

C. Schneider

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. – Obwohl die Stereochemie einen der wichtigsten und zugleich schwierigsten Aspekte der organischen Chemie darstellt, fehlte bisher eine umfassende und einheitliche Darstellung, wie sie erstmalig von WITTIG vor etwa dreißig Jahren versucht worden war; seither gab es nur Monographien. Nunmehr hat ELIEL ein modernes Lehrbuch von mittlerem Umfang geschrieben, das in 15 Kapiteln alle wichtigen Teile des Gebietes abhandelt: Optische Isomerie; Asymmetrisches C-Atom; Racemate; Konfiguration; Konstellation und Reaktivität von Ketten; Stereochemie von Ringen; Konstellation von Sechsringen; Form von anderen Ringen; Anellierte und verbrückte Systeme; Allene; *cis-trans*-Isomerie; Tricovalenter Kohlenstoff; Optische Rotation und Rotationsdispersion; Stereoselektive Synthese und Polymerisation. – Das Buch wendet sich an fortgeschrittene Studenten; es wird allen Chemikern, die ihre Kenntnisse auf den neuesten Stand bringen wollen, willkommen sein. Enzyklopädische Vollständigkeit ist nicht erstrebt; vielmehr sind alle wichtigeren Gegenstände durch gut ausgewählte Beispiele verdeutlicht. Durch etwa 900 Zitate ist die wichtigere Literatur erschlossen, sowohl Originalarbeiten als auch Übersichtsartikel. Aber auch Einzelbefunde, die zwar keine praktische Bedeutung besitzen, aber für das logische Gebäude der Stereochemie wichtig oder interessant sind, sind nicht vergessen worden. In den reichgesäten Fußnoten läßt sich der Autor zu einigen von den zahlreichen Abschweifungen, die für die Stereochemie charakteristisch sind, verlocken, doch ist das Ganze bemerkenswert straff gehalten. Auf den klassischen Grundlagen aufbauend, dringt er durchwegs zu den modernsten Ansichten vor. Dem Leser dieses Buches werden die wichtigen Fortschritte gegenwärtig, die die Stereochemie in den letzten fünfzehn Jahren gemacht hat.

H. Dahn

Horizons in Biochemistry. Von A. SZENT-GYÖRGYI. XIV + 604 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 16.00. – Ein ungewöhnliches Buch, einem außergewöhnlichen Manne, ALBERT SZENT-GYÖRGYI, gewidmet. Freunde und Kollegen haben wissenschaftliche Artikel beigetragen, und was entstanden ist, ist ein Werk, das den Geist des Mannes, dem es gewidmet ist, mehr atmet als eine Biographie: seine Vielseitigkeit, seine geniale spekulative Intuition und seine wissenschaftliche Präzision. Dabei liegt es weniger in der Absicht der einzelnen Beiträge, Rückblick, kritische Durchsicht oder Zusammenfassung zu geben, sondern vielmehr Ausblick, Extrapolation von Gesichertem oder gegenwärtig Aktuellem ins Unge-sicherte zu vermitteln. Daß sich dieses Extrapolieren nicht im Un-endlichen verläuft, daß es zurückwirkt und Impuls und Antrieb für die zähe und langwierige Detailarbeit abgibt, das ist das Wertvolle an diesem Buch. Sicher kann ein solcher Versuch, die Biochemie in ein Weltbild einzufügen, nicht endgültig oder statisch sein. Kann und soll er das überhaupt? Einige besonders aktuelle Themen seien willkürlich herausgegriffen: die Evolution der Photosynthese, der Biolumineszenz und der Informationsübertragung, die Katalyse in Zelle und Reagensglas, Moleküle als Halbleiter, die molekulare Struktur des Wassers. – Die Themen, inhaltlich straff und klar, das Wesentliche über den gegenwärtigen Stand der Dinge zusammen-fassend, zeigen, daß sich in der Biochemie allmählich ein Horizont abzuzeichnen beginnt.

A. Hicklin

Inorganic Polymers. Von F. G. A. STONE und W. A. G. GRAHAM. XII + 631 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 19.50. – In Anbetracht des großen Interesses, das den metallorganischen Polymeren in den letzten Jahren entgegengebracht wird, ist eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes zu begrüßen. Der Titel des Werkes entspricht nicht ganz seinem Inhalt. Das Buch behandelt nämlich nicht nur die rein anorganischen Polymeren vom Typ des Phosphornitrilchlorids oder der Gläser, sondern auch die anorganisch-organischen Polymeren vom Typ der Silicone, der Alkyl- und Arylsulfane usw. In neun verschiedenen Kapiteln ist unser heutiges Wissen auf dem behandelten Gebiet in klarer Form zusammen-gefaßt. – In dem 1. Kapitel werden die allgemeinen Eigenschaften von Polymeren (Größe, Gestalt, Kristallinität, Löslichkeit, visko-elastisches Verhalten, kinetische Theorie der Kautschukelastizität u. dgl.) behandelt. Die nächsten Kapitel sind den speziellen Polymeren gewidmet: In Kapitel 2 werden die phosphorhaltigen, in Kapitel 3 die schwefelhaltigen, in Kapitel 4 die borhaltigen, in Kapitel 5 die siliciumhaltigen Polymerisationsprodukte besprochen. Kapitel 6 be-handelt die Organo-Polymeren des Silicons, Germaniums, Zinns und Bleis und Kapitel 7 die polymeren Metall-Alkoxide, Organometall-oxane und Organometalloxanosiloxane. Die Koordinationspolymeren werden in Kapitel 8 und die «electron-deficient»-Polymeren in Ka-pitel 9 behandelt. – Jedem der einzelnen Kapitel ist eine allgemeine Einführung vorangestellt. Den Phthalocyaninen, die keine typischen Hochpolymeren darstellen, sind ebenfalls einige Seiten gewidmet. – Das Buch kann als eine wertvolle Bereicherung des einschlägigen Schrifttums betrachtet werden.

H. Hopff

Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band IV: Deutsch-Französisch. Herausgegeben von A. M. WITTFORT. XVI + 534 Seiten. Verlag Han-ser, München 1962. Kunststoffeinband DM 72.–. – Bei der starken Entwicklung des Gesamtgebietes der Kunststoffe ist das Erscheinen von Fachwörterbüchern, die das Studium fremdländischer Publi-kationen und vor allen Dingen der Patentliteratur sehr erleichtern, zu begrüßen. In dem vorliegenden *Kunststofftechnischen Wörterbuch* liegt nicht nur eine bloße Übersetzung der einschlägigen Fachaus-drücke vor, sondern die Werkzeuge und Verfahren sind durch sehr klare Zeichnungen illustriert, die dem Buch einen besonders hohen Wert verleihen. – Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, und seine Anschaffung kann daher jedem Praktiker und wissenschaftlich auf dem Kunststoffgebiet Tätigen sehr empfohlen werden. H. Hopff

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chimie minérale théorique et expérimentale à l'usage de l'enseignement supérieur, vol. I. Von F. GALLAIS. 2. Auflage. X + 401 Seiten. Ver-lag Masson, Paris 1963. Gebunden 55 NF.

Reactions of Organic Compounds. A Textbook for the Advanced Stu-dent. Von R. C. FUSON. VIII + 765 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, London/New York 1962. Gebunden 98s.

Analytik des Kaliums. Klassische und moderne Trennungs- und Be-stimmungsmethoden mit Leistungsvergleichen in kritischer Sicht. Von H. TOLLERT. Die chemische Analyse, Band 51. XVI + 407 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 79.–

Adsorption and Collective Paramagnetism. Von P. W. SELWOOD. X + 189 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 7.50.

Residue Reviews, Vol. 1: *Residues of Pesticides and Other Foreign Che-micals in Foods and Feeds.* Edited by F. A. GUNTHER. IV + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Ge-bunden DM 22.–.

The Analytical Chemistry of Indium. Von A. I. BUSEV. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 5. XVI + 288 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Gebunden 84s.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4., völlig neu ge-staltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band XIV/2: *Makromolekulare Stoffe*, Teil 2. LXXII + 1251 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 272.–.

Ionen-Austauscher. Eigenschaften und Anwendungen. Von K. DORFNER. VIII + 163 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Gebun-den DM 28.–.

Handbuch der Physik. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Band XIII: *Thermodynamik der Flüssigkeiten und Festkörper.* VI + 679 Sei-ten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebun-den DM 198.–.

Transactions of the Society of Rheology, Vol. VI. Herausgegeben von E. H. LEE. 304 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 85s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lyofix NC* ist ein reaktives, nicht chlorrückhaltendes Kunstharz für die Wash-and-Wear-Ausrüstung der Baumwolle. Die damit be-handelte Ware ist gut formbeständig, knitterarm und nach dem Waschen leicht zu bügeln. Die Effekte sind gut waschecht und blei-ben auch bei mehrmaligem Waschen erhalten. Während der Aus-rüstung oder beim Waschen mit chlorhaltigen Mitteln und nach-träglichem Bügeln tritt keine Vergilbung ein. Die mit *Lyofix NC* behandelten Textilien zeigen eine gute Hydrolysenbeständigkeit ge-genüber Mehrfachwäsche und Absäuern. *Lyofix NC* läßt sich mit den verschiedensten Applikationsprodukten einbadig kombinieren. Solche Kombinationen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Bad-stabilität aus.

® *Deorlinlicht-Farbstoffe* sind eine neue Gruppe von basischen Farbstoffen zum Färben und Bedrucken von Polyacrylnitril- und Modacryl-Faserstoffen. Die ersten drei Vertreter dieser Klasse, *Deorlinlichtgelb 4RL*, *Deorlinlichtrot CBL*, *Deorlinlichtblau BL*, zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: hervorragende Licht-echtheit, selbst in hellen Tönen; sehr gute Naßechtheiten; vorzüg-

liche Kombinierbarkeit; hohe Brillanz. *Deorlinlicht*-Farbstoffe sind deshalb die idealen Ausgangskomponenten für die Trichromiefärberei und ermöglichen die Herstellung einer unbeschränkten Zahl von mo-dischen Kombinationstönen mit ausgezeichneten Gesamtechtheiten.

® Registrierte Marke.

Errata

Es muß richtig heißen:

Band 16, Seite 423: *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.* Von H. AUERHOFF. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stutt-gart 1962.

Band 17, Seite 28: Chemische Gesellschaft Zürich. Sitzung vom 12. Dezember 1962. Dr. J. W. CORNFORTH (Chemical Enzymology Laboratory, «Shell» Research Ltd., London).

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

Methoden der Dimensionsbestimmung an dispersen Systemen

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer, Bern
zum sechzigsten Geburtstag (17. März) gewidmet

Bestimmung der Form und Größe von Makromolekülen aus rheologischen Messungen *

Von ANTON PETERLIN

Camille Dreyfus Laboratory, RTI, Durham (N. C., USA)

Summary

The hydrodynamic translational resistance (free diffusion, sedimentation in a gravitational or in an inhomogeneous electrical field), the disturbance of laminar flow (viscosity) and the streaming birefringence intrinsically depend on the dimensions, permeability, deformation and orientation of the dissolved macromolecule. Therefore, these rheological measurements can be applied to determine the molecular weight and the mean dimensions in solution at rest and in laminar flow.

The ratio of sedimentation and diffusion constant yields the molecular mass independently on any model assumption. Intrinsic viscosity, sedimentation or diffusion constants too, after a proper calibration by solutions of high polymers of known molecular weight and polydispersity, can be used for the relative determination of the molecular weight.

In contrast to the molecular weight, the shape determination needs a well defined molecular model to start with. The porous sphere model is probably not very realistic. The random coil model with hampered flow seems to represent better the macromolecule in solution but it requires the exact knowledge of all intramolecular distances. Therefore, it can be strictly applied only in the case of the ideal solution. The coil dimensions, according to both models, agree sufficiently well with data from light scattering. With branched molecules the situation turns out to be more complicated although for star-like branching the random coil model seems to be adequate.

By combining the amount of streaming birefringence and the extinction angle one obtains, irrespective of a molecular model, the average coil deformation due to laminar flow. It turns out to nearly correspond to the expansion of a perfectly flexible coil in the case of poly-isobutylene, yet with nitrocellulose the deformation is markedly minor.

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

Einleitung

Ein lineares Makromolekül, z. B. ein Polystyrolmolekül, ist in Lösung nicht völlig gestreckt, sondern wegen der mehr oder minder freien Drehbarkeit um die Valenzbindungen zufallsmäßig geknäuel. Der quadratische Mittelwert des Endpunktabstandes h

$$h^2 = \langle r^2 \rangle \quad (1)$$

wäre dementsprechend neben der Länge L des gestreckten Molekülfadens

$$L = P \cdot b_0, \quad (2)$$

wobei P Polymerisationsgrad $= M/M_0$,
 M_0 Molekulargewicht des monomeren Grundbausteines,
 b_0 röntgenographisch bestimmte Länge des Monomeren,

die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Gestalt und Größe des gelösten Makromoleküls. Mittelt man unter Festhalten des einen Endes über alle möglichen Konfigurationen, so wird die Verteilung der Lage des anderen Endpunktes kugelsymmetrisch, da bei ruhender Lösung ja keine Raumrichtung irgendwie bevorzugt ist. Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte hat ihr Maximum bei $r = 0$ und muß für $r \geq L$ verschwinden. Sie wird sehr gut durch die Gaußsche Verteilung

$$\Phi(r) = (\mu/\pi)^{3/2} e^{-\mu r^2} \quad (3)$$

$$\mu = 3/2h^2$$

wiedergegeben, die für fast alle praktischen Anwendungen genügt und nur bei Annäherung an die Grenze $r = L$

versagt, wo die wahre Dichte unstetig auf Null absinkt, während Gl. (3) ohne Rücksicht auf die Molekülgrenze einen stetigen Abfall mit r ergibt.

Nun ist die mittlere quadratische Länge h (effektiver Durchmesser des Knäuels) ganz prinzipiell nicht einer direkten Messung zugänglich. Im Translationswiderstand tritt der Mittelwert des reziproken Abstandes zweier beliebiger, nichtidentischer Fadenelemente, bei der Viskositätszahl noch dazu der quadratische Mittelwert dieser Abstände auf. Der gleiche Mittelwert ergibt sich aus der Anfangsneigung der Winkelabhängigkeit

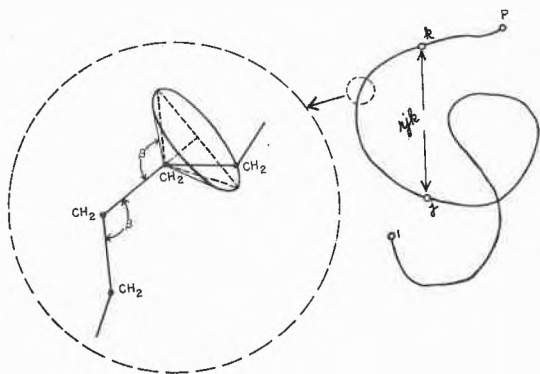


Abb. 1. Modell des statistisch geknäuelten Fadenmoleküls Polyäthylen

der Lichtstreuung. Wenn j und k zwei verschiedene monomere Fadenelemente des linearen Makromoleküls bedeuten, dann definiert der quadratische Mittelwert aller intramolekularen Abstände

$$R^2 = (1/2 P^2) \sum_j \sum_k \langle r_{jk}^2 \rangle = \langle \langle r_{jk}^2 \rangle \rangle / 2 \quad (4)$$

den *Trägheitsradius*, der zusammen mit der Länge L die Abmessungen des gelösten Makromoleküls charakterisiert. Wenn für alle intramolekularen Abstände der quadratische Mittelwert proportional der Länge des dazugehörigen Fadenabschnittes ist,

$$\begin{aligned} h_n^2 &= h_{jk}^2 = n \cdot b^2 \\ h^2 &= h_P^2 = P \cdot b^2 \\ n &= |j - k|, \end{aligned} \quad (5)$$

b effektive Länge der monomeren Einheit, dann gilt

$$h^2 = h_0^2 = 6 R^2. \quad (6)$$

Der effektive Knäueldurchmesser ist gleich dem mit 2,45 multiplizierten Trägheitsradius (*Gaußscher Knäuel*). Dieser Fall ist in idealer Lösung, d.h. beim Floryschen Θ -Punkt verwirklicht, wo der zweite Virialkoeffizient verschwindet. Kann man dabei noch annehmen, daß auch für alle Abstände r_n eine der Gl. (3) analoge Wahrscheinlichkeitsverteilung gilt, dann ist auch der Mittel-

wert aller reziproken intramolekularen Abstände proportional zu $1/h$.

In nichtidealem Lösungsmittel ($T \neq \Theta$) ist wegen des Volumeneffektes der Knäuel ungleichmäßig aufgeweitet, die Abstände zwischen weiter auseinanderliegenden Ketenelementen werden stärker vergrößert als die zwischen nächsten Nachbarn. Dementsprechend vergrößert sich der Faktor in Gl. (6), und zwar um so mehr, je ungleichmäßiger die Aufweitung ist. Eine entsprechende Korrektur ist auch beim Mittelwerte der reziproken Abstände einzuführen.

In rheologischen Messungen wird entweder der hydrodynamische Widerstand bei der *Translation* (freie Diffusion, Sedimentation) oder die Störung der *laminaren Strömung* (Viskosität) bzw. die sich dabei ergebende Doppelbrechung (Strömungsdoppelbrechung) untersucht. Da der letzte Effekt optische Messungen erfordert, soll er vorläufig zurückgestellt werden. Eine Behandlung desselben in diesem Rahmen ist jedoch angebracht, da er zusammen mit dem nichtnewtonschen Verhalten der Viskosität Aufschlüsse über die Gestaltsänderungen des Makromoleküls in laminarer Strömung liefert.

Um Aussagen über das Einzelmolekül zu erhalten, sind alle Messungen, die aus rein technischen Gründen immer bei einer endlichen Konzentration ausgeführt werden, vorerst auf unendliche Verdünnung (Konzentration Null) zu extrapolieren. Die so ermittelten Grenzwerte sind spezifisch für das Verhalten des isolierten Makromoleküls.

Rein rheologische Methoden

Das hydrodynamische Verhalten des gelösten Makromoleküls kann man entweder durch das Modell einer starren, undurchlässigen Kugel, einer teilweise durchlässigen Kugel oder eines teilweise durchspülten Knäuels beschreiben. Im ersten Falle hat man einen einzigen Parameter, den Durchmesser der Kugel, der aus einer Messung entweder des Translationswiderstandes (TW) oder der Viskositätszahl (VZ) bestimmt werden kann. Stehen beide Messungen zur Verfügung, so können die unabhängig ermittelten Werte für den Durchmesser miteinander und mit dem aus Lichtstreuung verglichen und zur Prüfung des Modells benützt werden. In beiden anderen Modellen tritt neben des Durchmessers der Kugel bzw. des Trägheitsradius des Knäuels noch die Permeabilität auf, also zwei Parameter, die zur Bestimmung zwei unabhängige Messungen verlangen, z.B. TW und VZ , oder TW bzw. VZ mit der entsprechenden Molekulargewichtsabhängigkeit. Die so erhaltenen Werte können dann entweder untereinander und der Trägheitsradius insbesondere mit dem aus der Lichtstreuung erhaltenen verglichen werden. Eine wesentliche Einschränkung bei allen derartigen Vergleichen bringt die Polydispersität der hochmolekularen Proben, durch die die Ergebnisse einzelner Meßmethoden um desto mehr gegeneinander verschoben werden, je mehr sich die Ar-

ten der auftretenden Mittelwerte voneinander unterscheiden. Die Lichtstreuung ergibt den z -Mittelwert des Quadrats, die VZ den Zahlenmittelwert der dritten Potenz, der TW den Zahlenmittelwert des reziproken Wertes des Trägheitsradius.

Im allgemeinen führt man deshalb Korrekturfaktoren, die sich aus dem Uneinheitlichkeitskoeffizienten M_w/M_n ableiten, ein und multipliziert mit ihnen die aus den verschiedenen Mittelwertsarten gewonnenen Größen, um sie dann miteinander vergleichen zu können. Das Verfahren ist um so mehr berechtigt, je enger beieinander M_w und M_n zu liegen kommen, je einheitlicher also die untersuchten Präparate sind.

1. Undurchlässige starre Kugel

Die Translationsdiffusionskonstante

$$D = kT/\eta_0 W \quad (7)$$

und die Sedimentationszahl

$$[s] = s/(1-\bar{v}\rho) = M/NW, \quad (8)$$

worin k Boltzmannsche Konstante,
 T absolute Temperatur,
 N Loschmidtsche Zahl,
 η_0 Viskosität des Lösungsmittels,
 W Translationswiderstandsfaktor,
 s auf Beschleunigung 1 cm/sec^2 reduzierte Sedimentationsgeschwindigkeit,
 $\bar{v}$ spezifisches Volumen des Makromoleküls,
 ρ Dichte des Lösungsmittels,

messen den Translationswiderstand $\eta_0 W$, d.h. die Kraft, die notwendig ist, um das Molekül mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Lösungsmittel mit Viskosität 1 Poise zu bewegen.

Die Ähnlichkeit der Ausdrücke für D und s ermöglicht eine von allen Vorstellungen über das hydrodynamische Verhalten des Moleküls unabhängige Bestimmung des Molekulargewichtes

$$M = NkT[s]/\eta_0 D. \quad (9)$$

Dieses kann auch aus anderen Messungen gewonnen werden, z. B. aus dem Sedimentationsgleichgewicht, dem osmotischen Druck, der Lichtstreuung und aus der Viskositätszahl bei vorheriger Eichung mit Proben von bekanntem Molekulargewicht. In einem solchen Falle erübrigt sich dann die Messung der beiden Größen D und $[s]$, da sie bis auf den Faktor $M\eta_0/NkT$ das gleiche Ergebnis liefern und deshalb die Kenntnis einer von ihnen genügt. Dabei soll gleich hervorgehoben werden, daß die Kenntnis von M eine unbedingte Vorbedingung zur Bestimmung der Teilchendimensionen L und R ist. Die Länge L ist bei bekanntem b_0 nach Gl. (2) aus dem ermittelten Polymerisationsgrad zu berechnen. Der Trägheitsradius dagegen erfordert ein genaueres Eingehen auf die Strömungsverhältnisse im und um das gelöste

Makromolekül, ehe man ihn aus rheologischen Daten ableiten kann. Dazu ist im allgemeinen die Kenntnis von M notwendig. Nur beim Modell der starren, undurchlässigen Kugel kann man R aus W direkt berechnen, ohne M zu kennen.

Im Falle der makromolekularen Lösung wird der beobachtete Widerstandskoeffizient

$$W = kT/\eta_0 D = M/N[s] = 3\pi d_w, \quad (10)$$

dem Mittelwert über alle möglichen Molekülkonfigurationen, d.h. einer mittleren effektiven Kugel mit Durchmesser d_w , entsprechen. Vergleicht man diesen Wert mit dem aus Lichtstreuung ermittelten Trägheitsradius R_{LS} , so bekommt man nach FOX und FLORY¹

$$\begin{aligned} R_w &= 0,75 d_w = 0,0796 W, \\ d_w &= 1,33 R_w, \\ W &= 12,56 R_w. \end{aligned} \quad (11)$$

Messungen an Polyisobutylen (PIB) – aus diesen wurde der Proportionalitätsfaktor $0,75$ abgeleitet –, Polystyrol, Polymethylmetacrylat (PMMA) usw. ergeben eine zufriedenstellende Übereinstimmung dieser so bestimmten R_w mit denen aus Lichtstreuung (Tabellen 1 und 2). Die Verhältnisse sind weniger günstig bei Cellulosederivaten, deren Moleküle in der Lösung weit offenere Knäuel als andere Hochpolymere mit gleichem Polymerisationsgrad bilden.

Die Viskositätszahl einer Suspension kugelförmiger Teilchen ist nach EINSTEIN gleich der mit $2,5$ multiplizierten Dichte der Kugeln. Für eine hochpolymere Lösung hat man die Einzelmoleküle durch Kugeln mit einem mittleren Durchmesser d_η , der im allgemeinen vom d_w wegen der ganz anderen Strömungsart verschieden sein wird, zu ersetzen:

$$[\eta] = 2,5\rho = (10\pi/3)(d_\eta/2)^3 N/M. \quad (12)$$

Unter der naheliegenden Annahme, daß wiederum R und d_η einander proportional sind, errechneten FOX und FLORY aus Messungen an PIB:

$$\begin{aligned} R_\eta &= 0,632 d_\eta = 0,676 \cdot 10^{-8} (M[\eta])^{1/3}, \\ d_\eta &= 1,576 R_\eta, \\ [\eta] &= 3,1 \cdot 10^{24} R_\eta^3 / M = \Phi_{FF} R_\eta^3 / M. \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Beziehung zusammen mit Gl. (11) hat sich bei sehr vielen Systemen und insbesondere beim Θ -Punkt so gut bewährt, daß sie ganz allgemein und mit gutem Recht

¹ P. J. FLORY, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 303; P. J. FLORY und T. G. FOX, *J. Physic. Chem.* 53 (1949) 197; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 745; *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1904, 1909, 1915; H. L. WAGNER und P. J. FLORY, *ibid.* 74 (1952) 2517; L. MANDELKERN und P. J. FLORY, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 212; L. MANDELKERN, W. R. KRIGBAUM, H. A. SCHERAGA und P. J. FLORY, *ibid.* 20 (1952) 1392; S. NEWMAN und P. J. FLORY, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 121.

zur raschen Bestimmung der Knäuelabmessungen von Hochpolymeren in verdünnter Lösung herangezogen wird, wenn nicht besonders hohe Genauigkeit angestrebt wird und das untersuchte System nicht zu ausgefallen ist. Die Unterschiede zwischen R_W und R_η liegen meistens innerhalb der Fehlergrenzen von W und $[\eta]$ (Tabellen 1 und 2). Es mag jedoch vorkommen, daß R_W und R_η weit besser untereinander übereinstimmen als mit R_{LS} , wie das bei der Nitrocellulose in Aceton der Fall ist (Tabelle 1). Dieses Versagen des Modells der starren, undurchlässigen Kugel ist am besten nicht aus der eventuellen Verschiedenheit von R_W und R_η , sondern aus der Abweichung des Ausdrucks

$$\frac{(M[\eta])^{1/3}}{W} = 1,162 \cdot 10^7 \quad (14)$$

vom hingeschriebenen Idealwert abzulesen. PIB und Polystyrol zeigen keine nennenswerten Unterschiede, während Polymethylmetacrylat (Tabelle 2) und insbesondere Nitrocellulose (Tabelle 1) so stark abweichende Werte ergeben, daß man zur zufriedenstellenden Beschreibung dieser Systeme ein verfeinertes Modell heranziehen muß. Dieser Fall tritt um so eher ein, je besser das Lösungsmittel ist, weil dabei der Knäuel ganz beträchtlich aufgeweitet wird. In schlechten Lösungsmitteln und insbesondere beim Θ -Punkt ist jedoch der Knäuel so dicht, daß sein hydrodynamisches Verhalten durch das Modell der undurchlässigen Kugel ausgezeichnet wiedergegeben wird. Selbstverständlich darf man nicht erwarten, daß diese Verhältnisse schon bei den niedrigsten Gliedern einer polymeren Reihe vorzufinden sein werden. Das rheologische Verhalten von Monomeren, Dimeren, Trimeren kann bestimmt noch nicht nach den Gesetzen der Kontinuums hydrodynamik ermittelt werden.

2. Halbdurchlässige Kugel

Die hydrodynamische Durchlässigkeit kann durch die Tiefe λ charakterisiert werden, in der bei einer unendlich dicken Platte die Strömung auf den e -ten Teil des Oberflächenwertes abgesunken ist. Ihr Quadrat ist gleich der reziproken Widerstandsdichte in der Platte. Beim gelösten Makromolekül, das man durch eine Kugel mit Durchmesser d ersetzt, ergibt sich so der Wert

$$\lambda^2 = V/P\Lambda = d^3/36Pa, \quad (15)$$

- V Rauminhalt der Ersatzkugel,
 $\Lambda = 6\pi a$ hydrodynamischer Widerstandskoeffizient der monomeren Einheit,
 a hydrodynamischer Radius derselben.

Daraus ergibt sich der Durchspülungsparameter

$$\sigma = d/2\lambda = 3(Pa/d)^{1/2} \quad (16)$$

mit dem Wert Null für den völlig durchlässigen und Unendlich für den undurchlässigen Knäuel. Unter Ein-

führung dieses Parameters werden nach BRINKMAN² und DEBYE-BUECHE³ die Gleichungen (10) und (12) mit je einem zwischen 0 (für $\sigma = 0$) und 1 (für $\sigma = \infty$) liegenden Faktor multipliziert

$$\begin{aligned} W &= 3\pi d\Psi(\sigma), \\ [\eta] &= (10\pi/3)(d/2)^3(N/M)\Phi(\sigma). \end{aligned} \quad (17)$$

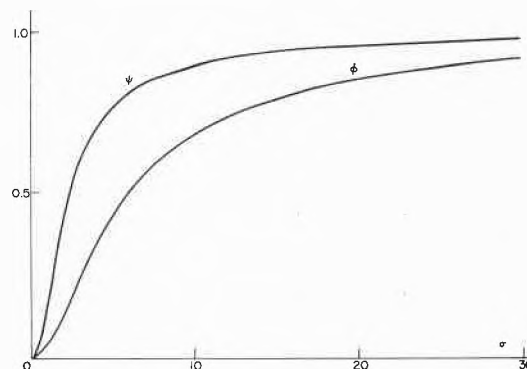


Abb. 2. Formfaktoren Ψ und Φ als Funktionen von σ

Der Verlauf beider Faktoren ist in Abb. 2 wiedergegeben. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Modell der undurchlässigen Kugel liegt in der Gleichheit des Kugeldurchmessers d für Translation und Viskosität, im Gegensatz zum um fast 15% kleineren Durchmesser für Translation d_W gegenüber dem für laminare Strömung d_η . Dementsprechend ergibt sich auch in Gl. (14) ein anderer Faktor⁴

$$\frac{M([\eta])^{1/3}}{W} = 0,980 \cdot 10^7 \Phi^{1/3}/\Psi = 0,980 \cdot 10^7 f_{\text{BDB}}(\sigma). \quad (18)$$

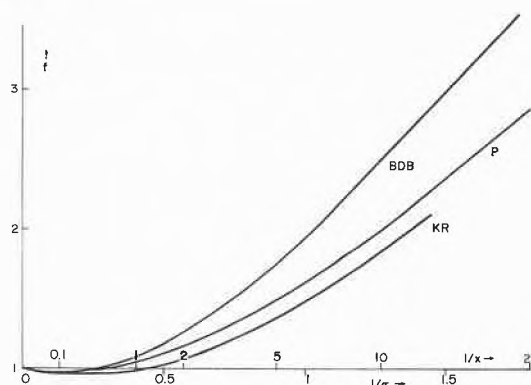


Abb. 3. Die Faktoren f_{BDB} (Gl. 18), f_{KR} und f_P (Gl. 29) als Funktion von $1/\sigma$ bzw. $1/x$. Abszisse 0 entspricht dem undurchspülten, ∞ dem frei durchspülten Knäuel.

Die in Abb. 3 über $1/\sigma$ aufgetragene Funktion f erlaubt die Bestimmung von σ aus $[\eta]$ und W . Der Durchmesser d kann dann entweder aus W oder $[\eta]$ ermittelt werden.

² H. C. BRINKMAN, *Physica* 13 (1947) 447; *Appl. Sci. Res. (B)* 1 (1947) 27, 81, 2 (1949) 190.

³ P. DEBYE und A. M. BUECHE, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 573.

⁴ A. PETERLIN, *J. Colloid Sci.* 10 (1955) 587; *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 254; *ibid.* 34 (1959) 89.

Tabelle 1: Nitrocellulose in Aceton⁵

M_{sD}	W	$[\eta]$	R_{LS}^6	Teilweise durchlässige Kugel (Gl. [19])		Undurchlässige Kugel (Gl. [11], [13])				
				$\left(\frac{M[\eta]}{W}\right)^{1/2}$	σ	$R_{W\eta}$	a_h	R_{FW}	$R_{F\eta}$	$\Phi_{FF} = M[\eta]/R_{LS}^3$
13 · 10 ³	5,01 · 10 ⁻⁶ cm	36 cm ³ /g		1,55 · 10 ⁷	1,21	82 Å	0,76 Å	40 Å	52 Å	
23,5	7,59	66		1,52	1,27	119	0,67	60	78	
40	11,92	104		1,35	1,41	151	0,62	95	109	
90	19,9	295	324 Å	1,50	1,25	306	0,44	158	202	0,78 · 10 ²⁴
178	32,9	525	490	1,38	1,38	429	0,39	262	313	0,81
262	43,1	700	640	1,32	1,45	531	0,36	344	384	0,70
456	62,6	1160	891	1,29	1,47	755	0,29	499	547	0,75
630	83,5	1530	1100	1,18	1,66	837	0,24	665	668	0,72
2490	190	5300	2380	1,24	1,52	2160	0,17	1510	1600	0,98

Tabelle 2: Polymethylmethacrylat in Aceton⁷

M_{sD}	W	$[\eta]$	R_{LS}	$\left(\frac{M[\eta]}{W}\right)^{1/2}$	σ^*	$R_{W\eta}^*$	a_h^*	Gl. (21)		Gl. (11), (13)		Gl. (22)	
								R_{Wz}	$R_{\eta z}$	R_W	R_η	Φ_{FF}	R_K
1,42 · 10 ⁶	5,64 · 10 ⁻⁵ cm	149 cm ³ /g	430 Å	1,06 · 10 ⁷	2,2	480 Å	0,05 Å	307 Å	350 Å	441 Å	411 Å	2,66 · 10 ²⁴	519 Å
2,02	6,53	196	535	1,12	2,2	600	0,04	350	430	505	506	2,58	647
3,25	9,10	310	700	1,10	2,1	800	0,03	488	585	705	689	2,64	865
4,59	10,89	388	1025	1,19	2,1	1000	0,03	585	710	948	835	1,65	1070
7,44	13,3	550	1200	1,20	2,0	1350	0,02	716	939	1054	1102	1,75	1450

* Die Werte σ , R und a_h sind nach vorherigem Ausglätten der Meßwerte W und $[\eta]$ berechnet worden.

Der Zusammenhang mit R ergibt sich aus der Forderung, daß im Falle völliger Durchspülbarkeit die Viskositätszahl mit der des freien Knäuels übereinzustimmen hat,

$$\begin{aligned}
 R_{W\eta} &= 0,378d = 4,11 \cdot 10^{-2} W / \Psi(\sigma) = \\
 &= 0,419 \cdot 10^{-8} \{M[\eta] / \Phi(\sigma)\}^{1/2}, \\
 d &= 2,58 R_{W\eta}, \\
 W &= 24,3 R_{W\eta} \Psi(\sigma), \\
 [\eta] &= 1,357 \cdot 10^{25} (R_{W\eta}^3 / M) \Phi(\sigma).
 \end{aligned} \quad (19)$$

Tabelle 1 enthält die so errechneten Werte für Nitrocellulose und Tabelle 2 die für PMMA in Aceton. Zum Vergleich sind die Trägheitsradien aus Lichtstreuung und die nach Gl. (9) bzw. (13) erhaltenen R_W und R_η eingetragen. Die nach Gl. (19) berechneten Werte stimmen zwar besser mit den R_{LS} als alle anderen in der Tabelle angeführten Größen überein, die nach dem Modell der undurchlässigen Kugel bzw. des teilweise durchspülten Knäuels ermittelt wurden, doch stört ein wenig die Tatsache, daß sie beim PMMA durchwegs eher höher denn tiefer als die Lichtstreuungswerte zu liegen kommen. Da letztere einen z - und erstere ungefähr einen

Gewichtsmittelwert darstellen, würde man eher das Umgekehrte erwarten. Es spricht dagegen nicht für die R_W und R_η , daß sie durchwegs unterhalb von R_{LS} liegen, denn die Faktoren in Gleichungen (11) und (13) sind ja gerade mit R_{LS} geeicht worden, so daß die Verschiebung durch die Verschiedenheit des Mittelwertes schon mitberücksichtigt ist.

Ein weiterer Schönheitsfehler der Methode sind die entschieden zu kleinen hydrodynamischen Radien der monomeren Einheit, die zudem noch ziemlich schnell mit wachsendem P abnehmen (Tabellen 1 und 2)

$$a = 0,287 \sigma^2 R_{W\eta} / P. \quad (20)$$

Diese Unzulänglichkeit wird noch ganz besonders offensichtlich, wenn man die Molekulargewichtsabhängigkeit von W oder $[\eta]$ zur Bestimmung von σ heranzieht³. Für den Fall des Gaußschen Knäuels (ideale Lösung) ist der Zusammenhang zwischen $d \log W / d \log M$ bzw. $d \log [\eta] / d \log M$ und σ in Abb. 4 aufgetragen. Mit Hilfe dieser Funktionen kann σ und damit aus Gl. (19) der Trägheitsradius berechnet werden. Das Verfahren ist nur dann zulässig, wenn R^2 proportional M ist. Man wendet es trotzdem auch in anderen Fällen an. Beim PMMA sind deshalb die so berechneten Radien R_{Wz} und $R_{\eta z}$ in Tabelle 2 angeführt, um die Unzulänglichkeit der Methode besonders augenfällig vorzuführen. Sie liegen alle viel zu tief. Auch im Falle idealer Lösung, wo erfahrungsgemäß sowohl W wie $[\eta]$ proportional zu $M^{1/2}$ sich er-

⁵ G. MEYERHOFF, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 399.

⁶ M. L. HUNT, S. NEWMAN, H. A. SCHERAGA und P. J. FLORY, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1278; A. M. HOLTZER, H. BENOIT und M. DOTY, *ibid.* 53 (1954) 624; R. M. BADGER und R. M. BLAKER, *ibid.* 53 (1949) 1056.

⁷ G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 545; G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1952) 294; G. V. SCHULZ, H. J. CANTOW und G. MEYERHOFF, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 79.

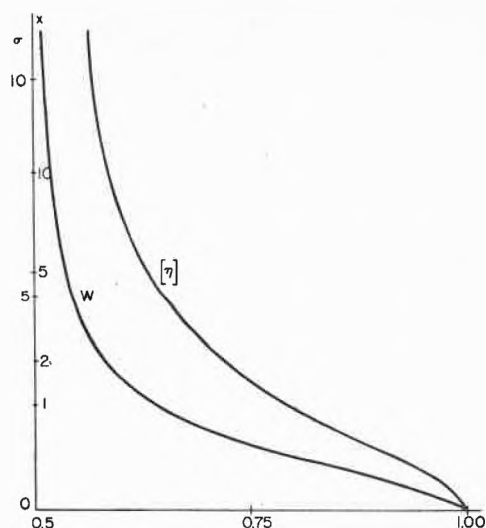


Abb. 4. Der Durchlässigkeitsparameter σ als Funktion von $d \log W/d \log M$ und $d \log [\eta]/d \log M$ (Gaußscher Knäuel)

geben, führt der sich daraus abgeleitete Wert $\sigma = \infty$ zu stark zu kleinen Radien (vgl. die gut bewährten Gleichungen [11] und [13])

$$\begin{aligned} R_{W_2} &= 4,11 \cdot 10^{-2} W, \\ R_{\eta_2} &= 0,419 \cdot 10^{-8} (M[\eta])^{1/2}, \end{aligned} \quad (21)$$

und einem unrealistischem $a = \infty$.

Im allgemeinen ist der hydrodynamische Radius a nach diesem Modell mit dem größten Fehler behaftet, was auf die zu schematische Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung der Fadenelemente zurückzuführen ist. Betrachtet man dagegen den Parameter σ nur als eine Hilfsgröße zur Charakterisierung der unvollständigen Durchspülbarkeit des Knäuels, ohne auf seinen Zusammenhang mit dem Molekulargewicht einzugehen, dann liefert Gl. (18) einen brauchbaren Wert, mit dem nach Gl. (19) recht zuverlässige Werte für den Trägheitsradius ermittelt werden können. Der große Vorteil der Methode liegt darin, daß sie nicht den Gaußschen Charakter des Knäuels voraussetzt. Man kann sogar durch Extrapolation von a auf Polymerisationsgrad 1 einen ziemlich vernünftigen Wert für a ableiten. So ergibt sich $a = 2,5 \text{ \AA}$ für die Nitrocellulose und $2,3 \text{ \AA}$ für PMMA.

3. Statistischer Knäuel mit hydrodynamischer Wechselwirkung

Durch Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen allen Fadenelementen bekommt man ein sehr realistisches Modell, für das allerdings die Mittelwerte der reziproken intramolekularen Abstände bekannt sein müssen, ehe man W oder $[\eta]$ ausrechnen kann. Diese kennt man eigentlich nur beim Gaußschen Knäuel, so daß also nur für diesen die Rechnungen genau durchgeführt werden können. Für den in einem guten Lösungsmittel aufgeweiteten Knäuel gibt es dann so viele An-

sätze, wie es verschiedene Ansätze für die Berücksichtigung des Volumeneffektes gibt.

Gaußscher Knäuel. Aus Versuchen an Drahtmodellen bestimmten KUHN und KUHN⁸ die Beziehungen

$$\begin{aligned} W &= Pb/[-0,03 + 0,16 \log(b^2/b_0 d_h) + 0,136 P^{1/2} b_0/b], \quad (22) \\ [\eta] &= 0,43 N b_0 b^2 P/M [-1,6 + 2,3 \log(b^2/b_0 d_h) + P^{1/2} b_0/b] \end{aligned}$$

für die charakteristisch ist, daß die hydrodynamische Dicke des Fadens d_h nur im Logarithmus auftritt und dementsprechend eine sehr untergeordnete Rolle spielt, gut im Einklang mit dem Modell der undurchlässigen Kugel. Durch Kombination von W und $[\eta]$ kann man sowohl R_K wie d_h ermitteln. Im Falle von PMMA sind in Tabelle 2 die derart sich ergebenden Werte R_K angeführt. Während diese nicht zu stark von R_{LS} abweichen, was eigentlich ziemlich unerwartet ist, da der Knäuel in diesem Fall bestimmt nicht Gaußschen Charakter besitzt, sind die Werte für d_h sehr unrealistisch⁴.

KIRKWOOD-RISEMAN⁹, ZIMM¹⁰, KURATA-YAMAKAWA¹¹ berechnen nach dem Rouseschen Modell des Fadenmoleküls

$$\begin{aligned} W &= 6,1\pi Pa/(1 + 8x/3) = 12,73 R(1 + 3/8x), \quad (23) \\ [\eta] &= 2,35 \cdot 10^{24} (aR^2/M_0) F(x) = 4,17 \cdot 10^{24} (R^3/M) x F(x), \\ x &= (a/b) (6P/\pi)^{1/2} = Pa/R\pi^{1/2}. \end{aligned}$$

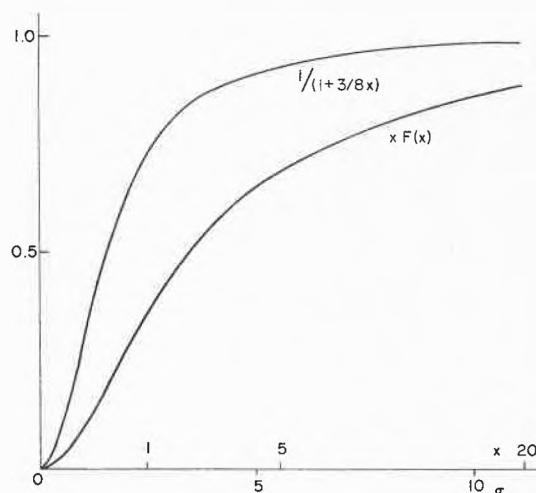


Abb. 5. Formfaktoren $1/(1 + 3/8x)$ und $x F(x)$ als Funktion von x

⁸ H. KUHN und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1233; *J. Chem. Physics* 16 (1948) 838; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 519, 9 (1952) 1; H. KUHN, Habilitationsschrift, Basel 1946; *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 331; H. KUHN, W. KUHN und A. SILBERBERG, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 79.

⁹ J. G. KIRKWOOD und J. RISEMAN, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 556; P. L. AUER und C. S. GARDNER *ibid.* 23 (1955) 1545; J. G. KIRKWOOD, R. W. ZWANZIG und R. J. PLOCK, *ibid.* 23 (1955) 213.

¹⁰ B. H. ZIMM, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 269.

¹¹ H. YAMAKAWA und M. KURATA, *J. Physic. Soc. Japan* 13 (1958) 94; M. KURATA, H. YAMAKAWA und E. TERAMOTO, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 785; M. KURATA und H. YAMAKAWA, *ibid.* 29 (1958) 311; M. KURATA, H. YAMAKAWA und H. UTIYAMA, *Makromol. Chem.* 34 (1959) 139.

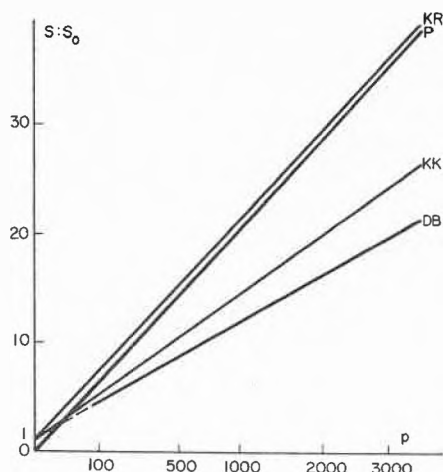


Abb. 6. $(M/W)/(M/W)_0$ als Funktion von $P^{1/2}$ nach DEBYE-BUECHE (DB), KIRKWOOD-RISEMAN (KR), KUHN-KUHN (KK) und PETERLIN (P). Die letzte Kurve berücksichtigt noch das Korrekturglied $-4,42 a/b$, so daß der Ordinatenabschnitt gleich 0,26 wird

Unter Berücksichtigung nur der Grunddeformation des gleichen Modells erhält PETERLIN¹²

$$\begin{aligned} W &= 6\pi Pa / (1 + 8Pa/3\pi^{1/2}R) = 18,85 Pa / (1 + 8x/3) = \\ &= 12,53R / (1 + 3/8x), \\ [\eta] &= 1,89 \cdot 10^{24} a R^2 / M_0 (1 + 0,45 Pa/R) = \\ &= 4,19 \cdot 10^{24} R^3 / M (1 + 1,25/x). \end{aligned} \quad (24)$$

Die Funktionen $1/(1 + 3/8x)$ und $x F(x)$ sind in Abb. 5 aufgetragen. Unter genauerer Berücksichtigung der Beiträge der nächsten Nachbarn, deren Einfluß besonders bei kürzeren Ketten beachtlich werden kann, wurde Gl. (24) für W insofern modifiziert, als in der Klammer noch ein negatives Glied $(-4,42a/b)$ dazugefügt wird.

	M/W	$M/[\eta]$
KRZKY	$0,0522 M_0/a$	
KK	$(M_0/b) [-0,03 + 0,16 \log(b^2/b_0 d_h)]$	$3,86 \cdot 10^{-21} (M_0^2/b^3) [-1,6 + 2,3 \log(b^2/b_0 d_h)]$
P	$0,053 M_0/a$	$5,29 \cdot 10^{-25} M_0^2/ab^2$

Die große Ähnlichkeit der Formeln Gl. (17), (22), (23) und (24) tritt besonders klar zum Vorschein, wenn man M/W und $M/[\eta]$ über $M^{1/2}$ aufträgt (Abb. 6, 7). Dabei wurde folgende Wahl getroffen: $b/a = 6$, $b^2/b_0 d_h = 7$, $x = 0,162 \sigma^2$. Es ergeben sich Geraden für Gleichungen (22) und (24) und M/W nach Gl. (23). Doch auch die übrigen Kurven sind im gewählten Bereich kaum von Geraden zu unterscheiden, d.h. wenn P nicht zu klein ist. Wenn also diese Auftragung der experimentellen Werte wirklich Gerade ergibt, was eigentlich nur im

$$\begin{aligned} (M/[\eta])^{1/2}/W &= 1,286 \cdot 10^7 (xF)^{1/2} \cdot (1 + 3/8x) = 1,286 \cdot 10^7 f_{KR} && \text{KRZKY} \\ &= 1,285 \cdot 10^7 (1 + 0,375/x)/(1 + 1,25/x^{1/2}) = 1,285 \cdot 10^7 \cdot f_P && \text{P} \\ &= 0,980 \cdot 10^7 f_{BDB} && \text{BDB} \\ &= 1,16 \cdot 10^7 && \text{FF} \end{aligned} \quad (27)$$

¹² A. PETERLIN, International Congress *Les grosses molécules en solution*, Paris 1948, p. 70; *Diss. Acad. Ljubljana* (3 A) 1 (1950) 48; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 473; *Bull. Sci. Youg.* 2 (1956) 98.

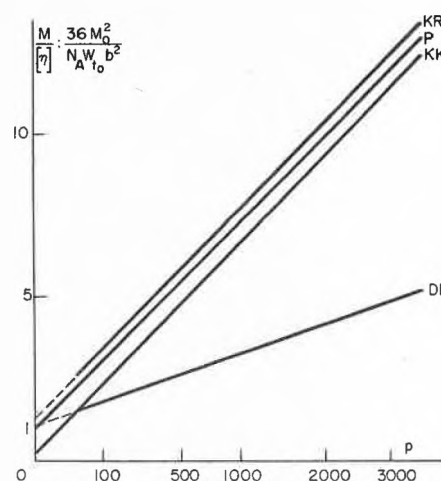


Abb. 7. $(M/[\eta])/(36 M_0^2/NAb^2)$ als Funktion von $P^{1/2}$ nach DB, KR, KK und P

Falle idealer Lösung zutreffen sollte, dann kann man aus der Neigung $\text{tg } \gamma_W$ bzw. $\text{tg } \gamma_\eta$ den Trägheitsradius direkt ausrechnen

$R = 0,0429 M \cdot \text{ctg} \gamma_w = 0,44 \cdot 10^{-8} M^{1/2} (\text{ctg} \gamma_\eta)^{1/2} \text{BDB}$		
0,0555	0,624	KK
0,0785	0,629	KRZKY
0,0798	0,620	P
0,0796	0,567	FF

Der effektive Endpunktsabstand folgt daraus durch Multiplikation mit 2,45. Die Werte nach BDB liegen alle entschieden zu niedrig, was eben durch die unzulängliche Verknüpfung des Durchlässigkeitsparameters σ mit P verursacht ist. – Der Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt

woraus man dann bei schon bekanntem b auch den hydrodynamischen Radius a bestimmen kann.

Bei so kleinem P , daß das konstante Glied in Gleichungen (23) und (24) nicht zu vernachlässigen ist, hat man ähnlich wie im Falle der halbdurchlässigen Kugel den Quotienten $(M/[\eta])^{1/2}/W$ zu bilden. Die nach den einzelnen Theorien zu erwartenden Beziehungen lauten

Die in Abb. 3 aufgetragenen Funktionen f_{KR} , f_P und f_{BDB} erlauben die Bestimmung der Parameter x bzw. σ und daraus die von R (siehe Gl. [9])

$$R = 7,85 \cdot 10^{-2} W(1 + 3/8x) = 0,622 \cdot 10^{-8} (M[\eta]/xF)^{1/2} \quad \text{KRZKY} \quad (28)$$

$$7,97 \cdot 10^{-2} W[1 + (1 - 4,42a/b) 3/8x] \quad \text{P}$$

$$0,620 \cdot 10^{-8} \{M[\eta](1 + 1,25/x)\}^{1/2}$$

Die asymptotischen Werte für den völlig undurchlässigen Knäuel lauten

$$W = 18,00 R \quad [\eta] = 3,80 \cdot 10^{24} R^3/M \quad \text{KK} \quad (29)$$

12,73	4,17	KRZKY
12,53	4,19	P
24,3	13,57	BDB
12,53	3,1	FF

Die Grenzwerte für den Knäuel sind in völliger Übereinstimmung mit denen der undurchlässigen Kugel im Falle der Translation und weichen auch bei der Viskositätszahl nicht sehr voneinander ab. Man kann deshalb mit ziemlichem Recht annehmen, daß beim Θ -Punkt für nicht zu kurze Fadenmoleküle der Knäuel fast ganz undurchdringlich ist ($x \rightarrow \infty$) und deshalb sein rheologisches Verhalten für alle praktischen Zwecke durch Gleichungen (11) und (13) wiedergegeben werden kann.

Nichtgaußscher Knäuel. Wegen der Raumbeanspruchung der Kettenglieder und der Anziehungskräfte zwischen dem Fadenmolekül und dem Lösungsmittel steigt der mittlere Durchmesser h bzw. der Trägheitsradius R schneller als $M^{1/2}$ an. In sehr vielen Fällen findet man in guten Lösungsmitteln mit positivem zweitem Virialkoeffizient A_2 die Beziehung

$$R^2 = K \cdot M^{1+\epsilon} \quad (30)$$

mit $\epsilon = 0,25$ für PMMA und $0,33$ für Nitrocellulose in Aceton. Nimmt man an, daß alle intramolekularen Abstände um den gleichen Faktor¹

$$R/R_0 = M^{\epsilon/2} = \alpha \quad (31)$$

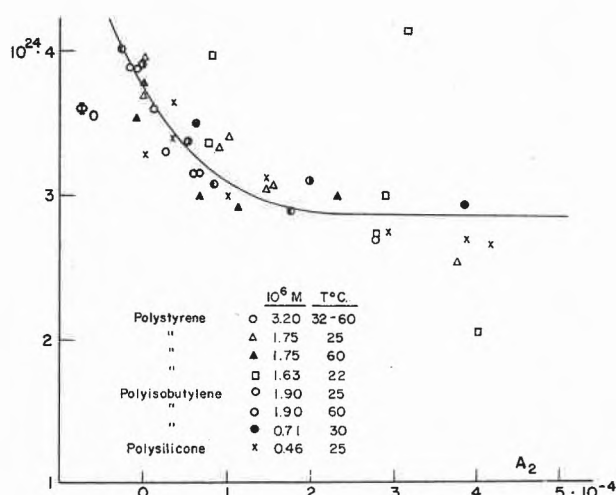


Abb. 8. $\Phi = M[\eta]/R^3$ als Funktion von A_2 . Messungen von CARPENTER-KRIGBAUM¹³ an Polystyrol

vergrößert werden, dann kann man alle bisherigen für den Gaußschen Knäuel abgeleiteten Beziehungen auch auf diesen Fall anwenden. Eingehende Unters-

suchungen¹³ haben jedoch gezeigt, daß z. B. der Koeffizient $3,1 \cdot 10^{24}$ in der Viskositätszahl um so kleiner wird, je größer A_2 ist (Abb. 8). Bei $A_2 = -1 \cdot 10^{-4}$ wird ein Wert von 4,41, bei 0 von 3,6 und bei $+1 \cdot 10^{-4}$ von $3,0 \cdot 10^{24}$ gemessen. Ein derartiges Verhalten kann für den Grenzfall $x = \infty$ beim KRZ-Modell errechnet werden, wenn man Gl. (30) für alle intramolekularen Abstände annimmt¹⁴ (Abb. 9)

$$h_n^2 = K \cdot n^{1+\epsilon} \quad (32)$$

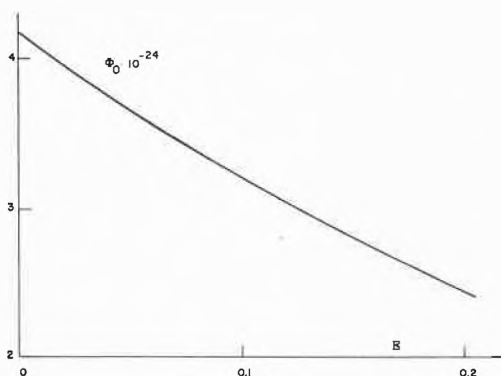


Abb. 9. $\Phi = M[\eta]/R^3$ als Funktion von ϵ nach PTITSYN-EJZNER¹⁴

Eine ähnliche Korrektur ist auch für den Widerstandskoeffizienten ausgerechnet worden¹⁵

$$W = 18,85 Pa/[1 + 1,504 a P/R(1 - \epsilon/2 + \dots)] \quad (33)$$

Für kleine Abweichungen vom Gaußschen Charakter gibt es auch Reihenentwicklungen^{11,16}, die bei bekanntem A_2 und R den Widerstandskoeffizienten und die Viskositätszahl zu berechnen gestatten. In erster Näherung steigt die letztere mit $R^{2,4}$ anstatt mit R^3 , wie im Falle des Gaußschen Knäuels mit völliger Immobilisierung des Lösungsmittels. Die theoretischen Aussagen wurden in einigen Fällen experimentell so gut bestätigt¹⁷, daß man behaupten kann, daß das rheologische Verhalten des fast undurchspülbaren Knäuels in schlechten wie in guten Lösungsmitteln mit nicht zu großen Abweichungen vom Gaußschen Charakter zufriedenstellend beschrieben werden kann.

¹³ W. R. KRIGBAUM und D. CARPENTER, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 1166.

¹⁴ O. B. PTITSYN und YU. E. EJZNER, *Zhurn. fiz. chim.* (Moscow) 32 (1958) 2464.

¹⁵ S. I. KLENIN und O. B. PTITSYN, *High Mol. Weight Comp.* (Moscow) 3 (1961) 912.

¹⁶ M. KURATA, W. H. STOCKMAYER und A. ROIG, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 157.

¹⁷ G. V. SCHULZ, R. KIRSTE und H. Inagaki, *Z. phys. Chem.* (N.F.) 24 (1960) 390; G. V. SCHULZ und R. KIRSTE, *ibid.* 30 (1961) 171. Y. OHYANAGI und M. MATSUMOTO, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) S 3.

Mit fallendem Molekulargewicht wird jedoch die Permeabilität des Knäuels nicht mehr vernachlässigbar. Nach KURATA und YAMAKAWA¹¹ zeigen VZ-Messungen an Polystyrol in Cyclohexan und Butanon ein rasches Abfallen von x , es wird $x = 10$ ($\sigma = 8$) für $M_w = 230\,000$, so daß man bei kleinerem M nicht mehr mit den Grenzwerten nach Gl. (30) rechnen darf. Das gilt in noch größerem Maß für so offene Knäuel, wie man sie bei Nitrocellulose findet, wo x -Werte zwischen 0,3 und 0,6 (σ zwischen 1,4 und 1,9) annimmt.

Der neue Parameter ε bzw. A_2 des nichtgaußschen Knäuels erhöht die Zahl der Unbekannten auf 3. Man kann sie zwar prinzipiell unter Heranziehen des zweiten Virialkoeffizienten folgendermaßen berechnen. Aus

$$(M[\eta])^{1/2}/W = 1,286 \cdot 10^7 \frac{(1 + 3/8x)[x F(x)]^{1/2}}{1 - [p(x)/3 - q(x)]z + \dots} \quad (34)$$

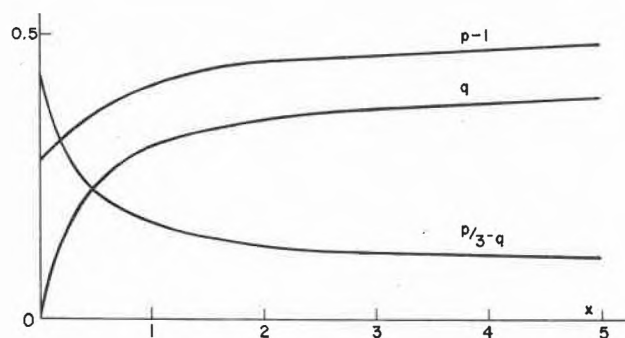


Abb. 10. Die in Gl. (33) auftretenden Funktionen p , q und $p/3-q$

wo beide Funktionen von x aus Abb. 10 zu entnehmen sind, und

$$\begin{aligned} z &= y(1 + 2,865y - \dots), \\ y &= A_2 M^2 / 4\pi^{3/2} N R_0^3 = 0,744 \cdot 10^{-26} A_2 M^2 / R_0^3, \\ R_0 &= \text{Trägheitsradius in idealer Lösung mit } A_2 = 0, \\ \Pi/c &= NkT(1/M + A_2 c + \dots) = \text{osmotischer Druck} \\ &\quad \text{der Lösung,} \end{aligned} \quad (35)$$

bestimmt man x und daraus R aus einer der folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned} W &= 12,73 R [1 - (0,638 - q)z + \dots] / (1 + 3/8x), \\ [\eta] &= 4,17 \cdot 10^{24} (R^3/M) x F(x) [1 - (1,91 - p)z + \dots]. \end{aligned} \quad (36)$$

Ein wesentlich kürzerer Weg ergibt sich dagegen aus der Beziehung¹⁸

$$R^2 = R_0^2 (1 + 134z/105 - \dots), \quad (37)$$

für die nur R_0 aus W oder $[\eta]$ in idealer Lösung zu bestimmen ist. Da ferner die Reihenentwicklungen nur das

erste Glied in z enthalten, kommen sie nur für kleine Abweichungen vom Gaußschen Knäuel in Betracht. Da bewähren sie sich jedoch überraschend gut. Man kann deshalb sagen, daß zwar die Theorie das rheologische Verhalten des nichtgaußschen Knäuels richtig wiedergeben vermag, die praktische Bestimmung der Knäueldimensionen aus W und $[\eta]$, obwohl prinzipiell möglich, doch eine weite Verbreitung, es sei denn zur Prüfung der hydrodynamischen Theorie, kaum finden wird. Es ist im allgemeinen das einfachere zu handhabende Modell der teilweise durchlässigen Kugel vorzuziehen.

Aus Gl. (24) kann man auch folgendes Verfahren ableiten. In Analogie zur Auftragung von M/W und $M/[\eta]$ über $M^{1/2}$ (Abb. 6,7) hat man M/W und $M^{1+\varepsilon}/[\eta]$ über $M^{(1-\varepsilon)/2}$ aufzutragen und aus der Neigung und dem Ordinatenabschnitt nach Gleichungen (25) und (26) die Größen R und a auszurechnen. Dieses Verfahren ist von MARRINAN-HERMANS^{18a} auf den Fall endlicher Polydispersität erweitert worden. In die Formeln Gl. (24) führen sie die Mittelwerte von R folgendermaßen ein

$$\begin{aligned} M/W &= (M_0/6\pi a) [1 + (8aB/3\pi^{1/2} M_0) M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n], \\ \langle R^2 \rangle_w / [\eta] &= (M_0/\pi N a) [1 + (0,451 a/M_0) M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n], \end{aligned} \quad (38)$$

wobei B noch von der Molekulargewichtsverteilung abhängt. Wenn diese durch

$$N(M) = A \cdot M^y e^{-(y+1)M/M_n} \quad (39)$$

wiedergegeben werden kann, dann hat man

$$B = \left(\frac{2y+1+\varepsilon}{2} \right)^{\frac{1-\varepsilon}{2}} \cdot \frac{\Gamma[y+3(1+\varepsilon)/2]}{\Gamma(y+2+\varepsilon)}. \quad (40)$$

Γ Gammafunktion

Ähnliche Formeln werden zur Umrechnung der benötigten Mittelwerte abgeleitet. Die Parameter y und ε können aus dem Verhältnis der Mittelwerte M_n, M_w, M_z und der Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius R_{LS} bestimmt werden. Durch Auftragen der Ausdrücke in Gl. (37) über $M_n \langle R^2 \rangle_w / \langle R^3 \rangle_n$, was im Falle einheitlicher Proben dem obenerwähnten Werte $M^{(1-\varepsilon)/2}$ entspricht, erhalten sie Gerade, die dann den sehr vernünftigen Wert $3,57 \text{ \AA}$ aus VZ bzw. $2,81$ aus W für den hydrodynamischen Radius der monomeren Einheit der Nitrocellulose in Aceton liefern. Nach diesen Ergebnissen scheinen die einfachen Formeln Gl. (24) unter Berücksichtigung der Polydispersität zur Bestimmung von a aus rheologischen Messungen am besten geeignet zu sein. Allerdings ist im Falle nichtgaußscher Knäuel die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius vorher aus der Lichtstreuung so genau zu bestimmen, daß man daraus mit genügender Genauigkeit den Parameter ε berechnen kann.

^{18a} H. MARRINAN und J. J. HERMANS, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 385.

¹⁸ E. TERAMOTO, *Busseiron Kenkyu* 39 (1951) 1, 40 (1951) 18, 41 (1951) 14; *Proceedings of the International Conference on Theoretical Physics, Kyoto and Tokyo 1953* (1954) 410; G. H. ZIMM, W. H. STOCKMAYER und M. FIXMAN, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1716.

Verzweigte Moleküle

Nach dem Modell der undurchlässigen Kugel sollte man folgende Beziehungen erwarten¹

$$\frac{W_v}{W_u} = \frac{R_v}{R_u} = g^{1/2}, \quad (41)$$

$$[\eta]_v/[\eta]_u = (R_v/R_u)^3 = g^{3/2},$$

wobei die Indices v und u das verzweigte und unverzweigte Molekül von gleichem Molekulargewicht bedeuten. Nach der Theorie des halbdurchlässigen Gaußschen Knäuels bekommt man jedoch für sternförmige Moleküle in ziemlich guter Näherung¹⁹

$$\frac{W_v}{W_u} = \frac{R_v}{R_u}^{1/2} = g^{1/4} \quad (42)$$

$$[\eta]_v/[\eta]_u = \frac{R_v}{R_u} = g^{1/2}$$

in guter Übereinstimmung mit Experimenten an Polystyrolmolekülen mit drei und vier gleich langen Ästen^{20,21}, an Polyamiden²² und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren²³. Die entsprechenden g -Werte ergeben sich aus

$$g_n = (R_v/R_u)^2 = (3n-2)/n^2 \quad (43)$$

für $n=3$ und 4 zu $0,78$ und $0,63$, die entsprechenden relativen VZ zu $0,88$ und $0,79$, während experimentell $0,94$ und $0,82$ gefunden wurde²⁰. Auch bei W entsprechen die Meßwerte befriedigend den theoretischen Voraussagen¹⁹. Doch kann man die Verhältnisse nicht zu weit verallgemeinern, da die Gl. (38) nur eine ziemlich gute Annäherung an die berechneten Werte für sternförmige Moleküle darstellt und man deshalb nicht unbedingt das gleiche Ergebnis für beliebig geartete Verzweigungen (kamm- oder baumartige Verzweigungen) zu erwarten hat. Tatsächlich hat man da bei der VZ eher einen Exponenten $5/4$ anstatt $1/2$ gefunden (Polyvinylacetat²⁴). Doch auch bei sternförmigen Molekülen scheint in guten Lösungsmitteln der Exponent größer als $1/2$ zu sein in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie, die bei wachsender Knäueldurchspülung ein Ansteigen des Exponenten von $1/2$ bis auf 1 verlangt.

Optisch-rheologische Methoden

Die bisher besprochenen Methoden beschäftigen sich nur mit den Dimensionen des durch die Strömung un-

gestörten Fadenmoleküls. Es sind die Translationsgeschwindigkeiten in der Ultrazentrifuge viel zu klein, um das Molekül zu deformieren, und man extrapoliert bei Bestimmung der VZ auf Geschwindigkeitsgefälle Null, so daß man in beiden Fällen nur das Molekül in ruhender Lösung erfaßt. Nun weiß man andererseits, daß in laminarer Strömung die Makromoleküle nicht nur orientiert, sondern auch deformiert werden. Das erstere erschließt man aus der Auslöschrichtung, das zweite aus dem mehr als linearen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Geschwindigkeitsgefälle. Der Einfachheit halber sollen im folgenden alle Werte auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden. Man kann jedoch auch den Fall mäßiger Konzentration miteinfassen, wenn man überall $[\eta]\eta_0$ durch $(\eta-\eta_0)/c$ ersetzt²⁵.

Aus dem ganz allgemeinen Zusammenhang²⁶ zwischen Doppelbrechung

$$\Delta n = A [\langle y^2 - x^2 \rangle^2 + 4 \langle xy \rangle^2]^{1/2} \quad (44)$$

und Auslöschwinkel

$$\text{ctg } 2\chi = \langle y^2 - x^2 \rangle / 2 \langle xy \rangle, \quad (45)$$

wobei die Mittelwerte über alle Fadenelemente zu erstrecken sind und

$$A = \frac{4\pi}{5n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) N' / h_0^2, \quad (46)$$

N' Zahl der Makromoleküle im cm^3 ,
 h_0 Knäueldurchmesser in ruhender Lösung,

die Doppelbrechung des Grundbausteines ($\alpha_1 - \alpha_2$) und alle übrigen von der Orientierung und Deformation unabhängigen Faktoren enthält, kann man leicht die für die mittlere Entknäuelung in der Strömung maßgebende Größe²⁷

$$\langle y^2 - x^2 \rangle = \Delta n / A \cos 2\chi \quad (47)$$

ableiten. Dabei ist stillschweigend angenommen worden, daß die Formdoppelbrechung vernachlässigbar ist, d. h. die Eigendoppelbrechung des gelösten Fadenmoleküls muß groß und der Brechungsindexunterschied gegenüber dem Lösungsmittel gering sein. Ein solcher Fall ist verhältnismäßig einfach in mäßig konzentrierten Lösungen zu verwirklichen, wo der Brechungsindex weitgehend durch das gelöste Hochpolymere mitbestimmt wird. Unter der ziemlich gut begründeten Annahme, daß die Mittelwerte von x^2 und z^2 durch die Strömung nicht

¹⁹ B. H. ZIMM und R. W. KILB, *J. Polymer Sci.* 37 (1959) 19; W. H. STOCKMAYER und M. FIXMAN, *Ann. New York Acad. Sci.* 57 (1953) 334.

²⁰ T. A. OROFFINO und F. WENGER, *Amer. Chem. Soc. Meeting, Washington (D. C.)*, März 1962; H. W. MELVILLE, F. W. PEAKER und R. L. VALE, *J. Polymer Sci.* 30 (1958) 29; *Makromol. Chem.* 27 (1958) 140; M. MORTON, T. E. HELMINIAK, S. D. GADKARY und F. BUECHE, *Conference of High Temperature Polymer and Fluid Research, Dayton (Ohio)*, Mai 1962.

²¹ G. MEYERHOFF und M. CANTOW, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 503; M. CANTOW, G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 99 (1961) 1.

²² J. A. SCHAEFFGEN und P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2709.

²³ C. D. THURMOND und B. H. ZIMM, *J. Polymer Sci.* 8 (1952) 477.

²⁴ G. C. BERRY, L. M. HOBBS und V. C. LONG (im Druck).

²⁵ A. PETERLIN, *Bull. Sci. Young.* 1 (1953) 401; A. PETERLIN und R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1575; A. PETERLIN und M. COPIC, *Rep. J. Stefan Inst.* 1 (1953) 65; *Proceedings of the 11th International Rheology Congress 1953*, p. 343.

²⁶ J. J. HERMANS, *Physica* 10 (1942) 777; W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 1399.

²⁷ A. PETERLIN, *Kolloid Z.* 187 (1963) 58.

verändert werden, erhält man für die Veränderung des mittleren Endpunktabstandes

$$h_{\beta}^2/h_0^2 = 1 + \langle y^2 - x^2 \rangle / h_0^2 = 1 + \frac{2}{3} \frac{\Delta n \cdot \cos 2\chi}{(\Delta n/\beta)_{\beta=0}} \quad (48)$$

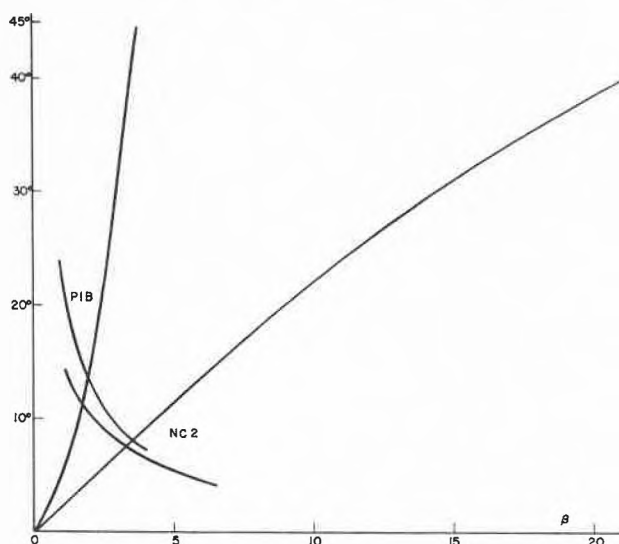


Abb. 11. Strömungsdoppelbrechung Δn in willkürlichen Einheiten und Auslöschwinkel χ als Funktion von β für Polyisobutylen in Gasolin und Nitrocellulose NC₂ in Aceton

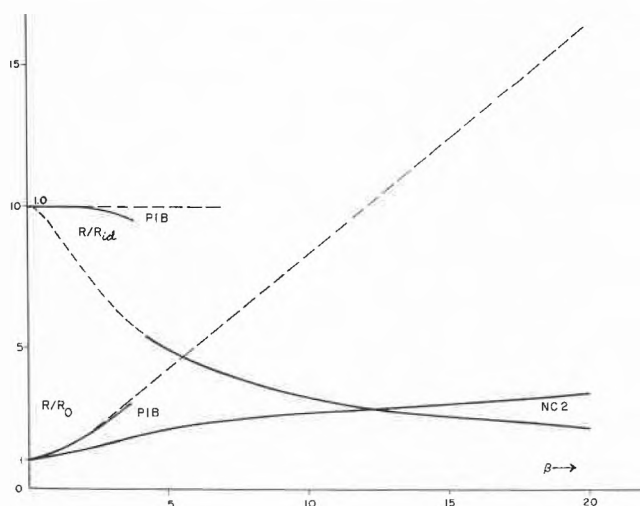


Abb. 12. Mittlere Knäuelaufweitung h_{β}/h_0 für ideal weiches Molekül (gestrichelt), Polyisobutyl²⁸ und Nitrocellulose²⁹ als Funktion von β . Die Steifheit des Moleküls sieht man am besten an der Kurve $(h/h_{id})_{\beta}$, die das Verhältnis der tatsächlich beobachteten und der im ideal weichen Knäuel zu erwartenden Aufweitung darstellt

Für den in Abb. 11 eingetragenen Verlauf von Δn und χ ist die Knäuelaufweitung h/h_0 in Abb. 12 zusammen mit der für einen ideal weichen Knäuel

$$\begin{aligned} (h_{\beta}^2/h_0^2)_{ideal} &= 1 + 2\beta^2/3, \\ \beta &= M[\eta]\eta_0 G / NkT, \end{aligned} \quad (49)$$

als Funktion von β eingezeichnet. Man sieht, daß das Fadenmolekül des Polyisobutylens²⁸ zwar am Anfang nahezu ideal gedehnt wird, daß aber schon bei $\beta = 3$ nicht zu vernachlässigende Abweichungen als Folge des Formänderungswiderstandes auftreten. Die Situation ist ganz extrem bei der Nitrocellulose²⁹, die schon beim kleinsten β nicht mehr ideal gedehnt werden kann und sich sehr rasch einem Sättigungswert nähert. Ganz allgemein sind die Fadenmoleküle weit weniger deformierbar als der ideal weiche Knäuel, den man im allgemeinen bei den theoretischen Behandlungen vorausgesetzt hat. Eine Folge der zu kleinen Deformierbarkeit ist die Abnahme der VZ mit steigendem Gefälle, d. h. die Strukturviskosität, wie das zuerst von KUHN³⁰ vorgeschlagen und durchgerechnet wurde.

Die ideale Knäuelaufweitung nach Gl. (49) gilt nur für das Hantelmodell. Im Falle des Rouseschen Perlschnurmodells erhält man einen kleineren Faktor bei β^2 , der außerdem noch von der Knäueldurchspülbarkeit abhängt. Dementsprechend sind die in Abb. 12 aufgetragenen Werte etwas abzuändern^{30a}. Die die Molekülsteifheit betreffenden Schlußfolgerungen werden dadurch nur unwesentlich beeinflusst.

Die Steifheit des Knäuels, d. h. sein Widerstand gegen rasche Formänderung, tritt um so mehr zum Vorschein, je leichtflüssiger das Lösungsmittel. Die Kräfte, die sich im Molekül einer Deformation entgegensetzen, sind in laminarer Strömung proportional zur zeitlichen Änderung von R

$$F = B \, dR/dt = B_1 R G. \quad (50)$$

Die den Knäuel zu deformieren trachtenden Reibungskräfte sind dagegen

$$F\eta = B_2 R \eta_0 G. \quad (51)$$

Die Koeffizienten B_1 und B_2 sind Konstanten des betrachteten Systems Polymeres Lösungsmittel, die zwar noch von der Temperatur, doch nicht von M bzw. R abhängen können. Überwiegt F , so wird das Molekül zwar orientiert, doch nicht wesentlich deformiert. Durch

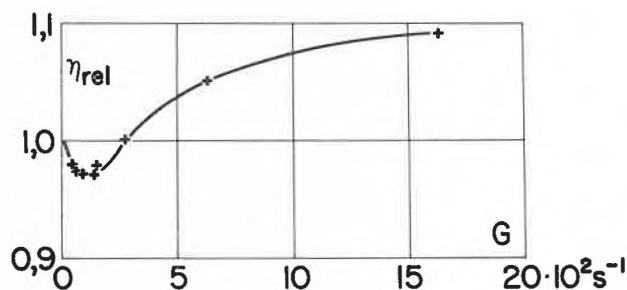


Abb. 13. Strukturviskosität bei hochviskosem Lösungsmittel: PMMA im schwerflüssigen Schmieröl³¹

²⁸ V. N. CVETKOV und E. FRISMAN, *Acta Physicochim. URSS* 20 (1945) 61.

²⁹ B. SCHMIDLI, Dissertation ETH, Zürich 1952.

³⁰ W. KUHN und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1533, 29 (1946) 72.

^{30a} A. PETERLIN, *J. Chem. Physics* (im Druck).

Erhöhen von η_0 kann dagegen F_η so weit vergrößert werden, daß die Deformation fast ideal wird. Allerdings hat man dabei, wie Versuche³¹ an PMMA-Lösungen gezeigt haben, wirklich extrem große Viskositäten in der Größenordnung von 100 P, d. h. ungefähr 10^4 mal größer als die Viskositäten von üblichen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Aceton, anzuwenden. Dabei ergibt sich dann auch ein bisher kaum beobachteter Verlauf der Strukturviskosität, die nach dem anfänglichen Absinken bis zu

einem Minimum wieder eine Weile ansteigt, um dann zum Grenzwert $[\eta]_\infty$ abzusinken. Dieses Verhalten, das in Abb. 13 schematisch wiedergegeben ist, stellt nach der Theorie³² eine Folge der durch die Knäuelaufweitung verminderten hydrodynamischen Wechselwirkung, die bei unendlich langem Fadenmolekül ein ununterbrochenes Anwachsen, bei endlich langem dagegen nur ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum bzw. Plateau nach dem anfänglichen Minimum verursacht.

³¹ T. W. SELBY und N. A. HUNSTADT, Symposium Non-Newtonian Viscometry, *ASTM Spec. Techn. Publ.* 299 (1962) 98; A. PETERLIN und D. T. TURNER, *Nature* 197 (1963) 488; *J. Chem. Physics* ('m D.uck).

³² A. PETERLIN, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 338; *J. Physic. Radium* 22 (1961) 407; *Kolloid-Z.* 182 (1962) 110; Symposium Non-Newtonian Viscometry, *ASTM Spec. Techn. Publ.* 299 (1962) 115.

Méthodes optiques de détermination de la grandeur de la diffusion des particules *

Par H. BENOIT

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Résumé

Parmi les méthodes optiques utilisées pour étudier les macromolécules en suspension dans un liquide, la diffusion de la lumière est celle qui a pris, ces dernières années, le plus d'importance. Les mesures absolues d'intensité diffusée permettent de mesurer des poids moléculaires dans un domaine allant de quelques centaines à plusieurs millions. L'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée permet de mesurer les dimensions moléculaires par la détermination du rayon de giration. Quand les molécules sont très grandes il est possible d'avoir des informations sur le type de configurations qu'elles présentent et la polydispersité du système.

Quelques applications de cette méthode à l'étude des polymères sont présentées.

On donne aussi quelques résultats sur l'étude de l'anisotropie moléculaire qui permet de préciser certaines configurations.

Enfin dans une dernière partie on montre que l'étude de la diffusion de la lumière dans des systèmes orientés, soit par champ électrique soit par un écoulement, permet de mesurer leur constante de diffusion de rotation et de ce fait d'obtenir des informations sur leur structure.

1. Méthodes expérimentales

Le problème qui se pose à l'expérimentateur consiste à étudier la lumière que diffuse une solution et à caractériser l'intensité et dans certains cas l'état de polarisation du faisceau diffusé. Ce problème est maintenant résolu de façon satisfaisante et il existe de nombreux appareils commerciaux qui permettent des mesures tout-à-fait correctes. Une des difficultés majeures est due à la petitesse de l'intensité diffusée par rapport à l'intensité du faisceau incident (elle peut être de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}) ce qui exige d'éliminer toute lumière parasite. En particulier les réflexions qui se produisent à la tra-

versée de la cellule contenant la solution à étudier peuvent être très gênants, aussi utilisons-nous à Strasbourg un appareil dans lequel cette cellule est immergée dans du benzène ou un liquide à point d'ébullition élevé^{1,2} dont l'indice est très voisin de celui du verre. La figure 1 donne un schéma du dispositif utilisé: le photomultiplicateur peut tourner autour de l'axe de la cellule ce qui permet de mesurer l'intensité diffusée pour des angles compris entre 30° et 150° .

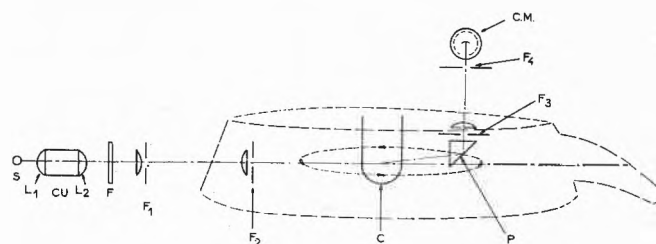


Fig. 1. Schéma du photogoniomètre d'après WIPPLER et SCHEIBLING¹. — S lampe à vapeur de mercure, F_1 F_2 F_3 F_4 fentes de définition des faisceaux, L_1 L_2 Ca condensateur formant cuve à sulfate de cuivre, F filtre, c cellule de mesure, C.M. Photomultiplicateur (R. C. A., 931 A), P prisme renvoyant le faisceau diffusé vers le haut

La mesure de l'intensité absolue est effectuée en remplaçant le produit à étudier par un tube scellé contenant du benzène pur dont la constante de Rayleigh a été déterminée par de nombreux expérimentateurs³. Enfin un thermostat permet de maintenir la température du système à une valeur bien déterminée.

Quand les molécules sont petites devant la longueur d'onde λ de la lumière utilisée c'est-à-dire quand leurs dimensions sont inférieures à $\lambda/20$, elles peuvent être considérées comme ponctuelles. L'intensité dépend de

* Présenté aux journées scientifiques à l'occasion du 2^e salon international de la technique de laboratoire, de la technique de mesure et de l'automatique en chimie, du 15 au 20 octobre 1962, à Bâle.

¹ C. WIPPLER et G. SCHEIBLING, *J. Chim. Physique* 51 (1954) 201.

² M. GUBLER, C. REISS et H. BENOIT, *J. Chim. Physique* 59 (1962) 42.

³ K. A. STACEY, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth, Londres 1956.

l'angle d'observation, selon des lois simples. Quand au contraire les molécules sont grandes devant la longueur d'onde, il se forme des interférences entre les vibrations émises par différents centres diffusants et il devient intéressant d'étudier, à côté de la valeur absolue de l'intensité diffusée, sa variation avec l'angle d'observation. Nous traiterons donc les deux problèmes successivement en montrant le type d'informations que cette technique a permis d'obtenir.

2. Etude de la valeur absolue de l'intensité diffusée

J. CABANNES⁴ en 1916 a montré que l'on pouvait déterminer le nombre d'Avogadro en mesurant l'intensité diffusée par un gaz. En effet, appelons α la polarisabilité d'une molécule supposée isotrope (α est le rapport du moment induit dans les molécules au champ exciteur E). Chaque molécule rayonne comme un dipole de Hertz et l'intensité diffusée dans une direction qui fait l'angle θ avec le rayonnement incident est donnée par la formule⁵:

$$I = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} N \alpha^2 E^2 (1 + \cos^2 \theta), \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée, N le nombre de centres diffusants. La quantité α est liée à l'indice de réfraction n du milieu et si l'on appelle R_θ la constante de Rayleigh du milieu c'est-à-dire le rapport de l'intensité diffusée par un volume unité à l'éclairement produit par le faisceau incident, on peut écrire:

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N \rho} M \quad (2)$$

en appelant M la masse moléculaire du corps dissous, ρ son poids spécifique et N le nombre d'Avogadro. Quand on a affaire à une solution, il faut, pour mettre en évidence la contribution du soluté à la diffusion, introduire une polarisabilité apparente α^* liée à la différence entre l'indice du soluté et celui du solvant. Cette quantité est déterminée par l'étude de la différence entre l'indice n de la solution et celui n_0 du solvant, différence qui est proportionnelle à la concentration c et que l'on met sous la forme:

$$n - n_0 = c \frac{dn}{dc}.$$

Avec ces notations la différence R_θ entre la constante de Rayleigh de la solution et celle du solvant prend la forme⁶

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{Mc}{N} (1 + \cos^2 \theta). \quad (3)$$

Cette formule qui permet de calculer la masse moléculaire du soluté ne s'applique qu'aux solutions infiniment

diluées. Elle montre comment on peut calculer la masse moléculaire à partir des mesures de R_θ et de c ; elle montre aussi que l'effet est d'autant plus grand que la masse moléculaire est plus grande et que de ce fait cette technique est très adaptée à la mesure des poids moléculaires importants. On peut montrer facilement que quand le milieu est polydispersé c'est la masse moyenne en poids $\sum c_i M_i / \sum c_i$ que l'on mesure, ce qui fait que les résultats sont faussés dès qu'il y a des agrégats dans la solution et qu'il faut avoir soin d'éliminer les poussières avant les mesures car leur présence fausse complètement les résultats.

La théorie que nous venons de présenter est très simple, on peut la généraliser de plusieurs façons.

a) On peut tout d'abord montrer en utilisant la théorie d'Einstein⁷ basée sur l'étude des fluctuations que si la concentration devient plus élevée R peut se mettre sous la forme

$$R = R_\theta \frac{1}{1 + 2A_2 c/M + 3A_3 c^2/M} \quad (4)$$

où R_θ est donné par l'équation (2) et où A_2, A_3 sont les différents coefficients du viriel. On a donc là une méthode commode pour déterminer les propriétés thermodynamiques des solutions.

b) On peut enfin essayer de l'appliquer au cas où l'on utilise pour solvant, non plus un liquide pur mais un mélange de solvants ou une solution d'un corps micro-moléculaire. Du fait de l'existence d'une absorption préférentielle la composition du solvant est modifiée au voisinage de la macromolécule et la formule (3) n'est plus applicable. On peut la généraliser soit en utilisant les procédés de la mécanique statistique^{8,9} soit en utilisant un modèle moléculaire simple¹⁰. On montre ainsi que la diffusion de la lumière fournit une mesure de l'adsorption d'un des solvants et qu'une méthode qui élimine cet effet consiste à utiliser comme solvant de référence, aussi bien pour les mesures de constantes de Rayleigh que pour les mesures d'indice, le solvant qui est en équilibre de dialyse avec la solution¹¹.

c) Enfin un problème intéressant est celui qui est fourni par l'étude des copolymères formés par l'addition de deux types de monomères A et B . Les méthodes chimiques ne permettent que de déterminer la composition pondérale globale de l'échantillon x_0 mais ne fournissent aucune indication sur l'hétérogénéité en composition des molécules présentes dans l'échantillon. On constate expérimentalement que quand les indices de réfraction des deux monomères sont différents la masse moléculaire déterminée par application de la formule (3) dépend de l'indice du solvant et devient infinie quand la différence entre l'indice moyen du polymère et celui du solvant tend vers zéro (fig. 2). Ce fait est lié aux hétérogénéités

⁴ J. CABANNES, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Presses Universitaires, Paris 1929.

⁵ Lord RAYLEIGH, *Phil. Mag.* 47 (1899) 375.

⁶ P. DEBYE, *J. Physic. Chem.* 51 (1947) 18.

⁷ A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 33 (1910) 1275.

⁸ J. G. KIRKWOOD et R. J. GOLDBERG, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 54.

⁹ W. H. STOCKMAYER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 58.

¹⁰ C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *J. Chim. Physique* 58 (1961) 675.

¹¹ H. EISENBERG et F. CASASSA, *J. Physic. Chem.* 69 (1960) 753.

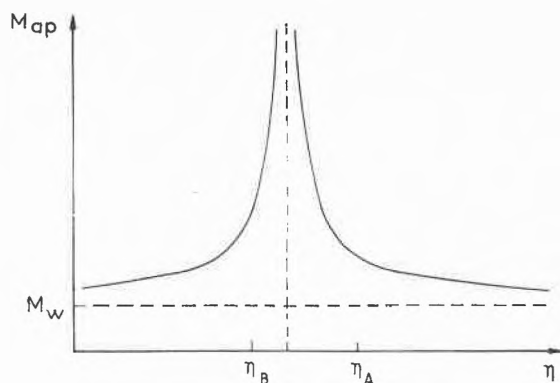


Fig. 2. Variation de la masse M_{ap} d'un copolymère en fonction de l'indice n du solvant. η_A et η_B représentent les indices des homopolymères A et B , la verticale en pointillé l'indice du copolymère

de l'échantillon. En appelant ϑ_A la quantité $\frac{dn}{dc}$ qui correspond au polymère A pur, ϑ_B la même quantité pour le polymère B et ϑ celle qui correspond à l'échantillon on peut montrer que la masse apparente M_{ap} est liée à ces quantités par la relation¹² :

$$M_{ap} = M_w + P \left(\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta} \right) + Q \left(\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta} \right)^2 \quad (5)$$

où M_w est le poids moléculaire moyen en poids de l'échantillon et P et Q deux paramètres qui caractérisent l'hétérogénéité de l'échantillon et sont définis par les relations :

$$\begin{aligned} P &= \sum \gamma_i M_i (x_i - x_0) \\ Q &= \sum \gamma_i M_i (x_i - x_0)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

où γ_i est la concentration relative de l'espace de concentration pondérale x_i , la concentration pondérale globale étant x_0 .

Cette relation montre que si l'on porte M_{ap} en fonction de $\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta}$ les points se placent sur une parabole dont la construction permet de déterminer M_w , P et Q et les masses en poids des parties A et B M_{wA} et M_{wB} (fig. 3).

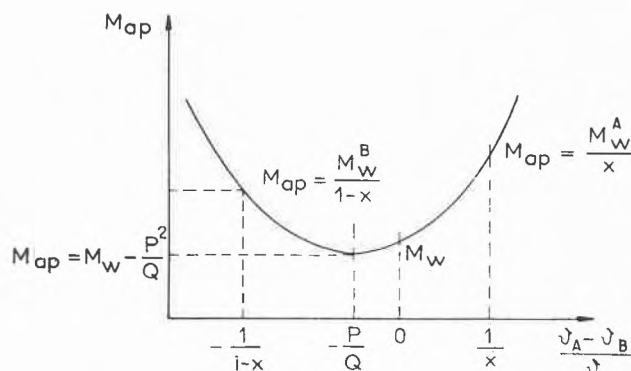


Fig. 3. Variation de M_{ap} en fonction de $(\vartheta_A - \vartheta_B)/\vartheta$ et mise en évidence des différentes valeurs que peut prendre M_{ap}

¹² W. BUSHUK et H. BENOIT, *Can. J. Chem.* 38 (1958) 1616.

A titre d'exemple la figure 4 montre les résultats obtenus sur un copolymère polystyrène polyméthacrylate de méthyle préparé par polymérisation anionique¹³.

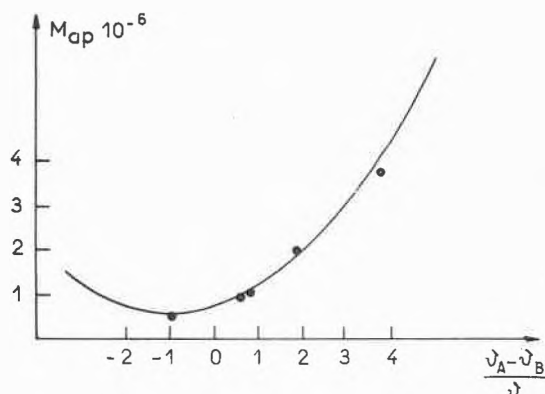


Fig. 4. Résultats expérimentaux obtenus sur un copolymère Polystyrène Polyméthacrylate de méthyle

3. Etude de la répartition angulaire de la lumière diffusée

Quand l'indice des particules n'est pas très éloigné de celui du solvant, ce qui est pratiquement toujours réalisé dans le cas des macromolécules, on peut donner une formule générale très simple qui a été proposée par P. DEBYE et écrire à la place de la formule (3) :

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{Mc}{N} (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \quad (7)$$

où la quantité $P(\theta)$ n'est pas autre chose que la transformée de Fourier de la fonction de distribution des paires à l'intérieur de la molécule¹⁴.

DEBYE⁶ a montré que $P(\theta)$ pouvait se mettre sous la forme

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \quad (8)$$

où la double somme est étendue aux N^2 couples de centres diffusants; r_{ij} est la distance entre deux de ces centres diffusants et h la quantité $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$.

a) Détermination des rayons de giration

Une des propriétés importantes de cette expression est que l'on peut en obtenir un développement simple en fonction de h et écrire :

$$P(\theta) = 1 - \frac{\bar{R}^2}{3} \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \quad (9)$$

en appelant $\bar{R}^2$ le carré moyen du rayon de giration de la particule autour de son centre de gravité. On voit donc qu'en traçant la courbe expérimentale $\frac{R(\theta)}{R(0)}$ en

¹³ M. LENG et H. BENOIT, *J. Polymer Sci.* 57 (1962) 263.

¹⁴ A. GUINIER et G. FOURNET, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New-York 1955.

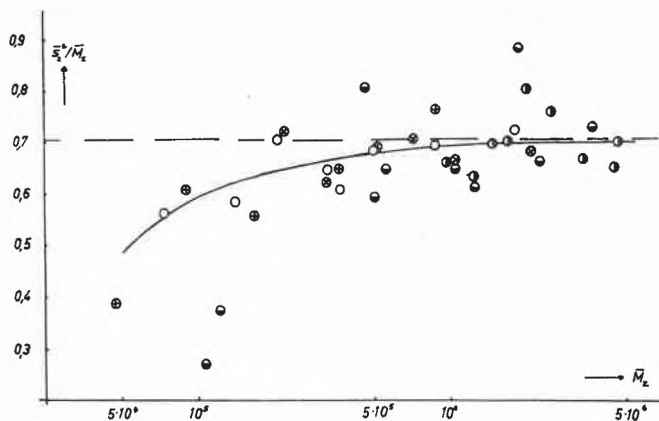


Fig. 5. Variation du rapport du carré du rayon de giration à la masse moléculaire en fonction de la masse moléculaire d'après A. MUNSTER¹⁶ pour des nitrocelluloses en solution dans l'acétone. Les différents types de points correspondent aux résultats de différents expérimentateurs. La courbe est une courbe théorique

fonction de $\sin^2 \theta/2$ on obtient une courbe dont la pente initiale renseigne sur les dimensions moléculaires et ceci indépendamment de tout modèle. Quand le système est polydispersé les dimensions moyennes que l'on détermine ainsi ne sont pas celles qui correspondent aux molécules ayant pour poids moléculaire la moyenne en poids : elles sont plus élevées ce qui nécessite un fractionnement soigné des produits avant la mesure de leurs dimensions. Nous donnerons deux exemples d'application de ce type de mesure.

On sait que quand une chaîne est gaussienne le carré de son rayon de giration est proportionnel à son poids moléculaire. Si elle est peu flexible ceci ne devient vrai que pour des masses moléculaires élevées. Pour les masses moléculaires faibles R_g^2/M est une fonction croissante de la masse et des courbes théoriques ont pu être tracées pour les chaînes aliphatiques en tenant compte

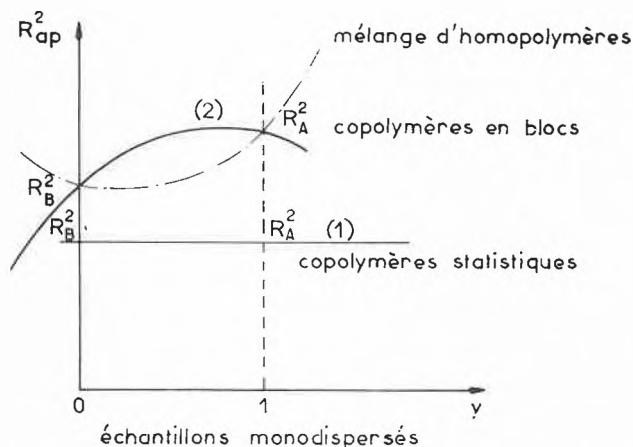


Fig. 6. Les différents types de courbes que l'on peut obtenir lorsqu'on étudie les variations du rayon de giration apparent en fonction de l'indice du solvant

des limitations de rotation¹⁵, la figure 5 montre les résultats de mesures effectuées sur des nitrocelluloses par différents expérimentateurs¹⁶.

Bien que la dispersion des points soit considérable, il y a un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience ce qui a permis de caractériser de façon précise la rigidité des chaînes de nitrocellulose.

L'étude du rayon de giration permet aussi de caractériser un copolymère à deux types de séquences. On peut en effet démontrer¹⁷ que si R_A^2 est le rayon de giration de la partie A, R_B^2 celui de la partie B, le rayon de giration apparent mesuré dans un solvant d'indice donné se met sous la forme

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{\theta^2} \left(x^2 \partial_A^2 R_A^2 + (1-x)^2 \partial_B^2 R_B^2 + 2x(1-x) \partial_A \partial_B R_{AB}^2 \right) \quad (10)$$

en gardant les notations précédentes et en appelant R_{AB}^2 la quantité

$$R_{AB}^2 = \frac{1}{2} [R_A^2 + R_B^2 + \bar{D}^2] \quad (11)$$

où $\bar{D}^2$ est le carré moyen de la distance des centres de gravité des parties du polymère correspondant aux monomères de type A et de type B.

Cette formule montre que si l'on utilise comme variable $y = x \frac{\partial_A}{\partial}$ les différentes valeurs de R^2 se placent sur une parabole dont la concavité est tournée vers le bas. La figure 6 donne un diagramme théorique qui permet de comparer les résultats que l'on peut obtenir sur un copolymère en blocs, un copolymère statistique et un mélange d'homopolymères. Plus le nombre de séquence est élevé plus l'on se rapproche du polymère statistique et plus la parabole s'aplatit.

Ce diagramme montre aussi que, pour les valeurs élevées de y c'est-à-dire quand l'indice du copolymère est voisin de celui du solvant R^2 peut être négatif. C'est ce que nous avons vérifié avec MM. LENG et STRAZIELLE et la figure 7 montre l'ensemble des valeurs de I en fonction de $\sin^2 \theta/2$ obtenues sur un copolymère séquencé Polystyrène-Polyméthacrylate de méthyle en solution dans le styrène¹⁸.

b) Etude de la courbe $P(\theta)$

Jusqu'à présent nous nous sommes limités à l'étude de la partie initiale de la courbe $I(\theta)$ car ce procédé avait l'avantage de ne pas exiger l'utilisation d'un modèle. Cependant lorsqu'on a affaire à des molécules de grandes dimensions on obtient expérimentalement une courbe qu'il s'agit d'exploiter le mieux possible.

¹⁵ H. BENOIT et P. DOTY, *J. Physic. Chem.* 57 (1958) 1953.

¹⁶ A. MUNSTER et H. DIENER, *Symposium sur les Macromolécules de Wiesbaden II*, A 2 (1959).

¹⁷ H. BENOIT et C. WIPPLER, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 524.

¹⁸ M. LENG, C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *J. Chim. Physique* (à paraître).

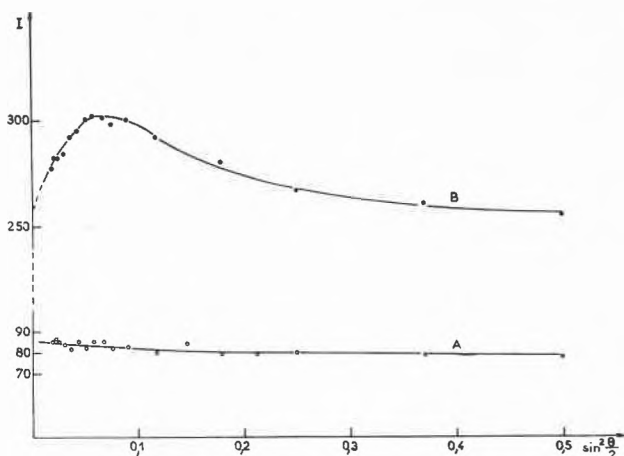


Fig. 7. Intensité diffusée en fonction de $\sin^2 \theta/2$ en utilisant comme solvant le styrène. ○ Polystyrène, ● copolymère Polystyrène Polyméthacrylate de méthyle (les mesures ont été effectuées sur un appareil permettant de descendre jusqu'à $\theta = 16^\circ$)

On a pu calculer $P(\theta)$ pour différents modèles simples la sphère, le bâtonnet rigide de dimensions transversales négligeables et la chaîne de Gauss. Dans ce dernier cas on peut écrire :

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} (u - 1 + \exp - u)$$

en posant $u = h^2 R^2$ où R^2 est le carré du rayon de giration de la chaîne. Si l'on porte $P^{-1}(\theta)$ en fonction de h^2 , on obtient une courbe qui se confond rapidement avec son asymptote du moins dans le domaine expérimentalement observable (fig. 8).

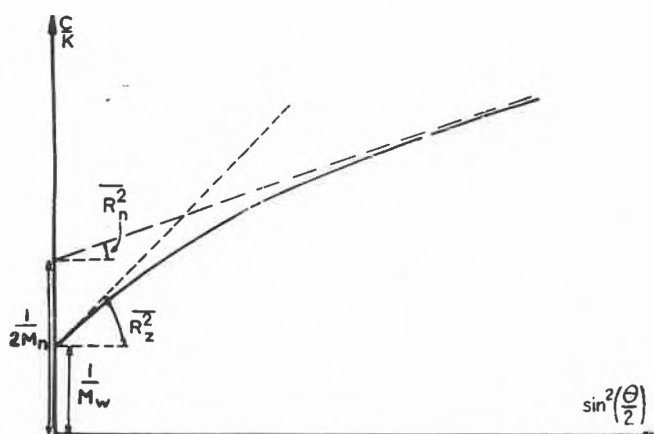


Fig. 8. Les informations que fournit l'étude de $\frac{c}{R(\theta)}$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour un système polydispersé de chaînes de Gauss. M_w et M_n masses moyennes en poids et en nombre, R_n^2 , R_z^2 moyennes en nombre et de type z du carré du rayon de giration

L'étude de cette asymptote fournit des renseignements intéressants sur la polydispersité d'un système, et permet d'obtenir la masse moyenne en nombre et le rayon de giration moyen en nombre. La figure 8 montre tous les renseignements que l'on peut en principe obtenir si

l'on a pu déterminer $R(\theta)$ dans un domaine d'angles suffisamment étendu pour pouvoir connaître la tangente initiale et l'asymptote¹⁹.

Il faut ajouter que la pente de l'asymptote n'est pas modifiée par les ramifications, boucles et autres accidents que comporteraient les chaînes, elle ne dépend que de la longueur de l'élément statistique.

Des considérations tout à fait similaires ont pu être développées dans le cas des molécules en forme de bâtonnet pour lesquelles on obtient un comportement asymptotique linéaire en portant $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin \frac{\theta}{2}$.

Les résultats que nous venons d'obtenir pour les chaînes ne sont malheureusement valables que quand elles sont des chaînes de Gauss c'est-à-dire suffisamment longues et dans un solvant où l'on peut négliger les interactions.

De nombreux efforts ont été tentés pour généraliser le calcul de Debye aux chaînes plus ou moins rigides et pour calculer dans ce cas la fonction $P(\theta)$. Un calcul rigoureux étant impossible il faut utiliser des méthodes approchées, ou des calculateurs électroniques ce qui complique singulièrement le problème. Parmi les travaux effectués dans ce domaine, nous citerons tout d'abord ceux de PETERLIN qui a calculé la courbe $P(h)$ pour un système monodisperse de chaînes de différentes

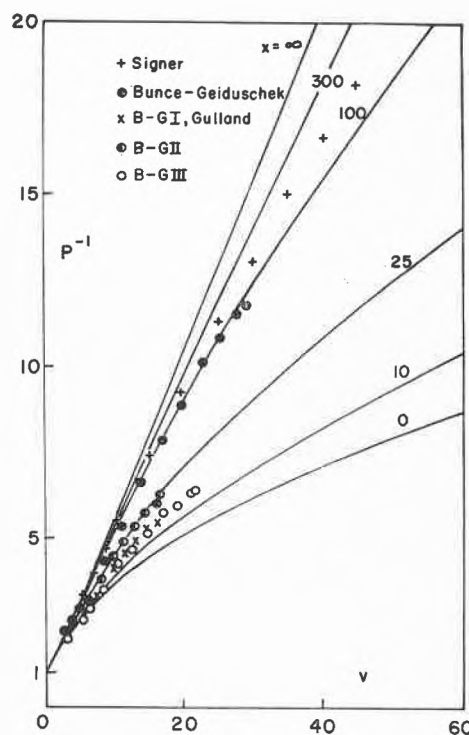


Fig. 9. Variation de la quantité $1/I$ en fonction de la quantité $v = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 R^2$ pour différentes valeurs de la flexibilité des chaînes (A. PETERLIN²⁰). Les points correspondent à des valeurs mesurées sur différents échantillons d'acide desoxyribonucléique

¹⁹ H. BENOIT, *J. Polymer Sci.* 11 (1953) 507.

flexibilités. Sur la figure 9 sont représentées les courbes $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour différentes valeurs d'un paramètre x qui caractérise la flexibilité des chaînes²⁰. $x = \infty$ correspond à la chaîne gaussienne tandis que le cas $x = 0$ se rapproche du bâtonnet rigide. Les points expérimentaux sont relatifs à des expériences sur l'acide désoxyribonucléique et il semble exister un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

Si les calculs de PETERLIN rendent compte de l'effet de la rigidité des chaînes sur la répartition angulaire de la lumière diffusée, cet effet n'est pas le seul à introduire des écarts entre la statistique des chaînes réelles et la loi de Gauss. On sait en effet que quand une chaîne est en solution dans un bon solvant, l'affinité des unités monomères pour le solvant se traduit par des forces de répulsions entre ces éléments qui augmentent les dimensions de la chaîne²¹. Pour rendre compte des mesures de viscosité on peut écrire que le rayon de giration n'est plus proportionnel au degré de polymérisation N mais peut se mettre sous la forme empirique :

$$R^2 = K N^{1+\varepsilon}$$

où ε est un nombre positif petit. Nous avons pu montrer que si l'on porte $P^{-1}(\theta)$ en fonction non plus de $\sin^2 \theta/2$ mais de $(\sin^2 \theta/2)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}$ on peut se ramener au cas des chaînes de Gauss c'est-à-dire retrouver un comportement asymptotique linéaire dont la détermination permet de caractériser les dimensions moléculaires indépendamment de toute polydispersité²².

Tout ce que nous venons de dire se rapporte au cas où les solutions sont assez diluées pour qu'il soit possible de négliger les interactions entre molécules. On est donc obligé d'extrapoler à concentration nulle les résultats expérimentaux avant de songer à les interpréter. Peu d'auteurs par contre se sont attachés à l'étude des effets de concentration sur les dimensions moléculaires. Le problème semble compliqué; les expériences sont difficiles et leur interprétation est loin d'être complète.

4. Etude de la dépolarisation de la lumière diffusée

Jusqu'à présent nous sommes préoccupés uniquement de la mesure de l'intensité diffusée sans tenir compte de l'état de polarisation du faisceau.

Cela revenait à supposer les molécules isotropes, ou à négliger l'effet de leur anisotropie. Dans la plupart des expériences cette approximation est justifiée car les macromolécules de grandes masses moléculaires sont suffisamment pelotonnées pour qu'elles soient pratiquement isotropes. Cependant dans certains cas, il peut être intéressant d'étudier cet effet de façon détaillée. Pour

ceci nous rappellerons qu'à côté de l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration qui est celle que nous venons d'étudier il existe, quand les molécules sont assez anisotropes, une certaine quantité de lumière diffusée par les fluctuations en orientation des molécules.

Pratiquement cette diffusion se manifeste par le fait que, lorsqu'on polarise le faisceau incident verticalement et qu'on observe la composante horizontale de la lumière diffusée à 90 degrés cette dernière n'est pas nulle. Cette composante que l'on a l'habitude d'appeler V_h est donc une mesure de l'anisotropie moléculaire. Elle a pu être calculée pour une molécule formée de N sous unités anisotropes identiques et de révolution, le résultat s'exprimant par la formule²³:

$$V_h = \frac{3}{5} \frac{8\pi^4}{4} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha - \beta)^2 \sum_i \sum_j \frac{3 \cos^2 \varphi_{ij} - 1}{2} \frac{N_c}{M}$$

où $\alpha - \beta$ est la différence des polarisabilités principales apparentes des sous-unités dans le solvant considéré, N le nombre d'Avogadro et $\cos^2 \varphi_{ij}$ la valeur moyenne du cosinus de l'angle formé par les axes de révolution des sous-unités les i et j .

Quand la chaîne est gaussienne V_h doit être indépendante de la masse si l'on néglige les effets de champ interne. Cette quantité est au contraire proportionnelle à M si toutes les sous-unités ont même orientation comme dans le cas d'un bâtonnet. On a donc là une méthode qui permet en principe d'avoir des idées sur la statistique des chaînes courtes; nous donnerons deux exemples de ces possibilités d'utilisation.

Nous disposons d'une série de paraoligophénylènes formés par l'accouplement en *para* de cycles benzéni-

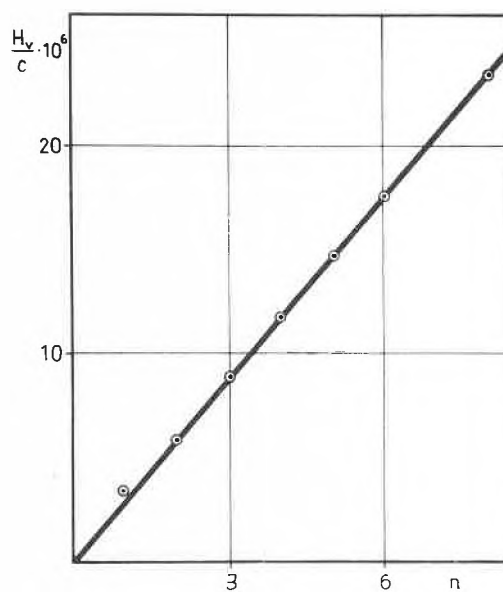


Fig. 10. Variation de la quantité $\frac{1}{c} V_h = \frac{1}{c} H_v$ en fonction du nombre de groupes phényle dans la molécule (1 correspond au toluène)

²⁰ A. PETERLIN, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 425.

²¹ P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.

²² C. LOUCHEUX, G. WEILL et H. BENOIT, *J. Chim. Physique* 55 (1958) 540.

²³ G. WEILL, *Ann. Physique* 6 (1961) 1063.

ques portant chacun un substituant CH_3 qui assurait sa solubilité²⁴.

Des mesures de la quantité $H_{v/c}$ effectuées dans le toluène en fonction du nombre de cycles contenu dans la molécule ont conduit aux résultats rassemblés sur la figure 10 qui montre sans ambiguïté qu'il s'agit de molécules rigides dans lesquelles tous les cycles sont disposés le long d'une axe.

Un deuxième résultat est celui qui fournit l'étude de la quantité V_h mesurée sur un polystyrène de faible masse en fonction de la température²⁵. Il y a une diminution brusque de cette quantité aux environs de 70

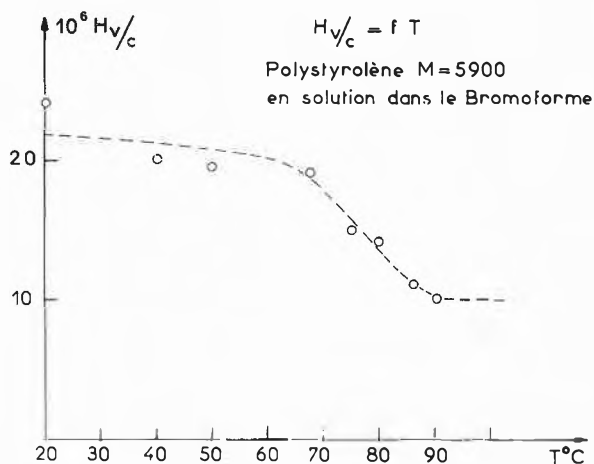


Fig. 11. $H_{v/c}$ en fonction de la température pour un polystyrène de faible poids moléculaire en solution dans le chloroforme

²⁴ I. ZIEGLER, L. FREUND, H. BENOIT et W. KERN, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 217.

²⁵ G. WEILL, résultats non publiés.

degrés ce qui semble indiquer un changement de la structure de la molécule à cette température (fig. 11). Ce phénomène a été interprété comme la rupture d'une structure hélicoïdale qui existerait en dessous de 70° sur un petit nombre d'unités monomères. D'autres expériences semblent être en faveur de cette explication mais il n'existe pas encore de preuve décisive de la validité de cette hypothèse.

Conclusion

Dans ce trop court résumé nous avons rassemblé quelques résultats qui nous paraissent fondamentaux, sur les possibilités d'utilisation de la diffusion de la lumière comme méthode de caractérisation des masses des molécules ainsi que de leurs formes et de leurs dimensions. Il est évident que cet exposé est loin d'être complet et que nous avons laissé systématiquement de côté un grand nombre d'applications de cette technique. En particulier nous n'avons pas discuté les expériences effectuées en présence d'un champ d'orientation^{26, 27} ni toutes les applications de la diffusion de la lumière aux problèmes biologiques et aux mesures de cinétique de réactions²⁸ et à l'étude des particules qui ont un indice très différent de celui du solvant²⁹. Il nous semble pourtant que les quelques indications que nous avons données justifient pleinement l'emploi systématique de cette méthode par tous les laboratoires intéressés par la caractérisation de particules ou molécules de grandes tailles.

²⁶ M. WALLACH et H. BENOIT, *J. Polymer Sci.* 57 (1962) 41.

²⁷ W. HELLER, E. WADA et L. A. PAPAIZAN, *J. Polymer Sci.* 47 (1960) 481.

²⁸ C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, New York 1961.

²⁹ H. C. VAN DE HULST, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley, New-York 1957.

Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe*

Von A. GUYER jr. und B. BÖHLEN

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Einleitung

Mit den nachfolgenden Ausführungen möchten wir versuchen, einen generellen Überblick über die wichtigsten Methoden der Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe zu geben. In einem ersten Teil sollen einige grundlegende Betrachtungen das Gebiet näher charakterisieren; weiter werden wir auf die wichtigsten Methoden und ihre apparativen Hilfsmittel zu sprechen kommen und werden schließlich anhand einiger Beispiele verschiedene Anwendungsgebiete aufzeigen.

Die Mikrostruktur poröser Stoffe wird im allgemeinen durch drei geometrische Größen charakterisiert. Es sind

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

dies die spezifische Oberfläche, die Porengröße und das Porenvolumen.

Die *spezifische Oberfläche* schließt die Summe der Kapillarwandflächen im Innern eines Substanzkornes sowie die äußere geometrische Oberfläche des betreffenden Kornes in sich ein. Bei porösen Stoffen ist die Ausdehnung der Kapillaroberflächen bekanntlich um ein Vielfaches größer als die äußere, sichtbare Umhüllungsfläche. So kann z. B. bei einem Silicagel-Korn mit einer äußeren Oberfläche von 1 cm^2 die innere Oberfläche bis zu 100 m^2 betragen.

Die *Poren* selbst werden in bezug auf ihren Querschnitt bzw. ihren Öffnungsradius charakterisiert. Es werden dabei üblicherweise Größenbereiche von etwa $2,5$ bis zu 10^6 Å berücksichtigt.

Unter dem *Porenvolumen* versteht man schließlich das Gesamtvolumen der im besagten Bereich liegenden Poren.

Im Verlauf der letzten zwanzig Jahre haben zahlreiche Untersuchungen gezeigt, daß die Mikrostrukturbestimmung einerseits zu wertvollen Kenntnissen der Grenzflächen sowie der Grenzflächenvorgänge in porösen Festkörpern beiträgt, andererseits aber auch in steigendem Maß zur Gütebeurteilung und Fabrikationskontrolle verschiedener Erzeugnisse eingesetzt werden kann.

Über die Grenzflächen heterogener Stoffe in kolloidaler Zerteilung ist verhältnismäßig noch wenig bekannt, trotzdem gerade sie vielfach an Stoff- und Wärmeaustauschvorgängen beteiligt sind. Es ist bekannt, daß beispielsweise die Adsorptionsfähigkeit von Adsorbentien, die Aktivität und Selektivität von Katalysatoren, die Permeabilität von Filterstoffen und Preßkörpern sowie auch die Festigkeit und Durchlässigkeit von keramischen Materialien weitgehend durch die Mikrostruktur des Materials bestimmt werden. In diese Betrachtungen einzuschließen sind auch alle pulverförmigen Stoffe. Oberflächengröße und Oberflächenbeschaffenheit sind dabei vielfach für die mechanischen, physikochemischen und chemischen Eigenschaften bestimmend.

1. Methoden

Die Methoden zur Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe bezwecken, wie einleitend bereits angetönt, einerseits eine quantitative Erfassung der spezifischen Oberfläche und andererseits eine Charakterisierung der Poren hinsichtlich Größe und Volumen. Die hauptsächlichsten, heute bekannten Methoden sind die Elektronenmikroskopie, die Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen, die Permeametrie, die Quecksilber- und Heliumverdrängung, die Quecksilberpenetration und schließlich die Adsorptionsmethoden in ihren vielfältigen Modifikationen.

In unseren heutigen Ausführungen möchten wir uns auf die Gasadsorption und die Quecksilber-Druckpenetration beschränken, d.h. auf diejenigen Methoden, denen heute wohl die größte Bedeutung beigemessen werden kann.

Die Methode der *Gasadsorption* ermöglicht die Berechnung von spezifischen Oberflächen, mittleren Porenradien und Porengrößenverteilungen im Bereich von 2,5 bis 200 Å Porenradius. Sie beruht auf der experimentellen Bestimmung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschiedener Gase, üblicherweise Stickstoff. Es kommen in besonderen Fällen auch Edelgase, z.B. Argon und Krypton, oder Kohlenwasserstoffe, wie Butan, zum Einsatz.

Die Grundlagen der Oberflächenmeßmethode basieren auf den Arbeiten von S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, daher die abgekürzte Bezeichnung «BET-Methode». Sie ist wohl das heute meist angewandte Auswertprinzip, obwohl im Laufe der Jahre eine Reihe von Variationen desselben bekanntgeworden sind.

Für die Bestimmung der Porengrößenverteilung aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme stehen Methoden von A. G. FOSTER, von C. G. SHULL und von E. P. BARRETT zur Verfügung, welche sämtliche auf der bekannten Kelvin-Gleichung basieren.

Abb. 1 zeigt ein Beispiel einer Adsorptions- und Desorptionsisotherme (Typus 2):

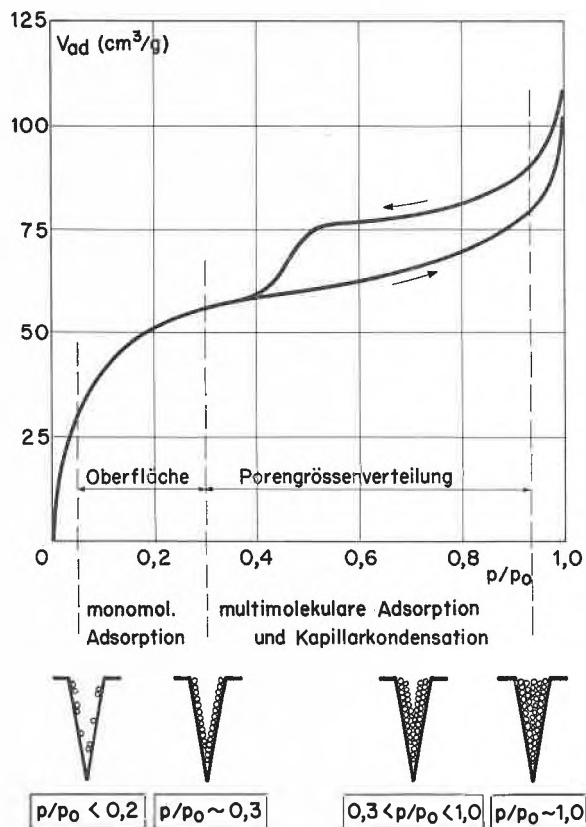


Abb. 1. Stickstoff-Adsorptionsisotherme einer aktiven Tonerde

Die adsorbierte Gasmenge (V_{ad} , cm³/g) ist gegenüber dem relativen Druck (p/p_0) aufgetragen. Letzterer stellt das Verhältnis von Gleichgewichtsdruck (p) zu Sättigungsdruck (p_0) bei Adsorptionstemperatur dar. Die Bestimmung der Isothermen wird üblicherweise bei der Verflüssigungstemperatur des verwendeten Gases durchgeführt.

Bei der Adsorption werden mit zunehmendem Partialdruck die Oberflächen der Poren in steigendem Maß mit Gasmolekülen belegt. Es hat sich gezeigt, daß bei einem relativen Druck von 0,25 bis 0,30 eine monomolekulare Schicht ausgebildet wird. Diese Tatsache wird dazu verwendet, die Oberfläche aus der bei diesem Zustand adsorbierten Gasmenge zu berechnen (Abb. 1, unten). Die hierzu benützte Gleichung ist in Abb. 2 dargestellt.

Wird der Ausdruck $\frac{p}{V_{ad}(p_0 - p)}$ gegenüber p/p_0 aufgetragen, so resultiert für den Druckbereich bis zur Ausbildung der monomolekularen Schicht eine Gerade, deren Steigung und Achsenabschnitt eine Berechnung des monomolekularen Volumens erlauben. Es ist dabei

$$\frac{p}{V_{ad}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

V_{ad} = adsorbiertes Gasvolumen (cm^3/g)

p = Gleichgewichtsdruck (mm Hg)

p_0 = Sättigungsdruck (mm Hg)

C = Konstante

V_m = monomolekular adsorb. Gasvolumen (cm^3/g)

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad \begin{array}{l} b = \text{Achsenabstand} \\ m = \text{Steigung} \end{array}$$

$$O = V_m \cdot F \text{ (m}^2/\text{g)} \quad F = \text{spez. Flächenbedarf (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$$

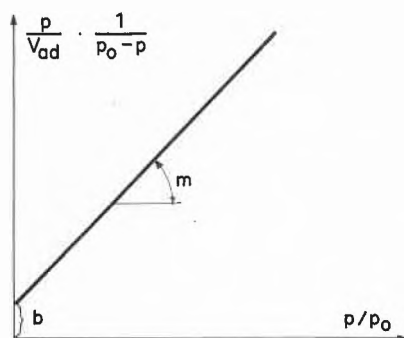


Abb. 2. Gleichung nach BET

$$r = - \frac{2 \cdot M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{d \cdot R \cdot T \cdot \ln p/p_0}$$

M = Molekulargewicht

σ = Oberflächenspannung (Dyn/cm)

θ = Benetzungswinkel (Grad)

d = Dichte des kond. Gases (g/cm^3)

R = Gaskonstante (Erg/Grad·Mol)

T = Adsorptionstemperatur ($^{\circ}\text{K}$)

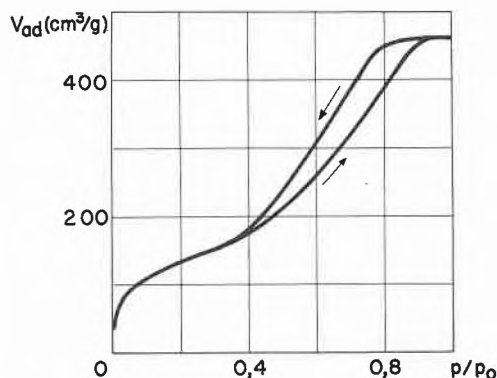
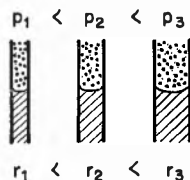


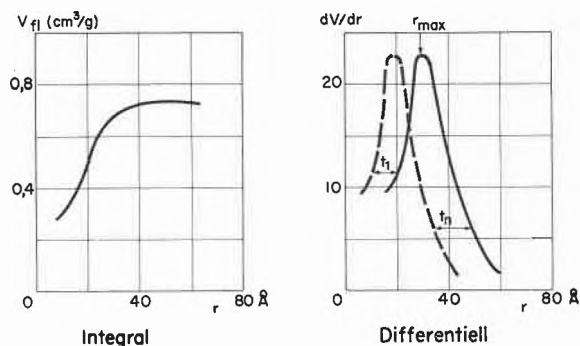
Abb. 3. Gleichung nach KELVIN

$V_m = \frac{1}{m+b}$, und die Oberfläche errechnet sich anschließend aus dem Produkt des monomolekular adsorbierten Volumens V_m und dem spezifischen Flächenbedarf F des Gases. Für Stickstoff beträgt derselbe beispielsweise $4,4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ Gas (NTP).

Für die Berechnung der Porengröße und der Porengrößenverteilung wird, wie bereits kurz erwähnt, die Kelvin-Gleichung verwendet (s. Abb. 3).

Diese Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem Flüssigkeitsdampfdruck über dem sich in einer Pore bildenden Meniskus. Sie trägt damit der Erscheinung Rechnung, daß der Dampfdruck benetzender Flüssigkeiten in Richtung kleiner werdender Porenradien abnimmt.

Verschiedene Deutungen der bei Ad- und Desorption auftretenden Hysteresis, d.h. des unterschiedlichen Verlaufes der Adsorptions- und Desorptionsisotherme, haben die Anwendung der Kelvin-Gleichung für die Porengrößenbestimmung nahegelegt. Es ist leicht ersichtlich, daß auf Grund der Gleichung jedem relativen Druck der experimentellen Desorptionsisotherme ein bestimmter Porenradius zugeordnet werden kann. Es resultiert die sogenannte integrale Porengrößenverteilung:



V_{fl} = adsorbiertes Gas als Flüssigkeitsvolumen

dV/dr = Steigung der integralen Porengrößenverteilung

r = Porenradius

r_{max} = häufigster Porenradius

t_1, t_n = Schichtdickenkorrekturwerte

Abb. 4. Porengrößenverteilung

Durch graphisches Differenzieren erhält man die differentielle Porengrößenverteilung in Form einer mehr oder weniger idealen Häufigkeitskurve. Bei der Bestimmung der Verteilungskurven müssen weiter noch Schichtdickenkorrekturen mit in die Berechnungen einbezogen werden, wie dies in Abb. 4 angedeutet ist.

In gewissen Fällen, insbesondere bei Stoffen mit sehr kleinen Porenradien, wird keine Hysteresis erhalten. Eine Ermittlung der Porengrößenverteilung ist damit nicht möglich. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Poren zylindrische Form aufweisen, kann durch Vergleich der nach BET ermittelten spezifischen Oberfläche mit dem zugehörigen Porenvolumen ein *mittlerer Porenradius* berechnet werden. Das Porenvolumen wird dabei

aus der Adsorptionsisotherme erhalten, indem das im Sättigungszustand adsorbierte Gasvolumen ein direktes Maß für den Porenhalt darstellt.

Es bleibt hier zu erwähnen, daß bei der Ermittlung des mittleren Porenradius aus der spezifischen Oberfläche Poren erfaßt werden, deren Radius mehr als etwa 2,5 Å mißt. Die Bestimmung der Porenverteilung berücksichtigt hingegen nur Poren im Größenbereich von 15 bis 200 Å.

Diese Einschränkung in Richtung größerer Poren hat dazu geführt, daß nach Meßprinzipien gesucht wurde, deren Meßbereich an denjenigen der Adsorptionsmethoden anschließt. Eines derselben benützt die *Quecksilber-Druckpenetration* und basiert auf der Tatsache, daß das Eindringen von Quecksilber in Poren verschiedener Größe in einem direkten Zusammenhang mit dem von außen auf das Quecksilber einwirkenden Druck steht. Die hierfür von E. W. WASHBURN erstmals aufgestellte Gleichung lautet:

GLEICHUNG nach WASHBURN:

$$r = - \frac{\sigma \cdot \cos \theta}{k \cdot p} \quad (\text{Å})$$

σ = Oberflächenspannung (Dyn/cm)

θ = Benetzungswinkel (Grad)

k = Proportionalitätskonstante

p = Penetrationsdruck (kg/cm²)

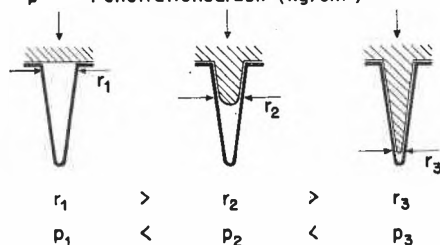


Abb. 5. Quecksilber-Druckpenetration

Sie berücksichtigt einerseits die Oberflächenspannung σ des Quecksilbers und andererseits den Benetzungswinkel θ . Dieser ist in gewissen Grenzen vom porösen Material abhängig, kann aber in erster Näherung, insbesondere für Vergleichsmessungen an gleichartigen Materialien, mit 140° angenommen werden.

Bei einem äußeren Druck von 760 mm Hg dringt Quecksilber in Poren ein, deren Radius 75 000 Å beträgt. Bei steigendem Druck werden sukzessive auch die feineren Poren gefüllt. Wird schließlich ein Druck von 1000 at angewandt, so werden Poren mit einem Radius bis hinunter auf 75 Å erfaßt, womit diese Methode auf jeden Fall an den Meßbereich der Adsorptionsmethode anschließt. Sollen ausnahmsweise auch noch Poren von Größen bis in den visuellen Bereich gemessen werden, so gelingt auch deren Erfassung, wenn das Eindringen von Quecksilber in die vorgängig evakuierten Poren im Unterdruckgebiet bestimmt wird.

Nach diesen generellen Betrachtungen über die Methodik der Mikrostrukturmessungen sollen nun einige der bis heute entwickelten Apparate beschrieben werden.

2. Apparatives

Hiezu möchten wir vorerst versuchen, die verschiedenen heute zur Verfügung stehenden Apparate und Geräte zur Gasadsorptionsbestimmung entsprechend ihrer spezifischen Kriterien zu ordnen. Die Auswahl der in der einschlägigen Literatur beschriebenen Adsorptionsapparaturen erstreckt sich von einfachen handbetätigten Geräten bis zu komplizierten automatischen Meßapparaten. In Abb. 6 sind einige typische Repräsentanten kurz zusammengestellt:

MESSZIEL	adsorb. GAS = f (rel. DRUCK)		
MESSPRINZIP	STATISCH		DYNAMISCH
MESSMEDIUM	reines GAS		reines GAS + TRÄGERGAS
MESSART	VOLUMEN	GEWICHT	KONZENTRATION
APPARATE (Beispiele)	klass. Handapparaturen	Thermowaagen	Strömungsapparaturen
	BET-OGRAPH (Atlas-Werke)	GAS-SORPTIONSAPP. (Sartorius-Werke)	SORPTOMETER (Perkin-Elmer)
	SORPTOMAT (Techn.Chem.Inst.ETH)		

Abb. 6. Methoden der Gasadsorptionsmessungen

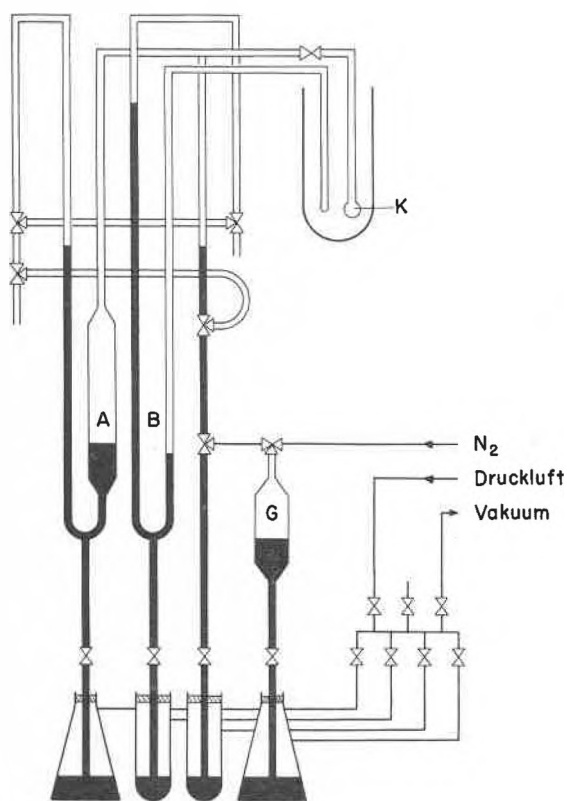


Abb. 7. Handbetriebene volumetrische Adsorptionsapparatur

Es sind klar zwei Gruppen zu unterscheiden, von denen die eine auf statischen, die andere auf dynamischen Prinzipien basiert. Bei der ersten wird stets mit einem reinen Adsorptionsgas gearbeitet, während in der zweiten zur Aufrechterhaltung der Strömung und des gewünschten Partialdruckes eine Mischung des Adsorptionsgases mit einem Trägergas notwendig ist.

Bei einem statischen Meßprinzip kann die Gasmengenmessung volumetrisch oder gravimetrisch erfolgen, während beim dynamischen Prinzip eine Konzentrationsmessung angezeigt ist. Die volumetrische Meßart darf wohl als die klassische Methode angesprochen werden, und die bekannten handbetriebenen Apparate, meist in Glas hergestellt, bedienen sich sämtlicher dieser Meßart.

Die Kennzeichen der volumetrisch arbeitenden Geräte sind Vorrichtungen, welche die Einschleusung definierter und meßbarer Gasmengen aus einem Vorratsgefäß in den Adsorptionsraum ermöglichen. Abb. 7 zeigt das Schema einer solchen handbetriebenen Apparatur.

Sie besteht aus einem Volumendruckmeßteil *A*, der gleichzeitig zur Einschleusung des Gases dient, einem Stickstoff-Dampfdruck-Thermometer *B* zur Festlegung des Sättigungsdruckes bzw. der Kältebadtemperatur, einem die Probe enthaltenden Adsorptionsgefäß *K* und einem Gasvorratsgefäß *G*. Als Sperr- und Transportmedium dient Quecksilber.

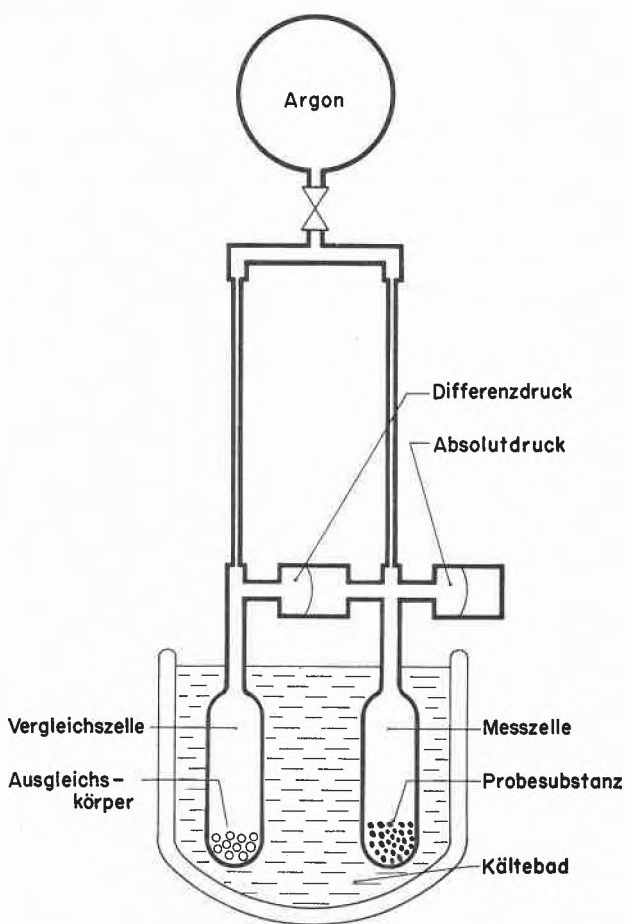


Abb. 8. Schema des BET-ographs



Abb. 9. BET-ograph

Eine kontinuierliche Einschleusung ist beim BET-ograph der Firma Atlas verwirklicht. Es handelt sich dabei um ein Gerät zur Oberflächenbestimmung, d. h. die Adsorptionsisotherme kann bis zu einem relativen Druck von $\sim 0,25$ gemessen werden. Die pro Zeiteinheit einzuschleusende Gasmenge wird durch auswechselbare Kapillaren geregelt. Die in das Adsorptionsgefäß eindringende Gasmenge muß derart dosiert sein, daß der zeitliche Druckanstieg im Verhältnis zur Adsorptionsgeschwindigkeit klein ist. Abb. 8 veranschaulicht das Meßprinzip dieses Gerätes in vereinfachter Form.

Aus dem Vorratsgefäß strömt Argon durch zwei getrennte Kapillaren in zwei Gefäße, die sich in einem Bad von flüssigem Stickstoff befinden. Das eine dieser Gefäße enthält die zu untersuchende Probe, das andere als Ausgleichsvolumen inerte Füllkörper.

Ein besonders hochempfindliches, automatisches Differenzmanometer bzw. Absolutdruckmanometer registriert nun laufend die entsprechenden Drücke. Aus der Druckdifferenz zwischen Vergleichs- und Adsorptionszelle und dem Absolutdruck kann einerseits die adsorbierte Gasmenge und andererseits der entsprechende Adsorptionsdruck ermittelt werden. Der Meßbereich für spezifische Oberflächen erstreckt sich von 0,1 bis 1000 m²/g. Abb. 9 zeigt eine Ansicht dieses handelsüblichen Gerätes.

Im Unterschied zu dem eben erwähnten Gerät ermöglicht ein am Technisch-Chemischen Institut der ETH entwickelter Apparatetyp, der sogenannte Sorptomat, eine Bestimmung der Adsorptions- und Desorp-

tionsisotherme über den gesamten Bereich des relativen Druckes. Mit dem Sorptomat ist somit eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche wie auch der Porengrößenverteilung möglich. Das Arbeitsprinzip ist aus folgendem Schema ersichtlich:

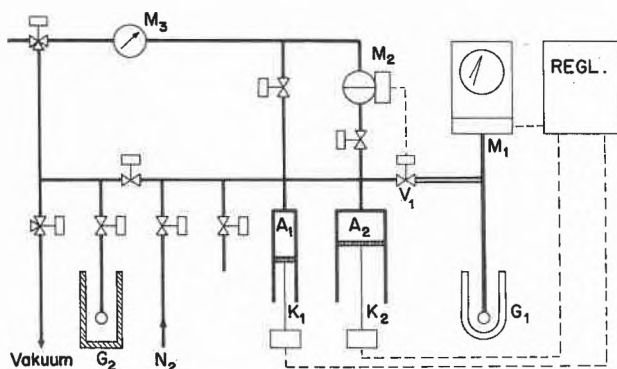


Abb. 10. Schema des Sorptomats

Die zu untersuchende Substanzprobe befindet sich in einem Kölbchen G_1 , das in ein Kältebad eintaucht. Der im Adsorptionsgefäß vorhandene Druck wird mittels eines Druckregistrierinstrumentes M_1 fortlaufend aufgezeichnet. Als Volumen- und Gasvorratsgefäß dient ein Zylinder A_1 . Durch einen automatisch gesteuerten mechanischen Antrieb werden mittels eines Kolbens K_1 chargenweise definierte Gasmengen in den

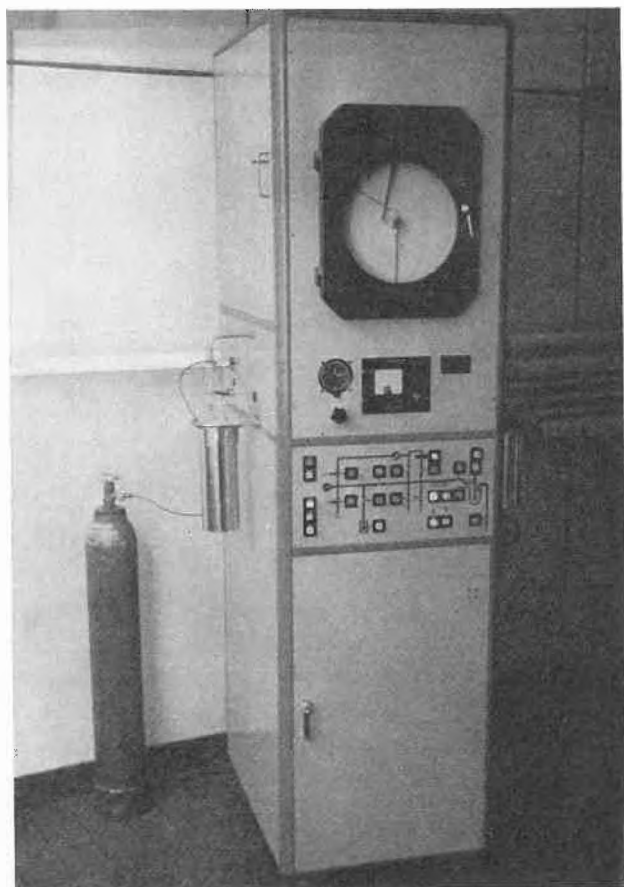


Abb. 11. Sorptomat

Adsorptionsraum eingeschleust. Die bei volumetrisch arbeitenden Geräten bestehende Schwierigkeit der Ermittlung kleiner Volumendifferenzen bei großen Volumenmeßwerten wurde durch eine Kombination von Volumenmessung (A_1 , M_3) und Differenzdruckregelung (M_2) gelöst.

Für die Desorption wird ein zweiter, bedeutend größerer Kolben A_2 verwendet, der in umgekehrtem Sinne läuft. Die Einstellung der stufenweisen Desorptionsdrücke erfolgt nach einem ähnlichen Regelprinzip wie bei der Adsorption. Eine spezielle Einrichtung berücksichtigt automatisch die bei verschiedenartigen Substanzen gegebenen unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten sowie die in verschiedenen Adsorptionsdruckbereichen auftretende Änderung der Adsorptionsgeschwindigkeit. Dieses Regelsystem ermöglicht somit eine weit objektivere Meßwertbestimmung, als dies im allgemeinen möglich ist.

Der Apparat zeichnet sich durch weitgehende Automation sowie durch einfache Bedienungsweise aus. Abb. 11 zeigt die Ansicht eines solchen Gerätes.

Die gravimetrische Meßmethodik bringt gegenüber der volumetrischen den Vorteil, daß sie eine unmittelbare Bestimmung der adsorbierten Gasmenge ermöglicht und unabhängig von Korrektur- und Eichfaktoren wie auch vom Apparatvolumen ist. Es sind hierzu aber sehr empfindliche Waagen notwendig.

Die Sartorius-Werke haben in den letzten Jahren eine kompensierende elektronische Mikrowaage mit Registrierung konstruiert. In eine entsprechende Apparatur eingebaut, dient sie zur gravimetrischen Ermittlung der Adsorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen. Für letztere wurde kürzlich in der Literatur auch die Anwendung einer Cahn-Waage vorgeschlagen.

Das Schema der Gas-Sorptionsapparatur der Sartorius-Werke ist in Abb. 12 dargestellt.

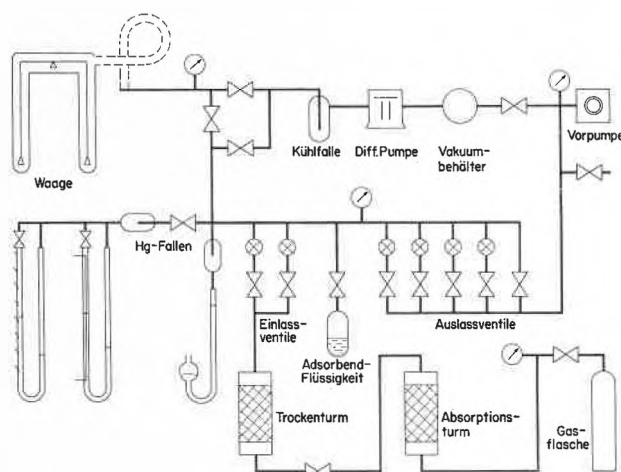


Abb. 12. Schema der Sorptionsmeßapparatur

Der Apparat enthält eine automatisch arbeitende Evakuier- und Gaszuführungsanlage, die es ermöglicht, den Druck im Adsorptionsraum stufenweise zu verändern und anschließend während einer festlegbaren Zeit konstant zu halten oder aber die Gaszuführung kontinuierlich vorzunehmen. Die Druckmessung erfolgt mit einem Alpatron-Manometer. Bei kontinuierlichem Betrieb ist mit Hilfe eines xy-Schreibers eine Registrierung der Adsorptionsisotherme direkt möglich.

Dieses Gerät eignet sich auch für die Bestimmung sehr kleiner Oberflächen. Die Anwendung einer hochempfindlichen Waage setzt dabei der zu untersuchenden Probenmenge gewisse Grenzen, was z. B. bei der Untersuchung von inhomogenen oder relativ großen Körnern des Prüfmediums Schwierigkeiten hervorrufen kann. Die Vorbereitung der Proben durch Evakuieren unter erhöhter Temperatur erfolgt bei diesen Apparaten auf der Waage selbst. Aus Abb. 13 ist die technische Realisation dieses Prinzips ersichtlich:

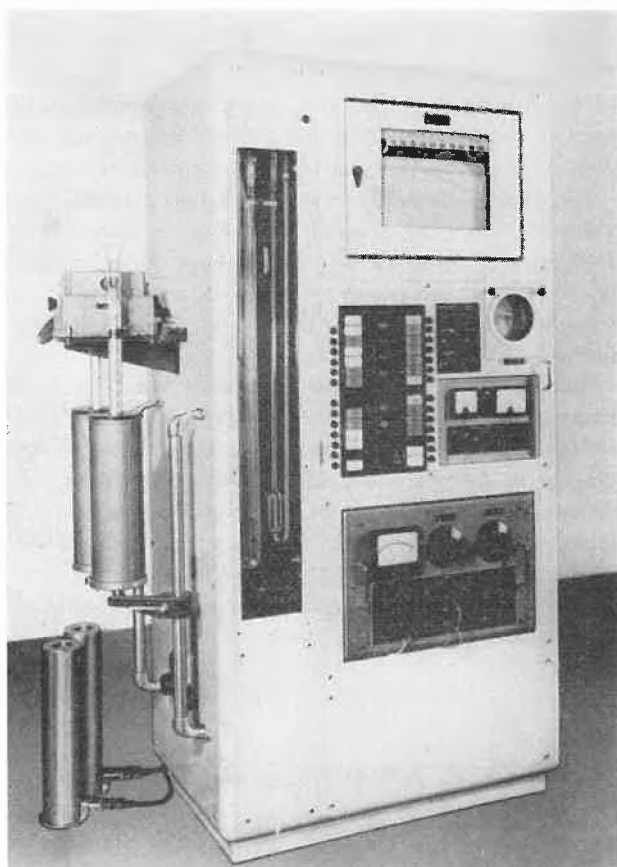


Abb. 13. Sartorius-Sorptionsmeßapparat

Als ein Vertreter des *dynamischen* Meßprinzips soll hier das Sorptometer der Firma Perkin-Elmer erwähnt werden. Ein Gasgemisch, beispielsweise Helium und Stickstoff, wird über eine Probe des zu untersuchenden Materials geleitet, wobei die Änderung der Gasgemischzusammensetzung zufolge Adsorption des Stickstoffes kontinuierlich in einem Detektor, wie er bei der Gaschromatographie Anwendung findet, gemessen wird. Durch Wiederholung der Messung bei verschiedenen Partialdrücken von Stickstoff können einzelne Punkte der Adsorptionsisotherme ermittelt werden.

Das Anwendungsgebiet dieser Meßart liegt vor allem in der Bestimmung von spezifischen Oberflächen, dabei aber auch solchen von kleinen Ausmaßen. Abb. 14 zeigt die schematische Darstellung der Arbeitsweise des Sorptometers:

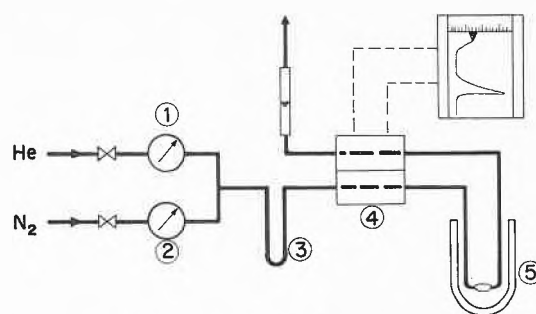


Abb. 14. Schema des Sorptometers

Das Mischungsverhältnis von Helium und Stickstoff wird durch die beiden Reduzierventile 1 und 2 eingestellt. Das Gasgemisch strömt vorerst durch ein Trocknungsgefäß 3, gelangt dann in die Vergleichszelle des Detektors 4. Die zu untersuchende Probe befindet sich im Adsorptionsgefäß 5. Das aus diesem ausströmende Gasgemisch gelangt nun in die Meßzelle des Detektors 4, in welchem der Konzentrationsunterschied zwischen ein- und ausströmendem Gas bestimmt wird. Das Einhalten konstanter Strömungsbedingungen in Vergleichs- und Meßzelle ist dann erschwert, wenn bei rascher Sorption relativ viel Stickstoff durch die zu untersuchende Probe adsorbiert bzw. desorbiert wird oder wenn durch die Abkühlung des Adsorptionsrohres eine starke Volumenkontraktion eintritt.

Wird anstelle der Änderung der Gaszusammensetzung bei den verschiedenen Versuchen eine Gesamtdruckänderung durchgeführt, so können prinzipiell die gleichen Messungen vorgenommen werden, jedoch in erweitertem Meßbereich. Diese Arbeitsweise wird bei dem von der Firma Engelhard neu entwickelten Isorpta-Gerät verwendet.

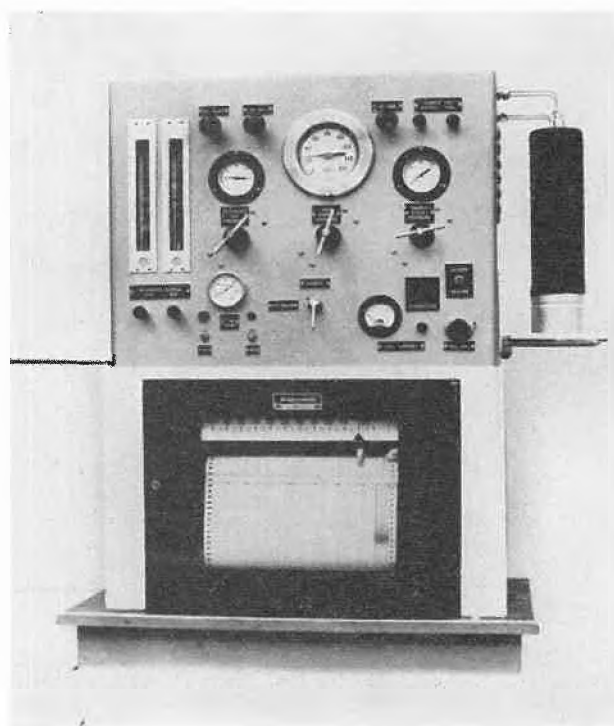


Abb. 15. Isorpta-Gerät

Das Prinzip der *Quecksilberpenetration*, welches für die Untersuchung von Poren im Größenbereich von etwa 100 bis 10^6 Å Durchmesser benützt wird, besteht darin, die unter Druckeinfluß in die Poren eindringende Quecksilbermenge volumetrisch zu bestimmen. Abb. 16 zeigt schematisch einige praktische Lösungen dieser Methode.

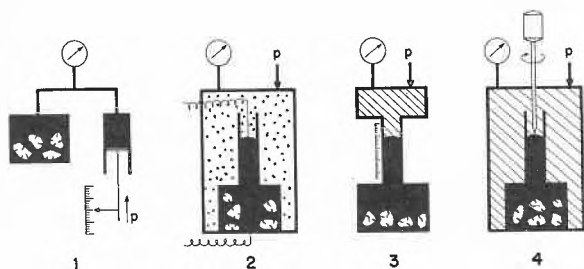


Abb. 16. Druckporosimeter

Im Fall 1 wird mittels eines Kolbens das Quecksilber in die Poren der Substanz eingepreßt. Der dabei auftretende Druck und der Weg des Kolbens ergeben das penetrierte Volumen in Funktion des Druckes bzw. der Porenradien.

Die Fälle 2, 3 und 4 benützen für die direkte Druckübertragung auf die Quecksilbermasse ein fremdes Medium. Dieses kann ein Gas oder eine Flüssigkeit sein. Der Unterschied besteht darin, daß im Fall 2 das Quecksilberniveau in einem Dilatometer mittels eines Widerstandsdrahtes, im Fall 3 unter visueller Beobachtung und im Fall 4 durch eine elektrische Abtastvorrichtung festgestellt wird. Einige wenige Typen solcher Druckporosimeter sind im Handel erhältlich; wir beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung eines weitgehend automatisierten Gerätes der Firma Carlo Erba, in welchem direkt das Porenvolumen in Funktion des Druckes bzw. der Porenradien aufgezeichnet wird. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 75 und 75 000 Å Porenradius und kann durch Messung der Quecksilberpenetration unter Vakuum auf 100 Mikron erweitert werden. Das Schema Abb. 17 zeigt das Aufbauprinzip des Gerätes.

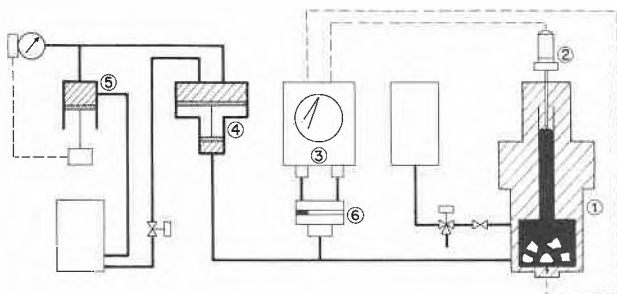


Abb. 17. Schema des Druckporosimeters

1 stellt das Druckgefäß mit einem maximalen Arbeitsdruck von 1000 at dar, in welchem sich die Probe und das Quecksilber enthaltende gläserne Dilatometer befindet. 3 ist das Druckregistriergerät mit zwei Meßbereichen, die durch ein automatisches Ventil 6 selbsttätig gewählt werden. Die Druck-

erzeugung erfolgt durch eine Öl-Niederdruckkolbenpumpe 5 und ein Differentialkolbensystem 4. Aus letzterem wird der Druck auf die Quecksilberoberfläche im Dilatometer übertragen. Durch die Niveauabtastung 2 wird der Vorschub des Registrierblattes im Druckschreiber 3 gesteuert, was die direkte Ablesung des in die Probe eingedrungenen Quecksilbers erlaubt.

Abb. 18 zeigt ein solches Gerät von außen:

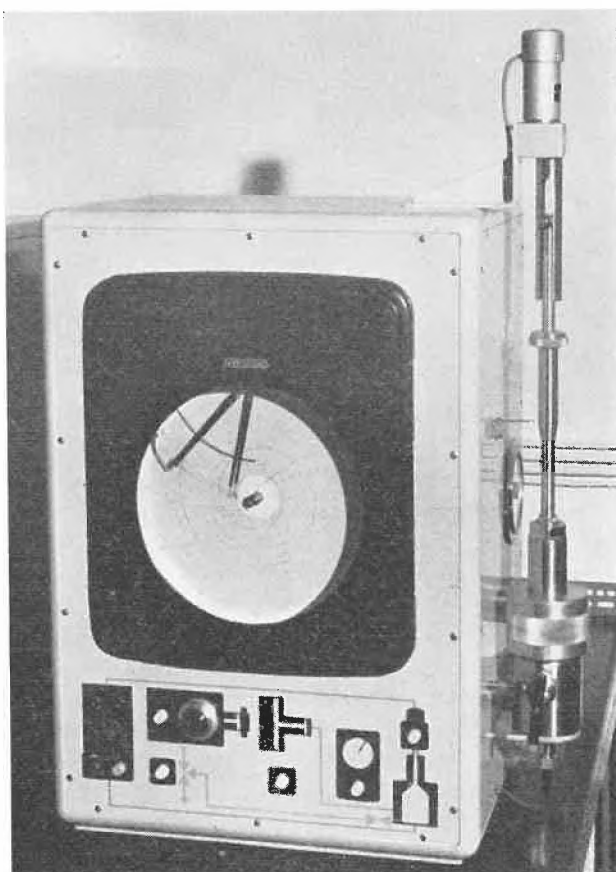


Abb. 18. Druckporosimeter

Die erwähnten Beispiele zeigen, daß die Entwicklung auf dem apparativen Gebiet insbesondere in Richtung einer weitgehenden Automation liegt.

3. Anwendungsbeispiele

Anhand einiger Beispiele möchten wir die praktische Anwendung der eben behandelten Methoden näher illustrieren und ihre Anwendbarkeit für verschiedene Arbeitsgebiete aufzeigen.

Aktivkohle ist ein heute in der Industrie weitverbreitetes Adsorptionsmittel. Die Adsorptionsfähigkeit hängt im wesentlichen von seiner inneren Mikrostruktur ab. Es sind dabei insbesondere die Poren im Größenbereich bis zu etwa 200 Å Radius maßgebend. Die Ermittlung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme ermöglicht demzufolge einerseits die Beurteilung der zum Einsatz gelangenden Qualität der Kohle, andererseits auch eventuell die Erkennung von während des Betriebes auftretenden

Alterungserscheinungen. Als Beispiel möchten wir hier die Adsorptionsisothermen einer frischen, ungebrauchten und einer unter ungünstigen Bedingungen gelagerten und damit durch partielle Oxydation gealterten Aktivkohle anführen.

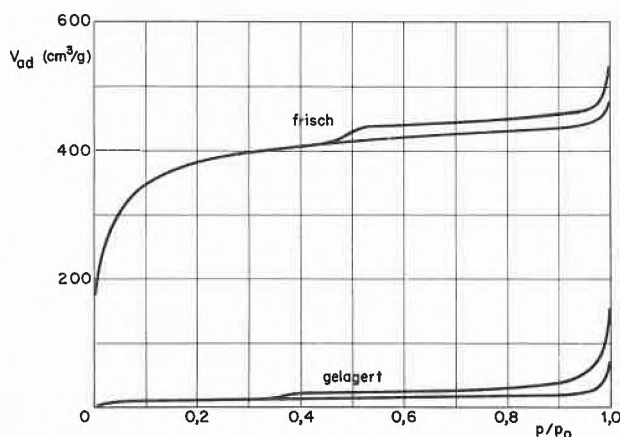


Abb. 19. Stickstoff-Adsorptionsisotherme von Aktivkohle

Als zweites Beispiel zeigen wir die Anwendung der Mikrostrukturbestimmungsmethoden auf die Charakterisierung des Verhaltens von Katalysatoren während der Reaktion. Es ist bekannt, daß oft die Aktivität eines Katalysators während des Dauerbetriebes absinkt. Beim Studium der Regenerierbarkeit eines solchen Kontaktes bilden die Mikrostrukturbestimmungsmethoden ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufklärung der Vorgänge im Innern der Katalysatoren. Das folgende Beispiel in Abb. 20 zeigt die Adsorptionsisothermen eines Katalysators vor und nach Gebrauch sowie nach dessen Regenerierung.

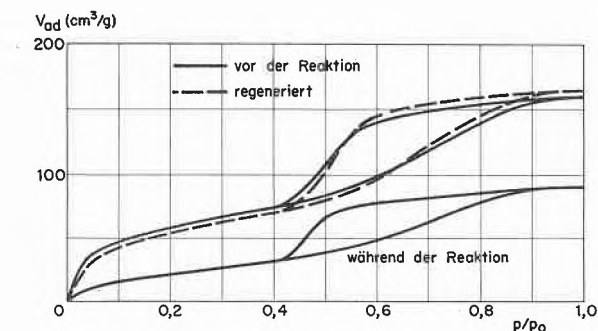


Abb. 20. Adsorptionsisothermen von Stickstoff an einem Tonerkatalysator

In diesem Fall waren während der Katalyse die Poren durch eine flüssige Komponente verstopft worden, und die Regenerierung war ohne Zerstörung der inneren Mikrostruktur durch eine Behandlung des Kontaktes im Hochvakuum möglich. Die Verstopfung hatte eine Aktivitätsabnahme des Katalysators zur Folge. Es sei hier auch erwähnt, daß in vielen Fällen eine im Betrieb langsam auftretende Aktivitätsabnahme eines Katalysators infolge Strukturänderung mit Hilfe der Mikrostruktur-

bestimmungsmethoden frühzeitig festgestellt werden kann.

Wir haben in unseren allgemeinen Ausführungen bereits erwähnt, daß mit Vorteil eine Kombination verschiedener Meßmethoden zur Charakterisierung poröser Stoffe angewandt wird. Voraussetzung ist hierbei natürlich, daß sich die Resultate der verschiedenen Methoden lückenlos aneinanderreihen lassen bzw. im Gebiet einer Überschneidung miteinander übereinstimmen. Als Beispiel hierfür sei Abb. 21 angeführt, in welcher für einen Katalysator mit Poren im Größenbereich zwischen 70 und 150 Å Radius die Meßwerte aus der Stickstoffadsorption mit denjenigen aus der Quecksilberpenetration verglichen sind. Mit Ausnahme kleiner Abweichungen ist die gute Übereinstimmung insbesondere in bezug auf die Lage des Porenmaximums auffallend.

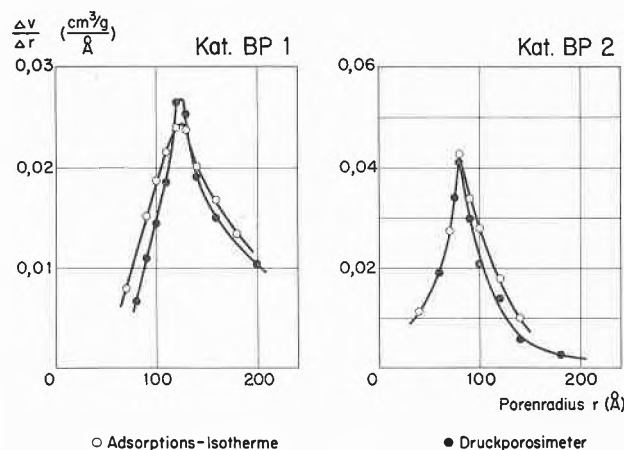


Abb. 21. Differentielle Porengrößenverteilung

Die Kombination der beiden obengenannten Methoden geht aus einem Beispiel in Abb. 22, welche die Porenverteilung einer Aktivkohle veranschaulicht, hervor.

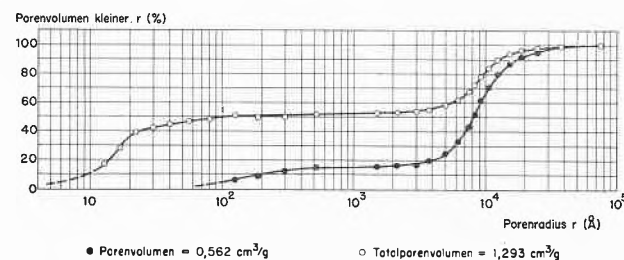


Abb. 22. Porengrößenverteilung einer Aktivkohle

Das Maximum im Bereich von 15 Å Porenradius ist direkt für die Adsorptionsfähigkeit verantwortlich. Das zweite Porenmaximum im Bereich von 10^4 Å ist charakteristisch für die sogenannten Transportporen, deren Anteil und Größe vornehmlich für den Stoffaustausch maßgebend sind. Letztere können nur mit der Quecksilber-Druckpenetrationsmethode erfaßt werden.

Wie sich der *Preßdruck* auf die Porenstruktur von gepreßten pulverförmigen Materialien beim Tablettieren auswirkt, möge Abb. 23 illustrieren. Sie zeigt das Porenvolumen in Funktion des Porenradius für Tonerdepreßlinge, die unter verschiedenem Preßdruck hergestellt wurden. Es versteht sich, daß durch die Porengrößenveränderung z.B. auch die Permeabilitätseigenschaften der Preßlinge verändert werden.

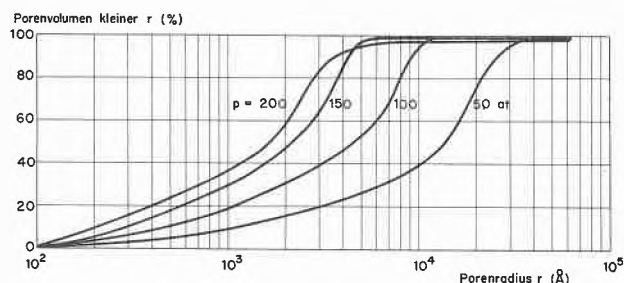


Abb. 23. Porengrößenverteilung von verpreßter Tonerde

Ein Beispiel aus einem ganz anderen Gebiet zeigt Abb. 24. Hier sind die Porengrößenverteilungskurven einiger abgebundener Zementproben wiedergegeben, wobei die Porenstruktur durch kleine Zusatzmittelmengen verändert wurde. Es ist ein Einfluß dieser Zusatzmittel auf die Größe und Einheitlichkeit der Poren bei der Abbindung des Zementes ersichtlich. Als Beispiel ist auch die Porengrößenverteilung eines gebrannten Tonscherbens dargestellt.

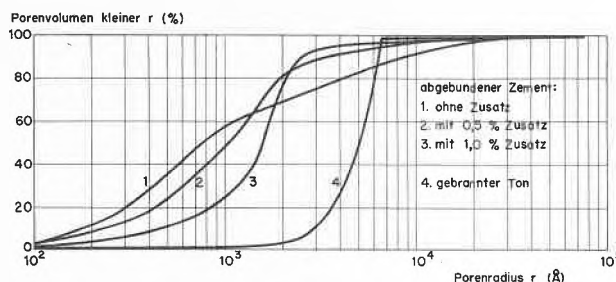


Abb. 24. Porengrößenverteilungen

Einige weitere Beispiele von Anwendungsgebieten für die Charakterisierung von porösen Rohmaterialien und Fertigprodukten seien nur noch kurz erwähnt. Wir denken hier an die Prüfung von festen Brennstoffen in bezug auf ihre Brennfähigkeit, die Einwirkung von Füllstoffen auf die Qualitäten der entsprechenden Fertigprodukte, wie Papier, Gummi und Kunststoffe, an die spezifischen Eigenschaften von Filterstoffen und Filterhilfsmitteln, an die Backfähigkeit von Düngergranulaten, an keramische Materialien und an pulverförmige Stoffe, wie Farbstoffpigmente usw.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß in den letzten Jahren Methoden und Apparate entwickelt wurden, welche erlauben, die Charakterisierung der Mikrostruktur poröser Stoffe einerseits in wissenschaftliche Untersuchungen mit einzubeziehen und andererseits für Betriebskontrollen zu verwenden.

Chronique Chronik Cronaca

Rudolf Signer 60jährig

Am 17. März 1963 kann Professor RUDOLF SIGNER in Bern seinen 60. Geburtstag feiern.

Er wurde als Appenzeller in Herisau (Kanton Appenzell) geboren. Nach Absolvierung der Kantonsschule in St. Gallen studierte er an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Chemie und wurde 1925 diplomiert. Seine Dissertation begann er bei HERMANN STAUDINGER, als dieser noch an der ETH wirkte. SIGNER begleitete seinen Lehrer 1926 nach Freiburg im Breisgau, um bei ihm die begonnene Dissertation zu beenden. Die Promotion erfolgte 1926.

Nach der Promotion übernahm SIGNER die Stelle eines ersten Unterrichtsassistenten an der organischen Abteilung des Freiburger Laboratoriums. Dort erwachte bei ihm die Liebe zum Unterrichten, die ihn nie verlassen sollte. Seine eigene wissenschaftliche Tätigkeit war so fruchtbar, daß er sich bereits im Herbst 1930 an der Universität Freiburg für organische Chemie habilitieren konnte. Ein Rockefeller-Stipendium ermöglichte ihm längere Studienaufenthalte bei T. SVEDBERG in Uppsala und bei W.L. BRAGG in Manchester (England). 1935 wurde er als Nachfolger des verstorbenen EPHRAIM auf den Lehrstuhl für organische Chemie an der Universität Bern berufen. Er begann als Extraordinarius, wurde 1939 Ordinarius und leitet als solcher auch heute noch das Institut für organische Chemie in Bern. 1928 verheiratete sich SIGNER. Der glücklichen Ehe entsprossen sechs Kinder.

In der Forschung hat SIGNER große Liebe lange Jahre der Chemie und der Physikochemie der makromolekularen Stoffe gegolten. Das ist nicht verwunderlich, hat er doch als junger Adept beim Bahnbrecher STAUDINGER die ganze Spannung der Pionierzeit dieser Forschungsrichtung miterlebt. Zahlreich sind die Untersuchungen, die er bis in die letzte Zeit an den verschiedensten synthetischen und natürlichen Hochmolekularen ausgeführt hat. Dabei hat sich immer wieder sein besonderes Geschick und seine Erfindungsgabe für die Lösung methodischer und auch apparativer Probleme erwiesen. Besonders bekannt wurden wohl seine grundlegenden Beiträge zur Methodik der Strömungsdoppelbrechungs- und der Viskositätsmessung sowie der Molekulargewichtsbestimmung. Später wurde in jahrelanger Arbeit die Stofftrennung durch multiplikative, fraktionierte Diffusion durch Membrane in einem Gegenstromverfahren apparativ an eine Grenze des Realisierbaren geführt. Im Anschluß an diese Arbeiten wurde eine Apparatur für die Stofftrennung mittels multiplikativer Verteilung in zwei flüssigen Phasen, die sich kontinuierlich gegeneinander bewegen, entwickelt (Gegenstromextraktion). Damit sind nur einige Probleme erwähnt, für die SIGNER besonders viel seiner Kraft eingesetzt hat. Die Vielfältigkeit seiner Interessen hat ihn aber auch dazu verlockt, zahlreiche andere Fragen zu bearbeiten, die von der präparativen organischen und der Proteinchemie bis zur analytischen und physikalischen Chemie reichen. Selten wurde auch einem Kollegen aus einem naturwissenschaftlichen Nachbargebiet die angeforderte chemische Mitarbeit bei seinen



Rudolf Signer

Problemen versagt. Auch heute noch fehlt es dem Jubilar nicht an der geistigen Unternehmungslust, um sich mit Begeisterung in wieder ein neues Problem zu stürzen. So hat er sich vor kurzem dem Studium der zwischenmolekularen Kräfte zugewandt. Ihre enorme Bedeutung für das Verhalten aller Mehrstoffsysteme, und zwar sowohl «toter» synthetischer als auch biologischer, liegt auf der Hand. Die nun begonnenen Arbeiten sollen durch präziseste Messungen thermodynamischer Größen an gut definierten Zwei- oder Dreistoffmischungen die Strukturbedingtheit solcher Wechselwirkungen aufklären helfen.

Lehre und Unterricht waren für SIGNER nie ein Muß, sondern im Gegenteil sein erstes Anliegen, eine Aufgabe, der er sich stets mit Hingabe und Begeisterung gewidmet hat. Keiner seiner Hörer wird wohl jemals seine Vorlesungen vergessen, die durch die Klarheit und Intensität des Vortrages hervorstechen. Da gibt es im Auditorium die im Kampfe gegen den Schlaf periodisch nickenden Köpfe nicht. Auch der persönliche Kontakt mit den Studenten wird von SIGNER in seltener Weise gepflegt, und er läßt es sich auch heute nicht nehmen, regelmäßig in kurzen Abständen bei jedem einzelnen Studenten am Labortisch vorzusprechen.

Kollegen und jüngere Mitarbeiter schätzen und verehren SIGNER aber auch als den warmherzigen und temperamentvollen Menschen, der allen Fragen des Lebens erstaunlich aufgeschlossen ist und der im Zeitalter des rasenden wissenschaftlichen und technischen Fortschrittes immer wieder mit letzter Dringlichkeit die Frage nach den höchsten geistigen und moralischen Werten für den Menschen stellt.

Die *Chimia* entbietet dem verdienstvollen Forscher und Dozenten, dem langjährigen Mitglied ihrer Redaktionskommission RUDOLF SIGNER, die besten Glückwünsche zum Geburtstag und wünscht ihm Gesundheit für viele weitere Jahre fruchtbarer Tätigkeit.

Klaus Clusius

Sechzig Jahre alt am 19. März 1963

Lieber Herr Clusius!

Es ist mir eine große Freude, daß mir von der Schriftleitung der *Chimia* der ehrenvolle Auftrag zuteil geworden ist, Ihnen zur Vollendung des sechsten Jahrzehnts Ihres arbeitserfüllten

und erfolgreichen Lebens im Namen Ihrer Freunde und Kollegen herzlich zu gratulieren. Wir wünschen Ihnen noch viele schöne Jahre in Gesundheit, Wohlergehen und Zufriedenheit im Kreise Ihrer Familie, sowohl der engeren, persönlichen als auch der weiteren, größeren Ihrer Schüler und Mitarbeiter. Nur eines sollten wir nicht versäumen, Ihnen zu empfehlen, nämlich Ihr eigenes Rezept: «Urlaub mit Arbeit» in der Variante «Arbeit mit Urlaub». Ihrer fundamentalen Leistungen sind so bedeutende, wie nicht zuletzt die unabsehbare Reihe der Ihnen verliehenen Anerkennungen und Auszeichnungen* zeigt, daß Sie jetzt gern ein gemäßigteres Tempo einschlagen und sich die Welt und ihre Probleme aus einer beschaulicheren Warte betrachten dürfen – und auch sollten.

In der Rückschau sehen wir Sie Ihre Studien an der Technischen Hochschule Ihrer Vaterstadt Breslau als Schüler von ARNOLD EUCKEN mit einer Dissertation über Messungen von spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen abschließen (1928). In den beiden folgenden Jahren bringt Sie ein Rockefeller-Stipendium zu C. N. HINSHELWOOD nach Oxford und anschließend an das Kamerlingh-Onnes-Laboratorium nach Leiden, wo Sie mit W. H. KEESOM die λ -Linie am Helium 4 und die C_p -Anomalie am λ -Punkt entdecken (1931). Im gleichen Jahre habilitieren Sie sich in Göttingen, kommen als a. o. Professor nach Würzburg und werden 1936 als Ordinarius für Physikalische Chemie an die Universität München als Nachfolger von K. FAJANS und 1947 an die Universität Zürich auf den Lehrstuhl von H. v. HALBAN berufen.

Schon in München gelingt Ihnen in Gemeinschaft mit Ihrem Mitarbeiter GERHARD DICKEL die Entdeckung des «Trennröhreffektes» (1938), mit dessen Hilfe Sie nicht nur eine ungeahnte Folge von Isotopentrennungen durchführen, sondern dessen konsequente Verfolgung es Ihnen möglich macht, eine Fülle von bisher unentschiedenen chemischen Reaktionsmechanismen aufzuklären sowie ungezählte physikalische Daten isotopisch definierter Stoffe mit unerhörter Präzision zu bestimmen. So wurden die Chlorisotope getrennt, die Neonisotope isoliert, der schwere Stickstoff $^{15}\text{N}_2$ bis zu 99,8% angereichert und unter anderem das Kryptonisotop Kr 86 hergestellt, auf dessen Spektrallinie $5d_5 \rightarrow 2p_{10}$ die 11. General-Konferenz für

* Um nur eine Auslese zu nennen: Mitglied der Akademien in München, Bologna und Halle; Träger der Preise: Arrhenius (Leipzig), Cannizzaro (Rom), Dechema (Frankfurt), Marcel Benoist (Schweiz); Dr. ing. E. h., Hannover.



Klaus Clusius

Maß und Gewicht (1960) die vorläufig letzte Definition des Meters gründete: $1\text{ m} = 1\,650\,763,78$ mal der Wellenlänge jener Linie von Kr 86 $\lambda = 6057,8021\text{ \AA}$. – Aber auch den Chemikern haben Ihre Methoden zur Verfolgung *inaktiver* Leitisotope wichtige Erkenntnisse gebracht; genannt sei hier nur Ihr klassischer Beweis, daß die Azid-Gruppe (N_3^-) bestimmt kein Dreier-Ring, wie CURTIUS vermutete, sondern eine Kette von N-Atomen aufweist. Auch auf biologischem Gebiet sind wichtige Erkenntnisse zu erwarten, denn es ist Ihnen gelungen, in *einem* Arbeitsgang die beiden seltenen schweren Isotope von Stickstoff und Sauerstoff ^{15}N und ^{18}O allein durch Destillation von NO zu trennen, weil die Siedepunkte des «leichten» $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und des «schweren» $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ um $0,529^\circ\text{C}$ auseinanderliegen.

So könnten wir von Ihren Arbeiten noch viele aufzählen, etwa die Verteilung der *ortho*- und *para*-Modifikationen beim schweren Wasserstoff D_2 oder die sehr diffizile Bestimmung der «Elektronenwärme» am Silber. Wir müssen uns aber begnügen, Ihrer schönen Untersuchungen an Flammen und Explosionen zu gedenken. Wer gar den Genuß hatte, einem Ihrer fesselnden und effektvollen Vorträge über dieses erscheinungsreiche Gebiet beizuwohnen, der wurde unwillkürlich an FARADAYS *candle-lecture* erinnert. Überhaupt lieben Sie es gelegentlich, aus Ihrem reichen historischen Wissen zu schöpfen und mit Ihren Hörern oder Lesern höchst amüsant und humorvoll zu plaudern, sei es über die Rolle des Zufalls in der Naturwissenschaft oder sei es über die Entstehungsgeschichte der Namen der chemischen Elemente.

Herr CLUSIUS, wir wollen Ihnen und uns wünschen, daß Ihnen Ihre Lebendigkeit und Frische noch lange erhalten bleibe. Aber nochmals: Halten Sie haus; auch ein kleingestellter Sylvinbrenner leuchtet und heizt immer noch weit mehr als Hunderte von Normalkerzen!

Herzlichst Ihr

John Eggert

Werner-Preis. Der durch die Schweizerische Chemische Gesellschaft verliehene Werner-Preis wurde Dr. W. KELLER-SCHIERLEIN, Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich, zuerkannt für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Isolierung und Strukturaufklärung der Antibiotika und anderer Metabolite von Mikroorganismen.

Den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erhielt PD Dr. E. C. GROB, Institut für organische Chemie der Universität Bern, für seine Arbeiten über die Biogenese der Carotinoide.

Universität Basel. Dr. med. OSWALD WISS, Leiter der Abteilung für Vitamine und Ernährungsforschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, und bisher Professor an der Universität Tübingen, wurde zum außerordentlichen Professor für physiologische Chemie ernannt.

Universität Bern. Dr. med. JÜRGEN RAAFLAUB, wissenschaftlicher Mitarbeiter der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel,

wurde zum Privatdozenten ernannt, mit der Ermächtigung zur Abhaltung von Vorlesungen an der medizinischen Fakultät über pathologische Physiologie.

Universität Lausanne. Die Würde eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften wurde an folgende vier Persönlichkeiten verliehen: Dr. FRITZ HUMMLER, Delegierter des Bundesrates für wirtschaftliche Kriegsvorsorge, Bern, in Anerkennung seiner Verdienste um die schweizerische Industrie und die Nachwuchsförderung; CHARLES AESCHIMANN, Ingenieur, Direktionspräsident der Aare-Tessin AG, Olten, für seine fruchtbare Tätigkeit auf dem Gebiete der Produktion, des Transports und der Verteilung elektrischer Energie; ERNST BAUMANN, Ingenieur, Professor für technische Physik an der ETH, Zürich, für seine Verdienste um die Entwicklung der Elektronik und der erfolgreichen Verwirklichung der Fernseh-Großbildprojektion; PIERRE DE HALLER, Ingenieur, Direktor der Sulzer-Laboratorien, Winterthur, und des Thermatom (Zentrale Lucens), in Anerkennung seiner Verdienste um die Förderung der wissenschaftlichen Forschung in der Maschinenindustrie sowie im Dienste der Kommission für Atomenergie. – Für den Umbau und die Vergrößerung des Polytechnikums Lausanne wurde im Namen des Industriellenkomitees eine Gabe der Schweizer Industrie im Gesamtbetrag von 1 404 336 Franken überreicht.

Nationalfonds. Der Bundesrat hat für die bis zum 31. Dezember 1964 laufende Amtsdauer als weiteren Vertreter des Bundes im Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ernannt: Prof. Dr. CLAUDE ZANGGER, Stellvertreter des Delegierten für Fragen der Atomenergie, St-Blaise. Für die gleiche Amtsdauer wurden als weitere Vertreter des Bundes im Nationalen Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds ernannt: Prof. Dr. HUBERT BLOCH, Direktor der Ciba AG, Basel; Prof. Dr. URS HOCHSTRASSER, Delegierter für Fragen der Atomenergie, Bern; Nationalrat OLIVIER REVERDIN, Genf; Nationalrat ROBERT REIMANN, Wölflinswil AG.

† *Friedrich Dessauer.* In Frankfurt am Main starb im 82. Lebensjahr Prof. Dr. FRIEDRICH DESSAUER, der Begründer der Quantenbiologie. Der Verstorbene wirkte von 1920 bis 1934 in Frankfurt als Ordinarius für physikalische Medizin und gründete dort 1921 das erste biophysikalische Institut. 1934 emigrierte er zuerst nach Istanbul. Von dort kam er in die Schweiz und amtierte von 1937 bis 1951 als ordentlicher Professor für experimentelle Physik und Direktor des physikalischen Instituts an der Universität Freiburg. Später kehrte er nach Frankfurt zurück. Der Name DESSAUER ist untrennbar verbunden mit der Entwicklung der Röntgenkinematographie, der Röntgentiefentherapie und der Erforschung der biologischen Wirkung der Luftionen. Nicht weniger bekannt ist er als Verfasser bekannter Bücher über Philosophie der Naturwissenschaften und der Technik sowie von Biographien über NEWTON, GALILEI und RÖNTGEN.

Informations Informations Notizie

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 24. bis 27. April 1963 in Erlangen: Arbeitstagung der Fachgruppe «Analytische Chemie» gemeinsam mit dem Deutschen Ausschuss für Spektrochemie und der Arbeitsgruppe Massenspektroskopie im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften. – 24. und 25. Mai 1963 in Berlin: Jahrestagung der Fachgruppe «Wasserchemie» anlässlich der Ausstellung «Vom Wasser» (22. Mai bis 3. Juni 1963). – 6. und 7. September 1963 in Karlsruhe-Leopoldshafen: Symposium der Fachgruppe

«Kern- und Strahlenchemie» über «Methoden zur Messung weicher β -Strahler» in Zusammenarbeit mit der Kernreaktor-Bau- und Betriebsgesellschaft mbH, Karlsruhe. – 9. bis 14. September 1963 in Heidelberg: Hauptversammlung mit Festsitzung, 11 Plenarvorträgen und zahlreichen Diskussionsvorträgen in Parallelsitzungen. – 17. und 18. Oktober 1963 in Frankfurt am Main: Tagung der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» mit dem Thema «Elektrometallurgie von Elektrolytlösungen». – Detaillierte Unterlagen für die einzelnen Veran-

staltungen können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 9075, Frankfurt am Main 9, angefordert werden.

Veranstaltungen der Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire (ENEA). 1. bis 5. April in Madrid: Symposium sur la dosimétrie individuelle dans les installations nucléaires. – 23. bis 26. April 1963 in Brüssel: Symposium international sur la chimie du retraitement des combustibles nucléaires par voie aqueuse. Für nähere Auskunft wende man sich an die Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE, 38, boulevard Suchet, Paris 16^e.

Die Dechema-Jahrestagung 1963 findet am 25. und 26. April 1963 in Frankfurt am Main statt. Das Vortragsprogramm umfaßt insgesamt 20 Vorträge, die um vier Hauptthemen gruppiert sind, nämlich: Anwendung elektronischer Rechenanlagen, Hochtemperaturchemie, Korrosion und Verfahrenstechnik. Die Einladungsdruckschrift und die Anmeldeformulare können bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, angefordert werden.

VII. Europäischer Molekül-Spektroskopie-Kongreß. Unter der Ägide der Internationalen Vereinigung für Reine und Angewandte Chemie findet dieser Kongreß vom 22. bis 27. Juli 1963 in Budapest statt. Adresse des Organisationskomitees: Professor I. Kovács, Institut für Atomphysik der Polytechnischen Universität, Budapest XI.

Internationale Union für Kristallographie. Ein internationaler Kongreß dieser Gesellschaft wird vom 9. bis 18. September 1963 in Rom stattfinden. Es sind Plenarvorträge, Einzelvorträge und eine Ausstellung vorgesehen. Nähere Auskunft durch Professor E. ONORATO, Istituto di Mineralogia, Città Universitaria, Roma (Italien).

Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe. Zusammen mit der IUPAC veranstaltet «The Science Council of Japan» vom 12. bis 18. April 1964 diese Tagung in Kyoto (Japan). Näheres ist zu erfahren durch The Secretary, Organizing Committee, International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Science Council of Japan, Ueno Park, Tokyo (Japan).

Wissenschaftlicher Informationsdienst der Universität Zürich. Dieser Dienst, der der erste an einer Hochschule unseres Landes ist, bezweckt die Information der Vertreter von Presse, Fernsehen und Radio über die Resultate in der wissenschaftlichen Forschung, damit diese einem größeren Kreis von Lesern, Hörern und Zuschauern in einer jedermann geläufigen Art zugänglich gemacht werden können. Zum Leiter des Dienstes wurde Prof. Dr. RUDOLF MEYER gewählt, während Frau B. GASSMANN alle Fragen, die mit dem akademischen Leben in Zusammenhang stehen, behandeln wird.

Messung des natürlichen Strahlenpegels in der Schweiz. Das Eidgenössische Gesundheitsamt führte im Sommer 1961 in

Zusammenarbeit mit anderen interessierten Stellen im ganzen Gebiet der Schweiz Messungen des natürlichen Strahlenpegels durch. Bisher war noch für kein ganzes Staatsgebiet eine solche vollständige Untersuchung vorgenommen worden. Ein ausführlicher Bericht über diese Messungen sowie deren detaillierte Ergebnisse erschien nun kürzlich in der Beilage B Nr. 6/1962 zum *Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes*. Interessenten können sich an die Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Falkenplatz 11, Bern, wenden.

Aluminium Abstracts. Herausgegeben vom Centre International de Développement de l'Aluminium (CIDA), 6, avenue Bertie-Albrecht, Paris 8^e, erscheint diese neue internationale Zeitschrift seit Januar 1963 alle 14 Tage im Vervielfältigungsdruck. Es handelt sich um ein Referateorgan, das Referate aus der neuesten technischen Literatur über das gesamte Gebiet der Aluminiumindustrie (Herstellung, Verarbeitung und Anwendungen) bringt und in Zusammenarbeit der Aluminiumindustrie in den im CIDA zusammengefaßten Ländern (Großbritannien, Frankreich, Deutschland, Italien, Österreich, Schweden, Niederlande, Schweiz) zusammengestellt wird. Der Abonnementspreis beträgt Fr. 190.– pro Jahr.

Biorheology. Im Verlag Pergamon Press, Oxford/New York, ist im Juli des vergangenen Jahres das erste Heft einer neuen internationalen Zeitschrift mit dem Titel *Biorheology* erschienen. Als Redaktoren zeichnen A. L. COPLEY, New York, und G. W. SCOTT BLAIR, Reading (England), unterstützt von einem international zusammengesetzten Redaktionskomitee. Der erste Band soll vier Hefte umfassen. Der Abonnementspreis beträgt £ 5.

Handbuch der internationalen Kunststoffindustrie. Im Verlag für Internationale Wirtschaftsliteratur GmbH, Postfach 108, Bockhornstraße 31, Zürich 47, ist soeben die zweite, vollständig neubearbeitete Auflage dieses Nachschlagewerkes über die Kunststoffindustrie der ganzen Welt und deren Lieferanten von Rohstoffen und Maschinen erschienen.

Pigment-Chemie GmbH. Die Sachtleben AG für Bergbau und chemische Industrie, Köln, und die E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware, USA), haben im Dezember 1959 die Pigment-Chemie GmbH gegründet, die in Homberg (Niederrhein) ein Werk für die Produktion von Titandioxyd-Pigmenten errichtet hat. Die Anlage ist anfangs Oktober 1962 angelaufen und nunmehr in vollem Betrieb. Die Anfangskapazität beträgt 18 000 Jahrestonnen. Die Pigmente werden hauptsächlich in der Farben-, Kunststoff-, Papier- und Gummiindustrie verwendet.

Neues Verfahren zur Reinhaltung der Luft. Die Farbenfabriken Bayer haben ein verbessertes Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung entwickelt, wodurch die Schwefeldioxydmengen im Abgas wesentlich vermindert werden können.

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

Protokoll der 44. Generalversammlung

Samstag, den 2. Februar 1963, 17.30 Uhr

im Hörsaal D 45 des Chemie-Gebäudes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätsstraße 6, Zürich

Zu der im Anschluß an die Wintertagung angesetzten Generalversammlung 1963 sind laut Präsenzliste 30 Mitglieder erschienen. Unter der Leitung von Dr. MAX LÜTHI, Präsident

des SChV, werden die folgenden Traktanden in flüssiger Folge behandelt:

1. Protokoll der 43. Generalversammlung 1962: Dasselbe (siehe *Chimia* 16 [1962] 205) wird genehmigt.
2. Berichte des Verbandes, des Sekretariates und der *Chimia* (siehe *Chimia* 17 [1963] 20): Alle drei Berichte werden diskussionslos genehmigt.
Das Andenken an die im Berichtsjahr 1962 verstorbenen Mitglieder wird in der üblichen Weise geehrt.

3. Rechnungsablage: Auf Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. chem., und Dr. H. R. WAHLI), deren Revisionsbericht verlesen wird, genehmigt die Versammlung einstimmig die ihr vorgelegte Jahresrechnung 1962 unter Décharge-Erteilung an den Quästor W. BURRI, dipl. chem., dessen Mitarbeit durch den Präsidenten noch besonders verdankt wird.
4. Budget und Jahresbeitrag 1963: Das Budget pro 1963, welches der Generalversammlung zusammen mit der Jahresrechnung 1962 vorgelegt worden ist, wird mit dem Antrag des Vorstandes auf Belassung der Jahresbeiträge in der bisherigen Höhe (ordentliche Mitglieder Fr. 30.-, Studentenmitglieder Fr. 15.- und Firmenmitglieder Fr. 100.-) einstimmig genehmigt.
5. Tätigkeit 1963: Hierzu äußern sich in Abwesenheit des durch eine Auslandsreise verhinderten Vorsitzenden der wissenschaftlichen Kommission, PD Dr. W. JENNY, der Präsident und als weitere Mitglieder des Vorstandes Dr. ED. REY und Dr. AUG. GUYER:
 - 5.1. Wintertagung: Die vorgängig der heutigen Generalversammlung durchgeführte Wintertagung hatte «Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie» zum Thema und war von rund 100 Teilnehmern besucht.
 - 5.2. Exkursion: Für Ende Mai/Anfang Juni 1963 ist eine fachkundliche Exkursion zur Besichtigung von Betrieben der pharmazeutischen Industrie, der Kunststoffindustrie und der Textilindustrie in der Umgebung von Mailand in Vorbereitung.
 - 5.3. Herbsttagung: Für den Herbst 1963 ist eine voraussichtlich zweitägige Tagung in Zürich über «Hochdrucktechnik» geplant.
Die Versammlung nimmt von diesem Programm zustimmend Kenntnis.

- Dr. H. GUYER wirft die Frage auf, ob die Tagungen des SchV mit Rücksicht auf die Verbreitung der Fünftagewoche in Zukunft nicht auf einen anderen Wochentag, z. B. auf den Montag, angesetzt werden sollten. Der Präsident nimmt diese Anregung zur Prüfung durch den Vorstand entgegen.
6. Verschiedenes: Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER dankt unter Akklamation der Versammlung Präsident Dr. MAX LÜTHI für seine unermüdliche und hingebungsvolle Aktivität.

Schluß der Generalversammlung: 17.45 Uhr.

Das traditionelle Jahresessen, diesmal im Hotel «Carlton Elite», Zürich, gab Mitgliedern und Gästen zum Abschluß der Wintertagung wieder willkommene Gelegenheit, die persönlichen Kontakte in ungezwungener Weise zu pflegen und zu vertiefen.

Für das Protokoll:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Heß Walter Dr., Föhrenstraße 2, St. Margrethen
 Joyeux Michel, stud. chem., 23, chemin des Recluses, Petit-Lancy GE
 Rod Philippe Dr., 5, chemin de la Coudraie, Prilly VD
 Schröder Maryke Frl., stud. chem., c/o Dr. Koch, Bolleystraße 41, Zürich 6
 Thyges Marco, stud. chem., 1, chemin du Devin, Lausanne
 Vahlensieck H. J. Dr., Berlinerstraße 76, 6103 Griesheim bei Darmstadt (Deutschland)

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 16. Januar 1963

Dozent Dr. H. GRISEBACH (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), *Untersuchungen zur Biosynthese der Anthocyane, Flavone und Isoflavone mit Hilfe ¹⁴C-markierter Verbindungen*

Die Biosynthese der Flavonoide kann aufgefaßt werden als eine Variante der Fettsäurebiosynthese, wobei der Coenzym-A-Ester einer Zimtsäure als «Startmolekül» mit drei Molekülen Malonyl-CoA reagiert. Die erste stabile Zwischenstufe dieser Reaktion sollte ein Chalkon sein. Das 2',4',6'-Tetrahydroxy-β-¹⁴C-Chalkon-2'-glucosid wurde synthetisiert und sein Stoffwechsel in verschiedenen Pflanzen untersucht. Beim Buchweizen wird dieses Chalkon in Cyanidin und Quercetin und beim Rotkohl in Cyanidin eingebaut, ohne daß dabei eine Verteilung der ¹⁴C-Aktivität eintritt. Die Beteiligung des Chalkons bei der Biosynthese läßt sich auch durch einen Konkurrenzversuch zeigen. Das Chalkon ist daher sehr wahrscheinlich eine gemeinsame Vorstufe der Flavone und Anthocyane.

Auch für die Biosynthese der Isoflavone, Formononetin und Biochanin A kann ein geeignet substituiertes Chalkon als Vorstufe dienen, wobei im Laufe der Biosynthese eine Umlagerung durch Arylwanderung erfolgt. Bei diesen Versuchen konnte auch bewiesen werden, daß kein Abbau des Chalkons vor der Umwandlung in die Isoflavone eintritt. Die Umwandlung des Chalkons zu den Isoflavonen gelingt in geringem Maße auch mit zellfreien Extrakten aus Kichererbsen (*Cicer arietinum*) und Rotklee.

Einige Modellreaktionen für die oben erwähnte Umlagerung wurden untersucht. Dabei ergab sich, daß die Umlagerung

von Chalconepoxyden zu Formyldeoxybenzoinen unabhängig von ihrer Substitution unter Wanderung des Benzoylrestes verläuft. In der Pflanze erfolgt die Umlagerung möglicherweise aus der Stufe der Dihydroflavonole.

Die Biosynthese des 3-Aryl-coumarins Cumöstrol ist gleichartig wie die der Isoflavone, welches durch Versuche mit Zimtsäure-3-¹⁴C bei der Luzerne bewiesen werden konnte.

Autoreferat

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. Februar 1963

Professor C. A. COULSON (Mathematical Institute, Oxford), *The Hydrogen Bond*

From the time of its first recognition, by LATIMER and RODEBUSH, the hydrogen bond (or hydrogen bridge) has been a puzzle to chemists, both experimental and theoretical. More recently it has come to be recognised that this type of binding is probably the most important in determining biological behaviour.

The existence of a hydrogen bond can be detected by some or all of the following properties:

- (1) change in vibration frequency between monomer molecule and dimer, or bonded polymer,
- (2) change in vibration frequency on compression,
- (3) enhanced intensity of absorption in the infra-red, and broadening of the valence-vibration band,
- (4) crystal structure,
- (5) sublimation energy.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1962, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2184	27774	2634	30537	11811	136181	10830	123328
Organische chemische Erzeugnisse	29	45123	554072	52176	474551	28927	363253	24936	359649
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	27583	415506	38655	395671	5292	66240	5310	59996
Düngemittel	31a	79	1940	221	1960	1966	38342	1516	35575
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	37155	465491	33456	453655	6836	80669	6808	80001
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5469	65884	7280	61259	3517	40762	2929	34711
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3937	48051	3626	43202	2358	29098	2162	26867
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	621	8268	491	7457	1031	13443	904	11708
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	184	3467	410	4267	348	3414	246	2773
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	12	221	17	294	247	3397	463	2983
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	5794	104253	7312	96587	5898	66956	4798	62613
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	8688	105071	8971	101136	18044	208348	15456	184202
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div.e	2660	35576	3218	35659	14116	174982	13708	163423
Total		139489	1835574	158467	1706235	100391	1225085	90066	1147829

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 Dezember 1962, kumulativ für Januar bis Dezember 1962, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1961	Total Jan.-Dez. 1961
Maschinen und Apparate	210757	2279911	210488	2056186	130848	1574956	111416	1251152
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	49647	531962	47519	514862	47061	545986	46754	483488
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	41694	410491	38032	356281	20315	217863	17561	186206
Diverse Fahrzeuge	5348	71690	4416	63072	54303	1283827	67574	1013600
Diverse Metalle	40156	477685	41263	453812	140090	1741774	151317	1743314
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	21910	298570	25132	260369	38392	352899	29987	320129
Uhren	132462	1428939	136571	1313126	3406	44026	3761	40295
Chemische Erzeugnisse	139489	1835574	158467	1706235	100391	1225085	90066	1147829
Textilien*	91741	1077054	92213	1026758	96800	1149197	95722	1086415
Erzeugnisse übriger Industrien	101956	1168064	97629	1071435	409322	4849891	389599	4371967
Total	835160	9579940	851730	8822136	1040928	12985504	1003757	11644395

* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

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 70s. – Es war eine außerordentlich glückliche Idee von N. KHARASCH, seine persönliche Sammlung von Zitaten über zusammenfassende Artikel aus dem Gebiete der organischen Chemie in erweiterter Form der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Zusammen mit W. WOLF und E. C. P. HARRISON wurden so ungefähr 7000 Literaturhinweise auf Übersichten in Zeitschriften, auf Monographien und Symposiumsvorträge zusammengetragen. Der vorliegende Band umfaßt die Jahre 1940 bis 1960; es ist beabsichtigt, diesen Index durch Herausgabe jährlicher Ergänzungsbände laufend nachzuführen. Die gebotene Information ist in einem ersten Teil nach Periodika und in einem zweiten Teil nach Sammelwerken und nichtperiodischen Publikationen alphabetisch geordnet und chronologisch gegliedert. In einem dritten Teil folgt schließlich eine Liste wichtiger Einzelwerke. Daran schließen sich Autoren- und Sachregister sowie eine Zusammenstellung der entsprechenden Verlagsadressen an. Es ist selbstverständlich, daß auf nur 345 Seiten keine absolute Vollständigkeit erzielt werden kann und eine gewisse Selektion getroffen werden mußte. So sind nur in englischer, französischer oder deutscher Sprache publizierte Artikel berücksichtigt. Diese absolute Vollständigkeit ist aber bei einer Zusammenstellung von Übersichtsartikeln auch gar nicht notwendig. Dafür sind die meisten der angeführten Zitate in jeder größeren Bibliothek zugänglich und deshalb von praktischem Nutzen. Dank dem ausgezeichneten Sachregister lassen sich interessierende Arbeiten rasch finden. Heute, wo die Flut von Einzelpublikationen laufend zunimmt und stofflich nicht mehr überblickt werden kann, sind Übersichtsartikel der einzige Weg, um sich in einem bestimmten Gebiet rasch zurechtzufinden. Der vorliegende Band ist ein Schlüssel dazu. Sein in Anbetracht der gebotenen Information und des großen daraus ziehbaren Nutzens bescheidener Preis sollte eigentlich für jeden Organiker Anreiz zu seiner Anschaffung sein. Nach unserer Ansicht ist dieser Index eine der wertvollsten Publikationen der letzten Zeit, sowohl für Studenten wie für Forschungschemiker und Dozenten.

O. A. Stamm

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. – Dieses Buch gibt einen Überblick über das vielgestaltige Gebiet der Chemie, deren Entwicklung im Laufe der Zeit und ihre wissenschaftlichen Grundlagen. Sein Titel könnte ebenso gut «Geschichte der Chemie» lauten. Das Werk umschreibt die Entstehung der Erde, geht dann über zu den Rohstoffen, Zustandsformen, Kunststoffen, Aufbau der Moleküle und endet mit dem Kapitel: «Wo steht die Chemie heute?» Es handelt sich hier nicht um ein Lehrbuch, sondern um eine leichtverständliche Einführung für Unkundige. Nichtsdestoweniger wird auch der Berufschemiker seinen Spaß daran haben, da es der Autor glänzend verstand, den Leser zuerst ins Alchemistenzeitalter zu versetzen und ihn dann nach und nach auf den heutigen Stand der Wissenschaft zu geleiten über die vielen Umwege, die oft unerwartet auf eine neue Entdeckung führten.

J. C. Brocher

Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. Von K. BIE-MANN. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. XII + 370 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1962. Gebunden L5 7s. – Das Buch ist im Hinblick auf den Einsatz der Massenspektrometrie bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen von einem organischen Chemiker vorwiegend für organische Chemiker geschrieben worden. Die beiden ersten Kapitel werden der Instrumentation, Probenvorbereitung sowie der allgemeinen Arbeitstechnik gewidmet, wobei der Autor versucht, nur jene Einzelheiten festzuhalten, deren Kenntnis für eine Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie unerlässlich sind. Im Hauptteil des Werkes wird die Interpretation der Massenspektren diskutiert. Dabei gelingt es dem Autor, die in den Spektren auftretenden Signale im wesentlichen auf dreizehn Typen von Fragmentierungsreaktionen zurückzuführen. Die Zukunft wird zeigen, inwieweit die vorgeschlagenen Formulierungen gerechtfertigt sind und zur Rationalisierung der Spektren komplexer Verbindungen genügen. In weiteren acht Kapiteln werden zusätzliche Arbeitsmethoden, die Massenspektren von markierten Molekeln, Fettsäuren, Amino-

säuren und Peptiden, Alkaloiden, Steroiden, verschiedenen Verbindungen wie auch die Anwendung auf synthetische Arbeiten behandelt. Da das Laboratorium des Autors eines der führenden auf dem Gebiete der Massenspektrometrie organischer Verbindungen ist, konnte eine Reihe anderweitig noch nicht veröffentlichten Arbeiten berücksichtigt werden. Das Buch kann sowohl den Spezialisten als auch all jenen, die irgendwie mit der Massenspektrometrie organischer Verbindungen in Berührung kommen, dringend empfohlen werden.

W. Simon

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. BRÜGEL. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Band 62. 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 642 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962. Broschiert DM 62.–. – Das von einem Physiker geschriebene Werk ist an all jene gerichtet, die sich in das Gebiet der Infrarotspektroskopie einzuarbeiten beginnen. In einem ersten Teil werden die theoretischen Grundlagen sehr klar dargelegt. Der zweite und umfangreichste Teil des Buches behandelt die Instrumentation sowie die präparative Technik der Infrarotspektroskopie. Es ist dem Autor in diesem Teil gelungen, auch die allerneuesten Entwicklungen auf dem Gebiete der kommerziellen Geräte zu erfassen. Eine Ausnahme bilden leider japanische Geräte, die entgegen der Meinung des Autors (vgl. S. 171, Fußnote 1) auf unserem Markt aus verschiedenen Gründen Eingang finden werden. In den letzten beiden Kapiteln, die einerseits den Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie und andererseits Ergebnissen und Anwendungen gewidmet sind, ist leider die neuere Literatur im allgemeinen nicht mehr berücksichtigt worden. In Übereinstimmung mit dem Vorwort ist dies vor allem auf die beinahe unübersehbare Flut veröffentlichter Arbeiten ultrarotspektroskopischen Inhalts zurückzuführen. Diese Resignation des Autors ist um so mehr zu bedauern, da auch das Werk von L. J. BELLAMY (*The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., Ltd., London), das ausschließlich die Interpretation von IR-Spektren behandelt, seit 1958 unverändert neu gedruckt wird. Die Lücke wird zum Teil durch die relativ ausführliche Diskussion der Katalogisierung und Dokumentation geschlossen. Es besteht kein Zweifel, daß das Werk von BRÜGEL von jedem Anfänger auf dem Gebiete der IR-Spektroskopie konsultiert werden sollte.

W. Simon

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band XIV/2: *Makromolekulare Stoffe*, Teil 2. LXXII + 1251 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 272.–. – Erfreulich schnell ist nun auch der zweite Teilband über die (überwiegend synthetischen) makromolekularen Stoffe erschienen, so daß nunmehr von den die Makromoleküle behandelnden Bände des «Houben-Weyl» nur noch der Band XV (Polysaccharide, Eiweißstoffe, Peptidsynthesen) fehlt. Der Band XIV/2 bespricht auf 636 Seiten die Synthese von Heteroketten (Polyester, Polyamide, Polyäther usw.) und auf 225 Seiten Reaktionen an Makromolekülen (Polymerisate, Naturkautschuk, Cellulose, Stärke). Die Reaktionen an Polykondensaten wurde dagegen bei den einzelnen Polykondensaten selbst abgehandelt. An diese beiden Hauptteile schließen sich auf 153 Seiten «Hinweise zur Ermittlung der Struktur makromolekularer Stoffe» an, die außer aus einigen sehr kurzen Hinweisen zur Analyse makromolekularer Stoffe im wesentlichen aus einer 110 Seiten füllenden Aufzählung von Literaturzitaten bestehen. – Wie schon im Band XIV/1, überrascht auch hier wieder die ungeheure Fülle von Arbeitsvorschriften und Literaturzitaten, die versuchen, jeden nur einigermaßen wichtigen praktischen «Fall» zu erfassen. Stichproben des Referenten fanden nicht einen einzigen Polymertyp, der etwa vergessen worden wäre. Da die Literatur über Makromoleküle nun fast 20 000 Arbeiten pro Jahr ausmacht, die zudem in weit verstreuten Zeitschriften erscheinen, stellt dies eine besondere Leistung von Redaktion und Autoren dar. – Die einzelnen Beiträge sind durchweg in einem knappen Stil geschrieben, der sich meist auf das Aufzählen von Tatsachen beschränkt, wodurch natürlich einerseits die Klippen der mechanistischen Deutung vermieden werden, andererseits aber wohl gerade darum dem Nichtspezialisten kaum Hinweise gibt, was bei einer leichten Veränderung der gesammelten Arbeitsvorschriften zu erwarten ist. Dem Referenten sind nur zwei Ausnahmen beim sonst präzisen Stil aufgefallen. Einmal die Ausführungen über die Molekulargewichtsbestimmung der Polyamide (S. 185), wo ohne Nennung von

Literaturzitate behauptet wird, daß man die Molekulargewichte von Polyamiden durch die Ultrazentrifuge bestimmen kann (was noch niemandem gelungen ist) oder über die Lichtstreuung (was teilweise umstritten ist), dagegen schlecht über osmotische Messungen (wofür leider Belege fehlen). Auch die Behauptung, daß die Polymerisation der Leuchsanhydride eine «Peptid-Kondensation» sei (S. 132), dürfte wohl kaum die Zustimmung der Fachleute finden, während man sich über einige andere Klassifizierungen von Polymerreaktionen zumindest streiten könnte. Diese kleinen Schönheitsfehler mindern jedoch nicht die in Anbetracht der Stoffmenge großartige Leistung von Autoren, Redaktion und Verlag, der Fachwelt ein wirklich brauchbares und schon bald unentbehrliches Handbuch gegeben zu haben.

Hans-Georg Elias

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. – Der neueste Band dieser Serie enthält fünf Beiträge, die sich in Sachgebiet und Darstellung stark unterscheiden. Der erste behandelt die hydrothermale Synthese von Einkristallen, also ein Gebiet, wo sich präparative anorganische Chemie und Festkörperphysik begegnen. Unter Verzicht auf die Berücksichtigung geochemischer Aspekte und eine eingehende Diskussion experimenteller Probleme werden relevante Phasengleichgewichte, Eigenschaften hydrothormaler Lösungen und die Kinetik der darin ablaufenden Kristallisationsvorgänge knapp besprochen. Für etwa zwanzig Einzelbeispiele – hauptsächlich Oxide und Mischoxide – werden schließlich bisherige Erfahrungen zusammengefaßt (R. A. LAUDISE; 44 Seiten, 92 Zitate). – Im zweiten Beitrag, «Anorganische Hochtemperaturchemie», wird versucht, bisherige Daten für einige Klassen von Verbindungen, darunter gasförmige Metallhalogenide, – hydroxide und -oxide, vorläufig zu rationalisieren. Unter Hochtemperaturchemie wird das Verhalten in jenem Bereich verstanden, wo Oxydationsstufen, Koordinationsbestreben und chemisches Verhalten gegenüber Raumtemperatur wesentlich verändert erscheinen. Der eigentlichen Review geht eine Einführung voran, in welcher bekannte thermodynamische Daten und Gesetze an praktischen Beispielen aktiviert werden, womit eine gewisse Basis zum Verständnis der temperaturbedingten Änderungen gelegt wird (A. W. SEARCY; 69 Seiten, 268 Zitate). – Der dritte Teil enthält die bisher wohl umfassendste Zusammenstellung von Vinylverbindungen der Metalle, wobei präparative Methoden und Reaktionen derselben nebst grundsätzlichen Bindungsvorstellungen besprochen werden. Weniger systematisch werden auch Verbindungen mit substituierten Vinylgruppen miteinbezogen. Das Literaturregister soll nicht vollständig sein, umfaßt aber immerhin etwa 500 Zitate, wovon ein Drittel russische Arbeiten betreffen (D. SEYFERTH; 130 Seiten). – A. D. LIEHR behandelt im vierten Beitrag in expliziter Weise das Problem der Kopplung von Vibrationen und Elektronenbewegung in zweifach bahntarteten Zuständen oktaedrischer und tetraedrischer anorganischer Komplexe. (Im 4. Band dieser Reihe werden dreifach entartete Zustände und Komplexe niedrigerer Symmetrie vom selben Autor diskutiert werden.) Im Anschluß an die allgemeine Darstellung werden dann die experimentellen Konsequenzen des Jahn-Teller-Effektes in anorganischen Komplexen besprochen. – Der relativ größte Raum kommt schließlich einer gründlichen Diskussion aller Gesichtspunkte zu, welche die festen Hydride betreffen. Die Darstellung zielt dabei bewußt auf das Verständnis der spezifischen Natur der Hydride hin, und ein bloßes Aufzählen von Daten wird vermieden. Bei der Besprechung der Bindungsfragen treten die Gesichtspunkte des VB-Schemas und die Abschätzung der Bandpopulation nach TROST hervor (T. R. P. GIBB; 180 Seiten, 353 Zitate).

W. Schneider

L'analyse des silicates. Par I. A. VOINOVITCH, J. DEBRAS-GUÉDON et J. LOUVRIER. 510 pages. Editeur Hermann, Paris 1962. Relié NF 48.–. Cet ouvrage est composé de deux parties. La première qui sert d'introduction (environ 120 pages) est consacrée à l'étude, tant théorique que pratique, des méthodes physico-chimiques mises en œuvre par les auteurs pour le dosage des silicates. Ce sont : l'analyse par spectrophotométrie d'émission dans la flamme, l'analyse par spectrophotométrie d'absorption, la spectroscopie d'émission et la spectrométrie X, émission directe et fluorescence. Ces exposés sont fort bien faits, tant en ce qui concerne l'appareillage, le principe des méthodes que le mode opératoire. L'auteur insiste sur les techniques les plus modernes. A titre d'exemple, citons les paragraphes principaux de la photométrie de flamme : spectres atomiques, moléculaires, spectres continus, systèmes émetteurs de radiations, systèmes dispersifs, systèmes récepteurs, sensibilité, étude quantitative du rayonnement, perturbateurs divers et enfin une technique créée

par les auteurs, chimistes au Centre National d'Etudes et de Recherches Céramiques : la spectrophotométrie de flamme en milieu oxygène ; cette substance exalte l'émission et supprime l'effet des éléments perturbateurs. – La deuxième partie, techniques analytiques, est composée de deux chapitres. Le premier, intitulé méthodes générales, donne avec force détails, le processus d'analyse des silicates, y compris les silicates complexes tels que émaux, céramique, chromite, laitier, zircon, minerai de fer, etc... Le tout est accompagné de schémas explicatifs fort bien faits. Quant au mode opératoire du dosage de chaque élément, il est donné dans le deuxième chapitre. Dans chaque cas, les méthodes proposées ont été soigneusement choisies et adaptées au dosage des silicates. Pour le chrome par exemple, les auteurs donnent comme méthode volumétrique, l'iodométrie et une méthode colorimétrique à la diphenylcarbazide. Dans chaque cas on trouve un paragraphe sur le principe de la méthode, les réactifs utilisés, le domaine d'application, les mesures et la sensibilité. – Les auteurs n'ont pas fait une bibliographie complète. Il n'y a que 179 références arrêtées au début 1962. D'autre part il n'y a pas de table alphabétique des matières et nous n'avons trouvé que fort peu de choses en ce qui concerne la précision des méthodes. – Celui qui s'intéresse à ces dosages délicats trouvera dans cet ouvrage des renseignements extrêmement précieux et des méthodes remarquablement mises au point, qu'il n'aura aucune difficulté à appliquer.

D. Monnier

Einführung in die Chemie. Von W. RADMACHER und W. EBERT. 3., neu bearbeitete Auflage. 559 Seiten. Verlag Girardet, Essen 1962. Auslieferung für die Schweiz: Verlag Huber, Bern. Gebunden Fr. 27.15. – Es ist nicht leicht, den gewaltigen Stoff der gesamten Chemie in einen Band zusammenzudrängen und dabei dem Leser eine brauchbare Übersicht zu geben. Die beiden Autoren haben das Buch in erster Linie als Lehrmittel für die Ausbildung von Laboranten geschrieben. Bei der hier vorliegenden dritten Auflage sind die neuen Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie in vollem Umfange berücksichtigt worden, was den jugendlichen Lesern späteres Umlernen ersparen wird. Manche etwas stark vereinfachten Darstellungen wurden mit Erfolg neu bearbeitet, andere wurden absichtlich stehen gelassen, um besonders während der ersten Zeit der Berufslehre die Laboranten nicht mit zu schwierigem Stoff zu überfordern. Die etwas ungewohnte Unterteilung des Lehrbuches in einen allgemeinen, anorganischen, organischen, analytischen und technologischen Abschnitt dürfte im Hinblick auf die Vorarbeit für ein späteres Studium an einem Technikum gerechtfertigt sein. Die damit verbundenen Nachteile, daß z. B. technologische Prozesse der Schwefelchemie nicht unter dem Hauptthema Schwefel behandelt werden, können in Kauf genommen werden, da die Reihenfolge der Durchnahme des Stoffes während der Ausbildung ohnehin von didaktischen Gesichtspunkten abhängig ist und deshalb nicht unbedingt der Anordnung des Stoffes im Lehrbuch entsprechen muß. Eine sehr große Zahl von Fragen, Aufgaben, Übungen und stöchiometrischen Berechnungen (samt Lösungen) bilden eine wertvolle Ergänzung. In einem Anhang werden die Grundlagen zum logarithmischen Rechnen vermittelt und Tabellen für Dampf- und Barometerdruck samt einer Anleitung für erste Hilfe bei Unfällen zusammengestellt.

E. Rey

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Werkstoff-Tabelle. Dritte Bearbeitung, 11. Lieferung. Herausgegeben vom Dechema-Erfahrungsaustausch. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Kostenbeitrag DM 40.– (für Mitglieder der Dechema DM 32.–). *Zerstäubungstrocknen und Instantisieren.* Von M. E. SCHULZ. 124 Seiten. Verlag Carl, Nürnberg 1963. Gebunden DM 18.50. *Fachliteratur des Chemikers.* Von A. NOWAK. 156 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962. Broschiert DM 9.80. *Autoxidation and Antioxidants*, Vol. II. Herausgegeben von W. O. LUNDBERG. XV + 706 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 188 s. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 14, Part 3: *Pyridine and its Derivatives*. Herausgegeben von E. KLINGSBERG. X + 914 Seiten. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 488 s. *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln.* Herausgegeben von G. JANDER, H. SPANDAU und C. C. ADDISON. Band I, Teilband 2: *Organic Reactions in Liquid Ammonia*. Von H. SMITH. XV + 363 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, und Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden DM 55.20.

Progress in Nuclear Energy. Herausgegeben von C.E. CROUTHAMEL. Series IX, Vol. 3, 1-3: *Analytical Chemistry*. 93 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Broschiert 30 s.

Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry. Von O. SAMUELSON. 474 Seiten. Verlag Almqvist & Wiksell, Stockholm, und John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden Sw. Kr. 65.-.

Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. Von H. FROMHERZ und A. KING. 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 588 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 48.-.

Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen. Von W. UTERMARCK und W. SCHICKE. 2., neubearbeitete und ergänzte Auflage. XXXII

+ 715 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963. Gebunden DM 75.-.

Qualitative Anion-Cation Analysis. An Interpretative Laboratory Text of Semimicro Procedure in Basic College Chemistry. Von E. J. MARGOLIS. X + 300 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 38 s.

Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. Herausgegeben von L. LANG. Volume III: *Absorption Curves and Tables of 172 Organic and Inorganic Compounds, with Headings in English and Indexes*. 424 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1962. Ringband \$ 16.00.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Brillantalarinwalkblau FBL*/®Lanasynreinblau FBL*. Mit Brillantalizarinwalkblau FBL*/Lanasynreinblau FBL* bringt die SANDOZ AG, Basel, ein neues, einheitliches anthrachinoides Blau zur Ausgabe, das mit Wolle und - nachbehandelt - mit Seide eine reaktive Bindung eingeht. Der Farbstoff ist außerdem zum Färben von synthetischen Polyamidfasern geeignet, wobei Streifigkeiten zusammen mit ®Lyogen P gut gedeckt werden. Dank seiner reaktiven Bindung an die Faser liefert das neue Produkt auf Wolle und Seide Färbungen mit sehr hohen Naßechtheiten. Mit seiner guten Formaldehydechtheit, seiner Beständigkeit in Hartwasser, gegen Kupfer und Eisen sowie gegen Alkali und Schwefel kann es auch unter erschwerten Färbebedingungen eingesetzt werden. Auf dem Gebiet der Hutfärberei kann der neue Farbstoff auf Grund perfekter saurer Walkechtheit ebenfalls Verwendung finden; er ist zudem für die Hochtemperaturfärberei von Wolle (bis 107°C) und Nylon (bis 120°C) geeignet. Beim Färben mit Chromfarbstoffen läßt sich Brillantalizarinwalkblau FBL*/Lanasynreinblau FBL*, das chrombeständig ist, als Schönungsfarbstoff verwenden.

Als Brillantalizarinwalkblau FBL* 200 ist der neue Farbstoff auch in die Reihe der Walkfarbstoffe zum Bedrucken von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern aufgenommen worden. Hier werden besonders seine reine, rotstichige Nuance, verbunden mit guten Licht- und Naßechtheiten, von Interesse sein (Nachtrag 4184 zu Musterkarte 1405, Lanasyn Druck). - Zirkular 1464.

®Lanasyngrau BLRN. Lanasyngrau BLRN ist ein neuer 2:1-Metallkomplexfarbstoff, der sich mit seiner neutralen Graunance vorzüglich in das Sortiment der Lanasynfarbstoffe einreicht. Er ist sowohl zum Färben von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern als auch von Sisal, Jute, Kokos und Naturstroh in essigsaurem Bad geeignet. Mit Hilfsmitteln wie ®Lyogen SMK egalisiert Lanasyngrau BLRN sehr gut und genügt damit in vielen Fällen auch für schwierig egal zu färbende Wollmaterialien. Auf synthetischen Polyamidfasern besitzt der neue Farbstoff eine hohe Sättigungsgrenze und liefert auf Mischungen aus Wolle und Nylon gute Ton-in-Ton-Färbungen. Seine Echtheiten auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern entsprechen vollkommen dem bekannten Lanasynstandard. Besonders hervorzuheben ist die gute Nuancenbeständigkeit bei verschiedenen Lichtquellen.

Lanasyngrau BLRN 190 % eignet sich auch für den Druck auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern. Seine vorzüglichen Naßechtheiten erlauben es, ihn für Nylon/Helanca⁺-Badeartikel erfolgreich einzusetzen. - Nachtrag 4206 zu Musterkarte 1279 II, Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe. Nachtrag 4207 zu Musterkarte 1405, Lanasyn Druck.

®Drimarenblau Z-GL*. Mit Drimarenblau Z-GL* erweitert die SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment an Reaktivfarbstoffen um ein einheitliches, grünstichiges Blau für Druck und kontinuierliche Färbung auf Cellulosefasern. Neben einer sehr guten Löslichkeit weist der neue Farbstoff eine ausgezeichnete Haltbarkeit in der Druckpaste und Beständigkeit gegen vorzeitige Hydrolyse in der Klotzflotte auf. Als Selbstfarbstoff und in Kombinationen, vorwiegend in Grünmischungen, lassen sich mit Drimarenblau Z-GL* Drucke und Färbungen mit guten Licht- und perfekten Naßechtheiten er-

zielen. Auf Grund seiner niedrigen Substantivität ist das neue Produkt hervorragend auswaschbar (für das Ausziehverfahren jedoch nicht geeignet). - «Drimarendruck» 1396 und «Drimaren-Y-Reaktivfarbstoffe für Färbung» 1400.

Das Färben von Halbwolle nach dem ®Lyocol-HW-Einbadfärbverfahren. Halbwollartikel wurden bis anhin meist neutral im Einbadverfahren gefärbt, wobei die bekannten Nachteile dieser Methode kaum oder nur schwierig eliminiert werden konnten. Durch das in der neuen Musterkarte der SANDOZ AG, Basel, beschriebene saure Lyocol-HW-Verfahren kann nun eine bestmögliche Schonung der Wolle, die Erhaltung ihres guten Griffes und eine gute Ausnützung der Färbehäder erzielt werden. Die Bildung von Hitzefalten, das Verkothen der Direktfarbstoffe und unerwünschte Anschmutzen des Wollanteils durch die Direktfarbstoffe können weitgehend vermieden werden.

Als geeignete Farbstoffe für den Wollanteil sind in der neuen Musterkarte Xylenecht-P-Farbstoffe und für den Celluloseanteil ausgewählte Solarfarbstoffe angeführt und auf reiner Wolle bzw. reiner Baumwolle sowie auf Halbwolle illustriert. Als besondere Hilfe für den Praktiker mag die Auswahl der Illustrationen des ersten Teils gelten: Indem im Mischgewebe jeweils nur eine Komponente gefärbt wurde, die zweite jedoch reserviert blieb, ist eine schnelle, verbindliche Farbstoffauswahl möglich.

Der zweite Teil der Muster zeigt Kombinationsmöglichkeiten, wobei Xylenecht-P- und Solarfarbstoffe auf Wolle/Zellwolle 50/50 illustriert wurden.

Mit einer Reihe modischer Zweifarbenefekte, gefärbt auf einem interessanten Gewebe aus Wolle/Zellwolle wird der Musterteil der neuen Halbwollkarte abgeschlossen. - Musterkarte 1453.

Solarfarbstoffe. Eine Sonne - das Sinnbild des Lichtes - zielt die neue Musterkarte der lichtechten Solar- und hochlichtechten Solar-3L-Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel, die sowohl im Text- als auch im Musterteil eine reichhaltige Dokumentation über die Anwendung der Solarfarbstoffe bietet.

Der Text befaßt sich ausführlich mit den verschiedenen Färbverfahren für Cellulosefasern in Stück, Strang und loser Form unter besonderer Berücksichtigung der halb- und vollkontinuierlichen Methoden. Spezielle Eigenschaften, wie Löslichkeit konzentrierter Solarfarbstoffe, ihre Eignung für das Pad-Steam-Verfahren, Verwendung höchstmöglicher Elektrolytmengen sowie die Kombinationsmöglichkeiten für lichtechte Färbungen und das Verhalten der Farbstoffe gegen Metallkomplexbildner und Schwefeldioxyd sind in Tabellen zusammengefaßt. Ein besonderes Kapitel ist der Färberei von Mischungen aus Cellulosefasern und Wolle, Polyester-, Acetat- und synthetischen Polyamidfasern gewidmet. In einem letzten Abschnitt sind die Chemikalien für das Färben und Ausrüsten von Cellulosetextilien aufgeführt und in ihren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten kurz charakterisiert.

Im Musterteil wurden Färbungen in drei Tiefen auf Baumwolle, daneben ihre neutrale und alkalische Ätzbarkeit auf Zellwolle und das Reservierungsvermögen gegenüber verschiedenen Fasertypen auf einem Mehrfasergewebe illustriert. Das Aufziehvermögen der Solar- und Solar-3L-Farbstoffe wird anhand von vier Kurven dargestellt. Die wichtigsten Echtheiten sind in übersichtlicher Anordnung auf Baumwolle und Zellwolle aufgeführt, wobei nicht nur die Bewertung direkter, sondern auch mit ®Sandofix WE hoch konz. nachbehandelter Färbungen angegeben ist. Die Resultate verschiedener Kunstharzausrüstungen geben über das Verhalten der Farbstoffe in der Knitterfestappretur Auskunft. - Musterkarte 1300.

+ Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil (Schweiz), registrierte Schutzmarke.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

*Neuere analytische Verfahren*Thermochemical Titrations¹

By JOSEPH JORDAN

The Pennsylvania State University, University Park (Pennsylvania, U.S.A.)

Summary

"Enthalpy titrations" represent one of the newest methodological tools in the arsenal of modern instrumental analysis. In principle, they depend on differential plots of temperature *versus* volume of titrant, recorded in an adiabatic titration cell. The use of temperature sensitive semiconductors (called "thermistors"), wired in a Wheatstone bridge circuit as resistance thermometers, has made it possible to record automatically "enthalpograms" (= thermometric titration curves) in extremely dilute solutions (10^{-4} to 10^{-2} molar). The response of a thermistor bridge corresponds typically to that of a one thousand junction conventional thermocouple, permitting the measurement of temperature changes as small as 0.01°C with a precision and accuracy of $\pm 0.0001^\circ$. Applications to quantitative analysis are described, including proton transfer (acid—base), electron transfer (oxidation—reduction), precipitation and chelation reactions. The significance of enthalpy titrations is discussed as rapid and convenient means for determining heats of reaction within extremely narrow temperature intervals. Examples are presented illustrating the types of thermodynamic information which have been obtained by judicious interpretation of enthalpograms, in a wide range of temperatures (25 to 500°C) and media (water, conventional organic solvents and molten salts): The nature of solvated species and of associated ion aggregates, which are the chemical entities actually present in solution, have been elucidated. Unique potentialities of thermochemical titrations are inherent in the fact that they depend *in toto* on the enthalpy term in the equation:

$$\Delta H^0 = \Delta F^0 + T\Delta S^0.$$

In contradistinction, most of the common procedures used in analytical chemistry are solely a function of the free energy parameter:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K.$$

In contradistinction to Western Europe, in America analytical chemistry is an independent research subject at most major universities. A doctoral candidate may obtain his degree by majoring—in accordance with his preference—in one of the following four fields in chemistry: Analytical Chemistry, Organic Chemistry, Inorganic Chemistry, and Physical Chemistry. As a result of this situation a basic approach has characterized developments in analytical chemistry which is considered in the United States of America a science in its own right, comparable in status to the other three areas of chemistry. We feel that in order to develop new analytical methods, it is necessary to understand thoroughly the quantitative correlations which govern the processes involved. However, it is impossible to study novel reactions without having available appropriate analytical tools for their quantitative characterization. As a result, the fundamental and the analytical aspects of such investigations represent really the two sides of the same coin: Progress in one is contingent on advances in the other. Our interest at The Pennsylvania State University in thermochemical titrations was engendered by this very philosophy of a fundamental approach to analytical chemistry. In reviewing the multitude of available methods of chemical analysis, one finds that their vast majority depends ultimately on some property of the reaction related to free energy parameters. A typical example of a "free energy method" is a potentiometric titration. Corresponding titration curves are shown in Figure 1 obtained in the conventional alkalimetric titration of 0.01 M hydrochloric and boric acids with standard sodium hydroxide. The hydrogen ion concentration [which determines the pH and the potential of the

¹ Lecture presented at the Technical Congress of the 2nd International Exhibition of Laboratory Measurement and Automation Techniques in Chemistry (ILMAC), October 15th to 20th 1962, in Basle (Switzerland).

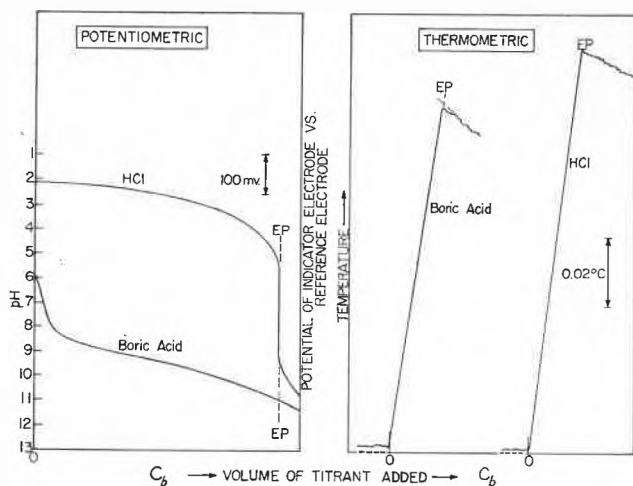


Figure 1. Comparison of Potentiometric and Thermometric Titration Curves: 0.01 M Acids Titrated with Standard Sodium Hydroxide in Aqueous Solution at 25°C. EP: Equivalence Point

indicator electrode] is governed by the well-known equation

$$(c) \quad \text{H}^+ - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{C_a K_a}{[\text{H}^+] + K_a} - C_b \quad (1)$$

where K_w and K_a denote, respectively, the ionization product of water and the ionization constant of the acid C_a is the initial stoichiometric concentration of the acid, and C_b is the concentration of the added sodium hydroxide titrant. Evidently, for a given value of C_b [which is the abscissa in the figure and proportional to the volume of the titrant added], Equation (1) yields a corresponding pH value. *Ceteris paribus*, the pH depends on the value of the ionization constant K_a which is correlated with the standard free energy of ionization by equation (2).

$$(e) \quad \Delta F_a^0 = -RT \ln K_a \quad (2)$$

The fundamental reason that in Figure 1a hydrochloric acid yielded an excellent inflection at the end point, while in the case of boric acid the equivalence point was ill-defined, is inherent in the difference between the ionization constant of the strong acid [$K_{\text{HCl}} \rightarrow \infty$] and the very small ionization constant [$K_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 5 \times 10^{-10}$] of boric acid. Quite generally, no acid of comparable weakness can be titrated by any direct free energy dependent end-point determinative procedure. In principle, all visual color indicators represent such free energy methods. There exists, however, one universal property of chemical reactions which is not solely dependent on the free energy, viz. the heat of reaction. Because

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S, \quad (3)$$

it is conceivable that a titration curve based on the measurement of ΔH may yield a well-defined end point when all free energy methods fail. That this is actually possible, is strikingly illustrated in Figure 1b which shows thermometric titration curves of boric acid and of hydrochloric acid, obtained under exactly the same con-

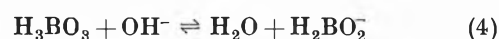
ditions as the juxtaposed potentiometric curves. The shape of these thermometric curves depends on the heat evolved in the neutralization of the two acids: They have been obtained by recording the change in temperature in an adiabatic titration cell. As can be seen in Figure 1b, the experimental end points in the two thermometric titration curves are comparably well-defined for the weak and for the strong acid. This is a performance unmatched by any free energy method. The immediately apparent reason for the similarity of the two "enthalpy titration curves" in Figure 1b, as compared to the difference in the two potentiometric curves in Figure 1a, is that the heats of neutralization of the two acids differ much less than their ionization constants. The pertinent numerical data are summarized in Table 1.

Table 1: Ionization Constants and Heats of Neutralization in Aqueous Solution at 25°C

Acid	K_a	Heat of Neutralization (kcal/mole)
HCl	∞	-13.5
H_3BO_3^a	5.8×10^{-10}	-10.2

^a Exhibits behavior of a monoprotic acid; $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HBO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$

It is illuminating to consider why the heats of neutralization of hydrochloric and boric acids differ by as little as 30%. This remarkably small variance is due to a compensatory effect between the free energy of ionization of boric acid and the corresponding entropy of ionization yielding altogether a relatively small heat of ionization. Evidently the thermodynamic functions for the neutralization reaction



can be calculated from the appropriate additive functions of discrete ionization and neutralization steps, viz.:



The heat corresponding to equation (6) is the same as the heat of neutralization of HCl [or of any other strong acid], i. e.

$$\Delta H_6^0 = -13.5 \text{ kcal/mole at } 25^\circ\text{C}. \quad (7)$$

The heat of ionization of boric acid [equation (5)] is:

$$\Delta H_5^0 = \Delta H_4^0 - 13.5 = \Delta F_5^0 + T\Delta S_5^0 = RT \ln K_5^0 + T\Delta S_5^0. \quad (8)$$

The relevant numerical values of the parameters in equation (7) are listed in Table 2.

Table 2: Parameters of Equation (8) for Boric Acid

T (°K)	K_a	ΔF_5^0 (kcal/mole)	ΔS_5^0 cal/mole-degree	$T\Delta S_5^0$ kcal/mole	ΔH_5^0 kcal/mole
298	$5.8 \times 10^{-10} + 12.6$	-31.1	-9.3	+3.3	

Comparison of equations (6), (7) and (8), in conjunction with Table 2, makes it apparent that the well-defined shape of the thermometric titration curve of boric acid [Fig. 1b] is accounted for by the fact that the ionization of boric acid is endoenergetic but exentropic, yielding altogether a heat of ionization which is small compared to ΔH_6^0 . In other words, in the ionization step for boric acid, a large positive free energy of ionization is compensated by a comparable $T\Delta S$ term which has an opposite sign. In our studies, this type of inter-energetic compensation, between free energy and entropy terms, turned out to be a quite general phenomenon occurring in important categories of analytical reactions, including proton transfer [acid—base], electron transfer, precipitation, and complexation processes. Consequently, thermochemical titrations, carried out under judiciously controlled experimental conditions, represent an analytical tool of wide applicability in instances where conventional “free energy” methods of analysis are bound to fail. Furthermore, the rise in the temperature, recorded on the ordinate in Figure 1b, can be used [if appropriately calibrated] as a rapid and convenient method for the determination of heats of reaction in extremely dilute solutions. In this sense, the thermometric titration curves of the type illustrated in Figure 1, represent genuine enthalpy titration curves (or “enthalpograms”), from which both the stoichiometry and the heat of reaction can be determined. In instances [which will be discussed later in this paper] when the “titration reaction” is appreciably incomplete in the vicinity of the equivalence point, it is also possible to calculate from enthalpograms the equilibrium constant (and the free energy) of the process. Thus, thermochemical titrations may make it possible to elucidate all the thermodynamic parameters (enthalpy change, free energy and entropy) of a reaction from a single experiment. Thermochemical information on analytically important reactions occurring in dilute solutions is conspicuous by its absence in the literature, due to the extreme laboriousness of classical calorimetric methods. As will be illustrated later on in this article, thermochemical “enthalpy titrations” have made it possible to accumulate information on the entropies of many important processes, yielding illuminating insights into the detailed nature of the chemical species actually prevailing in various solvents. Knowledge of entropies has made it possible, in particular, to elucidate association phenomena, such as solvation and ion pair formation, which involve relatively small free energy effects but appreciable entropy changes, because they are accompanied by drastic order-disorder transitions.

For a future historian of science, the development of analytical chemistry during the past few decades will appear in retrospect as a period of spectacular development of electroanalytical chemistry characterized concomitantly by significant advances in the understanding of the kinetics and mechanism of electrode processes.

Similarly, I anticipate that the coming few years will witness extensive analytical applications of thermochemical titrations, as well as the development of “enthalpography”, the maturing of thermochemical titrations into a major analytical tool, accompanied by an enhanced understanding of reaction entropies.

History and Nomenclature

The basic idea to monitor, in an adiabatic system, the change in temperature occurring during a titration, is quite old. The first “thermometric titration” has been reported in 1913 in the *Journal of the American Chemical Society*.² It was followed by systematic studies in the 20's and 30's performed by French and Swiss scientists.³ All this “early work” however, is mainly of historic interest, and has no exact significance as far as fundamental thermochemistry is concerned. These pioneering studies were performed by discontinuous manual procedures, adding increments of a titrant from a conventional volumetric buret to a sample (“the titrate”) in a Dewar Flask. After each addition of titrant, a temperature reading was taken from a Beckman thermometer. The shape of such manual enthalpograms was poorly reproducible. Temperature changes amounted to several degrees and it was necessary to wait several minutes before taking each reading, due to the slow response and appreciable heat capacity of the mercury thermometer. Each titration required about an hour. Heat exchange with the laboratory environment was inevitable, with the result that the titration curve obtained depended somewhat on the patience of the experimenter. These drawbacks were eliminated in 1953 with the introduction (by LINDE, ROGERS and HUME) of temperature sensitive semiconductors as temperature detecting devices used in conjunction with a constant flow gravity buret.⁴ With these improvements, it has become possible to titrate extremely dilute solutions (0.0001 to 0.01 molar), to minimize temperature changes to one tenth of a degree or less, to reduce the time required for a titration to a few minutes and to eliminate human error entirely. With the availability of automatic instrumentation, thermochemical titrations have been transformed from an art into a science. In this field, automatic instrumentation represents not merely a convenience but a methodological necessity. Use of an instantaneous electric signal for monitoring temperature is an absolute requirement for eliminating the irreproducibility which has haunted the manual thermometric titration techniques of yesteryear.

The first “enthalpy titrator” equipped with a motor driven buret was put in operation at The Pennsylvania State University in 1956.⁵ Six years later, in February 1962, the first commercially manufactured automatic

² J. M. BELL and C. F. COWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 35 (1913) 49.

³ For a review see S. T. ZENCHEL'SKY, *Anal. Chem.* 32 (1960) 289.

⁴ H. W. LINDE, L. B. ROGERS and D. N. HUME, *Anal. Chem.* 25 (1953) 404.

⁵ J. JORDAN and T. G. ALLEMAN, *Anal. Chem.* 29 (1957) 9.

thermochemical titration instrument, tradenamed the Titra-Thermo-Mat, was made available by the American Instrument Company of Silver Spring (Maryland, U.S.A.).⁶

Growing interest in "thermoanalytical titrimetry" in the U.S. was reflected in a symposium scheduled under the auspices of the Analytical Division of the American Chemical Society in September 1957 in New York City.⁷ In a round table discussion on pertinent nomenclature the designations "thermometric titration," "thermal titration," "calorimetric titration" and "enthalpy titration" (used by various authors to describe essentially the same method) were reviewed. The consensus of opinion appeared to be that the term "thermometric titration" should be adhered for procedures yielding plots of temperature *versus* volume of titrant.⁸ Recently, Dr. JAMES PENDERGRAST coined the designation "enthalpogram" for thermometric titration curves.⁹ The corresponding generic term "enthalpography," for describing the method, is analogous to accepted terminological usage exemplified by "polarogram" and "polarography."

Several recent comprehensive and selective reviews on thermochemical titrimetry are available in the literature.¹⁰ In America, a special chapter has been devoted to enthalpy titrations in a widely used textbook of instrument analysis.¹¹ A renaissance of West European interest in thermochemical titrations is reflected in recent publications.¹²

Experimental Methodology

The titration curves shown in Figure 1b represent "normal enthalpograms," i.e. plots of volume of titrant, *v*, *versus* temperature, *T*. Derivative and differential enthalpograms will be discussed later. The shape of normal enthalpograms may vary, depending on the relative initial temperatures of the titrant and titrate solutions and on whether the titration reaction is exothermic or endothermic. Typical normal enthalpograms are shown in Figure 2. In these titration curves, *AB* represents temperature-time plots obtained prior to the start of the titration; *BC* is the "titration branch" proper, point *B* denoting the time when addition of titrant was started; *C* is the end-point in situations

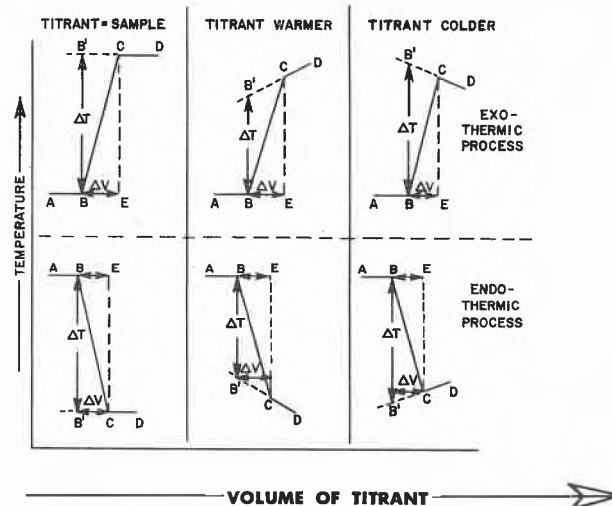
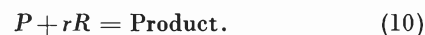


Figure 2. Shapes of "Normal Enthalpograms" as Function of Relative Temperature of Titrant and Sample: *AB* Temperature-time blank ("base line") obtained prior to start of titration. *B* Start of titration. *C* End Point. *CD* Excess Reagent Line. *CB* Back Extrapolation correcting for extraneous Heat Effects. ΔT Temperature change due to titration reaction (Courtesy of American Instrument Co.)

when the titration reaction is virtually complete at the theoretical equivalence point; *CD* is the excess reagent line. The back extrapolation *CB'* corrects for extraneous effects, including heats of dilution, differences of temperature between titrant and titrate, etc.— ΔV , the volume of titrant corresponding to the end-point, can be employed for quantitative analysis, whenever the stoichiometry of the titration reaction is known and an accurately standardized titrant is used. This procedure represents an "end-point determinative technique." Naturally, it is also applicable to the determination of unknown reactions stoichiometries, if both titrate and titrant solutions are standardized by independent methods. Quantitative analysis can also be performed by a direct enthalpimetric procedure which does not require a standardized titrant. However, the heat of the titration reaction must be known. It is then evidently possible to correlate the experimentally accessible "corrected temperature change"

$$\Delta T = \overline{BB'}$$

with the number of moles, *x*, of an unknown, *P*, which reacts with a reagent, *R*, in accordance with the stoichiometry:



The relevant equation has the simple form

$$\Delta T = \frac{Q}{k} = -\frac{x\Delta H}{k} \quad (11)$$

where *Q* (expressed in kcal) denotes the integral heat, evolved or absorbed by the titration process, ΔH is the corresponding heat of reaction expressed in kcal per mole of *P*, and *k* is the effective heat capacity (expressed in kcal per degree) of the system. In order to minimize

⁶ Bulletin 2375, American Instrument Co., Inc., Silver Spring (Maryland, U.S.A., 1962).

⁷ *Abstracts of Papers, 132nd National Meeting*, American Chemical Society, New York (N.Y.) 1957, p. 5-13B.

⁸ D.N.HUME and J.JORDAN, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2064.

⁹ J.PENDERGRAST, Ph.D.Thesis, Pennsylvania State University, 1962.

¹⁰ J.JORDAN, *Record Chem. Progr.* 19 (1958) 193; S.T.ZENCHELSKY, l.c., reference 3; J.JORDAN and G.J.EWING, "Thermometric Titrations" in *Handbook of Analytical Chemistry*, L.MEITES, Editor-in-Chief, McGraw-Hill, New York 1963, in print.

¹¹ H.H.WILLARD, L.L.MEERITT and J.J.DEAN, *Instrumental Methods of Analysis*, 3rd ed., Van Nostrand, Princeton (N.J.) 1958, p. 594-8.

¹² K.SCHLYTER et al., *Trans. Roy. Inst. Techn. Stockholm, Pure & Applied Chem.* 2 (1959) No. 132; 11 (1961) No. 175; 15 (1961) No. 182. - J.BARTHEL, F.BECKER and N.G.SCHMAHL, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt), N.F. 29 (1961) 58.

variations in k , titrants used in enthalpography are usually 50 to 100 times more concentrated than the "unknown" titrates. Thus the volume of the titrate solutions (and k) are maintained virtually constant.

The applicability of enthalpograms to the determination of heats of reaction is also inherent in Equation (11). If a known amount of titrant ($=x$) is used, ΔH can be readily computed from the measured ΔT value. For this purpose it is convenient to calibrate the ordinate charts of enthalpograms directly in calorie units, since:

$$k \approx \text{const}; \Delta T \text{ prop } Q. \quad (12)$$

This particular procedure has unique advantages as compared to conventional reaction calorimetry, viz.:

- Heat outputs as small as 2 to 5 calories can be measured within $\pm 1\%$ in volumes of solution of 100 ml.
- ΔH values can be determined in solutions in the millimolar and centimolar concentration range, where

$$\Delta H \approx \Delta H^0, \quad (13)$$

heats of dilution being negligible. Thus ideal thermochemical parameters are obtained, corresponding to virtually infinite dilution.

- The changes in temperature during a titration are of the order of 0.05°C which is negligible relative to the temperature variability of thermodynamic parameters. Consequently, although enthalpography is an adiabatic method, it is capable of yielding data corresponding to virtually isothermal conditions.

When the titration reaction is appreciably incomplete in the vicinity of the equivalence point, "normal enthalpograms" exhibit curvatures from which equilibrium constants (and corresponding free energies) can be calculated. Such an enthalpogram is shown in Figure 3,

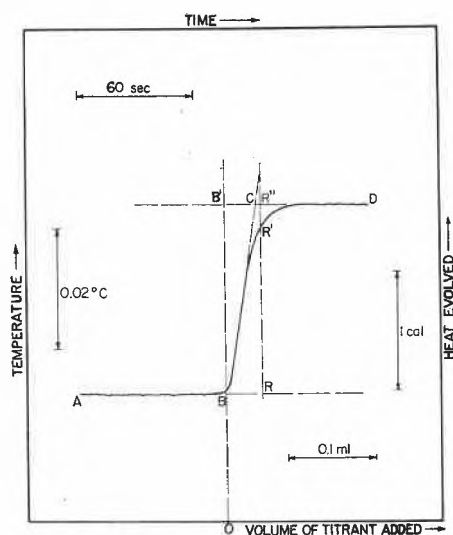


Figure 3. Thermometric Titration Curve of 8.6×10^{-4} molar potassium chloride with 1.4 molar silver nitrate in a molten $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ eutectic solvent at 158°C . B Start of Titration, C Equivalence Point

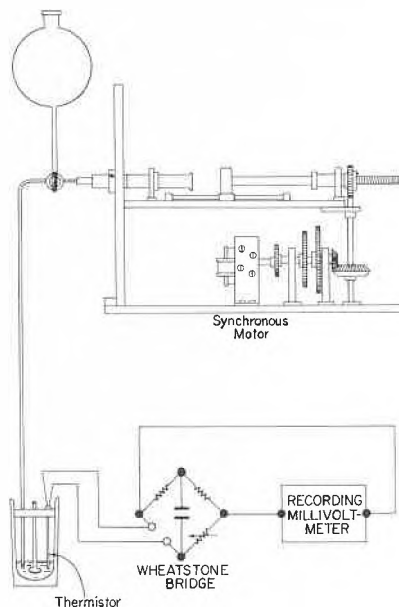
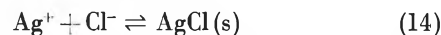


Figure 4. Sketch of an Automatic Thermometric Titrator, assembled at The Pennsylvania State University

which was obtained by titrating, at 158°C , potassium chloride with silver nitrate, both being dissolved in a molten nitrate solvent. The titration reaction is the precipitation process:



The curvature in the enthalpogram in the vicinity of R' is due to the fact that at the equivalence point silver chloride was soluble to the extent of approximately 20 % under the prevailing experimental conditions. Comparison of the "ordinate projections" RR'' and RR' permits calculation of the solubility product, $K_{sp} = 3 \times 10^{-8}$ (moles/1000 g solvent)², and of the corresponding free energy and entropy of solution [via equations (2) and (3)]. In this manner all three thermodynamic functions ΔH , ΔF and ΔS have been determined from one single enthalpogram.

Instrumentation. The temperature detector used in all modern automatic thermochemical titration instruments is a solid state device known in the U.S.A. as a thermistor and in Western Europe as an NTC (Negative Temperature Coefficient). It has been developed for electronic applications in the communication industry. In thermometric titrators, thermistors (which are made of sintered metallic oxides) are used in the shape of small beads (1 mm in diameter) covered by a thin glass envelope. They are wired as one arm of a DC Wheatstone bridge. A sketch of a thermistor-titrator, which can be readily assembled from components available in any normal analytical laboratory, is shown in Figure 4. Thermistors function as sensitive resistance thermometers. Their large and negative temperature coefficient of resistance, is at variance with the small and positive coefficient which is typical of metallic conductors, as shown in

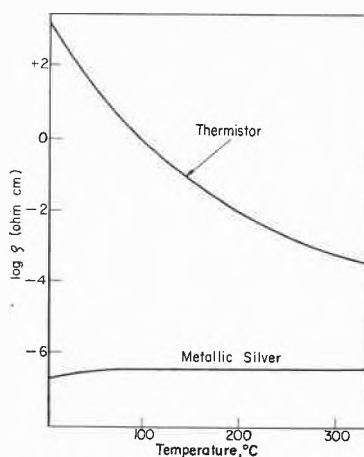


Figure 5. Variation of Resistance with Temperature

Figure 5. In metals, the number of electrons available for conduction is the same irrespective of temperature, but their mobility is decreased by enhanced thermal fluctuations of the atomic nuclei. In contradistinction, the resistance of thermistors decreases rapidly with increasing temperature, because they possess a conduction band, separated from the valence band by an energy gap of the order of $\propto T$: As the temperature increases electrons are transferred to the conduction band and resistance decreases.

Within small temperature intervals the unbalance potential of a thermistor bridge varies linearly with tem-

perature. Performance characteristics of thermistors include: Negligible heat capacity, power dissipation and response lag; temperature coefficient $-0.04 \text{ ohm/ohm/degree}$. A thermistor of 2000 ohm at 25°C wired as illustrated in Figure 4, produces an unbalance potential on the order of 40 millivolt per degree C, which is equivalent to the response of a two-thousand junction thermocouple.

Most thermometric titrators record automatically normal enthalpograms. As an example, the operation of the Titra-Thermo-Mat is described below. A photograph of this instrument is shown in Figure 6. It consists essentially of:

1. a constant speed motor driven buret,
2. an "adiabatic titration tower,"
3. a thermistor bridge,
4. a recording potentiometer.

Components 1 to 3 are arranged in one vertical unit. The recorder (4) shown in the figure displays two titration curves of hydrochloric acid with standard sodium hydroxide.

The buret is equipped with a precision machined glass plunger which is driven by a synchronous motor. The plunger displaces a volume of titrant at a constant rate of 600 microliters/min. Embedded in the titrant reservoir is a thermistor which can be connected to the Wheatstone bridge for measuring the temperature of the titrant. A digital counter provides direct readout of the volume of titrant dispensed.

The "adiabatic titration tower" is shown in a loading position in Figure 6, and in its "titration position" in the cross-sectional drawing in Figure 7. The tower is made of styrofoam plastic which is a thermal insulator. It contains a beaker into which the titrate solution is placed. In the "titration position" the beaker is raised to immerse into it the buret tip, a small heater, a stirrer

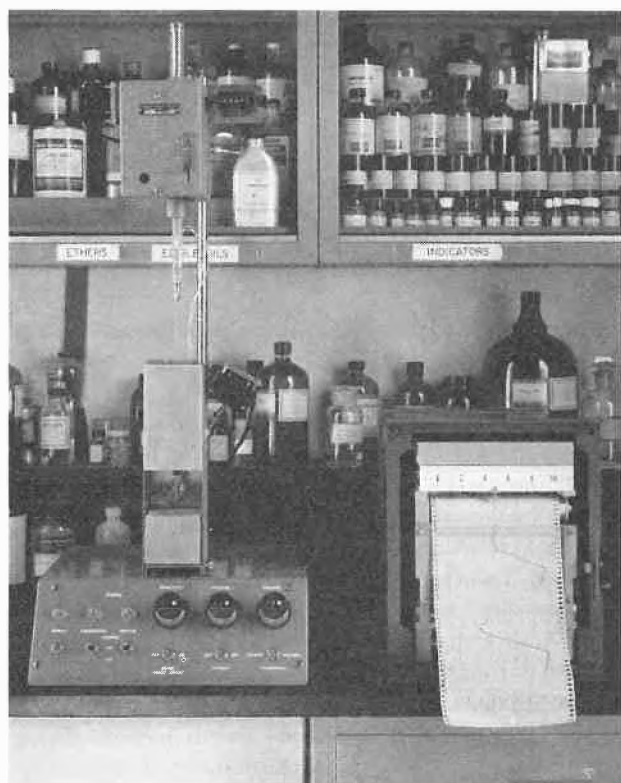


Figure 6. The First Commercial Automatic Thermometric Titrator: The Titra-Thermo-Mat (Courtesy of American Instrument Co.)

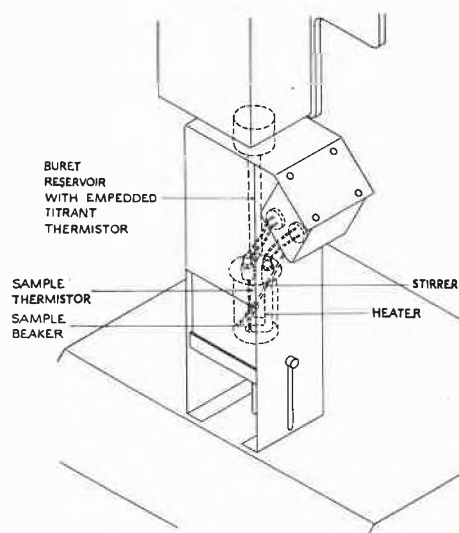


Figure 7. Adiabatic Tower of Titra-Thermo-Mat (Courtesy of American Instrument Co.)

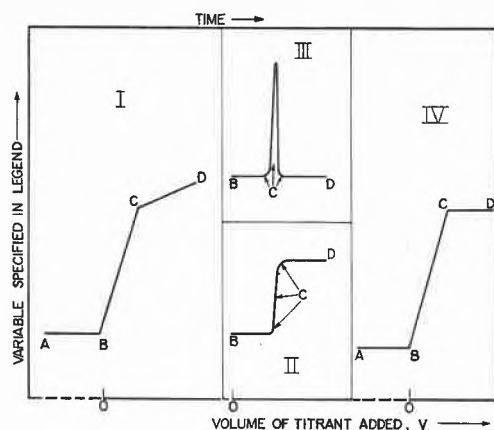


Figure 8. Comparison of Various Types of Enthalpograms: I. "Normal": Plot of T versus v . II. "First Derivative": Plot of $\frac{dT}{dv}$ versus v . III. "Second Derivative": Plot of $\frac{d^2T}{dv^2}$ versus v . IV. "Differential": Plot of $(T - T_{\text{blank}})$ versus v . AB Temperature-time "base line"; B Start of Titration; C Equivalence Point Region; CD Excess Reagent Line

and a "sample" thermistor. The heater serves two purposes: It can be used as a calibrating device for determining heats of reaction; and if the sample solution is colder than the titrant, it may be warmed up with the aid of the heater. When performing a titration, a "base line" is first obtained on the recorder chart. Subsequently, the titration proper is carried out with the sample thermistor connected to the Wheatstone bridge. On the recorder chart, the ordinate deflection is proportional to change in temperature. The abscissa is proportional to volume of titrant, because the chart is driven by a synchronous motor at a constant rate, as is the buret.

Special techniques. In addition to normal enthalpograms, various derivative, differential and "genuinely isothermal" thermometric titration curves have been obtained by various authors.¹³ "Differential enthalpograms" are obtained with the aid of a twin-thermistor bridge which records the temperature difference between an actual titration (titrate solution plus titrant) and a blank titration (pure solvent plus titrant): This corrects automatically for extraneous effects (as exhibited by the slope of the excess reagent line of the normal enthalpogram in Figure 8, Curve I), yielding the ideally shaped titration curves illustrated in Figure 8, Curve IV. Derivative enthalpograms can be recorded with the aid of electronic differentiation, yielding plots of $\frac{dT}{dv}$ versus v (first derivative), or of $\frac{d^2T}{dv^2}$ (second derivative), as illustrated in Figure 8, Curves II and III. Isothermal enthalpograms involve a laborious point by point recording of thermometric titration curves, the "titrate system" being reequilibrated to its initial temperature after every addition of titrant.

¹³ S. T. ZENCHELSKY and P. R. SEGATTO, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1856; B. C. TYSON jr., W. M. MCCURDY jr. and C. E. BRICKER, *ibid.* 33 (1961) 1640; K. SCHLYTER, *l. c.*, reference 11.

Each of these special methods has advantages and limitations. However, the bulk of thermotitrimetric research and analysis has relied on the use of normal enthalpograms.

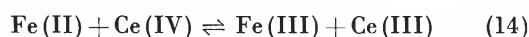
Scope and Significance of Thermochemical Titrations

A summary of the types of information obtainable from enthalpograms is presented in Table 3.

Table 3: Applications of Thermochemical Titration Curves

Application	Procedure for obtaining data
Quantitative Analysis	Enthalpimetric [Eq. (11)] End-point determinative
Determination of Reaction Stoichiometry	From Δv corresponding to end-point
Determination of ΔH	From ΔT
Determination of ΔF	From curvature of enthalpogram
Determination of ΔS	From Equation (3)

Regarding applications of enthalpography to quantitative analysis in 0.01 M solutions, the end-point determinative procedure is generally more precise and accurate than the enthalpimetric approach. However, in very dilute solutions (< 0.001 M) the latter method may be preferable, particularly when the heat of the "titration process" is large: For instance, divalent iron can be determined enthalpimetrically with an accuracy of 2% at concentrations as low as 4×10^{-4} M, by oxidimetric titration with standard sulfatocerate (IV) solution, the heat of the reaction



being (-24.2 ± 0.5) kcal/mole. In Table 4 are summarized selected instances of volumetric determinations for which the use of thermochemical titrimetry in aqueous solutions appears to be particularly well suited.

Table 4: Volumetric Analysis by Thermochemical Titrations in Aqueous Solution (Concentration range: 0.0001 to 0.01 Molar)

Type of Process	Specific Examples	ΔH° kcal/mole	Precision and Accuracy %
Proton Transfer (Acid-base)	Alkalimetric determination of acids with $K_a \geq 10^{-10}$. Acidimetric determination of bases including pyridine, carbonate ion and ammonia	- 10 to - 14	0.2 to 1
Electron Transfer (Redox)	Fe(II) with Ce(IV), Dichromate and Permanganate; Ti(III) with Ce(IV)	- 9 to - 28	0.5 to 2
Complexation	Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, and Zn with Ethylenediaminetetraacetate	- 4 to - 13	0.1 to 1
Precipitation	Ag with HCl Ca with oxalate	- 6	0.3 to 1

Considerations affecting precision and accuracy include two interesting features.

1. For a given experimental set-up, it is possible to define an invariant "enthalpimetric sensitivity index," P_n (expressed in calories per liter) by the Equation:

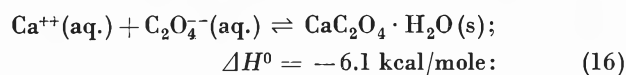
$$P_n = C_n^{min} \Delta H \quad (15)$$

where C_n^{min} denotes the minimum concentration (conveniently expressed in millimoles per liter) of any unknown which can be determined with a relative accuracy of n per cent. For the titrator used in the author's laboratories, $P_1 = 30$ cal/l: The minimum concentration of an unknown, which reacted with a heat of -10 kcal/mole and could be determined with an accuracy of 1%, was 3 millimolar; however, for titration reactions with $\Delta H = 5$ kcal/mole, a minimum concentration of 6 millimoles/l was needed, in order to attain the same accuracy.

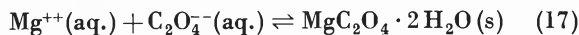
2. ΔT in a given titration does not depend on sample size (because both Q and k in Equation [11] are proportional to sample volume), but only on the concentration of the unknown: Consequently, enthalpy titrations are ideally suited for micro-analysis.

Thermochemical titrations have also found widespread applications in non-aqueous solvents. For instance, Lewis bases such as dioxane, morpholine, pyridine and tetrahydrofuran have been titrated with the Lewis acid SnCl_4 in the solvents carbon tetrachloride, benzene and nitrobenzene.¹⁴ Extensive applications of thermometric titrations have been reported in molten salts at elevated temperatures (up to 500°C), including determination of halides, chromate, silver and cyanide.¹⁵

In the analysis of mixtures, thermochemical titrations may have unique advantages. For instance, calcium in limestone can be determined by a precipitation titration with oxalate without separating magnesium: Calcium yields an instantaneous exothermic titration curve, with a well defined end-point, corresponding to the process



Magnesium does not interfere, due to a "kinetic masking" effect: The reaction



is so slow that the precipitation of calcium can be completed while magnesium still yields an isothermal line.¹⁶ Using a complexometric titration with standard ethylenediaminetetraacetate (EDTA), calcium and magnesium can be determined simultaneously, because one reacts exothermically and the other endothermically, yielding the interesting enthalpogram plotted in Figure

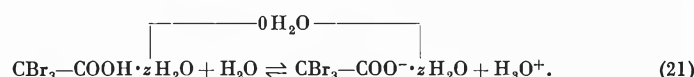
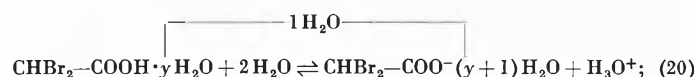
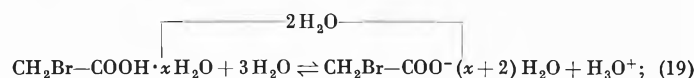
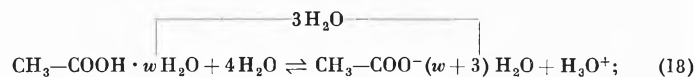
9. This figure also illustrates the potentialities for fundamental research inherent in thermochemical titrations. The titration curve shown has resolved unambiguously and definitively the controversy whether the chelation of magnesium with EDTA was an exothermic process (as inferred erroneously from the Van t' Hoff Isochore applied to experimental values of the stability constant at several temperatures), or an endothermic reaction (as correctly concluded from classical calorimetry).¹⁷

Significant contributions to important theoretical studies have resulted from thermochemical titrations, by making accessible a wealth of hitherto unknown entropy data. Thus, it was found that the entropies of ionization of substituted halo-acetic acids in aqueous solution exhibited the remarkable trends shown in Table 5.

Table 5: Entropies of Ionization (ΔS_a , expressed in cal/mole-degree) of Haloacetic Acids¹⁸ (Aqueous solutions at 25°C)

No. of Halogen Substituents	Fluoroacetic Acids	Chloroacetic Acids	Bromoacetic Acids	Difference
0		-22		7
1	-15	-18	-15	7
2	-6	-6	-8	6
3	-1	+2	-2	

The fact that ΔS_a in the halo-acetic acid series is quasi-quantized in steps of 6 to 7 cal/mole-degree (which is equal to the molar entropy of freezing of water) is accounted for by differences in solvation as exemplified in Equations (18) to (21).



It appears that the water of hydration is quasi-frozen around the solvated species, yielding an entropy effect similar to the analogous genuine freezing process.

In molten nitrates, an extensive study revealed the remarkable fact that the precipitation of silver chromate was anomalously anentropic ($\Delta S = 0$) at 160°C , but became normally exentropic at higher temperatures.

¹⁴ S. T. ZENCHEL'SKY *et al.*, *Anal. Chem.* 28 (1956) 67; *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4796.

¹⁵ J. JORDAN, J. MEIER, E. J. BILLINGHAM jr., and J. PENDERGRAST, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1439, 32 (1960) 651; *Nature* 187 (1960) 318; *Proceedings 7th ICCG* 102 (1962).

¹⁶ J. JORDAN and E. J. BILLINGHAM jr., *Anal. Chem.* 33 (1961) 120.

¹⁷ J. JORDAN and T. G. ALLEMAN, *Anal. Chem.* 29 (1957) 9.

¹⁸ W. M. H. DUMBAUGH jr., Thesis, The Pennsylvania State University, 1959; J. JORDAN and W. M. H. DUMBAUGH jr., *Anal. Chem.* 31 (1959) 210; *Bull. Chem. Thermodynamics (IUPAC)* 2 (1959) A, 9-11.

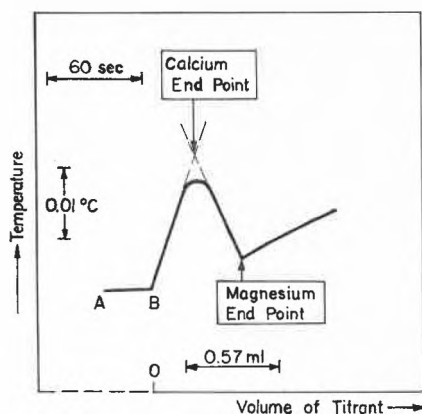
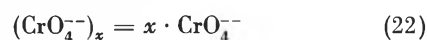
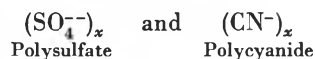


Figure 9. Enthalpogram obtained by titrating mixture of Calcium and Magnesium with Ethylenediaminetetraacetate in Aqueous Solution at 25°C

This is accounted for by the prevalence of the associative equilibrium



involving a "polychromate" species. Similar evidence has indicated the existence of the "ionic polymers"



in molten salts. Quite generally, thermochemical titrations appear to be ideally suited for the study of "entropy compounds" of this type.

Acknowledgment. Work described in this paper was supported in part by the United States Atomic Energy Commission, under Contract AT(30-1)-2133 with The Pennsylvania State University, and by a grant from Research Corporation.

Analyse par fluorescence X, applications et limites *

Par D^r C. H. WAKKER

Analix S. A., Genève

Résumé

Un échantillon irradié par des rayons X polychromatiques ré-émet les spectres X caractéristiques des éléments contenus. Ces spectres qui ne comprennent qu'un petit nombre de raies sont mesurés par un spectromètre dont le réseau est un cristal.

Méthode non destructive, la fluorescence X permet le dosage précis des éléments n° 13 à 92 (Al-U). On opère sur l'échantillon original et sur des solutions liquides ou solides par comparaison avec des témoins de compositions analogues.

La sensibilité est en général inférieure à celle de la spectrographie UV, sauf pour quelques éléments réfractaires, mais la précision est meilleure, surtout pour les teneurs moyennes ou élevées.

La fluorescence X qui permet entre-autre l'analyse très rapide des aciers, alliages, minerais, ciments est aussi employée pour le dosage des métaux lourds et de Cl, Br et I dans les produits organiques; avantageuse pour l'analyse des aciers et alliages réfractaires ainsi que des terres rares, elle n'offre pas une sensibilité assez grande pour le contrôle des impuretés des semi-conducteurs.

On construit des appareils d'emploi général pour la recherche ainsi que des appareils spécialisés et automatiques pour les contrôles de fabrication; les dosages en continu et au défilé sont souvent possibles.

L'analyse par émission de rayons X a été étudiée et utilisée par v. HEVESY il y a trente ans déjà, cependant il a fallu attendre les années cinquante pour voir apparaître les premiers instruments de type industriel.

L'émission du rayonnement caractéristique d'un élément se produit chaque fois que l'impact d'un électron ou d'un photon d'énergie suffisante déplace un électron

des couches intérieures d'un de ses atomes et qu'un électron extérieur vient occuper la place devenue vacante. Du point de vue pratique ce sont les niveaux K et L qui présentent le plus d'intérêt.

Si l'excitation est produite par un flux d'électrons on obtient l'émission directe telle qu'on l'utilise dans les sondes de Castaing ou microsondes, appareils qui permettent l'analyse quantitative de volumes très faibles, de l'ordre du micron cube.

Par contre si l'excitation est produite par un flux de photons, c.-à-d. par le rayonnement d'un tube à rayons X primaire, on obtient une émission secondaire dite de fluorescence.

Dans le cas de l'émission directe, l'échantillon doit se trouver dans le grand vide du canon à électrons, complication qui limite l'emploi de ce procédé aux travaux de recherches. Par contre, en utilisant l'émission secondaire de fluorescence, il suffit de présenter l'échantillon à analyser devant la fenêtre d'un tube à rayons X de puissance suffisante, ce qui permet de réaliser des appareils d'un emploi simple et rapide.

Les spectres X caractéristiques sont beaucoup plus simples que les spectres UV ou visibles; ils sont presque semblables pour tous les éléments, seules les longueurs d'ondes varient en fonction des numéros atomiques Z, les grandes longueurs d'ondes correspondant aux éléments légers.

Dans les spectromètres actuels le réseau dispersif est constitué par un monocristal taillé de manière à ce que l'espacement d de la maille cristalline soit compris entre 2 et 10 Å environ; on emploie habituellement le fluorure de lithium, le quartz, le chlorure de sodium, la topaze,

* Conférence présentée aux journées scientifiques du 2^e Salon international de la technique de laboratoire, de la technique de mesure et de l'automatique en chimie (ILMAC), du 15 au 20 octobre 1962 à Bâle (Suisse).

le gypse, le mica, le d tartrate d'éthylendiamine (EDDT) et le diphosphate d'ammonium (ADP).

Dans certains appareils le cristal est taillé et courbé de manière à focaliser les rayons X sur la fenêtre du compteur placée elle-même sur le cercle de Rowland ; d'autres appareils emploient un cristal taillé plan associé à des collimateurs de Soller. Les appareils focalisants permettent d'analyser des échantillons très petits et grâce à la focalisation le pouvoir séparateur est meilleur. Les appareils à cristal plat par contre sont de construction et de réglage plus faciles ; ils ne sont pas assez lumineux pour pouvoir analyser de très petits échantillons mais conviennent bien à l'analyse de surfaces de 0,1 à 2 cm². L'emploi des appareils à cristal plat est plus simple car dans ce cas un même cristal couvre une grande gamme du spectre et deux cristaux seulement suffisent dans la plupart des cas ; d'autre part ces appareils intègrent des teneurs de toute la surface examinée et les résultats sont de ce fait moins influencés par une distribution non homogène de l'élément dosé dans l'échantillon ou dans les témoins.

Pour mesurer les rayons X fluorescents on emploie des compteurs GM, des compteurs proportionnels ou des scintillateurs.

Les compteurs GM ne sont plus guère utilisés, car ils ne permettent pas l'emploi d'un discriminateur de hauteur de pulses ; ce discriminateur est souvent nécessaire pour éliminer des raies gênantes qui appartiennent à des ordres supérieurs.

Les longueurs d'ondes utilisées vont de 0,3 à 10 Å ; au-dessus de 2 Å l'absorption des rayons X par l'air devient gênante et il est nécessaire de placer le cristal et les collimateurs dans le vide ou dans l'hélium ; au-dessus de 3 Å cette absorption est si grande que l'ensemble échantillon-collimateurs-cristal-détecteur doit se trouver dans un vide meilleur que 1 mm Hg. Pour ces grandes longueurs d'ondes le compteur proportionnel comporte une fenêtre spéciale en feuille de plastique de quelques microns d'épaisseur ; comme cette fenêtre n'est pas étanche au vide, on fait circuler dans le compteur un mélange gazeux approprié (argon-méthane, par exemple) à pression constante.

La gamme des éléments qui peuvent être dosés dépend donc de la construction du spectromètre :

U-Eu et Ba-Cr pour les appareils sans vide ni hélium.

U-Ti pour les appareils à vide partiel ou à hélium.

U-Al pour les appareils à vide complet.

Les éléments plus légers que l'aluminium ne peuvent pas être mesurés avec une sensibilité suffisante dans l'état actuel de la technique ; le magnésium et le sodium peuvent toutefois être estimés dans certains cas si leur concentration est assez grande.

Dans certains appareils on peut changer de cristal sans faire de nouveau réglage tandis que d'autres appareils sont équipés de plusieurs cristaux travaillant simultanément chacun avec son compteur et son échelle de comp-

tage : cette disposition permet d'effectuer plusieurs dosages simultanés et augmente le rendement dans les cas d'analyses en série.

Actuellement on emploie pour l'excitation du tube primaire une tension de 40 à 60 kV ; pour exciter les raies de la série K des éléments lourds il faut monter jusqu'à 100 kV, mais la pratique a montré que pour ces éléments les raies K présentent de nombreuses coïncidences et ne sont pas toujours utilisables. D'autre part l'emploi de très hautes tensions augmente sensiblement le fond continu, ce qui compense l'augmentation de sensibilité qu'on pourrait attendre. En règle générale on utilise les raies K pour les éléments 13 à 56 (Al-Ba) et les raies L pour les éléments 50 à 92 (Sn-U).

Pour une analyse qualitative on explore le spectre en enregistrant sur un intégrateur le débit du compteur en fonction de l'angle du spectromètre ; cette opération dure de ½ à 2 heures et permet souvent une estimation semi-quantitative. Pour un dosage exact il faut régler le spectromètre sur l'angle correspondant à la raie choisie (manuellement d'après une table ou par une sélection automatique réglée d'avance) et mesurer le nombre de coups du compteur pendant un certain temps (15 sec à 5 min) au moyen d'une échelle de comptage rapide. En effet les rayonnements de fluorescence sont très faibles, donc soumis à l'erreur statistique ; la durée de comptage dépend donc de la concentration de l'élément à mesurer et surtout de la précision désirée.

Comme pour la plupart des méthodes physiques, l'analyse se fait par comparaison avec des témoins de composition analogue à celle de l'échantillon. En effet le rendement de fluorescence de l'élément mesuré dépend des autres éléments présents, il est plus faible si l'échantillon contient des éléments lourds en quantités notables. De plus la présence d'une quantité importante d'éléments de n° atomique Z supérieur de quelques unités au n° atomique de l'élément mesuré augmente sa teneur apparente ; inversement la présence d'éléments de n° atomiques inférieurs de quelques unités l'affaiblit. Ces perturbations, appelées effet de matrice et effet de tiers-élément, peuvent être calculées, mais en pratique l'emploi de témoins de compositions voisines et connues s'impose.

Il est possible d'éliminer l'effet de matrice et l'effet tiers-élément en diluant l'échantillon et le témoin dans un même solvant ; dans ce cas la composition du témoin peut être assez différente de celle de l'échantillon. La dilution se fait par dissolution dans un acide, un solvant organique ou de préférence dans un sel fondu, borax ou pyrosulfate de potassium par exemple. En éliminant les effets de matrice par dilution on diminue la sensibilité ; ce procédé est donc réservé aux dosages des constituants principaux de teneur supérieure à 0,5 à 5 % selon les cas mais il permet d'obtenir une précision relative de 0,2 à 0,5 %.

L'analyse par fluorescence X (AFX) permet de mesurer une surface importante mais à faible profondeur,

0,02 à 1 mm selon la matrice. L'état de surface des témoins et de l'échantillon doit donc être comparable. Dans le cas des métaux un émerisage de la surface sur papier carborundum 200 donne de bons résultats. Pour les minerais, roches, ciments, etc. on peut utiliser la matière broyée à 40 mesh, de préférence pastillée.

La sensibilité est en général inférieure à celle de la spectrographie UV, sauf pour les éléments réfractaires des groupes Th, Nb, Zr et les halogènes. Par contre la précision des mesures est meilleure grâce à la stabilité de l'excitation. Dans bien des cas cette précision est limitée par l'exactitude avec laquelle la composition des témoins est connue; elle est donc du même ordre que celle de l'analyse chimique.

Les principaux avantages de l'analyse par fluorescence sont les suivants :

- rapidité et simplicité,
- de nombreux éléments peuvent être dosés sur une même éprouvette, simultanément si nécessaire,
- préparation simple des éprouvettes,
- non-destruction des échantillons et emploi illimité des témoins de référence,
- faible encombrement et frais d'entretien très bas.

Au point de vue technique, le principal avantage est probablement le fait de pouvoir utiliser indéfiniment les mêmes témoins, ce qui permet d'assurer une parfaite reproductibilité dans le temps.

La première application technique de l'analyse par fluorescence a probablement été le contrôle de la composition des aciers réfractaires à haute teneur de Co, Cr, Ni, Mo, W, Nb et Ti entre 1945 et 1950. Depuis cette époque son champ d'application n'a cessé de s'étendre et on peut dire qu'il n'y a pas d'autre méthode d'analyse élémentaire quantitative d'un emploi plus général.

Pour donner une idée du champ d'application possible nous considérerons quelques cas d'analyses de routine pour les contrôles de matières premières et de fabrication puis le cas du laboratoire de recherches.

Analyses de routine

Acierie

L'analyse des aciers se fait directement sur le métal par comparaison avec des étalons certifiés ou analysés contradictoirement par le client ou le fournisseur.

Pour tous les éléments à partir du titane la sensibilité est suffisante (0,01 à 0,02 %). La précision est au moins égale à celle de toute autre méthode si l'on dispose de bons témoins de compositions bien choisies.

La préparation de l'échantillon consiste en un planage d'une surface de 2 à 4 cm² suivi d'un rectifiage ou d'un émerisage moyen. Sur un appareil non automatique la durée moyenne d'un dosage est de deux minutes. L'AFX est nettement supérieure à d'autres méthodes pour le dosage de Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Mo dans les aciers rapides et les aciers inoxydables.

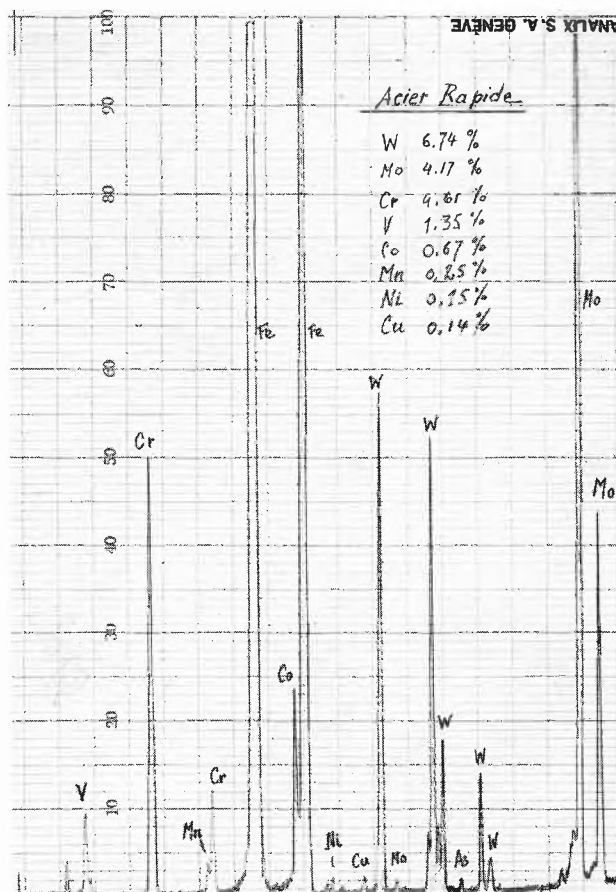


Fig. 1. Spectre d'un acier rapide

Les dosages de Be, B, C, N, O et Al ne sont pas possibles; le soufre et le phosphore peuvent être dosés dans les fontes, mais la sensibilité est insuffisante pour les aciers. Le silicium présente un cas limite; d'après notre expérience on ne peut obtenir avec certitude que la première décimale, ce qui est souvent insuffisant. A titre d'orientation nous indiquons dans le tableau 1 l'ordre de grandeur des sensibilités pour quelques éléments dans l'acier.

Tableau 1 : Ordre de grandeur de la sensibilité dans les analyses d'acier

Ti	60 p.p.m.	As	10 p.p.m.
V	26	Nb	15
Cr	14	Mo	15
Mn	10	Sn	40
Co	13	W	50
Ni	10	Ta	50
Cu	15	Pb	40

Aluminium

La technique est la même que pour les aciers, la sensibilité est un peu supérieure sauf pour le silicium dont la radiation est absorbée par l'aluminium. Tous les élé-

ments habituels sont facilement dosés dans les alliages d'aluminium avec une bonne précision et une sensibilité de 0,001 %, sauf le magnésium et le silicium pour lesquels on ne peut obtenir que la première décimale.

Pour l'analyse de l'aluminium extra-pur la sensibilité est insuffisante, comme d'ailleurs celle des autres méthodes conventionnelles.

L'analyse de la bauxite se fait sans difficultés : Fe, V, Ti et Ca avec une sensibilité de 0,01 % et une bonne précision soit $\pm 2\%$ relatif. La silice dont la radiation est absorbée par l'aluminium peut tout de même être dosée avec une précision suffisante soit environ $\pm 0,1\%$ au niveau de 1 % et $\pm 0,3\%$ au niveau de 10 % de SiO_2 . Le dosage de Al_2O_3 dépend plus de la composition globale mais au-dessus de 55 % la précision est d'environ $\pm 1\%$ absolu.

Groupe du Nickel

Les témoins doivent être particulièrement bien choisis pour l'analyse des alliages Cu-Ni et Cu-Ni-Zn car les interréactions entre ces éléments sont particulièrement marquées. Les témoins doivent donc avoir une composition très voisine de celle des échantillons analysés.

Alliages cuivreux

Pour ces alliages tous les dosages peuvent être faits par AFX sauf les faibles teneurs d'aluminium et de phosphore pour lesquels la sensibilité est insuffisante.

Etant donnés les phénomènes de liquation les éprouvettes de bronze devront être préparées avec soin et coulées dans des moules refroidis.

Métal dur

L'AFX permet le dosage de tous les éléments sauf le carbone avec une bonne précision.

L'examen direct de l'échantillon n'est pas possible car le mélange des carbures n'est pas assez intime et d'autre part la répartition du métal-ciment (généralement le cobalt) n'est pas du tout homogène. Les surfaces brutes de frittage ne conviennent pas plus que les surfaces rectifiées. On tourne la difficulté en effectuant l'analyse sur une solution solide de l'échantillon.

Même avec cette complication l'AFX est plus rapide que l'analyse chimique et beaucoup plus précise que l'analyse par spectroémission.

Les métaux et les oxydes réfractaires tels que W, Mo, Ta, Nb, Zr, Hf sont traités de façon analogue.

Métaux précieux

L'AFX n'est pas assez précise pour le dosage de l'or et de l'argent pour lesquels la coupellation donne une précision bien plus grande.

Par contre on emploie avec avantage l'AFX pour le dosage de Ir, Pt, Pd, Rh, Ru dans les alliages ainsi que

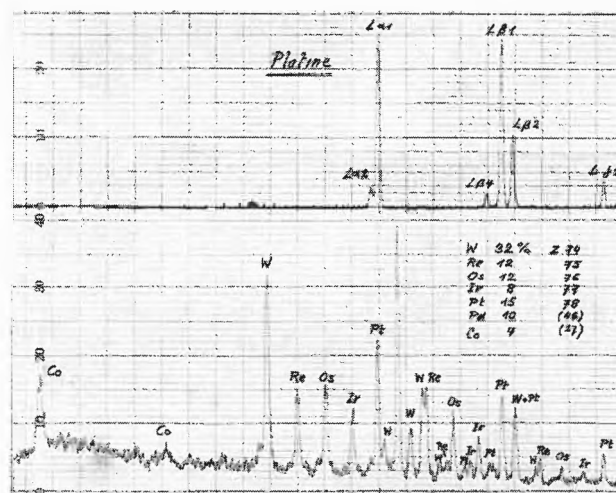


Fig. 2. Spectre du platine. Spectre d'un alliage W-Re-Os-Ir-Pt-Pd montrant que l'on peut résoudre les spectres L de cinq éléments de numéros atomiques consécutifs

pour les métaux non précieux dans les alliages de métaux précieux. La sensibilité de l'AFX est insuffisante pour le dosage de l'or dans les minerais mais on peut l'utiliser pour suivre les différents stades de la concentration de ces minerais.

Ciments, verres, réfractaires

Dans ces industries l'AFX doit être complétée par la spectrométrie de flamme pour les dosages du bore, du sodium et du magnésium. Les autres éléments peuvent être dosés en prenant certaines précautions dans la préparation des échantillons.

Semiconducteurs

D'une manière générale l'AFX n'a pas une sensibilité suffisante pour le dosage des impuretés ni des doppages ; il en est de même d'ailleurs pour toutes les autres méthodes d'analyse et il faut procéder à des préconcentrations. L'AFX peut toutefois être utilisée pendant les premiers stades de purification en parallèle avec la spectrographie UV.

Dosages au défilé

L'AFX permet d'effectuer des dosages continus dans des solutions ou des émulsions circulant dans des canalisations, ce qui est utile dans de nombreux cas, en particulier dans les installations d'extraction des minerais par dissolution ou lixiviation. Elle est aussi utilisée pour le dosage au défilé de certains éléments dans les minerais à l'état solide, par exemple du manganèse dans le minerai de fer.

Dans ces cas on utilise des spectromètres simplifiés et on peut ainsi introduire un élément de contrôle dans des opérations automatiques.

Laboratoires de recherches

Dans ces laboratoires toutes les méthodes d'analyses sont employées; cependant dans le cas d'analyses inorganiques notre expérience nous a montré que l'AFX est d'un emploi plus général que celui de n'importe quel autre procédé d'analyse.

On constate en pratique qu'il ne s'agit pas toujours de doser des concentrations très faibles mais que souvent une méthode rapide et générale permettant des dosages précis pour des teneurs comprises entre 0,1 et 95 % par exemple est d'une grande utilité. Dans ces cas, si on ne dispose pas de témoins de comparaison on utilise avec avantage l'AFX sur des solutions liquides ou mieux sur des solutions solides.

On trouve dans presque tous les cas le moyen de dissoudre l'échantillon dans un sel fondu et de préparer de la même manière des témoins de comparaison synthétiques. Grâce à l'effet de dilution et à l'absorption du sel employé, les effets de matrice et de tiers-élément sont notablement diminués. D'autres part on recherche dans ces cas la précision maximum et on peut consentir à faire des comptages prolongés. De cette manière on obtient des résultats qui ont une précision relative de l'ordre de 0,2 à 0,5 % et sont exempts des erreurs systématiques des procédés chimiques.

Pour le dosage des faibles teneurs, entre 50 et 20000 p.p.m. par exemple, on peut souvent se contenter d'une précision relative moins grande et faire le dosage directement sur la substance primitive.

Afin d'indiquer le cadre dans lequel l'AFX peut être utilisée, nous indiquons sur la figure 3 pour l'ensemble

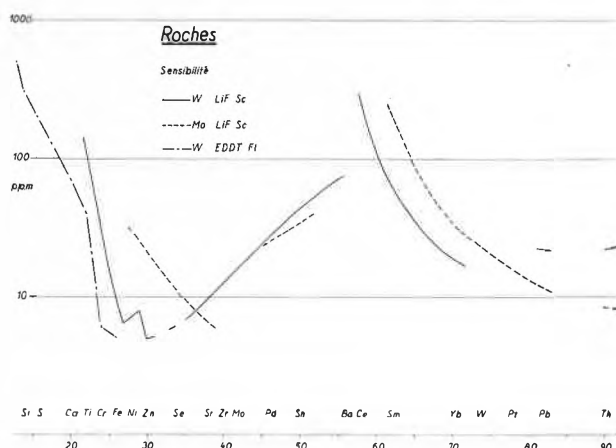


Fig. 3. Ordre de grandeur de la sensibilité en fonction des numéros atomiques

Tube à anode de tungstène – cristal LiF – Scintillateur

Tube à anode de molybdène – cristal LiF – Scintillateur

Tube à anode de tungstène – cristal EDDT – Compteur proportionnel à flux gazeux

des éléments la sensibilité que l'on peut obtenir au laboratoire.

Il est bien entendu que cette figure ne donne que des indications générales et qu'il y a des associations d'éléments pour lesquelles ces sensibilités ne peuvent pas être atteintes par suite de chevauchements des raies les plus favorables au dosages.

On voit donc que dans un laboratoire d'analyses générales l'AFX devrait être associée avec l'analyse colorimétrique et avec la spectrographie d'arc et de flamme.

Das β - γ -Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von Lösungen und organischen Substanzen*

Von K. H. WAECHTER

Frieseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck (Deutsche Bundesrepublik)

Summary

The " β - γ -Photometer" was designed to effect the determination of the carbon/hydrogen relation of organic substances as well as analyses of elements with higher atomic numbers, like sulfur, chlorine, phosphorus, but also lead for instance, in organic compounds and aqueous solutions. The described method does not require any chemical preparation. The limits of determination depend on the element which has to be deter-

mined and on the radiation source which has been used. The following values may be indicated for example: When determining the carbon/hydrogen relation, a difference in the hydrogen portion up to 2‰ is still detectable. A difference in the weight portion of sulfur and chlorine can be detected up to 0,1‰, and 0,05‰ of iodine. The method is mainly suitable to control chemical processes where series of samples of similar composition are to be tested.

Die Photometrie als analytische Arbeitstechnik ist in der Chemie schon seit geraumer Zeit bekannt. Es soll im folgenden eine Apparatur beschrieben werden, mit der sie auch auf das Gebiet ionisierender Strahlung übertragen wird, das β - γ -Photometer.

* Auszug aus einem Vortrag, gehalten an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel. – Eine ausführlichere, über den Vortrag hinausgehende Fassung der Arbeit erscheint in der *Chemie-Ingenieur-Technik*.

1. Die physikalischen Grundlagen der β - γ -Photometrie

Welche Strahlungsart man bei der β - γ -Photometrie verwendet, hängt von dem zu bestimmenden Element ab. Es soll daher zunächst der Mechanismus der Absorption der β - bzw. γ -Strahlung beschrieben werden.

1.1. Die Absorption der β -Strahlung

β -Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie ihre Energie hauptsächlich durch Wechselwirkung mit den Elektronen. Die Absorption von β -Strahlung ist daher in erster Näherung der Elektronendichte des absorbierenden Mediums proportional. Bei Elementen niedriger Ordnungszahl ist das Atomgewicht doppelt so groß wie die Ordnungszahl, die Elektronendichte also der Dichte proportional. Die Schwächung von β -Strahlung einer vorgegebenen Energie ist daher bei solchen Elementen nicht abhängig von der elementaren Zusammensetzung des Absorbers, sondern nur abhängig von der Masse*, die von der Strahlung durchdrungen wird. Ele-

mente mit kleiner Ordnungszahl haben den gleichen Masseabsorptionskoeffizienten.

Eine Ausnahme bildet der Wasserstoff. Bei ihm ist das Atomgewicht gleich der Ordnungszahl, die Elektronendichte ist somit doppelt so groß wie bei den anderen leichten Elementen. Der Masseabsorptionskoeffizient wasserstoffhaltiger Substanzen muß daher größer sein, als ihrer Dichte entspräche. Damit ist er ein Maß für den Wasserstoffgehalt der untersuchten Substanz. Ein Vergleich der Masseabsorptionskoeffizienten verschiedener Substanzen läßt sich in einfacher Weise durchführen, indem man die Absorption dieser Substanzen bei gleichem Flächengewicht bestimmt.

Durch Messungen der β -Absorption bei einem vorgegebenen Flächengewicht läßt sich folglich z.B. das C/H-Verhältnis von Kohlenwasserstoffen bestimmen.

1.2. Die Absorption von γ -Strahlung*

Bei der γ -Photometrie muß man einen Energiebereich der γ -Strahlung auswählen, in dem das zu bestimmende

* Die durchdrungene Schicht wird gekennzeichnet durch das sogenannte Flächengewicht. Dies ist definiert als die vom Nutzstrahlbündel durchdrungene Masse, dividiert durch den Querschnitt des Nutzstrahlbündels. Meist gibt man das Flächengewicht in g/cm² an.

* Im folgenden wird nur von γ -Strahlung und γ -Photometrie gesprochen, obwohl die besprochenen Erscheinungen auch mit Quantenstrahlung anderer Herkunft, z.B. Bremsstrahlung, K-Strahlung usw., hervorgerufen werden können.

Tabelle 1: Für die γ -Photometrie brauchbare Radionuclide

Radionuclid	Halbwertszeit (Jahre)	Art der Strahlung			Erhältliche spezifische Aktivität	Preis DM/mc	Bemerkungen
⁵⁵ Fe	2,94	E. C.	5,9 keV	100%	1 c/g Fe	480.-	
¹⁰⁹ Cd	1,29	E. C.	22 keV	100%	0,1 mc/ml	1000.-	
		γ	88 keV	100%			
¹²⁵ I	0,16	E. C.	31 keV	100%	?	120.-	
			35 keV	100%			
¹³⁹ Ce	0,38	E. C.	33 keV	100%	0,1 mc/ml	810.-	
			165 keV	100%			
¹⁴⁴ Ce	0,78	γ	133 keV	17,2%		36.-	Tochterprodukt Praseodym weist harte γ -Strahlung jeder geringen Intensität auf
			80 keV	5,5%			
		Char.	36 keV	?			
¹⁵³ Gd	0,65	E. C.	41 keV	100%	0,5 c/g Gd	1200.-	
		γ	5,8 keV				
			173 keV	?			
			103 keV	?			
¹⁷⁰ Tm	0,35	γ	97 keV	?	1 c/g Tm	24.-	
			84 keV	24%			
		E. C. + Char.	52 keV	?			
¹⁹⁵ Au	0,49	E. C.	7 keV	?	0,05 mc/l	?	
			67 keV	100%			
			9 keV				
			130 keV				
²¹⁰ Pb (Ra-B)	19,4	γ	99 keV		0,5 mc/mM	192.-	Folgeprodukte ²¹⁰ Be $\rightarrow$ ²¹⁰ Po $\rightarrow$ ²⁰⁶ Pb zeigen praktisch keine γ -Strahlung
			31 keV				
			47 keV	85%			
		Bremsstrahler					
³ H	12,2	Grenzenergie	18 keV		2 c/Target	420.-*	An Zr absorbiert
¹⁴⁷ Pm	2,6	Grenzenergie	225 keV		5 c/Quelle	1200.-*	Mit verschiedenen Target erhältlich

E. C. = External Conversion (K-Einfang)
Char. = Charakteristische Strahlung

* Preis pro Quelle

Element eine große selektive Absorption aufweist. Ein Beispiel für das bekannte Verhalten des Absorptionskoeffizienten von γ -Strahlung in Abhängigkeit von der Quantenenergie zeigt Abb. 1. Man erkennt ein Zunehmen des Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Energie bis zur sogenannten *K*-Absorptionskante. Dort sinkt der Absorptionskoeffizient unstetig um etwa eine Größenordnung ab. Er steigt dann mit abnehmender Quantenenergie erneut bis zu den *L*-Absorptionskanten an. Für Elemente kleinerer Ordnungszahl liegen die entsprechenden Absorptionskanten zu niedrigeren Quantenenergien hin verschoben – es gilt das bekannte Mosley'sche Gesetz.

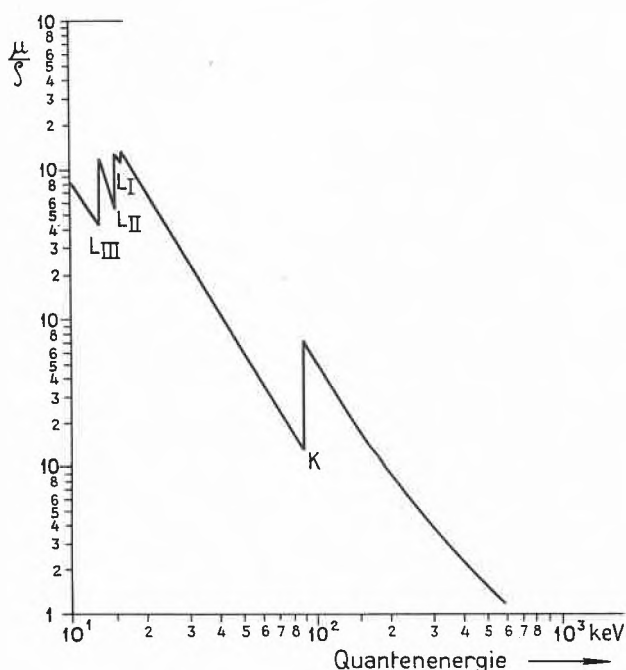


Abb. 1. γ -Absorptionskoeffizient in Blei in Abhängigkeit von der Quantenenergie

Bei der γ -Photometrie untersucht man die Absorption der zu prüfenden Substanz mit γ -Strahlung eines Energiebereiches, der nur wenig über einer Absorptionskante des zu bestimmenden Elementes liegt. Voraussetzung ist, daß die anderen in der Substanz vorkommenden Elemente eine merklich von der des zu bestimmenden Elementes verschiedene Ordnungszahl besitzen.

Eine Tabelle der Absorptionskanten der Elemente findet man z.B. in ¹. Die γ -Photometrie läßt sich nur im Gebiet unterhalb etwa 130 keV durchführen, da die *K*-Absorptionskante des Urans bei 115,6 keV liegt. In Tabelle 1 sind Radionuclide angegeben, mit denen man auf Grund von γ -Energie und Halbwertszeit γ -Photometrie durchführen kann. Ferner läßt sich mit Hilfe von reinen

β -Strahlern über die Bremsstrahlung² γ -Photometrie betreiben.

1.3. Bei der β - γ -Photometrie sind die photometrisch wirksamen Gruppen die Elemente selbst, ihre Bindungsart spielt keine Rolle. Das oft umständliche Herbeiführen von Farbreaktionen als Vorbereitung vor der eigentlichen photometrischen Analyse entfällt bei der Verwendung von ionisierender Strahlung zur Photometrie. Allerdings kann durch die β - γ -Photometrie keine Information über die Bindungsart des Elementes, das bestimmt wird, gewonnen werden.

2. Meßanordnung zur Durchführung der β - γ -Photometrie

2.1. Der Aufbau des β - γ -Photometers

Abb. 2 zeigt den Aufbau des von uns entwickelten β - γ -Photometers. In die drehbare Strahlerscheibe sind die Strahler eingesetzt. Die Küvetten mit der zu untersuchenden Substanz werden bei A in die Küvetten-scheibe eingegeben. Durch Drehung der Küvetten-scheibe und der Strahlerscheibe werden sowohl der für die betreffende Untersuchung benötigte Strahler als auch die Küvette mit dem Meßgut in den Strahlengang B-B' gebracht. Die vom Meßgut durchgelassene Strahlung läßt sich dann mit einem geeigneten Detektor messen.

Der aus einem Ober- und Unterteil bestehende Körper des Gerätes dient zur Strahlenabschirmung, so daß bei einem voll mit Strahlern bestückten Gerät in 10 cm Ent-

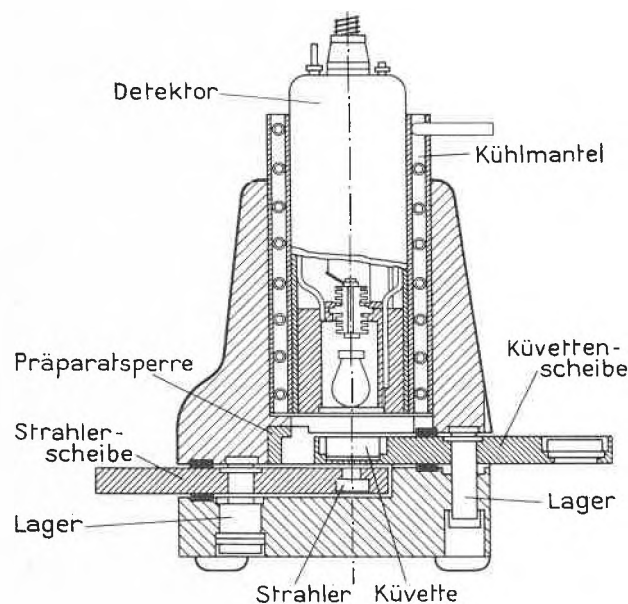


Abb. 2. Aufbau des β - γ -Photometers

¹ S. FINE und C. F. HENDIE, X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies in keV, *Nucleonics* 13 (1955) Heft 3, S. 36-7.

² S. J. WYARD, Radioactive Source Correction for Bremsstrahlung and Scatter, *Nucleonics* 13 (1955) Heft 7, S. 44-5.
T. FILOSOFO, Isotopic Sources of Secondary Radiation, *ARF*-1122-27 (1961).

fernung von der Außenseite die Dosisleistung von 0,1 mr/h nicht überschritten wird. Die serienmäßige Ausführung des Gerätes ist mit folgenden Strahlern bestückt:

1. 0,2 mc Sr-90 + Y-90 als β -Strahler,
2. 2 c H-3 als Bremsstrahlungsquelle.

Es können jedoch auch andere Strahler eingesetzt werden, so z. B.

3. 0,5 mc Cd-109,
4. 0,5 mc Tl-204,
5. 2 mc Fe-55.

Nach Zusammenbau des Gerätes ist der Drehbereich der Strahlerscheibe begrenzt, so daß die Strahler nicht aus dem Gerät herausgedreht werden können. Weiter wird durch eine Sperre verhindert, daß ein Strahler in den Strahlengang eingeführt werden kann, wenn sich kein Detektor im Strahlengang befindet. Der Detektor kann andererseits nicht herausgenommen werden, so lange sich ein Strahler im Strahlengang befindet.

2.2. Arbeitsmethoden und Küvetten

Bei der praktischen Durchführung der β - γ -Photometrie wird die Absorption eines vorgegebenen Flächengewichtes der zu untersuchenden Substanz mit derjenigen desselben Flächengewichtes von Eichsubstanzen verglichen, die das zu analysierende Element mit verschiedenem Anteil enthalten.

2.2.1. Einwiegemethode

Nach L. WIESNER³ führt man diesen Vergleich am genauesten nach der Einwiegemethode durch. In eine Küvette wird eine vorbestimmte Menge Substanz eingewogen, so daß eine Schicht mit einem genau definierten Flächengewicht entsteht. Abb. 3a zeigt die für diese Methode in unserem Gerät verwendete Küvette. Die für das Nutzstrahlbündel bestimmende Blende A-A ist die Küvettenwand selbst. Die beiden Fenster sind aus dünner Hostaphanfolie. Sie werden durch Sprengringe so gegen eine Dichtung gepreßt, daß die Meßsubstanz nicht mit dem Dichtmaterial, sondern mit der chemisch sehr resistenten Hostaphanfolie in Berührung kommt. Die Konstruktion ermöglicht das bequeme Austauschen der leicht verletzlichen Folie.

Die Einwiegemethode ist nur bei Substanzen anwendbar, bei denen sich die Oberflächenspannung nicht mit dem Anteil des zu bestimmenden Elementes ändert, da sonst die verschiedene Ausbildung des Meniskus an der Meßgutoberfläche stört. Unserer Erfahrung nach ist dieser Fehler bei organischen Flüssigkeiten im allgemeinen vernachlässigbar.

³ L. WIESNER, Radiometrische Absorptionsanalyse, Brennstoff-Chem. 40 (1959) 273-8.

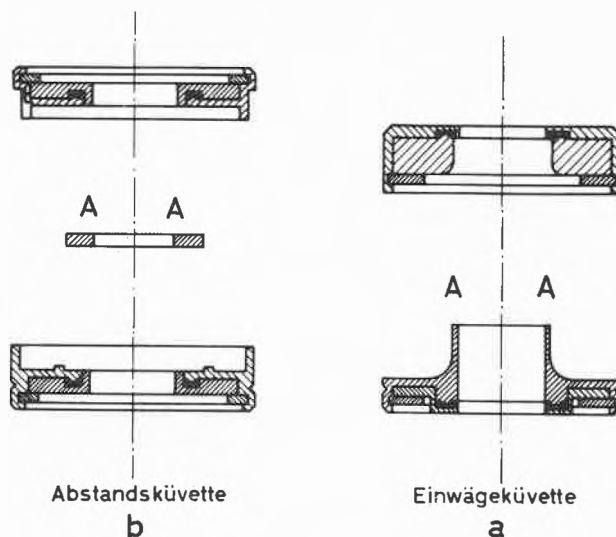


Abb. 3. Küvetten des β - γ -Photometers

2.2.2. Methode der gleichen Schichtdicke

Bei wäßrigen Lösungen findet man oft eine erhebliche Abhängigkeit der Meniskusbildung vom Gehalt am gelösten Mittel. Der Zusatz von Netzmitteln bringt keine sichere Abhilfe, da diese oft leicht ausflocken. Bei solchen Substanzen verwendet man die in Abb. 3b dargestellten Küvetten. Ein Paßstück bestimmt die Füllhöhe, seine Bohrung dient als Blende und Füllraum. Das Paßstück wird in den Unterteil der Küvette eingesetzt, der Füllraum wird mit der Meßsubstanz im Überschuß aufgefüllt. Beim Aufsetzen des Oberteiles wird die überschüssige Meßsubstanz in einen Überlaufraum verdrängt, so daß stets dieselbe Schichtdicke zwischen den Strahldurchtrittsfenstern erhalten wird. Bei dieser Methode hängt das durchstrahlte Flächengewicht über die Dichte von der Zusammensetzung des Meßgutes und von der Temperatur ab. Die Dichteänderung durch Änderung der Zusammensetzung wird durch die Meßmethode mit eingeeicht. Sehr genaue Messungen sollte man aber auf die bei der Messung herrschende Temperatur korrigieren.

2.3. Wahl des Detektors

Für Absorptionsmessungen mit β -Strahlung, wie sie z. B. zur Bestimmung des C/H-Verhältnisses an Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden, eignet sich der Methan-durchflußzähler. Er hat eine Totzeit von etwa 2,5 μ sec, so daß Impulsraten von 10^6 Imp./min und mehr ohne große Zählverluste gemessen werden können und daher der statistische Fehler schon bei kurzen Meßzeiten klein gehalten werden kann.

Zum Nachweis der Quantenstrahlung mit Energien unter 100 keV, wie sie zur γ -Photometrie verwendet wird, eignen sich Szintillationszähler und Proportionalzählrohre. Mit beiden Detektoren kann man energie-selektiv messen, so daß Strahlungsanteile, die ein un-

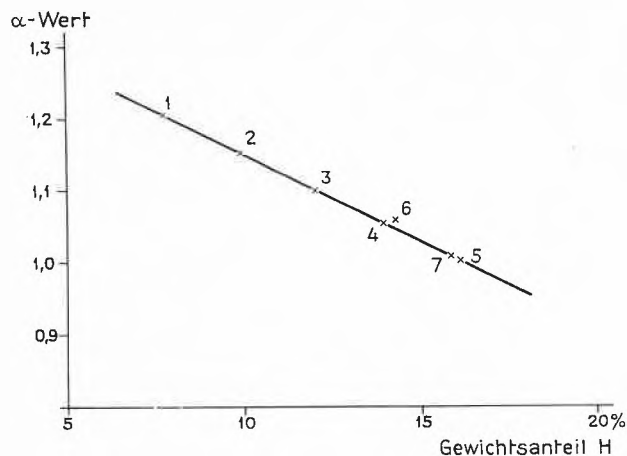


Abb. 4. Eichkurve für die C/H-Bestimmung mit $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ bei 300 mg/cm^2 Einwaage

günstiges Absorptionsverhalten zeigen, unterdrückt werden können. Dabei wäre wegen des besseren Energieauflösungsvermögens das Proportionalzählrohr vorzuziehen. Da aber im derzeitigen Entwicklungsstadium der Szintillationszähler bei den hohen Impulsraten noch eine höhere Langzeitkonstanz zeigt, sind die später angegebenen Meßergebnisse mit dem Szintillationszähler gewonnen.

Wir verwenden einen rauscharmen Multiplier (EMI 9536 S) sowie einen NaJ-Kristall mit den Abmessungen $1' \times 2 \text{ mm}$ mit dünnem Berylliumfenster der Firma Quartz et Silice*.

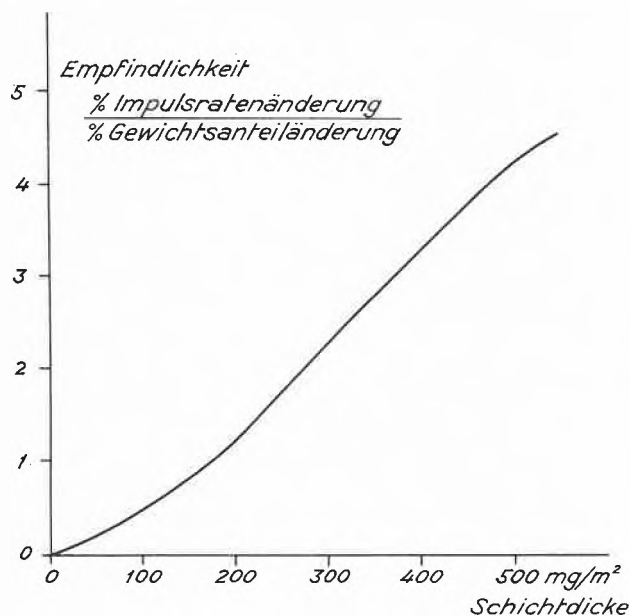


Abb. 5. Empfindlichkeit der C/H-Bestimmung in Abhängigkeit von der Einwaage

* Gesamtanordnung: Szintillationszähler FH 421 R/Z 17 der Firma Frieske & Hoepfner GmbH.

3. Meßergebnisse

3.1. Die Bestimmung des C/H-Verhältnisses in Gemischen von Kohlenwasserstoffen

Wie in Abschnitt 1.1 gezeigt, muß man mit Hilfe der β -Photometrie das C/H-Verhältnis von Kohlenwasserstoffen bestimmen können. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde zunächst an einer Reihe von Benzol-Heptan-Gemischen untersucht. Es wurde nach der Einwiegemethode gearbeitet, die Einwaage betrug 300 mg/cm^2 . Als Strahler wurden $0,5 \text{ mc } ^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ verwendet, als Detektor ein Methandurchflußzähler vom Typ FH 407. Die Strahlungsintensität wurde mit Hilfe eines Zählgerätes FHK 3/485 A in Imp./min gemessen, die Impulsraten lagen bei $8 \cdot 10^5$ Imp./min, die Meßzeit betrug 10 min, so daß zur Aufnahme eines Meßpunktes etwa $8 \cdot 10^6$ Imp. verwendet wurden.

Nach dem Vorschlag von L. WIESNER³ ist die von den einzelnen Proben durchgelassene Strahlungsintensität auf die von Heptan unter den gleichen Bedingungen durchgelassene Intensität zu beziehen. Das Verhältnis Impulsrate bei der Meßsubstanz zur Impulsrate bei Heptan wird α genannt. α ist eine dimensionslose Größe. Trägt man die α -Werte für die einzelnen Mischstufen über dem H-Gewichtsanteil der betreffenden Benzol-Heptan-Gemische auf, so erhält man die in Abb. 4 dargestellte Eichkurve. Daß diese Eichkurve als Gerade verläuft, ist wohl eine zufällige Erscheinung.

Als Maß für die Empfindlichkeit E der Methode kann die Steigung der Eichkurve betrachtet werden.

$$E = 2,5 \frac{\% \text{ Impulsratenänderung}}{\% \text{ H-Gewichtsanteiländerung}}$$

Die Empfindlichkeit ist Funktion des eingewogenen Flächengewichtes. In Abb. 5 ist sie in Abhängigkeit vom eingewogenen Flächengewicht für die H-Gewichtsanteilbestimmung an Benzol-Heptan-Gemischen dargestellt.

Als Fehler gehen in die Absorptionsmessung ein:

1. Fehler bei der Bestimmung der Impulsrate,
2. Einwägefehler,
3. Fehler in der Reproduzierbarkeit der Geometrie.

Bei der Untersuchung der einzelnen Fehlerursachen zeigte sich, daß der Fehler bei der Bestimmung der Impulsrate die anderen Fehler um etwa eine Größenordnung übertraf, so daß nur er betrachtet zu werden braucht. Der Fehler der Impulsratenbestimmung lag bei unseren Messungen bei 3‰. Aus der oben angeführten Definition der Empfindlichkeit ergibt sich dann, daß bei 300 mg/cm^2 Einwaage ein Unterschied des H-Gewichtsanteiles von 2‰ noch eben sicher nachgewiesen werden kann. Um diese Nachweisgrenze anschaulich zu machen, sei gesagt, daß dieser Unterschied etwa dem H-Gewichtsanteil-Unterschied zwischen Fettsäuren von der Kettenlänge 12 und 14 C-Atome entspricht.

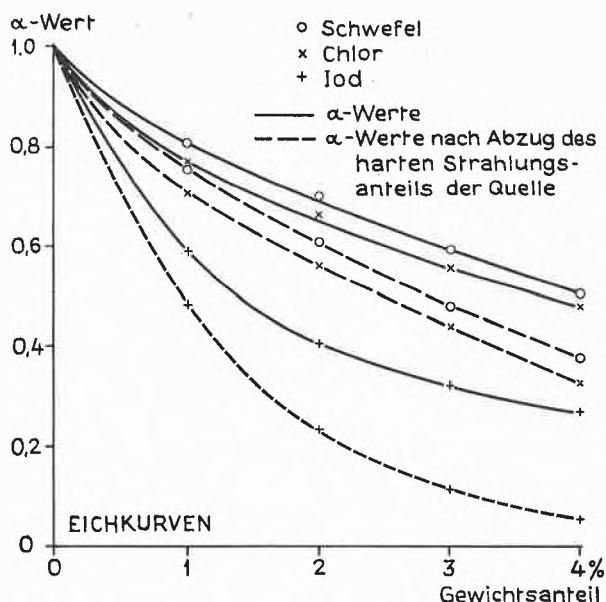


Abb. 6. Eichkurven für die Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen mit ^{55}Fe bei 300 mg/cm^2 Einwaage

Bestimmt man den α -Wert eines beliebigen Kohlenwasserstoffes, so findet man, daß der zugehörige Meßpunkt nicht immer genau auf der Eichkurve des Benzol-Heptan-Gemisches liegt, wohl liegen aber die Meßpunkte beliebiger Zweikomponentengemische oder von homologen Reihen, etwa der Paraffinreihe, stets auf glatten Eichkurven. Die β -Photometrie eignet sich also nicht zur Absolutbestimmung des C/H-Verhältnisses völlig unbekannter Substanzen, wohl aber zu Vergleichsmessungen an Substanzen von bekanntem Verbindungstyp auf ihr C/H-Verhältnis. Diese letztere Aufgabe ist wohl in der praktischen Anwendung die häufigere.

3.2. Die Bestimmung von Elementen höherer Ordnungszahl in organischen Verbindungen

Die γ -Photometrie eignet sich besonders zur Bestimmung von Elementen höherer Ordnungszahl in organischen Substanzen. Dabei wird ebenfalls die im vorigen Abschnitt beschriebene Arbeitsmethode angewendet.

Abb. 6 zeigt Eichkurven, die mit ^{55}Fe als Strahler und dem Szintillationszähler FH 421 R/Z 17 als Detektor bei 300 mg/cm^2 Einwaage gewonnen wurden, um die untere Nachweisgrenze bei der Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen aufzufinden. Dabei wurde bei der Chlorbestimmung eine Mischreihe von Äthylentetrachlorid mit Heptan, bei der Schwefelbestimmung eine Mischreihe von Schwefelkohlenstoff in Heptan, bei der Jodbestimmung eine solche von Jodbenzol in Heptan verwendet. Aufgetragen sind jeweils die α -Werte nach L. WIESNER³ über den Gewichtsanteilen an dem jeweils zu bestimmenden Element.

Diese Kurven wurden korrigiert, da unsere ^{55}Fe -Quelle radiochemische Verunreinigungen, nämlich ^{59}Fe und ^{60}Co , mit hartem α -Anteil aufwies. In Abb. 7 sind ferner in

einem zweiten Diagramm die entsprechenden Empfindlichkeiten aufgetragen, sie zeigen eine Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des zu bestimmenden Elementes. Auf Grund der Empfindlichkeit und unter der Annahme, daß sich die durchgelassene Strahlungsintensität auf $\pm 3\%$ bestimmen läßt, findet man, daß bei Chlor und Schwefel in organischen Verbindungen im Bereich unter 1% Gewichtsanteil noch etwa 0,1%, bei Jod sogar noch 0,05% Gewichtsanteilunterschied sich nachweisen läßt.

Von verschiedenen Seiten wurde empfohlen, um den verhältnismäßig teuren Strahler ^{55}Fe zu ersetzen, die Bremsstrahlung des relativ billigen ^3H auszunutzen. Wir haben gefunden, daß die Empfindlichkeit bei der Verwendung von ^3H für die Bestimmung von Chlor und Schwefel in organischen Substanzen praktisch dieselbe ist. Für den Nachweis von Elementen am Ende des periodischen Systems eignet sich ^{109}Cd , das über einen metastabilen Zustand seines Tochterproduktes ^{109}Ag eine 88-keV-Strahlung abgibt.

3.3. Der Nachweis von Elementen höherer Ordnungszahl in wäßrigen Lösungen

Der Nachweis von Elementen höherer Ordnungszahl in wäßrigen Lösungen erfolgt auf dieselbe Weise wie der in organischen Flüssigkeiten. Im allgemeinen bezieht man sich bei der Bildung des Wertes α auf destilliertes Wasser als Vergleichssubstanz. Dabei werden die Untersuchungen mit Tritium bzw. ^{55}Fe bei etwas geringeren Schichtdicken durchgeführt, da Wasser eine höhere effektive Ordnungszahl besitzt und damit eine höhere Absorption zeigt als diese bei den Kohlenwasserstoffresten der Fall ist. Aus den in Abschnitt 2.2.2 genann-

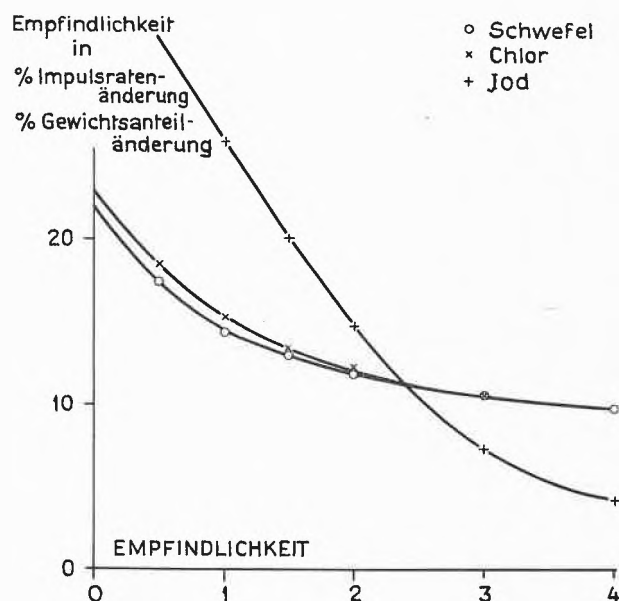


Abb. 7. Empfindlichkeiten für die Bestimmung von Chlor, Schwefel bzw. Jod in Kohlenwasserstoffen mit ^{55}Fe bei 300 mg/cm^2 Einwaage

ten Gründen empfiehlt es sich oft, die Untersuchungen nach der Methode der gleichen Schichtdicke durchzuführen.

Wir haben insbesondere die Nachweismöglichkeit einer Reihe von Elementen am Anfang der sechsten Zeile des Periodischen Systems untersucht, da deren L -Absorptionskanten wenig unter der Quantenenergie des ^{55}Fe bzw. unter dem Maximum des Bremsspektrums des Tritiums liegen. Es ist daher zu erwarten, daß sich die Nachweisempfindlichkeiten für solche Elemente mit Hilfe von ^{55}Fe bzw. Tritium sehr unterscheiden.

Es ergaben sich in allen Fällen – bei ^{55}Fe nach Abzug der harten Störkomponente – exponentiell verlaufende Eichkurven. Dies bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Methode für kleine Gewichtsanteile der nachzuweisenden Elemente am größten ist. Bei ^{55}Fe ist natürlich nicht die Exponentialkurve, sondern die ursprüngliche, durch die harte Störkomponente angehobene Eichkurve den Empfindlichkeitsberechnungen zugrunde zu legen. In Tabelle 2 sind die gemessenen Absorptionskoeffizienten der untersuchten Elemente in wäßriger Lösung angegeben, ferner die Empfindlichkeiten, mit denen diese Elemente bei einigen typischen Konzentrationswerten nachzuweisen sind. Die Elemente lagen in der Form von Nitraten vor; die effektive Ordnungszahl des dabei auftretenden Anions ist für die beiden zur Untersuchung verwendeten Strahlenqualitäten praktisch gleich der des Wassers, so daß durch das Anion keine merkliche Änderung des Absorptionsverhaltens zu erwarten ist, was durch die photometrische Untersuchung von verdünnter Salpetersäure bestätigt werden konnte. Gemessen wurde nach den Methoden der gleichen Schichtdicke. Als Detektor diente ein Szintillationszähler FH 421 2/Z 17, sein Ausgang wurde einem Impulshöhenanalysator FH 507

Tabelle 2. Absorptionskoeffizient und Empfindlichkeit für die Bestimmung der Elemente Cs bis Nd durch γ -Photometrie mit ^{55}Fe bzw. Bremsstrahlung des Tritiums

Element	Werte für Tritium			Werte für ^{55}Fe		
	1	2	3	1	2	3
Cs	0,374	33,1	16,5	0,953	81	10,7
Ba	0,450	36,3	17,4	1,01	87	11,7
La	0,486	38,5	17,2	1,19	107,0	12,8
Ce	0,572	39,2	17,4	0,860	76,4	7,9
Pr	0,545	43,2	17,7	0,657	37,1	5,9
Nd	0,592	44,8	18,8	0,746	41,8	7,4

- 1 Absorptionskoeffizient in wäßriger Lösung von 3 mm Schichtdicke in (% Gewichtsanteil)⁻¹.
- 2 Empfindlichkeit in $\frac{\% \text{ Impulsratenänderung}}{\% \text{ Gewichtsanteiländerung}}$ bei einer Schichtdicke von 3 mm in der Umgebung von 0 % Gewichtsanteil.
- 3 Dasselbe wie 2, jedoch in der Umgebung von 2 % Gewichtsanteil.

mit Fensterdiskriminator zugeführt, dessen Fenster jeweils so eingestellt war, daß das gesamte Bremsstrahlkontinuum* des Tritium bzw. die ganze Linie des ^{55}Fe erfaßt werden. Da an diesen beiden Grenzen das Spektrum des Untergrundes eben verläuft, erhält man so gegen Unstabilitäten der Meßapparatur unempfindliche Meßbedingungen⁴.

Literaturstellen über die Anwendungen der β - γ -Photometrie

- H. UMSTÄTTER, Zur Strukturanalyse der Erdölkohlenwasserstoffe mit radioaktiven Isotopen I., *Brennstoff-Chem.* 37 (1956) 109.
- M.M. KANNUNA und J.F. CAMERON, The Use of Tritium Bremsstrahlung for the Determination of Sulphur in Hydrocarbons, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 2 (1957) 76–9.
- R.E. CONNALLY, U.L. UPSON, P.E. BROWN und F.P. BRAUER, Uranium Analysis by Gamma Absorptiometry, *HW-54438* (1958).
- R. COLLÉ, J. GOVAERTS und L. WINAND, Analyse Quantitative du Thorium dans les Minerais et les Produits Thorifères par une Methode basée sur la Radioactivité, *Atomkonferenz Genf P/1701* (1958).
- L. REIFFEL, Measurement and Control Methods Using Radiation, *Atomkonferenz Genf P/827* (1958).
- R.E. CONNALLY, Uranium Analysis by Gamma Absorptiometry, *Nucleonics* 17 (1959) Heft 12, S. 98–102.
- W.L. MADDOX und M.T. KELLEY, A Gamma Absorptiometer for Laboratory Analysis of the Heavy Elements, *Talanta* 3 (1959) 172–6.
- K. HOFFMANN und F. HERRE, Absorptionsmessung mit weichen Röntgenstrahlen zur Bestimmung von Argon in Synthesegas, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 399–401.
- L. WIESNER, Radiometrische Absorptionsanalyse, *Brennstoff-Chem.* 40 (1959) 273–8.
- A. BEERBOWER, Using K-Capture X-Ray to Analyze Products in the Plant, *Nuc. Sci. Abstr.* 13 (1959) 2811.
- G.O. PHILLIPS u. a., Identification and Estimation of Carbohydrates Using Radioisotopic Methods, *Radioisotopenkonferenz Kopenhagen 1960, RICC/9*.
- R.E. PEGG u. a., Continuous Analysis of Sulphur in a Refinery, *Radioisotopenkonferenz Kopenhagen 1960, RICC/11*.
- G.F. BOX und A. WALSH, A Simple Atomic Absorption Spectrophotometer, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 255–8.
- L. WIESNER, Elementaranalyse durch Bestimmung der Absorption ionisierender Strahlungen, *Atomwirtschaft* 6 (1961) 278–83.
- A.F. PYRAH, R.S. ROBERTON und I. WISEMANN, The Rapid Determination of Sulphur in Petroleum Fraction by X-Ray Absorption of Tritium Bremsstrahlung, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1355–9.
- S.J. BRODERICK und I.C. WHILMER, Gamma-Ray Absorptiometer for Determination of Uranium in Aqueous and Organic Solvent Solutions, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1314–7.
- T. NOZAKI, Application of Absorption of Soft Gamma-Ray Excited X-Rays to Chemistry, *AEC-tr-4482* (1961) 475–93.
- S. ENOMOTO, Tritium Bremsstrahlung Absorption Determination of Sulfur in Heavy Oil, *Radioisotopes* (Tokyo) 10 (1961) 112–9 (in japanisch).
- J. BUBERNAK, M.S. LEW und G.M. MATLACK, Point Source Technique for Gamma-Ray Absorption Studies, *Anal. Chem.* 34 (1962) 585–6.

* Der niederenergetische Anteil des Bremsstrahlkontinuums wird durch Absorption auf seinem Weg bis zum Detektor so stark geschwächt, daß im aufgezeichneten Spektrum ein tiefes Minimum zwischen dem Bremsstrahlkontinuum und dem Rauschspektrum entsteht.

⁴ H. DREIHELLER, Die Messung geringer γ -Aktivitäten mit dem Bohrlochszintillationszähler und dem Einkanal Diskriminator, *Atompraxis* 8 (1962) 303–6.

Die Gibberelline*¹

Von H. KAUFMANN

Institut für organische Chemie der Universität Basel

1. Einleitung

Das Ursprungsland der Gibberellin-Forschung ist Japan. Bei einer unter dem Namen *bakanae* bekannten Krankheit junger Reispflanzen, die durch die Infektion mit dem Pilz *Gibberella fujikuroi* verursacht wird, konnte als erstes Symptom immer ein auffallend gesteigertes Wachstum der erkrankten Pflanzen festgestellt werden. Die Idee, daß Stoffwechselprodukte des Pilzes für diese Erscheinung verantwortlich sein könnten, wurde 1926 von KUROSAWA² bewiesen: Zellfreie Filtrate von Kulturlösungen von *Gibberella fujikuroi* riefen sowohl bei jungen Reispflanzen als auch bei vielen anderen Pflanzen ein stark erhöhtes Längenwachstum hervor. 1939 gelang dann YABUTA und HAYASHI³ die Isolierung eines kristallisierten, aktiven Stoffs aus diesen Kulturlösungen. Weshalb diese Arbeiten bis in die fünfziger Jahre hinein in Europa und Amerika keine Beachtung fanden, bleibt ein Rätsel. Die erste nichtjapanische Arbeit über die Chemie der Gibberelline erschien erst im Jahre 1954.

Bald fand man, daß der von YABUTA und HAYASHI isolierte und als Gibberellin A bezeichnete Stoff ein Gemisch war. Er erlaubte es aber doch, die sehr eindrucksvollen und vielfältigen physiologischen Wirkungen zu untersuchen:

- Eine Gartenwicke, *Lathyrus odoratus*, die wöchentlich 1 γ Gibberellin erhält, mißt nach sieben Wochen etwa 120 cm gegenüber 10 bis 12 cm bei unbehandelten Kontrollpflanzen^{1a}.
- Zweijährige Pflanzen, die normalerweise erst im zweiten Jahr blühen, kommen unter der Einwirkung von Gibberellinen schon im ersten Jahr zum Blühen⁴.
- Wiesen, die mit 70 g/ha (das sind 7 mg/m²) Gibberellin gespritzt wurden, lieferten beim sechs Wochen später erfolgten Schnitt bis zu 25% mehr Heu als unbehandelte Kontrollwiesen⁵.
- Bei der Kochbirne «Saint Rémy» wurden nach einem Nachtfrost einige Bäume mit Gibberellin-Präparaten

gespritzt. Während die nichtbehandelten Bäume überhaupt keine Früchte lieferten, setzte bei ungefähr einem Viertel der Blüten der behandelten Bäume eine parthenokarpe Fruchtbildung ein. Man erhielt dabei gut ausgebildete, im Durchschnitt etwa 270 g schwere Früchte, denen allerdings das Kerngehäuse fehlte⁶.

Es ist kaum erstaunlich, daß unter dem Eindruck dieser Experimente ein eigentlicher Gibberellin-Rausch ausbrach, der seinen Niederschlag in einer außerordentlich großen Zahl von Publikationen fand. Besonders stimulierend wirkte dabei die Entdeckung, daß Substanzen mit Gibberellin-ähnlicher Wirkung auch in vielen höheren Pflanzen vorkommen⁷.

2. Die Chemie der Gibberellinsäure

Vor der Behandlung weiterer biologischer Fragen soll nun zuerst ein Überblick gegeben werden über das, was man heute auf dem chemischen Sektor über diese Verbindungen weiß. Die Arbeiten, die zur Strukturaufklärung führten, stammen fast ausschließlich aus dem Arbeitskreis BRIAN/CROSS/GROVE/MACMILLAN/MULHOLLAND bei der ICI in England. Von den bis heute bekannten neun Gibberellinen A₁ bis A₉ ist nur die Gibberellinsäure (Gibberellin A₃) in größeren Mengen zugänglich. Die Arbeiten, über die hier berichtet wird, sind denn auch vor allem mit dieser Verbindung ausgeführt worden.

Die Gibberellinsäure hat die Summenformel C₁₉H₂₂O₆ (F. 233–235°; $[\alpha]_D = +92^\circ$). Weil ein Mono- und ein Diacetat gebildet werden können, müssen zwei OH-Gruppen vorliegen⁸. Sowohl die freie Säure als auch die beiden Acetate bilden einen Monomethylester, was auf eine Carboxylgruppe hinweist. Die eine der OH-Gruppen ist sekundär: Bei der Oxydation der Verbindung nach vorherigem katalytischem Durchhydrieren erhält man nämlich ein Keton⁹. Weil man die zweite OH-Gruppe nur schlecht acetylieren und nicht zu einem Keton oxydieren kann, dürfte es sich um eine tertiäre OH-Gruppe handeln. Läßt man Gibberellinsäure bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Alkali stehen, so wird ein zweites Äquivalent aufgenommen. Das zusammen mit dem Auftreten einer starken Bande bei 1780 cm⁻¹ im IR-Spektrum der Gibberellinsäure und ihrer Derivate, wies auf einen γ -Lactonring hin⁸. Das Ergebnis der Mikrohydrierung ließ auf die Anwesenheit von zwei Doppel-

* Nach dem Vortrag vom 14. Dezember 1962 vor dem chemischen Kolloquium an der Universität Basel.

¹ Übersichtsartikel: a) P. W. BRIAN und J. F. GROVE, *Endeavour* 16 (1957) 161; b) P. W. BRIAN, J. F. GROVE und J. MACMILLAN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 18 (1960) 350; c) J. F. GROVE, *Quart. Rev.* 15 (1961) 56; d) P. W. BRIAN, *Science Progr.* 49 (1961) 1; e) R. KNAPP, Eigenschaften und Wirkungen der Gibberelline, *Symposium der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Gießen 1960*, Springer-Verlag, 1962.

² E. KUROSAWA, *Trans. Nat. Hist. Soc. Formosa* 16 (1926) 213, zitiert nach ^{1b}.

³ T. YABUTA und T. HAYASHI, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 15 (1939) 257, zitiert nach ^{1b}.

⁴ A. LANG, *Naturwiss.* 43 (1956) 257, 284.

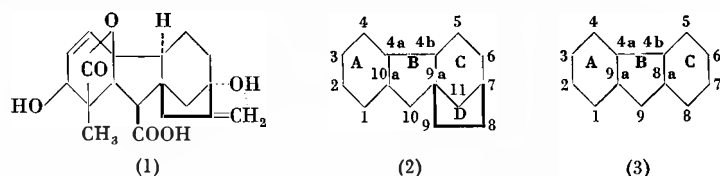
⁵ P. BOEKER, in ^{1e}, S. 207.

⁶ A. VARGA, in ^{1e}, S. 211.

⁷ J. W. MITCHELL, D. P. SKAGGS und W. P. ANDERSON, *Science* 114 (1951) 159.

⁸ B. E. CROSS, *J. Chem. Soc.* 1954, 4670.

⁹ B. E. CROSS, *J. Chem. Soc.* 1960, 3022.



bindungen schließen. Der Gibberellinsäure wird die Struktur (1) zugeordnet, die im Einklang mit den oben erwähnten Tatsachen steht und über deren Beweis hier berichtet werden soll.

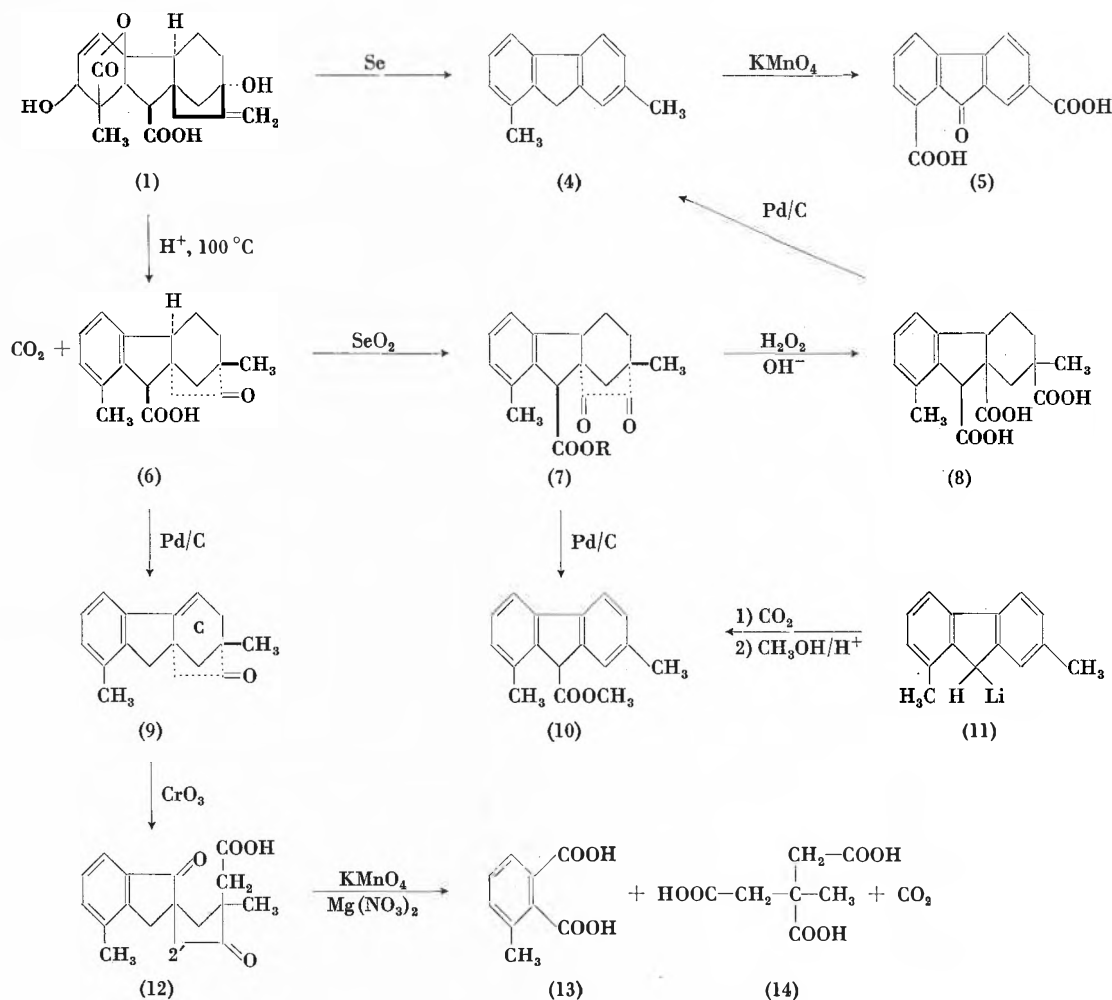
Noch etwas zur Nomenklatur der Gibberelline. Die systematischen Namen werden auf das als Gibban (2) bezeichnete Grundgerüst bezogen. Der systematische Name der Gibberellinsäure wäre also 2,4a,7-trihydroxy-1-methyl-8-methylen- Δ^3 -gibben-1,10-dicarbonsäure-1 $\rightarrow$ 4a-lacton. Da diese Namen zwar eindeutig, sonst aber recht unhandlich sind, hat man für die Gibberellinsäure und die anderen wichtigeren Verbindungen, von denen noch die Rede sein wird, die ursprünglich eingeführten Trivialnamen beibehalten. Ist der Ring D geöffnet, so werden die Verbindungen als Fluorenderivate betrachtet und benannt. In diesem Fall gilt die Numerierung, die in Formel (3) angegeben ist.

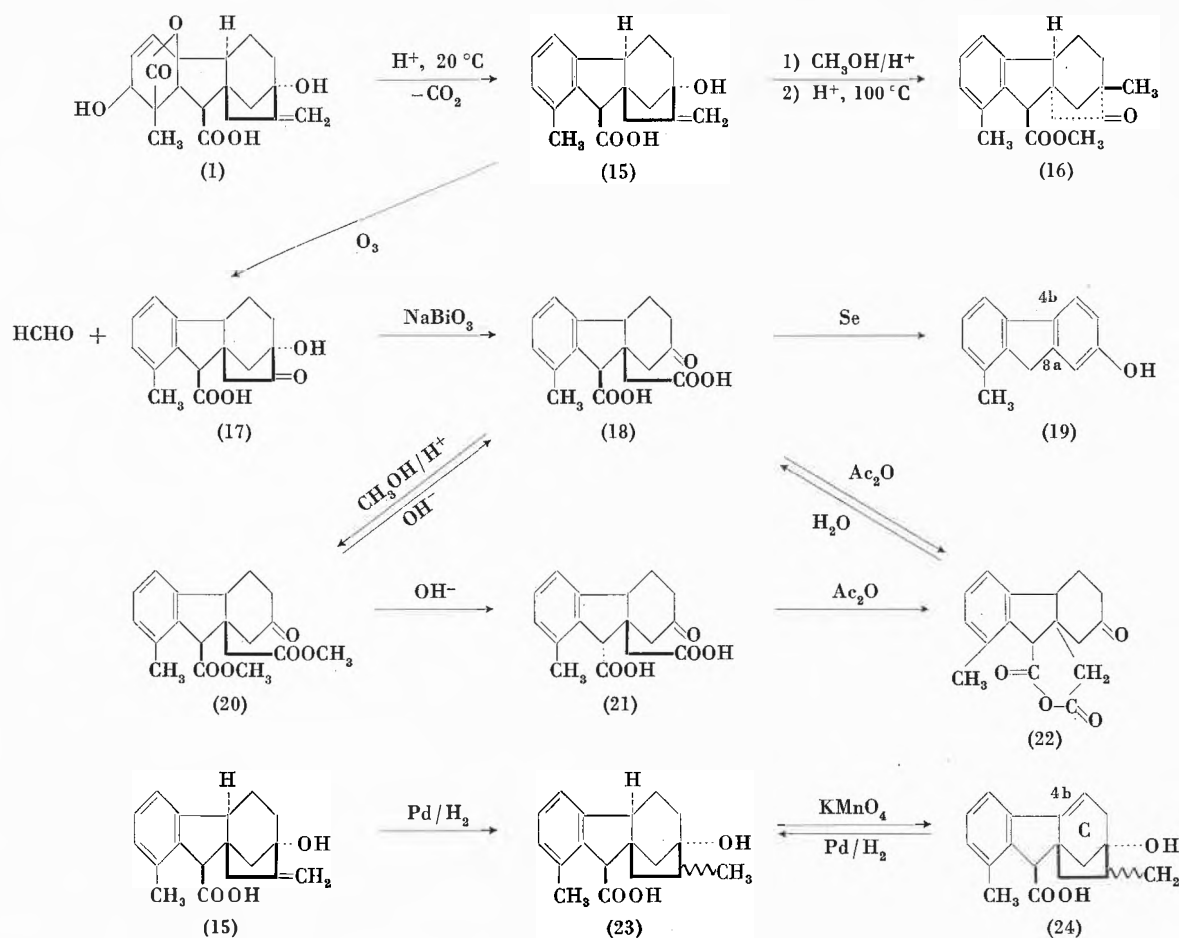
Viele Aufschlüsse über das Grundgerüst und die genaue Lage der Substituenten gingen aus der Untersuchung der Hydrolyseprodukte und der Se-Dehydrierung hervor.

a) *Gibberen*. Zur Ermittlung des Grundgerüsts wurde die Se-Dehydrierung angewendet¹⁰. Sie lieferte Gibberen (4), einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{15}$. Auf Grund des UV-Spektrums liegt ein substituiertes Fluoren vor. Daß es sich dabei um 1,7-Dimethylfluoren (4) handelt, ist durch Synthese sichergestellt¹⁰, ebenso durch die $KMnO_4$ -Oxydation zur bekannten Fluoren-1,7-Dicarbonsäure (5)¹⁰.

b) *Gibberinsäure*. Hydrolysiert man Gibberellinsäure (1) mit verd. HCl bei 100°C, so erhält man unter Abspaltung von CO_2 als Hauptprodukt Gibberinsäure (6) $C_{18}H_{20}O_3$.⁸ Die dabei eintretende Umlagerung des C-Gerüsts wird weiter unten besprochen. Die Bildung eines Esters, eines Oxims und eines Oximesters zeigen, daß die Gibberinsäure eine Ketosäure ist. Nach dem IR-Spektrum (Bande bei 1742 cm^{-1}) muß ein gesättigtes Fünfring-Keton vorliegen. Auf Grund der Mikrohydrie-

¹⁰ T. P. C. MULHOLLAND und G. WARD, *J. Chem. Soc.* 1954, 4676, weitere Literatur daselbst.





ring sind keine isolierten Doppelbindungen vorhanden, doch zeigt das UV-Spektrum die Anwesenheit eines Benzolrings an (Maxima bei 265 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,56$ und 274 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,47$).

Das Grundgerüst wurde durch einen oxydativen Abbau bewiesen^{8,11}: Das α -Diketon (7, R = H), das man durch Oxydation der Gibberinsäure (6) mit SeO_2 erhält, kann mit H_2O_2 in alkalischer Lösung zu einer Tricarbonsäure (8) weiteroxydiert werden. Anschließendes Decarboxylieren und Dehydrieren lieferte auch hier wieder 1,7-Dimethylfluoren (4).

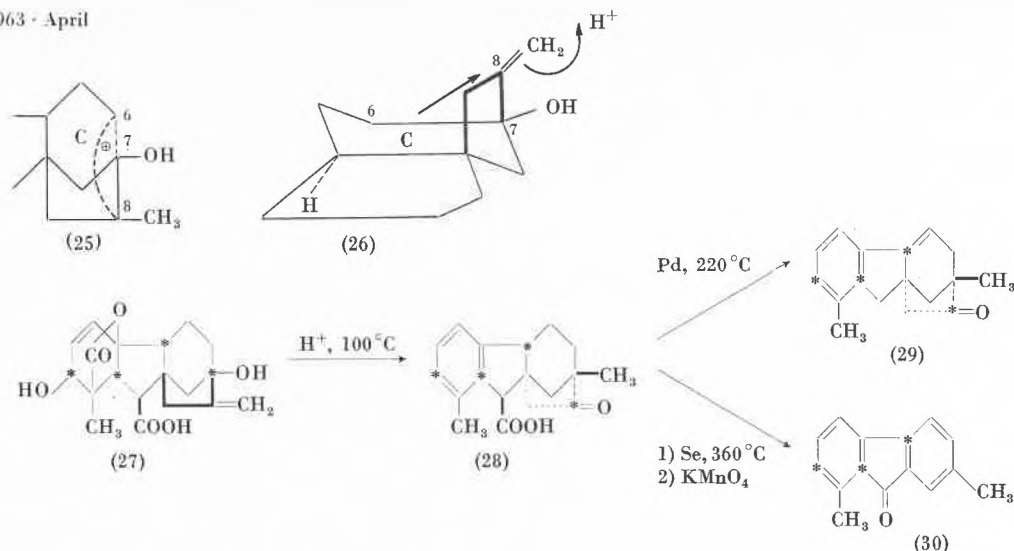
Aus der Tatsache, daß das α -Diketon (7) sich nicht enolisieren läßt, konnte geschlossen werden, daß den beiden Ketogruppen keine Wasserstoffatome benachbart sind. Die Stellung der Carboxylgruppe wurde bewiesen durch Dehydrierung des Diketo-methylesters (7, R = CH_3) zum Methylester der 1,7-Dimethylfluoren-9-carbonsäure (10), der auch synthetisch aus der 9-Lithium-Verbindung (11) des Gibberens hergestellt wurde¹¹.

Ein weiterer Abbau, der hier nur kurz skizziert werden kann, unterstützt die Gibberinsäureformel (6) zusätzlich¹¹: Bei vorsichtigem Behandeln von Gibberinsäure mit Palladium auf Kohle erhält man Gibberon (9). Bei der Oxydation mit CrO_3 wird die Doppelbindung im

Ring C aufgespalten, und man erhält das 1-Oxo-indan-spirocyclopentanon (12). Bei der weiteren Oxydation erhält man als Hauptprodukte 3-Methyl-phthalsäure (13), β -Methyl-tricarbaldehydsäure (14) und CO_2 . Der Verlauf dieser Reaktion und die erhaltenen Endprodukte stehen in gutem Einklang mit der Annahme der Struktur (6) für die Gibberinsäure. Aufschlußreich ist vor allem die Verbindung (12). Nach dem IR-Spektrum muß die eine Ketogruppe in einem gesättigten Fünfring vorliegen (Bande bei 1744 cm^{-1}) und die andere in Konjugation zu einem Benzolring stehen (Bande bei 1715 cm^{-1}). Die Tatsache, daß das Spiroketon (12) gegen OH^- stabil ist, beweist nochmals die Stellung der Ketogruppe in der Gibberinsäure. Wäre die Ketogruppe in der 2'-Stellung (also in der 9-Stellung der Gibberinsäure), so wäre (12) ein β -Diketon, das unter der Einwirkung von OH^- -Ionen sofort gespalten werden sollte.

c) *allo*-Gibberinsäure. Führt man die Hydrolyse von Gibberellinsäure (1) in verd. HCl bei $20^\circ C$ statt bei $100^\circ C$ durch⁸, so wird zwar auch CO_2 abgespalten, als Hauptprodukt erhält man hier aber *allo*-Gibberinsäure (15) $C_{18}H_{20}O_3$. Diese Substanz enthält einen Benzolring und eine Doppelbindung, die mit diesem nicht konjugiert ist (Maxima im UV-Spektrum bei 266 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,50$ und bei 274 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,35$). Die Doppelbindung ist exozyklisch, da im IR-Spektrum eine Bande bei 890 cm^{-1}

¹¹ B. E. CROSS, J. F. GROVE, J. MACMILLAN und T. P. C. MULHOLLAND, *J. Chem. Soc.* 1958, 2520.



erscheint und bei der Ozonolyse Formaldehyd entsteht¹². Die Carboxylgruppe sitzt auch hier in der 9-Stellung, denn der Methylester der *allo*-Gibberinsäure läßt sich mit verd. HCl bei 100°C zum Methylester der Gibberinsäure (16) isomerisieren. Diese Umlagerung wird weiter unten noch genauer beschrieben. Da das IR-Spektrum bei 3460 cm^{-1} eine starke Bande zeigt, liegt das dritte Sauerstoffatom der *allo*-Gibberinsäure als OH-Gruppe vor. Weil sie sich kaum acetylieren und nicht zu einem Keton oxydieren läßt, handelt es sich um eine tertiäre OH-Gruppe.

Bei der schon erwähnten Ozonolyse von *allo*-Gibberinsäure (15) entsteht neben Formaldehyd die Verbindung (17) mit einer α -Ketol-Gruppierung, die sich nach dem IR-Spektrum (Bande bei 1742 cm^{-1}) in einem Fünfring befinden muß¹². Spaltung der α -Ketol-Gruppe mit NaBiO_3 führt zu einer trizyklischen zweibasigen Säure (18), die noch eine Carbonylgruppe in einem gesättigten Sechsring enthält (Bande bei 1712 cm^{-1} im IR-Spektrum). Die Position dieser Carbonylgruppe markiert einen der Befestigungspunkte der ursprünglichen Brücke¹³ in (17). Sie konnte mit Hilfe der Se-Dehydrierung bestimmt werden, die hier zu 7-Hydroxy-1-methyl-fluoren (19) führt. Da bei dieser Dehydrierung außer der Methylgruppe im aromatischen Ring alle exozyklischen C-Atome verschwinden, muß der zweite Befestigungspunkt der ursprünglichen Brücke angular gewesen sein. Von den zwei dafür in Frage kommenden Punkten 4b und 8a scheidet die 4b-Stellung aus, da sich zwischen der 4b- und der 7-Stellung unter Einschaltung der aus zwei C-Atomen bestehenden Brücke ein Sechsring ergeben würde.

Verestert man die zweibasige Säure (18) und verseift man anschließend alkalisch, so erhält man neben der ursprünglichen Säure (18) auch noch die in der 9-Stellung isomere Säure (21). Mit Acetanhydrid liefern beide Säuren dasselbe *cis*-Anhydrid (22), das bei der Hydrolyse als einziges Produkt die Säure (18) ergibt, von der man aus-

gegangen war. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die beiden Säuregruppen in (18), damit aber auch die Carboxylgruppe und die Brücke in der *allo*-Gibberinsäure (15), *cis*-Konfiguration besitzen.

Ein weiterer Hinweis auf die stereochemischen Verhältnisse ergab sich aus der folgenden Versuchsreihe: *allo*-Gibberinsäure (15) wird bei der Hydrierung mit Pd/H_2 in die Dihydroverbindung (23) übergeführt, die sich mit KMnO_4 zu (24) dehydrieren läßt. Die Verbindung (24) kann mit Pd/H_2 wieder zum Ausgangsprodukt (23) zurückhydriert werden. Bei dieser Hydrierung wird der Wasserstoff von der der Carboxylgruppe und der Brücke gegenüberliegenden und deshalb sterisch weniger gehinderten Seite des Moleküls her eintreten. Weil dabei wieder die ursprüngliche räumliche Anordnung in der 4b-Stellung auftritt (23), darf man annehmen, daß die Ringe B und C in der *allo*-Gibberinsäure (15) *trans*-verknüpft sind¹⁴.

Weitere Beweise für die Struktur der *allo*-Gibberinsäure ergaben sich auch aus Rotationsdispersionsmessungen^{14,15}, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

Schließlich noch eine kurze Bemerkung über die Umlagerung der *allo*-Gibberinsäure zur Gibberinsäure. Nach MULHOLLAND *et al.*^{12,16} handelt es sich dabei um eine Wagner-Meerwein-Umlagerung, für die der Übergangszustand (25) angenommen wird. Im einzelnen hat man sich die Reaktion wie in Formel (26) angedeutet vorzustellen: Zuerst wird die Methylengruppe protoniert, dann wandert die C-6-7-Bindung in die 8-Stellung. Dabei entsteht ein Carboniumion in der 7-Stellung. Durch die Abspaltung des Protons aus der 7-OH-Gruppe entsteht schließlich das Keton. Im umgelagerten Produkt hat der Ring C eine Wannenform. Dieser Mechanismus erklärt auch die zunächst etwas erstaunliche Tatsache, daß die Brücke in der *allo*-Gibberinsäure (15) β -ständig, in der Gibberinsäure (6) dagegen α -ständig sein soll. Diese Stel-

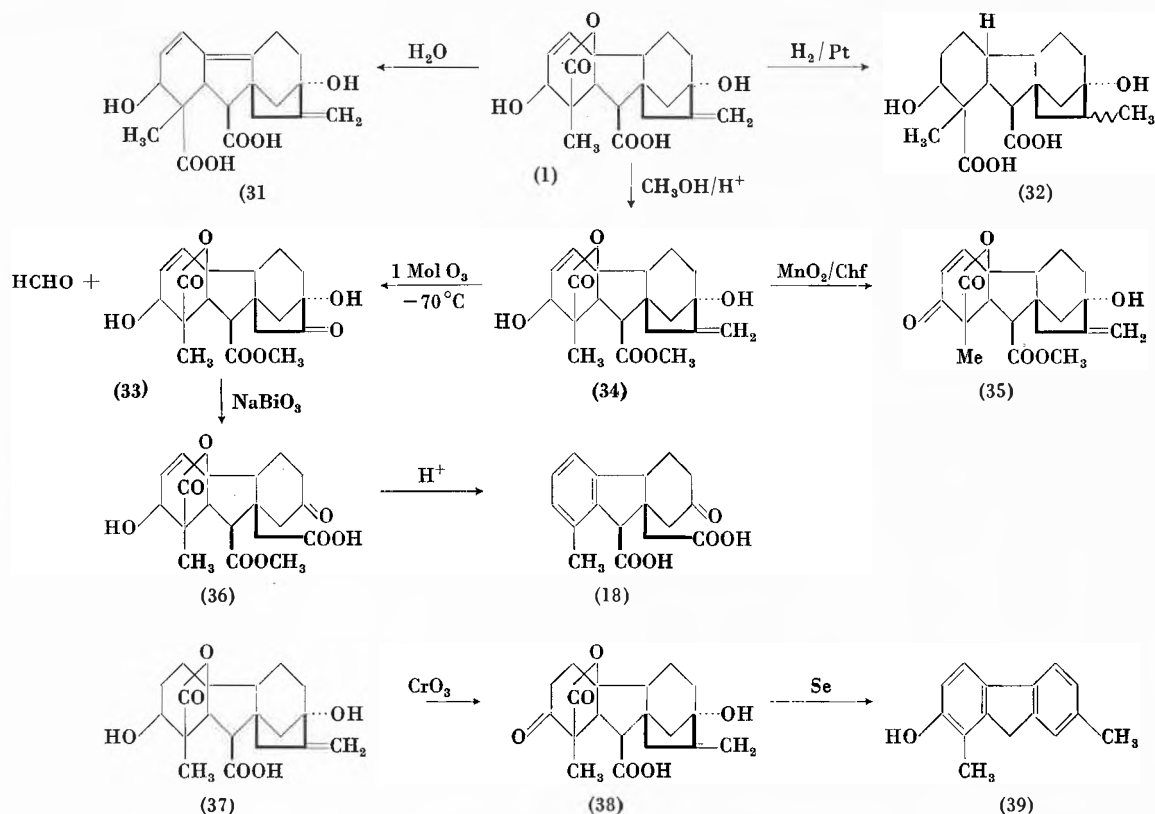
¹² T. P. C. MULHOLLAND, *J. Chem. Soc.* 1958, 2693.

¹³ Als «Brücke» wird das aus den Kohlenstoffatomen 8 und 9 bestehende Verbindungsstück zwischen den Stellungen 7 und 9a bezeichnet [vgl. (2)].

¹⁴ J. F. GROVE und T. P. C. MULHOLLAND, *J. Chem. Soc.* 1960, 3007.

¹⁵ G. STORK und H. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3168.

¹⁶ J. F. GROVE, J. MACMILLAN, T. P. C. MULHOLLAND und W. B. TURNER, *J. Chem. Soc.* 1960, 3049.



lungen der Brücke ergeben sich auch aus Messungen der Rotationsdispersion^{17,18}.

Ein Beweis für diesen Reaktionsmechanismus stammt von BIRCH *et al.*¹⁹, der radioaktiv markierte Gibberellinsäure (27) verwendete. Aus den zwei Abbaureaktionen der markierten Gibberinsäure (28) soll vor allem hervorgehen, daß das Entfernen der Brücke den Verlust eines ¹⁴C*-Atoms zur Folge hat. Das wäre nicht der Fall, wenn bei der Umlagerung von (27) in (28) eine Wanderung der 8-Methylengruppe stattgefunden hätte.

d) *Gibberellinsäure*. Wie aus den Hydrolysen der Gibberellinsäure (1) zu *allo*-Gibberinsäure (15) und Gibberinsäure (6) hervorgeht, hat die Carboxylgruppe in diesen Stoffen (1), (15) und (6) immer dieselbe Stellung. Unterwirft man den Methylester der Gibberellinsäure (34) der Ozonolyse, d. h. führt man hier denselben Abbau durch, wie er schon für die *allo*-Gibberinsäure (15) beschrieben wurde, so sind folgende Resultate hervorzuheben: Die Ozonolyse liefert das α -Ketol (33) und Formaldehyd. Spaltet man das Ketol (33) mit NaBiO₃ und hydrolysiert anschließend mit verd. HCl bei 100 °C, so erhält man genau dieselbe Verbindung (18) wie bei der analogen Reaktionsfolge mit der *allo*-Gibberinsäure (15).

Dadurch konnte bewiesen werden⁹, daß *allo*-Gibberinsäure (15) und Gibberellinsäure (1) in bezug auf die

Ringe B, C und D dieselbe Struktur aufweisen, wie dies schon lange vermutet worden war²⁰. Daraus folgt auch, daß bei der Hydrolyse von Gibberellinsäure (1) zu *allo*-Gibberinsäure (15) nur eine Aromatisierung des Rings A eintritt.

Dieser Ring A der Gibberellinsäure steht nun noch zur Diskussion. Hier sind noch eine Methylgruppe, der gesättigte Lactonring, eine sekundäre OH-Gruppe und eine Doppelbindung unterzubringen.

Die 1-Stellung der Methylgruppe ergibt sich aus dem Resultat der Se-Dehydrierung. Daß die sekundäre OH-Gruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, folgt aus der Bildung des $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketons (35) ($\lambda_{\max} = 228 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,99$) bei der Oxydation des Gibberellinsäure-methylesters (34) mit MnO₂ in Chloroform⁹.

Die 2-Stellung der allylischen OH-Gruppe wurde durch einen oxydativen Abbau bewiesen; der von Gibberellin A₁ (37) ausgeht^{9,21}. Gibberellin A₁ ist nichts anderes als 3,4-Dihydro-Gibberellinsäure. Beim Umsetzen von Gibberellin A₁ mit CrO₃ wird die sekundäre OH-Gruppe zum Keton (38) oxydiert. Wird dieses mit Se dehydriert, so läßt sich 2-Hydroxy-1,7-Dimethylfluoren (39) isolieren, woraus sich die 2-Stellung der Ketogruppe in (38) ergibt. Damit kam aber auch für die Doppelbindung in der Gibberellinsäure (1) nur noch die 3,4-Stellung in Frage, besonders, da man aus den Kernresonanzspek-

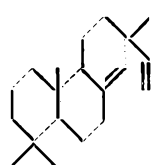
¹⁷ B. E. CROSS, J. F. GROVE, P. McCLOSKEY, T. P. C. MULHOLLAND und W. KLYNE, *Chem. & Ind.* 1959, 1345.

¹⁸ C. DIERASSI, *Record Chem. Progr.* 20 (1959) 101.

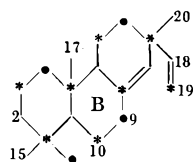
¹⁹ A. J. BIRCH, R. W. RICKARDS, H. SMITH, J. WINTER und W. B. TURNER, *Chem. & Ind.* 1960, 401.

²⁰ B. E. CROSS, J. F. GROVE, J. MACMILLAN und T. P. C. MULHOLLAND, *Chem. & Ind.* 1956, 954.

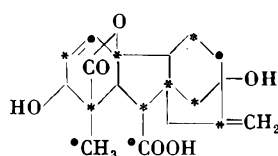
²¹ B. E. CROSS und P. H. MELVIN, *J. Chem. Soc.* 1960, 3038.



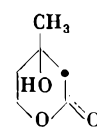
(40)



(41)



(42)



(43)



(44)

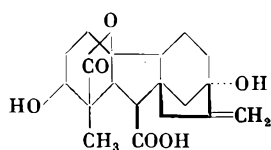
tren wußte, daß die 1-Methylgruppe an einem gesättigten, tertiären C-Atom sitzt²². Diese Beobachtung bedingt aber auch, daß auch die γ -Lactonbrücke an der 1-Stellung befestigt sein muß.

Daß die Lactonbrücke tatsächlich in der hier gezeigten Anordnung (1) vorliegt, wird im weiteren damit begründet, daß bei der Hydrierung von Gibberellinsäure (1) mit Pt/H₂ besonders viel Hydrogenolysenprodukt (32) entsteht, was für allylische Lactone typisch ist. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der angegebenen Struktur war die Bildung von Gibberellensäure (31) in wäßrigen Lösungen von Gibberellinsäure. Dabei wird der Lactonring geöffnet und H₂O abgespalten. Das UV-

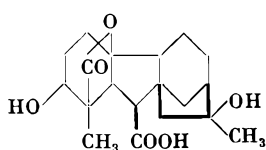
Da hier noch einige Unklarheiten bestehen und weitere Untersuchungen nötig sind, soll auch nicht näher auf diese Probleme eingegangen werden.

3. Biosynthese

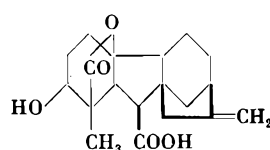
Von großem Interesse ist auch die Biosynthese der Gibberelline. Um hierüber Aufschlüsse zu erhalten, züchtete man *Gibberella fujikuroi* auf Nährböden, die markierte Essigsäure (44) und markiertes Mevalonsäurelacton (43) enthielten. Diese beiden Stoffe werden eingebaut. Auf Grund vieler Untersuchungen glaubt man heute, daß der Weg über ein Diterpen (40), (41) führt.

A₁ (35)

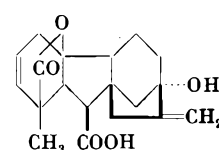
F. 285°/255–258° [α]_D = +36°

A₂ (45)

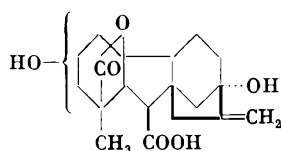
F. 256°/235–237° [α]_D = +12°

A₄ (46)

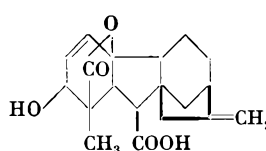
F. 255°/214–215° [α]_D = –3°

A₅ (47)

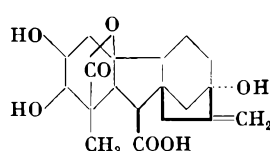
F. 260–261° [α]_D = –77°

A₆ (48)

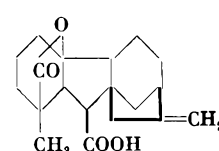
F. 222–225°/206–209° [α]_D = –28°

A₇ (49)

F. 202° [α]_D = +20°

A₈ (50)

F. 210–215° [α]_D = +30°

A₉ (51)

F. 208–211° [α]_D = –12°

Spektrum dieser Verbindung mit einem λ_{max} von 253 m μ (log ϵ = 4,35) deutet auf ein heteroannulares, konjugiertes Dien hin, dessen Bildung nur unter der Annahme der Struktur (1) für die Gibberellinsäure möglich ist²³.

Aus all diesen Versuchen und weiteren Resultaten von Kernresonanzspektren und Rotationsdispersionsmessungen folgt eindeutig die hier gezeigte Struktur der Gibberellinsäure.

e) Stereochemie. Was noch nicht endgültig abgeklärt ist, ist die Stereochemie¹⁷ der Gibberellinsäure (1), insbesondere was den Ring A betrifft. Die B/C/D-Konfiguration stimmt ja, wie schon erwähnt, mit der für die *allo*-Gibberinsäure (15) bewiesenen überein. Die 2-OH-Gruppe dürfte eine quasi-axiale Stellung haben. Für die Lactonbrücke wurde lange die α -Stellung angenommen. Seit 1961 glaubt man aber gute Beweise für die β -Stellung zu haben.

Im weiteren geht das 17-C-Atom verloren, der Ring B wird zu einem Fünfring kontrahiert unter gleichzeitiger Bildung der Carboxylgruppe aus dem 9-C-Atom, und schließlich bildet sich noch die Brücke. Diese Vorgänge sind durch den Nachweis der Verteilung der markierten Atome in der hier isolierten Gibberellinsäure (42) sicher gestellt²⁴.

4. Die Gibberelline A₁ bis A₉

Außer der Gibberellinsäure (= Gibberellin A₃) sind heute noch acht weitere Gibberelline A₁ bis A₉ bekannt, die untereinander chemisch nahe verwandt sind. Die Formeln (35) und (45) bis (51) geben einen Überblick. Mit Ausnahme von Formel (48), wo die Stellung einer OH-Gruppe im Gibberellin A₆ noch unsicher ist, sind sie alle gut begründet. Der Beweis dieser Strukturen wurde meist so geführt, daß man sie durch mehr oder weniger

²² N. SHEPPARD, J. Chem. Soc. 1960, 3040.

²³ J. S. MOFFAT, J. Chem. Soc. 1960, 3054.

²⁴ A. J. BIRCH, R. W. RICKARDS und H. SMITH, Proc. Chem. Soc. 1958, 192, sowie Tetrahedron 7 (1959) 241.

langwierige Reaktionsfolgen direkt oder über schon aufgeklärte Verbindungen mit der Gibberellinsäure verknüpfte²⁵.

Die Gibberelline A_1 , A_2 , A_4 , A_7 , A_9 und die Gibberellinsäure ($= A_3$) werden von *Gibberella fujikuroi* produziert, während man die Gibberelline A_1 , A_5 , A_6 und A_8 in höheren Pflanzen gefunden hat.

Über Unterschiede in der physiologischen Wirkung der Gibberelline ist noch wenig bekannt. Durch Versuche an verschiedenen Pflanzen ist für die Wirkungsstärke (Längenwachstum) die Reihe $A_3 > A_1 = A_4 > A_2$ als mehr oder weniger allgemeingültig sichergestellt worden²⁶. Die neueren, selteneren Gibberelline konnten noch nicht genügend untersucht werden. Aus Versuchen mit Zwergerbsen ergibt sich ungefähr die folgende Klassifizierung:

$$[A_3, A_5, A_7] > [A_1, A_4, A_6] > [A_2, A_8]$$

Es sind aber auch schon Ausnahmen bekannt. So sprechen z.B. Kürbisgewächse schon auf kleine Dosen von A_4 (46) sehr stark an, wogegen die Gibberellinsäure (1) hier auch in der maximal zulässigen Dosis eine geringere Wirkung hervorruft. Diese Beobachtungen und einige weitere Tatsachen, daß z.B. nicht alle Langtagpflanzen auf Gibberellinsäure reagieren, läßt eine gewisse Gibberellin-Spezifität der Pflanzen als möglich erscheinen. Ein strenger Beweis dafür steht aber gegenwärtig noch aus.

Da bis heute nur einige wenige Abbauprodukte der Gibberelline auf synthetischem Weg zugänglich sind, müssen die Gibberelline immer noch biosynthetisch gewonnen werden. Durch geschickte Wahl der Bedingungen gelingt es, von ausgewählten *Gibberella*-Kulturen Gibberellinsäure-Ausbeuten von bis zu 200 mg pro Liter Kulturlösung zu erhalten²⁷. Die anderen Gibberelline fallen als Nebenprodukte in Mengen von einigen mg an.

Die Gewinnung der Gibberelline der höheren Pflanzen ist noch etwas mühsamer. Die höchsten Ausbeuten erhielt man bisher bei der Extraktion von unreifen Samen der Feuerbohne *Phaseolus multiflorus*. Sie betragen für A_1 2 mg/kg, A_5 und A_6 je 1 mg/kg und A_8 16 mg/kg²⁸.

5. Physiologische Wirkungen der Gibberelline

Eine Behandlung der Gibberelline, die nicht auch die biologischen Wirkungen berücksichtigen würde, könnte dem Thema niemals gerecht werden. Auf diesem Gebiet gibt es noch viele wichtige und interessante Aspekte. Wie

die am Anfang aufgezählten Beispiele zeigten, wirkt die Gibberellinsäure als Wuchsstoff. Beim Begriff Wuchsstoff denkt man sonst zuerst an die Auxine und vor allem an die β -Indolyllessigsäure (Heteroauxin). Charakteristisch für die Wirkung dieses Stoffs ist, daß sie sich vor allem an verletzten Pflanzenteilen oder isolierten Gewebestücken zeigt²⁹. Unter den Bedingungen dieser klassischen pflanzenphysiologischen Versuche zeigt nun die Gibberellinsäure keine Wirkung. Um so augenfälliger sind dafür die Effekte, die man erzielt, wenn man Gibberellinsäure an intakten Pflanzen appliziert, wo die β -Indolyllessigsäure nur unbedeutende Veränderungen hervorruft.

Um die Behauptung, bei den Gibberellinen handle es sich um Pflanzenhormone, besser begründen zu können, soll nun zunächst ein kurzer Überblick über das recht breite Wirkungsspektrum dieser Stoffe gegeben werden:

- Das *Längenwachstum* beruht vor allem auf einer erhöhten Zellstreckung, sehr wahrscheinlich aber auch auf einer vermehrten Zellteilung. Die Zahl der Internodien bleibt aber unverändert. Daß es sich hier um sehr hochwirksame Stoffe handelt, sieht man schon daran, daß die kleinste Menge Gibberellinsäure, die z.B. an der Gartenerbse *Pisum sativum* noch eine sichtbare Wirkung hervorruft, pro Pflanze etwa 0,01 γ beträgt.
- Eine Förderung des *Blattwachstums* tritt zwar nicht immer auf, ist aber vor allem bei den Gräsern von Bedeutung.
- Zur *Einleitung des Blühvorgangs* ist bei den zweijährigen Pflanzen eine Kälteperiode nötig. Die sogenannten Langtagpflanzen setzen erst Blüten an, wenn die Tageslänge einen gewissen Schwellenwert überschreitet. Die Anwendung von Gibberellinen macht diese beiden Bedingungen, die Kälte und den Langtag, hinfällig, in beiden Kategorien von Pflanzen tritt kurze Zeit nach der Applikation das Blühen ein.
- Der Einfluß auf die *Fruchtbildung* ist nicht sehr ausgeprägt. Interessant ist hier die schon erwähnte parthenokarpe Fruchtbildung nach der Anwendung von Gibberellinsäure, wenn wegen Frost oder anderweitiger Zerstörung der Narben oder Staubgefäße eine normale Befruchtung nicht möglich war.
- Die *Sproßruhe*, wie sie für verholzte Gewächse im Winter charakteristisch ist, wird durch Gibberellinsäure unterbrochen. Ebenso schlagen die ruhenden Knospen an Kartoffelknollen rasch aus.
- Auch die *Samenruhe* kann vorzeitig unterbrochen werden, besonders, wenn sie normalerweise durch starke Kälte oder Lichteinwirkung beendet wird. Damit kann man Samen zu beliebigen Zeiten des Jahres auch unter sonst ungünstigen Bedingungen zum Keimen bringen.

²⁵ B. E. CROSS, R. H. B. GALT, J. R. HANSON, J. MACMILLAN, J. C. SEATON und P. J. SUTER, in ¹⁶, S. 5, weitere Literatur siehe daselbst.

²⁶ M. J. BUKOVAC und S. H. WITTEW, *Nature* 181 (1958) 1484.

²⁷ A. BORROW, P. W. BRIAN *et al.*, *J. Sci. Food Agric.* 6 (1955) 340, zitiert nach ¹⁸ sowie F. H. STODOLA *et al.*, *Arch. Biochem. Biophysics* 54 (1955) 240.

²⁸ J. MACMILLAN, J. C. SEATON und P. J. SUTER, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 325, und *Tetrahedron* 11 (1960) 60 sowie C. A. WEST und B. O. PHINNEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2424.

²⁹ Vgl. z. B. H. FITTING, W. SCHUMACHER, R. HARDER und F. FIRBAS, *Lehrbuch der Botanik*, 26. Auflage, S. 229 ff., Verlag Fischer, Stuttgart 1954; A. FREY-WYSSLING, *Stoffwechsel der Pflanzen*, 2. Auflage, S. 166 ff., Büchergilde Gutenberg, Zürich 1949; vgl. auch ¹⁸, S. 165.

- Die Ausbildung der *Herbstfärbung* und das Abfallen der Laubblätter im Herbst werden durch die Gibberellinsäure verzögert.

6. Hormoncharakter der Gibberelline

Auffällig an all diesen Wirkungen ist nun, daß der angewendete Stoff in physiologischer Dosierung nicht irgendeine wilde Geschwulst oder sonstige Mißbildungen hervorruft, sondern nur Vorgänge beschleunigt oder vorzeitig einleitet, die sonst auch eingetreten wären. Schon diese Beobachtung ließ vermuten, daß Stoffe vom Gibberellin-Typus auch in den höheren Pflanzen vorkommen und dort als Regler wirken müßten, was unterdessen auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte²⁸. Unter Berücksichtigung der obengenannten Wirkungen hat man die Gibberelline als Pflanzenhormone bezeichnet. Hier muß darauf hingewiesen werden, daß der Hormonbegriff in der Botanik nicht ganz so exklusiv ist wie in der übrigen Biologie. Während man sonst einen vom Wirkungsort getrennten, bestimmten Bildungsort, meist eine Drüse, und den Transport durch den Kreislauf voraussetzt, ist es im Fall der Gibberelline bis jetzt nicht gelungen, genau festzustellen, wo die Bildung stattfindet. Auch die «Polarität des Transports» kann hier nicht beobachtet werden. Man hat sich dabei vorzustellen, daß der Wirkstoff nur in einer Richtung transportiert werden kann. Die Gibberelline kann man aber an jedem beliebigen Teil der Pflanze applizieren, ohne daß sich die Wirkung deutlich verändert.

Obschon die beiden zuletzt genannten Bedingungen von den Gibberellinen, im Gegensatz zur β -Indolylessigsäure, nicht erfüllt werden, darf man vernünftigerweise dennoch von Pflanzenhormonen sprechen. Eine entscheidende Rolle im weiteren Beweis dieser Hypothese spielten Beobachtungen an durch Zucht und Auslese erhaltenen Zwergbohnen und -erbsen, wie sie im Gartenbau häufig anzutreffen sind, sowie an Zwergformen von Mais. Diese Mutanten sprechen auf Gibberellinsäure besonders stark an, wobei rasch das Aussehen der entsprechenden normalgroßen Formen erreicht wird.

Durch ähnliche Beobachtungen an Bakterien angeregt, wurde nun postuliert, daß das Auftreten von Zwergformen eine rezessive Eigenschaft sein könnte, daß die Zwergmutanten also durch die Veränderung eines Gens die Eigenschaft, selbst Gibberelline zu bilden, ganz oder teilweise eingebüßt hätten. In jüngerer Zeit gelang mit den unterdessen verfeinerten Extraktions- und Aufarbeitungsmethoden der Nachweis, daß die in den Zwergformen enthaltene Gibberellinmenge 50 bis 0 % derjenigen in den entsprechenden normalgroßen Formen beträgt.

7. Praktische Anwendungen

Auf Grund all dieser Kenntnisse wäre nun zu erwarten, daß die Gibberelline der Landwirtschaft ungeahnte Möglichkeiten eröffnen würden. An Versuchen zur prakti-

schen Anwendung hat es auch keineswegs gefehlt. Das war aber auch der Moment, in dem die ersten Bedenken auftauchten.

Es wurde schon ganz am Anfang erwähnt, daß bei Wiesen, die mit Gibberellinsäure behandelt wurden, der Heuertrag um bis zu 25 % erhöht werden konnte. Beim zweiten Schnitt, wie er normalerweise im Spätsommer oder Herbst ausgeführt wird, mußte man dann allerdings feststellen, daß hier gegenüber den nicht behandelten Kontrollwiesen so große Verminderungen des Ertrags auftraten, daß der Effekt im ganzen gesehen aufgehoben oder doch so stark vermindert wurde, daß er in keinem Verhältnis zum Aufwand mehr stand. Als einziger Vorteil bleibt, daß der erste Schnitt dank dem beschleunigten Wachstum einige Zeit früher vorgenommen werden kann als normal⁵.

Bei Versuchen mit Getreidesorten führte das verstärkte Sproßwachstum meist zu einer verminderten Widerstandskraft der Stengel auf äußere mechanische Einflüsse. Fast immer war auch die Zahl der Blüten vermindert, in manchen Fällen wurden stark deformierte oder überhaupt keine Blüten gebildet, so daß der Ertrag weit unter dem Normalwert lag³⁰. Beim Anbau von Gemüse kann die Gibberellinsäure meist nicht verwendet werden, da ihre Hauptwirkung, die Verstärkung des Stengelwachstums, kaum das ist, was man für die Produktion von Salat, Kohl und dergleichen brauchen kann.

Hat man nicht einen ausgesprochen nährstoffreichen Boden zur Verfügung, so treten wegen des allzu rasch voranschreitenden Wachstums leicht Chlorosen auf, die sich durch weiße bis gelbe Flecken auf den Blättern bemerkbar machen. Es handelt sich hier um eine typische Mangelkrankheit, die zeigt, daß die Produktion von Chlorophyll mit dem beschleunigten Wachstum nicht mehr Schritt halten kann, oder daß die dafür benötigten Nährstoffe nicht in genügender Menge zur Verfügung stehen.

Diese etwas enttäuschenden Erfahrungen haben einen Teilnehmer am Gibberellin-Symposium 1960 zur Aussage veranlaßt, die einzige Anwendungsmöglichkeit der Gibberelline liege zurzeit auf dem Gebiet des Schnittblumenanbaus und der Zierpflanzenkulturen. Das ist sicher übertrieben, sind doch auch viele Beispiele bekannt, wo sehr erfreuliche Erfahrungen gesammelt wurden. Neben der schon erwähnten parthenokarpen Fruchtbildung handelt es sich dabei vor allem um Experimente, in denen der Blühvorgang vorzeitig ausgelöst oder ein Ruhezustand von Sprossen oder Samen vorzeitig abgebrochen wurde. Das kann von großer Bedeutung sein, wenn man beispielsweise Saatgut in ein Land der südlichen Hemisphäre exportieren und dort zum Keimen bringen will, ohne daß die dafür notwendige Kälteperiode abgewartet werden kann.

Eine allgemeine Verbreitung der Anwendung von Gibberellinsäure-Präparaten war bis jetzt auch deshalb nicht

³⁰ H. SCHMALZ, in ¹⁶, S. 180.

möglich, da dafür viele Kenntnisse und Erfahrungen nötig sind. Für jede Pflanze gilt es nämlich, den genau richtigen Zeitpunkt der Applikation durch Experimente festzustellen, wenn man einigermaßen Erfolg haben will. Dazu ein Beispiel: Viele Pflanzen bilden zuerst in einem vegetativen Stadium den Sproß und Blätter. Nach einer kurzen Ruhepause beginnen sich die Blütenanlagen zu entwickeln. Will man nun hier die Blütenbildung beschleunigen, so ist es wichtig, daß man die Gibberellinsäure möglichst kurz nach dem Ende der Ruhepause appliziert. Kommt man damit früher, so wird die bereits zur Ruhe gekommene vegetative Entwicklung erneut angekurbelt, und es werden noch mehr Blätter gebildet, der Blühvorgang wird dabei verzögert. Wartet man aber zu lange, so wird man zwar den Blühvorgang noch etwas beschleunigen, der Zeitgewinn nimmt jedoch rasch ab.

Bei vielen Versuchen hat sich auch gezeigt, daß die Wirkung stark konzentrationsabhängig ist. Die Applikation der optimalen Gibberellinsäuremenge zur genau richtigen Zeit dürfte dem Laien aber oft große Schwierigkeiten bereiten.

8. Biochemie

Angesichts dieser Hindernisse, die einer allgemeinen praktischen Anwendbarkeit der Gibberelline zur Zeit noch im Wege stehen, aber sicher auch, weil die Chemie dieser

Stoffe weitgehend abgeklärt ist, hat die Zahl der Publikationen in den letzten zwei Jahren ziemlich stark abgenommen. Andererseits ist aber eine deutliche Verschiebung des Schwerpunkts der Gibberellin-Forschung auf das rein biochemische Gebiet festzustellen. Es wurde bereits gezeigt, wie man versucht hat, zu beweisen, daß die Gibberelline tatsächlich pflanzeneigene Hormone sind. Neuere Arbeiten befassen sich nun vor allem mit Wechselwirkungen zwischen den Gibberellinen und anderen Wirkstoffen, vor allem der β -Indolyllessigsäure. Auf Grund der bis jetzt publizierten Arbeiten wäre es allerdings verfrüht, irgendwelche verbindlichen Aussagen über die Art und das Ausmaß solcher Wechselwirkungen zu machen. Wenn auch die Erfolge auf diesem Gebiet, vor allem für die breite Öffentlichkeit und im Hinblick auf eine kommerzielle Verwertbarkeit, wesentlich weniger spektakulär sein werden als bei den ersten Experimenten, so darf man doch annehmen, daß auf diesem Weg Einblicke in verschiedene pflanzliche Entwicklungsvorgänge und ihre Steuerung gewonnen werden können, über die bis jetzt erst sehr bescheidene Kenntnisse existieren.

Den Herren Professoren T. REICHSTEIN und CH. TAMM möchte ich für die vielen wertvollen Anregungen und das große Interesse, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben, den besten Dank aussprechen.

Chronique Chronik Cronaca

Universität Bern. Dr. PAUL SCHINDLER, Oberassistent und Lektor am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, ist zum Privatdozenten für analytische Chemie ernannt worden.

Universität Lausanne. Professor ALFRED STUCKY ist als Direktor der Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde auf den 1. April 1963 Professor MAURICE COSANDAY gewählt.

† *Prof. Dr. Paul-Louis Mercanton.* In Lausanne ist Dr. PAUL-LOUIS MERCANTON, ehemaliger außerordentlicher Professor für Geophysik und Meteorologie an der Universität Lausanne, im

Alter von 87 Jahren gestorben. Er war von 1911 an Chef des waadtländischen Meteorologischen Dienstes und von 1934 bis 1941 Direktor der Meteorologischen Zentralanstalt in Zürich. Professor MERCANTON war einer der Pioniere der drahtlosen Telephonie.

† *Dr. Fritz Gerber.* Im 62. Altersjahr starb in Bern Dr. FRITZ GERBER, gewesener Gerichtschemiker am Gerichtlich-Medizinischen Institut der Universität Bern, zu dessen Ausbau er maßgebend beigetragen hat. Der Verstorbene war Mitbegründer der Schweizerischen Kammer technischer und wissenschaftlicher Gerichtsexperten und bei zivilen und Gerichtsbehörden als umsichtiger Experte sehr geschätzt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 25. April: Professor E. A. BARNARD (University of London, King's College), Studies on the Active Centre of Ribonuclease. – 9. Mai: Professor R. N. HASZELDINE (The Manchester College of Science and Technology, Manchester), Carbanions, Carbenes and Radicals.

Berner Chemische Gesellschaft. 19. April: Prof. Dr. W. JAENICKE (Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), Aufklärung schneller organischer Reaktionen durch Stromimpulse.

Chemische Gesellschaft Zürich. 24. April: Prof. Dr. P. PRATESI (Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico della Università di Pavia), Strukturelle Eigenschaften und anticholinergische Wirkung einiger Reihen aus Äthylendiamin ab-

stammender monoquaternärer Salze. – 8. Mai: Dr. L. MELANDER (Nobel-Institut, Stockholm), Titel noch unbekannt.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 2. Mai: HANS A. TRABER (Zürich), Aus der Praxis der Mikrophotographie.

Société chimique de Genève. 10. Mai: G. OURISSON (Professeur à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg), Progrès récents dans la chimie des polyterpènes.

Jahresversammlung der Schweizerischen Vereinigung für Klinische Chemie. Am 4. und 5. Mai 1963 findet in Bern die Jahresversammlung der Schweizerischen Vereinigung für Klinische Chemie statt. Als Hauptthema wurde die Pathophysiologie und klinische Chemie der Nierenerkrankungen gewählt. Anfragen sind erbeten an Dr. R. RICHTERICH, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Bülhstraße 28.

Tagung über Radiochemie. In Rocamadour (Dordogne, Frankreich) findet vom 22. bis 26. April 1963 eine N. Miller-Gedenktagung über Radiochemie statt. Auskunft erteilt M. M. MAGAT, Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay (S. et O., France).

Korrosion. In Brüssel findet vom 4. bis 7. Juni 1963 der dritte Kongreß der Europäischen Föderation «Korrosion» statt. Die Adresse lautet: M. GEORGE BIVA, Directeur, Société de Chimie Industrielle, 32, rue Joseph-II, Bruxelles (Belgique).

13. Jahresversammlung der Société de Chimie Physique. Diese Veranstaltung wird vom 4. bis 8. Juni 1963 in Paris durchgeführt. Das Thema lautet: Discussion on Molecular Interactions in Liquid Phase. Näheres ist zu erfahren durch Professor G. EMSCHWILLER, Société de Chimie Physique, 10, rue Vauquelin, Paris 5^e.

Das 2. Europäische Symposium «Vakuum» mit dem Thema «Physik und Technik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen bei niederen Drücken» findet in der Zeit vom 5. bis 7. Juni 1963 im Hörsaal des Dechema-Instituts in Frankfurt am Main statt. Es ist zugleich die 46. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und wird vorbereitet und durchgeführt vom Deutschen Arbeitskreis Vakuum im Auftrag der Dechema, der Nachrichtentechnischen Gesellschaft im VDE, des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften und der Verfahrenstechnischen Gesellschaft VDE. Die Teilnehmergebühren betragen für Mitglieder der Vereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen oder des Deutschen Arbeitskreises Vakuum DM 70.–, für Nichtmitglieder DM 100.–, für Studenten DM 10.–. Das Programm und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich beim Sekretariat des Symposiums unter der Anschrift: Deutscher Arbeitskreis Vakuum, 6 Frankfurt am Main 7, Rheingau-Allee 25.

XIV. Kongreß «Tage der Chemie 1963» und I. Internationale Chemieausstellung. Diese Veranstaltungen finden vom 7. bis 16. Juni 1963 in der Mailänder Mustermesse statt. Es sind Vorträge vorgesehen über technologische Chemie, Korrosion, Chromatographie, Spektroskopie, Wasserfragen in der chemischen Industrie u. a. Für nähere Auskunft wende man sich an 1^o Rassegna internazionale della chimica, Via del Politecnico 10, Milano (Italien).

inter-oil. Den Schwerpunkt dieser, in Verbindung mit dem 6. Welt-Erdöl-Kongreß vom 19. bis 26. Juni 1963 in Frankfurt am Main veranstalteten Leistungsschau der Zulieferungsindustrien (*Chimia* 16 [1962] 273), nehmen die auf dem Gebiet der Petrochemie arbeitenden Großunternehmen, die Vertreter der Maschinen-, Nichteisen-, Eisen- und Stahlindustrie sowie der Verfahrenstechnik ein. Interessenten der Meß-, Regel- und Automationstechnik für Laboratoriumseinrichtungen, Literatur und Dokumentation werden zahlreiche Objekte ihres Arbeitsgebietes finden. Diese werden dort zusammen mit den Geräten der Erdöl- und Erdgasverwendung sowie des Transports, der Verteilung und Lagerung von Erdöl und Erdgas gezeigt. Auskünfte erteilt: 6. Welt-Erdöl-Kongreß, Schweizerisches Nationalkomitee, c/o EMPA, Überlandstraße 129, Dübendorf.

XXXIV. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie. Dieser Kongreß findet in Verbindung mit der IV. Internationalen Messe der Industriellen Chemie vom 22. bis 29. September 1963 in Belgrad statt. Adresse: Ul. Karnegijva 4/III, Postfach 407, Belgrad (Jugoslawien).

IV. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe. Die Europäischen Nationalen Komitees des Comité de la Détergence (CID) werden vom 7. bis 12. September 1964 in Brüssel tagen. Es soll über die neuesten Fortschritte in der Forschung und Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe berichtet werden. Das Vortragsprogramm sieht folgende Generalthemen in vier

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Auslandsexkursion

Der Schweizerische Chemiker-Verband führt unter der Leitung seines Vorstandsmitgliedes Dr. EDUARD REY, Aarau, eine Exkursion nach Mailand durch. Sie findet vom 9. bis 13. Juni 1963 statt und bietet Gelegenheit, Anlagen, Produktionsstätten und Laboratorien von Betrieben der chemischen Industrie von Mailand und Umgebung zu besichtigen. Das detaillierte Programm wird allen Mitgliedern separat zugestellt.

Sektionen vor: Chemie der grenzflächenaktiven Stoffe; Physik der Grenzflächen; Terminologie, Meßmethoden und Abwasserfragen; Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe. Auskunft erteilt das Generalsekretariat, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4, Belgien.

Internationale Richtlinien für die Autoren naturwissenschaftlicher und technologischer Publikationen. Ein aus verschiedenen Organen der UNESCO zusammengesetztes Komitee hat einen «Code du bon usage en matière de publications scientifiques» zusammengestellt, der vom «Conseil international des unions scientifiques» offiziell gutgeheißen wurde. Dieser internationale Führer für Autoren naturwissenschaftlicher und technologischer Publikationen soll ein unnötiges Anwachsen der Literatur auf diesen Gebieten und die damit verbundene Erschwerung der Übersichtlichkeit vermeiden helfen. Er umfaßt eine Anzahl wesentlicher Punkte, die in die vier folgenden Abschnitte unterteilt sind: 1. die Zusammenfassung, 2. die Art des Textes, 3. die Abfassung des Textes, 4. Empfehlungen an die Redaktoren und Herausgeber wissenschaftlicher Zeitschriften. Ein besonderer Führer umschreibt außerdem die wesentlichen Punkte für die Abfassung eines Autoreferates. Interessenten können sich an das Département des sciences exactes et naturelles, UNESCO, place de Fontenoy, Paris VII^e, wenden.

Die IUPAC-Zeitschrift «Pure and Applied Chemistry». Seit 1960 erscheint im Verlag Butterworth, London, diese wichtige Zeitschrift, die alle unter der Ägide der IUPAC veranstalteten Symposien referiert und Berichte über die gesamte weitschichtige Tätigkeit dieser Organisation veröffentlicht. Sie bringt Mitteilungen über Standard-Nomenklatur, chromatographische Daten, Dissoziationskonstanten von Säuren, Löslichkeitskonstanten, Arbeitstechniken für mikrochemische Analysen und Angaben über UV- und IV-Spektrometrie. Die Themen der bis jetzt referierten Symposien umfassen die Aktivitätsanalyse, die Chemie von Naturstoffen, Makromoleküle und Enzyme, pharmazeutische Chemie, Thermochemie und Thermodynamik, Molekularspektroskopie, die Bestimmung toxischer Substanzen, Holzchemie. Bis jetzt sind fünf Bände erschienen, und der sechste ist in Vorbereitung. Jede Mitteilung ist aber auch als Sonderdruck erhältlich und die Symposiumsberichte und Nomenklaturangaben als Sonderbände. Der Abonnementspreis beträgt pro Band zu etwa 600 Seiten £ 6. Pro Jahr sind zwei Bände vorgesehen. Anfragen sind zu richten an Butterworths Scientific Publications, 4–5 Bell Yard, London W. C. 2 (England).

Verbesserung eines chemischen Produktionsvorganges durch ein Rechengerät. In einer von International Business Machines Corporation und E. I. du Pont de Nemours & Company gemeinsam durchgeführten Studie wurde gezeigt, daß der Einsatz eines Rechengerätes die Wirtschaftlichkeit eines verwickelten Produktionsvorganges verbessern kann. Die Produktion von Acrylonitril konnte mit Hilfe eines speziellen IBM-Kontroll-Systems, dessen Hauptbestandteil ein IBM-1620-Rechengerät war, im Verlauf des Experimentes um 6 % gesteigert werden.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Photographisches Kolloquium an der ETH in Zürich

Sitzung vom 24. Januar 1963

Prof. Dr. G. HAASE (Institut für angewandte Physik der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main), *Struktur und physikalische Eigenschaften der Silberhalogenide*

Silberhalogenide werden gewöhnlich als Ionenkristalle beschrieben. Dabei werden verwandtschaftliche Beziehungen und wesentliche Unterschiede zu den Alkalihalogeniden herausgestellt, die man theoretisch und experimentell besser beherrscht. Vor allem muß beim Übergang zu den Silberhalogeniden (in der Folge AgCl, AgBr und AgI) in stärkerem Maße Polarisationsvorgängen und der Beteiligung des kovalenten Bindungstyps Rechnung getragen werden. Leider sind bisher die Silberhalogenide in der theoretischen Behandlung, auch auf dem Boden der Kristallfeldtheorie, sehr vernachlässigt worden. Anregungen dazu und zu Experimenten, die eine tiefere theoretische Durchdringung fruchtbar machen können, sind von der Physik der Alkalihalogenide her gegeben. Als direkte, die Bindungsverhältnisse betreffende Messungen liegen bisher allein die von WADELICH und FUCHS vor. Die Auswertung dieser Messungen führte die Autoren zu der Abschätzung, daß die Bindung im AgBr-Kristallgitter zu 70 % als homöopolar und zu 30 % als heteropolar bezeichnet werden kann. LÖWDIN u. a. haben allerdings auf Grund theoretischer Betrachtungen darauf hingewiesen, daß quantitative Angaben über den Anteil eines Bindungstyps ganz allgemein sehr kritisch aufgenommen werden müssen. Aus der Durchführung solcher Messungen darf man aber ohne Zweifel auch für die Theorie wertvolle Anregungen erwarten.

Aus einer großen Zahl von physikalischen Messungen schließt man heute, daß in Silberhalogeniden – jedenfalls bei niedrigen Temperaturen, die nicht zu nahe am Schmelzpunkt liegen – im wesentlichen Frenkelsche Fehlordnung im Kationengitter vorliegt. Experimentelle Beweise wurden vor allem durch Dichtemessungen, vergleichende röntgenographische Messungen, durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen, durch Messungen der thermischen Ausdehnung und der Wärmeleitung, durch thermoelektrische Messungen und durch Diffusionsmessungen mit markierten Silber- und Bromionen geliefert. Auf einen Zusammenhang zwischen dem Fehlordnungstyp und den Polarisationsvorgängen im Silberhalogenidgitter wird hingewiesen.

Bei Annäherung an den Schmelzpunkt ergeben sich einige Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der Diffusion, der elektrischen Leitfähigkeit und der thermischen Ausdehnung. Dafür gibt es verschiedene Deutungen: Naheliegender ist es, einen mit der Temperatur zunehmenden Anteil an Schottky-Fehlordnung anzunehmen. Dieser Weg führt zu plausiblen Ergebnissen, da die Werte für die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsvolumina von Frenkel- und Schottky-Defekten relativ weit auseinanderliegen. Man muß allerdings bedenken, daß die Beweglichkeit der Bromionen auch bei höheren Temperaturen noch verhältnismäßig gering ist. Daß man bei der Interpretation der Messergebnisse auch ohne diese Annahme auskommt, haben u. a. die ganz verschiedenartigen Überlegungen und Vorschläge von TELTOW, SCHMALZRIED, FRIAU, EVERETT, LAWSON und Mitarbeitern gezeigt. Vermutlich gibt es eben für die Abweichungen in der Tat mehrere Ursachen, die zu trennen im Augenblick aber noch schwierig ist.

Zu einem tieferen Verständnis des physikalischen Verhaltens der Silberhalogenide, des photographischen Elementarprozesses und der Eigenschaften des latenten Bildes haben zweifellos die

grundlegenden Untersuchungen von MITCHELL und Mitarbeitern über Versetzungen in Silberhalogenidkristallen geführt. Versetzungen sind von Einfluß sowohl für die ionischen als auch die elektronischen Prozesse in diesen Kristallen. Neue anregende Informationen konnte man in den letzten Jahren insbesondere auch aus den elektrischen Phänomenen gewinnen, die die Wanderung von Versetzungen in Ionenkristallen begleiten (DEKEYSER, AMELINCKX, GAFFYN, GOODFELLOW, SONOIKE, WAKABAYASI, KATAYAMA, MIYAMOTO u. a.). Über die elektrische «Struktur» der Versetzungen in Silberhalogeniden unter verschiedenen experimentellen Voraussetzungen können jedoch zurzeit keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

Neue Fragen werden aufgeworfen, wenn man von den makroskopischen Silberhalogenidkristallen, an denen die grundlegenden Experimente ausgeführt worden sind, zu den winzigen Emulsionskriställchen übergeht, z. B. die Fragen nach dem Einfluß der Oberfläche und insbesondere von Oberflächenladungen, nach der Fehlordnung, dem Aufbau und der Struktur von Versetzungen bei abnehmender Kristallitgröße. Von Interesse sollten in diesem Zusammenhang auch die Wechselwirkung von Versetzungen mit der Umgebung der Kriställchen, insbesondere der Gelatine oder anderen Bindemitteln in der photographischen Emulsion, sein, zumal man aus der allgemeinen Festkörperphysik einige Effekte kennt (z. B. die Bindung von Versetzungen), die durch die Wechselwirkung von Kristallen mit organischen Molekeln, insbesondere Fettsäuremolekeln, hervorgerufen werden. Es ist wahrscheinlich, daß in der Emulsion die Oberfläche der Silberhalogenidkriställchen von einem noch nicht hinreichend verstandenen Einfluß ist, der jedenfalls zur Vorsicht bei der Übertragung von Erkenntnissen mahnt, die an großen Kristallen gewonnen wurden.

Es muß sicherlich noch im einzelnen geprüft werden, bis zu welcher Kristallitgröße hinunter eine Extrapolation ohne Fehlschluß erlaubt ist.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 30. Januar 1963

Prof. Dr. W. JOST (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), *Einfluß von Druck auf Ionenleitung und Diffusion in Kristallen*

Auf Fehlordnung in Kristallen hat man aus Beobachtungen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Diffusion sowie aus dem Bau nicht-stöchiometrisch zusammengesetzter Kristalle geschlossen. In erster Linie kommen dafür unbesetzte Gitterplätze und Gitterteilchen auf Zwischengitterplätzen in Frage. Wenn die «Fehlordnungsenergie», d. i. die zur Schaffung eines Mol fehlgeordneter Teilchen aufzuwendende Energie, der Größenordnung 10 000 bis 20 000 cal/Mol ist und beträgt der Fehlordnungsgrad in Schmelzpunktsnähe etwa 10^{-4} , so wären zusätzlich über ein gewisses Temperaturintervall in Schmelzpunktsnähe 1 bis 2 cal zuzuführen. Das dürfte etwa den Verhältnissen bei Metallen entsprechen, die zu erwartende zusätzliche spezifische Wärme liegt an der Grenze der Meßbarkeit. Bei geeigneten Ionenkristallen [Silber-, Kupfer-(I)-Halogenide] gehen die Fehlordnungsgrade in der Nähe von Schmelz- und Umwandlungspunkten in die Gegend von 10^{-2} , was Anlaß zu beträchtlichen zusätzlichen spezifischen Wärmen gibt. Fehlordnungsenergien und Schwellenenergien für Teilchenwanderung hängen vom Gitterabstand ab. Dieser ändert sich mit der

Temperatur und mit dem Druck. Eine systematische Untersuchung der Druckabhängigkeiten führt zu wertvollen Aufschlüssen. Besonders interessant sind die Beobachtungen der Druckabhängigkeit der Diffusion und des Kirkendall-Effektes bei Metallen im Bereich bis über 5000 at. Unter Kirkendall-Effekt versteht man Längenänderungen in metallischen Diffusionssystemen, die qualitativ so beschrieben werden können, daß in einem binären System die eine Komponente schneller diffundiert als die andere.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 5 février 1963 à Lausanne

R. A. BOISSONNAS, Dr. ès sc., Privat-Docent (Sandoz S. A., Bâle),
Relations entre la structure et l'activité biologique des hormones peptidiques hypophysaires

Les progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de la synthèse peptidique ont permis non seulement de reproduire des hormones peptidiques naturelles, mais encore d'en synthétiser des analogues structuraux. En comparant les propriétés biologiques de ces analogues avec celles des hormones dont ils dérivent, on peut établir des hypothèses intéressantes sur les relations existant entre les structures chimiques et les propriétés biologiques et sur la manière dont ces hormones se fixent sur les récepteurs. Dans le domaine de l' α -MSH et de l'ACTH, le rôle joué par la longueur de la chaîne peptidique et la nature de ses extrémités a pu être mis en évidence, tant par des exemples tirés de la littérature que par des observations faites sur des peptides synthétisés dans les laboratoires du conférencier et comportant 11, 13, 20, 24 et 25 résidus d'acides aminés. Dans le domaine des hormones post-hypophysaires, l'examen d'une série de plus de soixante analogues portant des modifications en positions 2, 3, 4, 5, 7, 8 et 9 a permis de montrer que l'activité biologique n'est pas déterminée par un « centre actif » comprenant quelques acides aminés consécutifs indispensables, mais qu'elle dépend de plusieurs éléments structuraux répartis tout au long de la chaîne. *Autoréfé*

Séance du 6 mars à Lausanne

A. MOYSE (Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S.), *L'utilisation du radiocarbonate dans les études du métabolisme végétal*

Le radiocarbonate ^{14}C a été utilisé depuis 1945, sous la forme de CO_2 , pour étudier le mécanisme de la photosynthèse réalisée par les végétaux à la lumière.

1. CALVIN et ses collaborateurs¹ ont montré, à l'aide du $^{14}\text{CO}_2$, que ce dernier était d'abord fixé par un pentose, le ribulose diphosphate. Cette fixation s'accompagne de la formation d'acide phosphoglycérique et ce dernier corps est réduit par l'intervention de réducteurs et de transporteurs d'énergie (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate et adénosine triphosphate) qui prennent naissance grâce à l'énergie lumineuse fixée par les appareils chlorophylliens. La réduction de l'acide phosphoglycérique en glucides à trois atomes de carbone (trioses), la condensation de ces derniers en hexoses puis en saccharose ou en amidon, la régénération très rapide du ribulose diphosphate accepteur de CO_2 , ont pu être suivies dans de multiples détails à l'aide du radiocarbonate. Ces études ont bénéficié également de l'utilisation intensive des différentes méthodes de chromatographie. L'intérêt majeur du radio-

élément est double : il permet de distinguer, grâce à sa radioactivité, les molécules néoformées dans lesquelles il est intégré, des molécules de même nature chimique qui existent déjà dans les cellules avant même l'assimilation du CO_2 . La radioactivité est, de plus, beaucoup plus facile à détecter dans les composés n'existant qu'à l'état de traces que ne le sont les composés colorés en colorimétrie ou bien les composés insolubles que l'on peut précipiter.

2. Le radiocarbonate a également permis de suivre le sort de plusieurs des composés intermédiaires de la photosynthèse qui se trouvent engagés plus ou moins rapidement dans diverses réactions du métabolisme de fond des cellules. Ainsi, une fraction de l'acide phosphoglycérique, après déshydratation, peut être carboxylée et aboutir à l'accumulation, dans les plantes, d'acide malique. Une autre fraction peut être engagée dans les réactions d'oxydation génératrices d'acide glutamique, une autre dans la genèse d'acides aminés : α -alanine, sérine, glycolle, etc....²

L'étude de la formation des lipides, celle des pigments chlorophylliens, ont également bénéficié de l'emploi de l'élément radioactif.

3. Le radiocarbonate, sous la forme de $^{14}\text{CO}_2$, a été également utilisé dans différentes études concernant la cinétique de la photosynthèse. Ainsi, la vitesse de la photosynthèse a pu être suivie, dans les plantes, en fonction de différents aliments carbonés, nitrate ou sels ammoniacaux, en fonction de différents facteurs écologiques : température, éclaircissement, sécheresse du sol. Ces derniers travaux ont surtout été développés en U. R. S. S.

L'influence des radiations lumineuses de longueurs d'onde différentes, le pouvoir assimilateur d'énergie des différents pigments végétaux (chlorophylles, caroténoïdes et, chez les algues rouges ou bleues, phycoérythrine et phycocyanine) ont également bénéficié de l'utilisation du $^{14}\text{CO}_2$. Il en est de même dans les études de différents inhibiteurs et désherbants.

4. Différentes molécules organiques marquées au ^{14}C ont permis d'obtenir de précieux renseignements sur les transformations qu'elles subissent dans les organismes végétaux. Ainsi a été étudié, à partir de différentes substances organiques, l'assimilation de l'acide acétique marqué qui conduit à la formation des acides gras et des caoutchoucs.

Le mécanisme des oxydations cellulaires a bénéficié de l'utilisation du glucose marqué, soit uniformément, soit par son atome de carbone n° 1 ou par son atome de carbone n° 6. Ces molécules ont permis de préciser différentes modalités du métabolisme respiratoire.

La synthèse des polysaccharides (amidon, cellulose), celle des pectines et des xylanes du bois, ont également pu être étudiées à l'aide du glucose radioactif. Il en est de même de la synthèse de l'acide ascorbique.

L'utilisation de l'acétate radioactif a permis l'étude de la genèse des glucides à partir des lipides dans les germinations de graines oléagineuses. Il a également été utilisé dans des études sur la formation de divers acides organiques (sitrique, malique, succinique, citramalique) ou aminés (glutamique) dans les feuilles, soit dans les organes entiers, soit dans les organites chlorophylliens (chloroplastes) extraits des cellules. Une revue d'ensemble de ces derniers travaux a été donnée par JOLCHINE et MOYSE³.

Autoréfé

¹ M. CALVIN, *Proceedings of the Third International Congress of Biochemistry, Bruxelles 1955* (C. LIEBECQ éd.), Academic Press, New York 1956, p. 211-25.

² A. MOYSE, *Communication du V^e Congrès international de Biochimie, Moscou 1961*, Symposium n° VI, Preprint n° 112, Pergamon Press, Oxford, et Państwowe, Wydawnictwo, Naukowe, Varsovie.

³ G. JOLCHINE et A. MOYSE, *Journées scientifiques sur l'emploi des Radioisotopes en Sciences nutritionnelles et des Rayonnements ionisants en Technologie alimentaire, Strasbourg 1962, Annales de la Nutrition et de l'Alimentation* (sous presse).

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1963, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1963	Januar 1962	Januar 1963	Januar 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2 068	2 166	10 201	10 267
Organische chemische Erzeugnisse	29	46 995	37 824	28 782	31 329
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	32 787	29 997	5 062	5 079
Düngemittel	31 a	23	273	1 477	2 028
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . .	32	40 676	38 892	5 447	6 718
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5 667	4 051	3 733	2 579
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 989	3 497	2 456	2 400
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	653	633	1 048	1 199
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	110	98	192	254
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37 c	20	10	100	218
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8 931	8 717	4 343	4 112
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	8 326	8 646	16 118	16 957
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. e	2 948	2 260	14 320	14 432
Total		153 193	137 064	93 279	97 572

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, zeigt für den Monat Januar 1963, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgendes Bild:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Januar 1963	Januar 1962	Januar 1963	Januar 1962
Maschinen und Apparate	177 270	164 948	124 800	126 225
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	44 008	40 868	41 545	40 383
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	24 838	28 167	16 599	17 083
Diverse Fahrzeuge	5 078	7 858	115 362	178 774
Diverse Metalle	33 464	34 468	132 617	159 654
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	22 450	22 224	25 760	24 754
Uhren	77 513	85 791	2 778	2 623
Chemische Erzeugnisse	153 193	137 064	93 279	97 572
Textilien*	86 934	85 806	111 624	107 721
Erzeugnisse übriger Industrien	82 209	75 103	369 291	376 253
Total	706 957	682 297	1 033 655	1 131 042

* Ohne Position 5910.01.

Griechenland

Wie die Banque de Grèce mitteilt, ermächtigte die Regierung die griechischen Handelsbanken direkt, d.h. ohne Einschaltung der Staatsbank, Zahlungen aus dem Ausland entgegenzunehmen.

Jemen

Wie amtlich bekanntgegeben wurde, hat Jemen die Errichtung einer Notenbank zur Ausgabe einer neuen Landeswährung beschlossen. Der neuen Währungseinheit soll ein jemenitischer Rial zugrunde gelegt werden. Die Notenbank soll bereits im Laufe dieses Jahres errichtet werden.

Birma

Birma hat im Zusammenhang mit der am 16. Februar 1963 erfolgten Verstaatlichung des gesamten Import- und Exporthandels ab sofort alle Einfuhrlicenzen annulliert. Von dieser Maßnahme wurden auch Lizenzen betroffen, die bisher von Exporteuren als Prämie für bestimmte Ausfuhrerlöse beansprucht werden konnten.

Indien

Am 1. Februar 1963 ist das neue indische Zollgesetz als "The Customs Act 1962" in Kraft getreten. Die wichtigste Ausführungsverordnung zu diesem Gesetz ist die Zollwertverordnung 1963 (Customs Valuation Rules 1963).

Pakistan

In Washington und Karachi wurde bekanntgegeben, daß die USA Pakistan für wichtige Einfuhren im Rahmen des Fünfjahresplans eine Anleihe von 30 Millionen \$ gewähren werde. Damit soll Pakistan ermöglicht werden, u. a. Dünger und Chemikalien amerikanischen Ursprungs zu kaufen.

Kolumbien

Kolumbien hat mit Dekret Nr. 335 vom 27. Februar 1963 17 Zolltarifpositionen, für die eine Vorlizenz erforderlich war, in die Freiliste übernommen. Damit entfällt für diese Waren die Licencia previa. Unter dieses Dekret fallen u. a. organische Wirkstoffe, Vaseline und Hormone.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

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. – Die Einführung organischer Reagenzien in die qualitative und quantitative Analyse hat zu einer Vereinfachung der Arbeitsweise, einer Erhöhung der Empfindlichkeit und zu einer Steigerung der Genauigkeit beigetragen. Die vorliegende sorgfältig ausgearbeitete Studie (es handelt sich um eine englische Übersetzung des im Jahre 1959 erschienenen russischen Originals) behandelt systematisch die Möglichkeiten der Anwendung von Pyridin, Alpha-Pikolin und Urotropin als Fällungsreagenzien und zum Teil als Fällungsmedien bei der analytischen Trennung anorganischer Stoffe. Die erwähnten organischen Basen gewährleisten eine einfache und genaue Kontrolle der pH-Verhältnisse bei der Fällung der Metallionen als Hydroxide oder Sulfide. Außerdem reagieren Pyridin und Alpha-Pikolin mit einer Anzahl Metallionen unter wohl definierten Bedingungen zu stabilen leichtlöslichen Komplexen. Es ist das Verdienst von E. A. OSTROUMOV und seinen Mitarbeitern, auf dieser Grundlage eine große Zahl neuer Trennmethode entwickelt zu haben, die geeignet sind, auch schwierigere analytische Probleme, z. B. auf dem Gebiet der Mineralien, Schlacken, Seltenen Erden oder auch der Legierungen, zu klären und zu vereinfachen. Das Buch ist in sechs Abschnitte gegliedert, wobei in den beiden ersten Metallfällungen mit Pyridin behandelt werden. Der dritte bringt Niederschläge mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Pyridin, der fünfte dasselbe in Gegenwart von Urotropin, und der vierte Abschnitt widmet sich Metallfällungen mit Alpha-Pikolin. Im letzten Teil werden sämtliche Methoden übersichtlich zusammengefaßt.

E. Rey

Chemistry of the Amino Acids. 3 Bände. Von J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ. 2872 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1961. Gebunden \$ 100.00. – Zu einer Zeit, da sich immer weitere Kreise der Peptid- und Eiweißforschung zuwenden, sei es in chemischer, biologischer, medizinischer oder ernährungswissenschaftlicher Sicht, ist das Erscheinen des vorliegenden Werkes über Aminosäuren ein Ereignis. Man kann die Behandlung eines derart weitschichtigen Sachgebietes einer Gruppe von Spezialisten zur Bearbeitung übergeben. Es resultiert dann eine Sammlung von vielleicht optimalen Einzeldarstellungen. Oft fehlt aber der Zusammenhang, und andererseits ist mit Überlappungen zu rechnen. Die Darstellung wird geschlossener, wenn sie aus der Feder eines einzigen Autors stammt oder, wie hier, ein Gemeinschaftswerk von Lehrer und Schüler darstellt. Dabei wird es allerdings unvermeidlich, daß, den persönlichen Neigungen entsprechend, einzelne Kapitel einen Vorzug genießen. – Das vorliegende Werk ist in sechs Teile gegliedert. Einer Einführung über Fragen der Nomenklatur, der Konfiguration und des Vorkommens von Aminosäuren (etwa 240 Seiten) folgt im 1. Teil eine hoch-

interessante Abhandlung über «Aminosäuren und Ernährung» (etwa 290 Seiten). Der 2. Teil über physiko-chemische Aspekte ist vielleicht etwas knapp geraten (260 Seiten). Der 3. Teil behandelt die organische Chemie der Aminosäuren (600 Seiten), nämlich allgemeine Syntheseverfahren, Allgemeines über Racematspaltung, und dann sehr ausführlich die Methoden zur Synthese von Peptiden. Der 4. Teil ist Fragen der Analytik gewidmet (etwa 450 Seiten): Kolorimetrie, Titrimetrie, Manometrie, Isotopenverdünnung, mikrobiologische Methoden, Chromatographie, Sequenzanalyse von Peptiden, Spektrophotometrie, andere optische Methoden und Reinheitsprüfungen. Der Aufbereitung von Enzymen zur Bestimmung, Charakterisierung und Herstellung optisch aktiver Aminosäuren sind im 5. Teil rund 60 Seiten reserviert worden. Der 6. Teil enthält eine sehr eingehende Beschreibung jeder einzelnen Eiweißaminosäure (550 Seiten); es folgt dann eine entsprechende Darstellung über Aminosäuren, die nicht im Eiweiß vorkommen, sondern als Bestandteile anderer Naturstoffe oder aber vom rein chemischen Standpunkt aus ein gewisses Interesse verdienen (450 Seiten). – Der Peptidchemiker z. B. findet eine ausführliche Besprechung fast aller Schutzgruppen und Kupplungsmethoden. Er vermißt hingegen oft eine kritische Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahren. Andererseits macht die erfreulich große Anzahl eingestreuter Beispiele (z. B. 178 im Teil 3!) das Werk zu einem sehr praktischen Arbeitsbuch. Über viele Derivate (es fehlen aber u. a. die Diketopiperazine) finden sich ausführliche Tabellen mit Schmelzpunkten, spezifischen Drehungen usw. Leider ist in dieser Beziehung keine Vollständigkeit angestrebt worden. – Am besten geglückt erscheint der letzte Teil mit der Beschreibung der einzelnen Aminosäuren. Besonders stark betont wird das Reinheitsproblem. Dieses stellt sich, wo immer mit Aminosäuren gearbeitet wird, und es ist leider eine Tatsache, daß man ihm häufig nicht die gebührende Beachtung schenkt. – Das Werk enthält über 7000 Literaturzitate. Dem Inhaltsverzeichnis (fast 100 Seiten am Schluß des 3. Bandes) fehlt zum Teil die Übersicht, und andererseits sind einige Lücken festzustellen. – Der im Jahre 1959 viel zu früh verstorbene JESSE PHILIP GREENSTEIN hat die Entwicklung der Aminosäure-Chemie zum großen Teil miterlebt und in wesentlichen Punkten mitgestaltet. Er war wie kaum ein anderer durch seine Laufbahn berufen, das heutige Wissen umfassend darzustellen. In seinen historischen Einleitungen zu manchem Kapitel und in häufigen Zitaten (Originalsprache!) wird auch das Werk früherer Forschergenerationen wieder lebendig. Die profunde Belesenheit der beiden Autoren, ihr großes praktisches Wissen auf allen möglichen Gebieten und ihr wissenschaftliches Verantwortungsgefühl verschmelzen in seltenem Maße zu einer glücklichen Einheit. Es ist wenig wahrscheinlich, daß etwas Ähnliches nochmals unternommen wird. – Der «Greenstein-Winitz» ist ein einzigartiges Nachschlagewerk, und zwar nicht nur für den Spezialisten, sondern auch für denjenigen, der dem Aminosäuregebiet ein

allgemeines wissenschaftliches Interesse entgegenbringt. Es sei in diesem Zusammenhang ein Satz von EMIL FISCHER zitiert: «... die Eingeweihten werden niemals daran gezweifelt haben, daß die organische Chemie, deren Wiege bei den Proteinen gestanden hat, sich ihnen schließlich wieder zuwenden wird» (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 39 [1906] 530).
M. Scheer und M. Brenner

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. 13. Band: *The Alkali Metal Ions in Biology.* Von H. H. USSING, P. KRÜHÖFFER, J. HESSTHAYSEN und N. A. THORN. XII + 598 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960. Broschiert DM 128.-. – Dieser neue Band in der Monographien-Reihe des Handbuchs der Pharmakologie besteht aus zwei Teilen. Der erste, von H. H. USSING verfaßte Teil befaßt sich mit den Alkaliionen in isolierten Zellen und Geweben und stellt, nach einer Darstellung der Alkaliwirkungen in Enzymsystemen und Mitochondrien, die Frage des Membrantransportes durch Zellmembranen und Zellverbände in den Vordergrund. Neben der Darstellung des Austauschs durch die Membranen einzelner Zellen der verschiedensten Art und ihrer als «passiver Transport» und «aktiver Transport» bezeichneten verschiedenen Komponenten kommt auch die Bedeutung der Alkaliionenverschiebung für die Erregungsleitung an Nerven und anderen erregbaren Zellen ausführlich zur Darstellung, ebenso ihre Bedeutung für die Muskelkontraktion. – Im zweiten Teil, der von KRÜHÖFFER, HESSTHAYSEN und THORN ausgearbeitet ist, wird das Schicksal der Alkaliionen im Gesamtorganismus dargestellt, die Verteilung zwischen Geweben und Außenflüssigkeiten, die Ausscheidung durch die Niere, die Frage der austauschbaren Fraktionen für Natrium und Kalium und der Transport der Ionen durch andere Drüsenstrukturen. Auch die intestinale Resorption wird dargestellt. – Schließlich ist ein Abschnitt dem Kapitel der Folgen des Überschusses sowie des Mangels der beiden Ionen im Versuch und in der Klinik gewidmet. – Das groß angelegte und in gewohnter Weise vom Verlag Springer vorzüglich ausgestattete Werk führt in vorzüglicher Weise in ein modernes Gebiet der Biologie ein, dessen Rahmen sehr viel weiter gespannt ist, als dem Handbuchtitel *Experimentelle Pharmakologie* entsprechen würde und bildet ein unschätzbares Nachschlagewerk für dieses in raschster Entwicklung befindliche Gebiet.
W. Wilbrandt

Werkstoff-Tabelle. Dritte Bearbeitung, 11. Lieferung. Herausgegeben vom Dechema-Erfahrungsaustausch. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Kostenbeitrag DM 40.- (für Mitglieder der Dechema DM 32.-). – Ziel der Dechema-Werkstoff-Tabelle ist es, die mannigfachen Erfahrungen und Kenntnisse über die Brauchbarkeit von Werkstoffen in möglichst knapper und übersichtlicher Form darzustellen. Sie soll darüber hinaus die Benutzer zur Ergänzung anregen. Bei der vorliegenden dritten Bearbeitung wurde der Tabelle eine grundsätzlich neue Form gegeben. Für jeden Werkstoff und für jedes angreifende Mittel wurde ein besonderes Blatt angelegt. Neue Erfahrungen sollen den Benutzern der Tabelle laufend mitgeteilt werden in Form von Ergänzungsblättern oder durch Neubearbeitung eines bereits vorliegenden Blattes. – Das gesamte Werk gliedert sich in zwei Hauptteile: a) Blätter «Physikalische Eigenschaften» für etwa hundert Werkstofftypen, b) Blätter «Chemische Beständigkeit» mit Angabe der Einwirkung von etwa neunhundert angreifenden Mitteln auf die etwa hundert Werkstofftypen. Die Ordnung der Einzelblätter innerhalb der Hauptteile ist alphabetisch. Bei den Werkstoffen werden drei Hauptgruppen unterschieden: Metalle, nichtmetallische anorganische Werkstoffe und Werkstoffe vorwiegend organischer Natur. Handelsnamen werden tunlichst vermieden. – Die Herausgeber weisen in den Erläuterungen zu den Tabellen darauf hin, daß diese kein Rezeptbuch darstellen, aus dem man kritiklos Angaben entnehmen kann, sondern ein Wegweiser zur Ausscheidung ganz ungeeigneter und zur näheren Prüfung bereits angewandeter Werkstoffe, im Hinblick auf ein bestimmtes Problem. Sicherheit bietet in allen Fällen erst der Versuch, da es nie möglich sein wird, alle Faktoren, die ein abweichendes Verhalten bewirken können, in einer tabellarischen Aufstellung zu berücksichtigen. – Die vorliegende 11. Lieferung umfaßt die Einzelblätter von 100 meist anorganischen Salzen in alphabetischer Reihenfolge, von «Natriumaluminat» bis «Natriumpyrosulfit». Der Druck der mit Lochung versehenen Blätter ist sorgfältig.
F. Aebi

Analytik des Kaliums. Klassische und moderne Trennungs- und Bestimmungsmethoden mit Leistungsvergleichen in kritischer Sicht. Von H. TOLLERT. Die chemische Analyse, Band 51. XVI + 407 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1962. Gebunden DM 79.-. – Dr. HANS TOLLERT hat die nicht leichte Aufgabe bewältigt, die Analytik des Ka-

liums in einer 416 Seiten umfassenden Monographie zusammenzufassen. Dabei mußten neben vielen eigenen Erfahrungen etwa tausend Veröffentlichungen bearbeitet werden. – Wie alle naturwissenschaftlichen Disziplinen hat auch die analytische Chemie des Kaliums in den letzten drei Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung durchgemacht. Das vorliegende Buch bringt diese Entwicklung in einer sehr übersichtlichen Form und Gründlichkeit zur Darstellung. Das Buch besteht aus drei Teilen: *Der erste Teil* befaßt sich eingehend mit den physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden. Nicht weniger als 22 verschiedene Verfahren können herangezogen werden, wobei die spektralanalytischen bzw. flammenphotometrischen Methoden an erster Stelle stehen. Sonderfälle, bei denen diese Methoden nicht ohne weiteres eingesetzt werden können, sind im dritten Teil behandelt worden. *Der zweite Teil:* In diesem werden die naßchemischen modernen und klassischen Trennungs- und Bestimmungsmethoden behandelt, wobei auch weniger gebräuchliche Verfahren wiedergegeben werden. Die Bewertung der Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit einiger häufig angewandter gravimetrischer Bestimmungsmethoden ist besonders wertvoll. *Der dritte Teil:* In diesem letzten Teil kommen die Anwendungen in den Gebieten Landwirtschaft, Botanik, Nahrungsmittelindustrie, Medizin, Wasser, Physik, chemische Industrie, Pharmazie, Geologie und Mineralogie, Glasindustrie, keramische Industrie, Zementindustrie, Metalle und Schlacken, Aschen und Kohlen zur Darstellung. – Ein ausführliches Literaturverzeichnis beschließt diese bemerkenswerte Monographie, die jedem Analytiker empfohlen werden kann.
P. Urech

Introduction to Chemical Instrumentation. Electronic Signals and Operations. Von EDWARD J. BAIR. VI + 349 Seiten. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York/Toronto/London 1962. – Die vorliegende Einführung in die chemische Instrumentation möchte in elementarer Form gewisse Grundkenntnisse der Elektronik, der Informationstheorie und der Regeltechnik vermitteln, auf welche der Chemiker im Hinblick auf den Trend zur Automatisierung laboratoriums-mäßiger Routinearbeit und zur Verwendung elektronischer Bauelemente bei der Konstruktion selbst einfacher Meß- und Steuergeräte nicht verzichten sollte, sofern er am Verständnis und am sinnvollen Einsatz seiner apparativen Hilfsmittel interessiert ist. – Der Leser findet ein heterogenes Stoffgebiet in didaktisch ansprechender Form dargestellt, wobei die nötige Auswahl ausschließlich auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnitten ist. Nach einem Überblick über Signale, die aus chemischen Signalquellen stammen und einer elektronischen Verarbeitung zugänglich sind (elektromagnetische und Korpustelstrahlung, elektrische Ströme und Potentiale), wird die Wirkungsweise wichtiger Bauteile (Widerstände, Kondensatoren, Röhren, Halbleiter) und ganzer Funktionselemente dargestellt. Neben Verstärkern und Oszillatoren finden vor allem nichtlineare Stromkreise (Multivibratoren, Trigger, Begrenzer usw.) Berücksichtigung. Ein Kapitel über Analyse linearer Kreise dürfte etwas höhere Ansprüche an die Aufnahmebereitschaft des Lesers stellen. – Mit praktischen Hinweisen und detaillierten Schaltschemata möchte der Autor offenbar den Selbstbau von Versuchsschaltungen anregen, wenn auch die Zusammenstellung komplizierterer Meßanordnungen, von denen repräsentative Beispiele ausführlich diskutiert werden, für den Laien immer problematisch bleibt. Der Anfänger wird eine Aufklärung darüber vermissen, an welcher Stelle sich eine Eigenkonstruktion lohnt und wo besser von Anfang an auf käufliche Schaltungen zurückgegriffen wird. – Die Ausstattung des Werkes ist angemessen; verschiedentlich wäre eine sorgfältigere Korrektur und eine einheitliche Verwendung der Symbole wünschenswert gewesen.
Eberhard Schmidt

The Analytical Chemistry of Indium. De A. I. BUSEV. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 5. XVI + 288 pages. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1962. Relié 82 s. – Ces monographies sont précieuses pour le chimiste analyste surtout, et c'est le cas dans cet ouvrage, lorsque les diverses rubriques sont bien ordonnées et que l'auteur fait une synthèse du problème plutôt qu'une simple compilation. – Dans un premier chapitre, les propriétés physico-chimiques de l'indium et plus spécialement celles qui intéressent le chimiste analyste sont passées en revue: potentiels ox-red, dismutation, constantes d'équilibre des complexes, produit de solubilité, principales méthodes de détection, ions gênants, etc. Un tableau de sensibilité montre que l'analyse par activation aux neutrons est dix mille fois plus sensible que la plus sensible des autres méthodes, et que la méthode colorimétrique à la 8-hydroxyquinoléine permet de doser jusqu'à 0,2 µg par ml d'indium. Le Professeur A. I. BUSEV est un spécialiste reconnu de l'indium. Aussi lui est-il possible d'émettre une opinion sur la valeur des méthodes

proposées, et il le fait souvent au cours de cet exposé. Le chapitre 2 traite des méthodes de dosage basées sur l'hydrolyse de composés de l'indium. Nous regrettons en passant, une fois de plus, que le terme hydrolyse soit appliqué dans des cas particuliers alors que dans la théorie de BRÖNSTED, c'est un phénomène tout-à-fait général. – Il est décrit au chapitre 3 les méthodes basées sur la précipitation de l'ion I^{+3} par les anions inorganiques [S^{--} , $Fe(CN)_6^{-4}$, PO_4^{-3} , etc.] et les techniques d'identification, de dosages et de séparations qui en dérivent. Les méthodes basées sur la formation des ions complexes de l'indium avec les halogènes et le SCN^- sont traitées au chapitre suivant. On y trouve de précieux renseignements sur les constantes de ces complexes, sur leurs propriétés et sur les applications analytiques de ceux-ci. Les chapitres V, VI, VII, VIII, IX et X traitent respectivement des complexes avec les acides carboxyliques et les acides aminopolycarboxyliques, de même que divers autres réactifs organiques, les méthodes basées sur la formation des composés de l'indium avec les réactifs organiques renfermant le groupe hydroxyle, les méthodes basées sur la formation des composés de l'indium avec des réactifs organiques renfermant le groupe sulfhydryle, les méthodes basées sur la réduction de l'ion trivalent de l'indium, les méthodes spectrographiques et la spectrographie par rayons X, et enfin les méthodes radioactives de détermination de l'indium. La bibliographie comporte 476 références; elle a été arrêtée en 1958. – En résumé, un excellent ouvrage qui, comme nous l'avons dit, rendra de grands services au chimiste analyste qui s'occupe du dosage de cet élément.

D. Monnier

Chimie Minérale Théorique et Expérimentale à l'usage de l'enseignement supérieur, vol. I. de F. GALLAIS. 2^e édition. 401 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Relié 55 F. – La première édition de cet ouvrage a été fort bien accueillie et nous sommes certains qu'il en sera de même de celle-ci car elle a été profondément remaniée dans le même esprit et augmentée. Elle comprend en effet, maintenant, deux volumes. Nous n'avons entre les mains que le premier. Il s'intitule: *Bases théoriques de la chimie*. L'auteur fait appel plus au raisonnement qu'à la mémoire. Chaque sujet est présenté de façon fort suggestive, la théorie électronique y est particulièrement développée et permet de donner une explication logique à de nombreux phénomènes. – Citons les principaux chapitres de ce tome I: Le premier traite des bases théoriques de la chimie: notions et lois fondamentales, structure discontinue de la matière, électronique, symboles et structure moléculaire, classification périodique, constitution de l'atome, les molécules discrètes, les réseaux cristallins. – Le chapitre 2, intitulé la réaction chimique, a pour objet l'énergétique des réactions chimiques, la cinétique chimique, l'équilibre chimique, l'équilibre ionique, l'équilibre d'oxydo-réduction, la tautométrie et la mésométrie et la règle des phases. Nous regrettons une fois de plus que la théorie classique des acides et des bases n'ait pas été complètement supplantée par celle du proton, la seule valable actuellement en chimie minérale et analytique et la seule qui permette un développement logique grâce auquel, par exemple, l'hydrolyse n'est plus un cas particulier. – Cet ouvrage est agréable à consulter et les exposés y sont présentés avec clarté, les dessins et schémas sont très soignés et d'une façon générale la présentation est impeccable. – Il rendra, comme son prédécesseur, de grands services aux étudiants des Universités et des grandes écoles.

D. Monnier

Autoxidation and Antioxydants, Vol. II. Herausgegeben von W. O. LUNDBERG. XV + 706 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 188 s. – Mit dem vorliegenden zweiten Band findet das verdienstvolle Unternehmen, den gesamten Problembereich der Autoxydation in Wissenschaft und Technik zusammenfassend darzustellen und zu beschreiben, seinen Abschluß. Er ist, im Gegensatz zum ersten, die theoretischen Grundlagen umfassenden Band, ganz auf die praktischen, technischen Aspekte der autoxydativen Prozesse, hauptsächlich auf dem Gebiete der Nahrungsmittel, ausgerichtet. Der gesamte Stoff ist nach der Art der industriellen Produkte und zum Teil nach der Natur der in ihnen stattfindenden chemischen Prozesse in elf Kapitel unterteilt. Ein erstes Kapitel befaßt sich mit den zu ranzigen Produkten führenden oxydativen Vorgängen in Speisefetten und Ölen. Besondere Beachtung ist der exakten Definition dieses Zustandes und seiner analytischen Erfassung geschenkt. Ein allgemeines Kapitel enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen, industriell verwendeten Antioxydantien mit ausführlichen Angaben über Applikation, wirksame und zulässige Konzentration und über die – vorwiegend auf die Verhältnisse in den USA ausgerichtet – bestehenden behördlichen Vorschriften über die Anwendung von oxydations-

hemmenden Stoffen in der Nahrungsmittelindustrie. In weiteren zwei Aufsätzen werden verschiedene Arten und Grade der oxydativen Zerstörung von andern wichtigen Nahrungsmitteln, wie Fleisch, Getreideprodukten, Früchten und Kaffee, und die «Geschmacks-umkehrung» bei Fetten und Ölen in frühen Stadien der Autoxydation behandelt. Daran schließen sich zwei kleinere Kapitel über oxydative Polymerisation und ihre wichtigen technischen Anwendungen, wie Fabrikation von Schutzüberzügen, Linoleum usw., und über die in Farben und Lacken sich abspielenden Prozesse der Trocknung und Härtung an. Der ganze Problembereich der Autoxydation und der Anwendung von Antioxydantien wird in größeren Kapiteln gesondert und ausführlich besprochen: 1. für Erdölprodukte, 2. für den natürlichen Kautschuk und 3. für synthetische hochpolymere Stoffe. Ein Schlußkapitel befaßt sich – als Ergänzung des theoretischen biochemischen Teils im ersten Band – mit verschiedenen *in vivo* stattfindenden Autoxydationen. – Eine in ihrem Aufbau klare und logische Darstellung des riesigen Detailwissens war nicht leicht und eine teilweise Überlappung des Stoffes in den einzelnen, voneinander unabhängig konzipierten Aufsätzen nicht immer vermeidbar. Das Buch stellt aber zweifellos eine überaus reiche und wertvolle Sammlung von Erfahrungen auf dem Gebiete der Autoxydation und der Autoxydationshemmung dar, und es dürfte für jeden Chemiker, der in der Praxis auf solche Probleme stößt, speziell natürlich für den Nahrungsmittelchemiker, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel und Nachschlagewerk werden.

S. Fallab

Progress in Nuclear Energy, Vol. 3, 1 à 3, série IX: *Analytical Chemistry*. Edité par G. E. CROUTHAMEL. 93 pages. Pergamon Press, London 1962. Broché 30 s. – Sous la forme d'un fascicule séparé vient de paraître la première partie du 3^e volume consacré à la chimie analytique, de la série «Progress in Nuclear Energy». Cet ouvrage rassemble trois mémoires indépendants qui font le point de l'avancement de quelques-unes des méthodes radiochimiques modernes. La première monographie, due à T. T. SUGIHARA, traite des séparations radiochimiques aux faibles radioactivités. Les méthodes de comptage des basses activités (*low-level counting*) connaissent un succès sans cesse accru et s'accompagnent de plus en plus de séparations radiochimiques préalables; or il n'est souvent pas possible de transposer les méthodes classiques sans de nombreux contrôles; l'auteur en décrit plusieurs: détermination en blanc et manière de diminuer la correction correspondante, identification des radionuclides séparés; il formule plusieurs règles générales et termine en présentant quelques exemples de séparations aux faibles radioactivités. La seconde monographie traite d'un sujet plus technique, la détermination de la proportion des fissions dans l'uranium des réacteurs (B. F. RIDER et C. P. RUIZ); par l'analyse radiochimique de la teneur en produits de fission et par la spectrographie de masse on obtient des résultats concordants plus précis que ne le permettent les méthodes non-destructives comme la dosimétrie du flux de neutrons intégré. Enfin, la troisième monographie, due à M. J. STEINDLER, parle des problèmes provoqués par la présence des radiations ionisantes lors de la manipulation des actinides: à cause des précautions que l'opérateur doit prendre pour sauvegarder sa santé, mais surtout pour éviter ou réduire le plus possible les transformations inopportunes des espèces chimiques manipulées, la chimie expérimentale des actinides se distingue passablement des méthodes chimiques classiques. L'auteur décrit successivement le cas du thorium, de l'uranium, du plutonium, de l'américium, du protactinium, du neptunium et des transamériciens. Ce mémoire est d'autant plus intéressant qu'il s'appuie sur de nombreux travaux n'ayant fait l'objet que de républications mal accessibles généralement.

P. Lerch

Ionen-Austauscher. Eigenschaften und Anwendungen. Von K. DORFNER. VIII + 163 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Gebunden DM 28.-. – Die große Bedeutung der Ionenaustauscher für Laboratorium und industrielle Anwendungen läßt eine kurze, taschenbuchartige Darstellung des Gebietes als wünschenswert erscheinen. Die vorliegende Darstellung bespricht die Arbeitsverfahren, die chemische Zusammensetzung der Ionenaustauschertypen des Handels, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, ihre Anwendung in der präparativen Chemie, in der Pharmazie und Medizin, in der analytischen Chemie und im industriellen Maßstab. Recht nützlich ist eine Reihe von Tabellen, die sich mit der Anwendung, der Zusammensetzung und den Eigenschaften von Austauschern befassen. Sie ermöglichen eine rasche Orientierung. Beim genaueren Studium des Buches fällt auf, daß die Darstellung in den Einzelheiten nicht immer klar und präzise ist. So sei z. B. die Seite 113 herausgegriffen, bei der im Zusammenhang mit der Bodentheorie die Größe

HETP erwähnt wird, ohne auszusagen, wie diese Größe bezeichnet wird (Height Equivalent of a Theoretical Plate). Auf der gleichen Seite findet man eine Gleichung, zu der gesagt wird, daß man aus ihr den Einfluß der Temperatur auf eine chromatographische Trennung ablesen könne. Dies stimmt nur indirekt, indem einzelne der darin vorkommenden Größen (z.B. die Diffusionskonstante) temperaturabhängig sind. Die Temperatur selbst kommt jedoch nicht vor, so daß die gewählte Ausdrucksweise ungenau ist. Ein weiteres Beispiel betrifft die Abbildung 35, die im Text ungenügend erklärt ist. Weiter ist es für den mit den Einzelheiten nicht Vertrauten unklar, wie eine Milchsäurelösung den pH-Wert 3,19 und eine andere Milchsäurelösung den pH-Wert 7 hat (S. 119). Hier wäre ein Zusatz nötig, der auf die verwendeten Puffer hinweist. Trotz der wie erwähnt zum Teil recht nützlichen Angaben des Büchleins können wir es als Ganzes aus einem einzigen Grunde nicht empfehlen: Es ist unseres Erachtens eine Zumutung, für ein Büchlein im Oktavformat von 163 Seiten einen Preis von DM 28.– zahlen zu sollen!

H. Zollinger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich und W. Jost. 14. und 15. neubearbeitete Auflage. XVI + 446 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963. Gebunden DM 23.40.

Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. Herausgegeben von F. Meyers und L. Brandt. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Nr. 1114: *Über ein physikalisches Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffs im ternären Gemisch mit Stickstoff und Kohlenmonoxyd.* Von S. Eckhard. 64 Seiten. Broschiert DM 39.80. – Nr. 1141: *Arbeiten auf dem Gebiet der Sulfonsäuren, insbesondere der ein- und mehrwertigen aliphatischen Sulfonsäuren.* Von B. Helferich. 19 Seiten. Broschiert DM 8.40.

Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Lfg. I. Von S. W. Souci, W. Fachmann und H. Kraut. 28 Seiten + 200 Tabellen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1962. Ringbuch DM 40.–.

Die Kinetik der Wirkung von Effektoren auf stationäre Ferment-systeme. Von H. D. Ohlenbusch. VI + 36 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Broschiert DM 9.80.

Design of Equilibrium Stage Processes. Von B. D. Smith. XII + 647 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1963. Gebunden £6 15 s 6d.

Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 2: Electrochemical Engineering. Von P. Delahay und C. W. Tobias. XII + 300 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 90s.

Fachwörterbuch für die Glasindustrie in zwei Teilen: Englisch-Deutsch. Deutsch-Englisch. Von E. Hoffmann. 160 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 26.–.

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Publié sous la direction de P. P. Masson & Cie, Paris. Tome VIII, troisième fascicule: *Germanium, Etain, Plomb.* 816 pages. Relié 148 F. – Tome IX: *Titane, Zirconium, Thorium.* 1212 pages. Relié 212 F.

Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von Lokalanästhetika. Von J. Büchi und X. Perlia. 284 Seiten. Editio Cantor, Aulendorf (Württemberg) 1962. Gebunden DM 25.–.

Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications. Vol. 20. Von R. S. Harris, I. G. Wool, G. F. Marrian und K. V. Thimann. XVIII + 707 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 16.00.

Advances in Clinical Chemistry, Vol. 5. Von H. Sobotka und C. P. Stewart. XIV + 330 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 12.00.

Radiation Effects on Organic Materials. Von R. O. Bolt und J. G. Carroll. XVI + 576 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 13.50.

Advances in Food Research, Vol. 11. Von C. O. Chichester, E. M. Mraz und C. P. Stewart. X + 454 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 14.50.

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 5. Herausgegeben von H. Miessner. 1113 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 120.–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lanacron-Farbstoffe auf Wolle.* Unter der Bezeichnung «Lanacron-Farbstoffe» bringt die CIBA eine neue Farbstoffklasse für die Echtfärbung von Wolle in allen Verarbeitungsstadien, von Naturseide und von Polyamidfaserstoffen in den Handel. Es handelt sich dabei um völlig neuartige, vormetallisierte Farbstoffe zur Herstellung von echten, vollen und tiefen Nuancen. In dieser Anwendung vermögen die Lanacron-Farbstoffe vorteilhaft an die Stelle von Chromfarbstoffen zu treten. Sie werden nach einem äußerst einfachen, zeitsparenden und wirtschaftlichen Färbeverfahren ohne Chromierung gefärbt, sind besonders ausgiebig, und ihre Färbungen sind gegenüber denen von Chromfarbstoffen meist lichtechter und in den Naßeigenschaften ebenbürtig. Zum Färben von hellen Nuancen werden diese Farbstoffe nicht empfohlen. Als erste Vertreter dieser Farbstoffklasse sind die beiden Marken Lanacronrotbraun R und Lanacrondunkelbraun GR, beides Originalprodukte der CIBA, herausgekommen. Musterkarte Nr. 3210/62.

® *Chlorantinlichtblau A2GLL* ergibt auf Baumwolle und regenerierten Cellulosefaserstoffen grünstichige, reine Blau nuances von guter Lichtechtheit. Die Naßeigenschaften lassen sich durch eine Nachbehandlung mit ® Lyofix EW, Lyofix SB konz. oder ® Coprantex B verbessern. Als besonderer Vorteil gegenüber der bekannten Marke Chlorantinlichtblau AGLL ist das sehr gute Ausziehvermögen hervorzuheben. Chlorantinlichtblau A2GLL deckt tote Baumwolle, ergibt eine gute Acetatkunstseidenreserve und ist für Kunstharzappreturen gut geeignet. Der neue Farbstoff kann nach dem Ausziehverfahren oder nach dem Foulardverfahren angewendet werden. Überdies eignet er sich für den Direktdruck.

® *Terasilviolett 5R mikrodispers Granulat*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt in Färbung und Druck rotstichige Violettöne von sehr guter Lichtechtheit, guter Sublimierechtheit und sehr guten Gebrauchs- und Fabrikationseigenschaften. Der Farbstoff baut bis zu vollen Nuancen sehr gut auf und ist ein wertvolles Kombinations-

element. Er ist nach dem Hochtemperatur-, dem Carrier- und Thermofixier-Verfahren färbbar, im Druck nach dem Dämpf- und dem Thermofixier-Verfahren anwendbar. Terasilviolett 5R mikrodispers Granulat wird zum Färben und für den Druck von Polyesterfaserstoffen und deren Mischungen mit Wolle oder Cellulosefaserstoffen empfohlen.

® *Cibalanbrillantblau RL* ergibt auf Wolle, Naturseide und Polyamidfaserstoffen reine, lebhafte Blautöne, deren Echtheiten dem bekannten Standard der Cibalan- und Cibalanbrillant-Farbstoffe entsprechen. – In der Anwendung auf Polyamidfasern eignet sich Cibalanbrillantblau RL, zusammen mit Cibalanbrillantgelb 3GL und Cibalanbrillantrot BL, sehr gut für die Trichromiefärberei. – Cibalanbrillantblau RL eignet sich für das Färben von Wolle, Naturseide und Polyamidfasern in allen Verarbeitungsstadien, außerdem für den Direktdruck und den Vigoureuxdruck.

® *Cibacronrotbraun RP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist vor allem ein Druck- und Foulardier-Farbstoff, der jedoch in der Färberei auch nach dem Ausziehverfahren eingesetzt werden kann. Es handelt sich um einen einheitlichen Farbstoff, mit dem sich auf nativen und regenerierten Cellulosefasern – im Druck auch auf Wolle – satte, stark rotstichige Brauntöne von guter Lichtechtheit erzielen lassen. Die Drucke und Färbungen sind trockenreinigungsbeständig und für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzausrüstungen geeignet.

® *Uvitex OB*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optisches Aufhellmittel für plastische Massen, Synthesefasern, Spinnmassen, Lacke, Fette, Öle und andere organische Materialien. Man erhält damit brillante, blautichige Aufhellereffekte von außerordentlicher Lichtechtheit, ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und hoher chemischer Stabilität. Uvitex OB ist in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln löslich und kann auch direkt ins Polymermaterial eingebracht werden.

® Registrierte Marke.

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

Trennverfahren*

Quantitative Aspects of Gas Chromatography**

By R. S. EVANS and R. P. W. SCOTT

W. G. Pye & Company Ltd., Cambridge (England)

Introduction

During the last few years the developments in gas chromatography have been largely confined to improving the efficiency or resolving power of column systems, developing more sensitive detectors and extending the fields of application. Relatively little work however has been published dealing with the accuracy and precision of analyses carried out with gas chromatographic equipment. There is a general feeling amongst workers using the technique that the precision of quantitative results obtained from the gas chromatograph leaves a lot to be desired and it is not surprising that considerable attention is now being paid to the accuracy that can be obtained from gas chromatographic apparatus. This paper will consider the various factors which may produce sources of error in quantitative analysis, and will attempt to suggest techniques for overcoming them. Methods for examining the different parts of the equipment will be described with a view to assessing their effect on quantitative accuracy and recommendations will be given as to the best method of operation of the apparatus and the best method of assessing the result. As the technique develops, the design of gas chromatographic equipment will change and some of the recommendations given in

this paper may need modification or eventually may even become unnecessary. However, it is hoped that the ideas put forward will aid present day workers in obtaining improved accuracy and precision from their apparatus.

Factors Affecting Quantitative Accuracy

In any gas chromatographic analysis there are five main sources of error that can affect the accuracy of the result:

1. The sample obtained must be representative and it must be stored in such a manner that its composition remains unaltered throughout a series of duplicate or replicate tests.
2. The injection system must be capable of placing a representative sample on the column and the injection device must not permit preferential loss of low boiling materials. Its absolute precision must be sufficient to permit a charge to be placed on the column to produce peaks of the required size.
3. The column system must be capable of giving adequate separation of the substances of interest, and the adsorption effects of the support or column wall must be reduced to the limit where the accuracy of the quantitative analysis is not affected. If this is not possible, the effect of the residual adsorption must be taken into account in assessing the results.
4. The detecting system (which includes both the detector itself and any ancillary amplifier and recorder) must have a linear or known response.
5. The results obtained, whether as a chromatogram drawn upon a chart or as a series of numbers from a digital integrator, must be correctly interpreted.

The effect of each of these aspects will now be considered in detail.

* Aus urheberrechtlichen Gründen können folgende drei an der ILMAC-Fachtagung 1962 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über Trennverfahren gehaltenen Vorträge nicht abgedruckt werden:

E. STAHL: Entwicklung und Anwendung der Dünnschichtchromatographie.

M. BRENNER: Dünnschichtchromatographie, R_f -Wert und chemische Struktur.

H. R. BOLLIGER: Die Dünnschichtchromatographie der Vitamine.

Der stoffliche Inhalt dieser Vorträge findet sich, von denselben Autoren behandelt, in dem 1962 vom Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, herausgegebenen Buch: *Dünnschichtchromatographie*. Ein Laboratoriumshandbuch. Herausgegeben von EGON STAHL.

Der Vortrag von E. BAYER (Präparative Gas-Chromatographie) erscheint erst im Juni-Heft

** Lecture presented at the Technical Congress of the 2nd International Exhibition of Laboratory Measurement and Automation Techniques in Chemistry (ILMAC), October 15th to 20th 1962, in Basel (Switzerland).

Sample

Gas chromatography is inherently a method for analysing volatile substances; if these substances are highly volatile (e.g. low boiling esters, alcohols or hydrocarbons) then the method of obtaining the sample and the method of storing it can be a considerable source of error if carelessly carried out. If a sample containing a small percentage of a very volatile substance is contained in a stoppered vessel half filled and if k is the partition coefficient of that substance with respect to the bulk of the liquid, then already $\frac{1}{k}$ of the sample is lost in the air space above the liquid. Each time the vessel is opened to take a sample, due to the high rate of diffusion of the sample in the gas phase, $\frac{1}{k}$ of the substance contained in the bottle is lost. If the vessel, half filled, contains a 1% solution of a volatile substance and k for that substance is 20 with respect to the bulk of the liquid, and if at the same time, it is assumed that there is no error associated with the gas chromatograph, then the first analysis will give a result for the component of 0.95% instead of 1%. The second analysis will give 0.90% and the third 0.86%. The difference between each result is solely due to the method of storing the sample. In the practice of gas chromatography, it is very common to store the sample in a small phial, often only about a quarter filled, and under such circumstances the errors quoted may be increased by a factor of three. It follows, therefore, that samples of volatile mixtures for analysis should be stored in vessels that are completely filled, the aperture being as narrow as possible, and the sample taken for analysis as rapidly as possible. If the sample is to be stored for any length of time it is essential to seal it in a glass tube. It should be pointed out, however, that as the partition coefficient k increases, this effect is reduced, particularly if the component becomes a major constituent of the mixture.

Injection Systems

There are two main types of injection device for liquids, one employing the hypodermic syringe and the other employing the micropipette.

Prior to the introduction of the microlitre syringe the pipette system was usually employed with the high sensitivity detectors. This was because, with the aid of the glass capillary, pipettes could be made that held a few micrograms of charge. The pipette system can be used in two ways, either by discharge onto an open column as described by MARTIN and JAMES¹ or with a closed system as described by SCOTT². The former necessitates the interruption of the column flow, removal of the column closure and the discharge of the pipette onto the top of the column packing. The column closure is then

replaced and column flow continued. The closed pipette system incorporates a sealed chamber exterior to the column in which the pipette is placed prior to injection. Connection is then made to the column by way of a suitable tap system and the pipette allowed to fall onto the top of the column and discharge onto the packing. The pipette is then withdrawn into the chamber by means of a magnet and the tap system closed. The pipette system tends to allow a certain loss of the more volatile constituents of the mixture into the gas phase above the packing of the column. This results in a low value being obtained for the more volatile constituents, and, if normalisation of the chromatogram has been carried out, a corresponding increase in the apparent proportion of the high boiling materials. Due to the fact that the pipette normally has a large exterior surface, this also tends to hold some of the charge from which the more volatile substances evaporate during transfer to the column. When the pipette is placed on the packing at the column temperature the higher boiling materials from the exterior surface of the pipette evaporate onto the column and again produce an apparent increase in the quantity of these components. Until recently the closed pipette system was the only method for introducing the charge onto a column operating at high inlet pressure. HURRELL³ however, has devised a serum cap system that allows injection of samples onto a column operating at high inlet pressures, using the Hamilton microlitre syringe. With the device of HURRELL available, the microlitre syringe system of injection is likely to become the preferred method. The advantage of the syringe system of injection lies in the fact that the needle can be plunged into the column packing and thus when discharged, vapour is prevented from diffusing back into the air space above the column packing. The G.L.C. Working Group of the Standard Tar Products Tests Committee has recently carried out a series of repetitive tests in Britain to assess, amongst other factors, the representability of charges made by the two types of injection system. It is hoped that this work will be published in due course in *The Analyst*. In the meantime it can be stated that there appears to be strong evidence that the hypodermic syringe method of injection gives a more representative charge onto the column than does the pipette system. It should be pointed out, however, that if the sample concerned is relatively involatile, such as the higher fatty acid esters, high boiling hydrocarbons etc. then the relative advantage of the hypodermic syringe over the pipette system is not nearly so significant.

Column System

It is obvious that in order to obtain accurate quantitative results the substances concerned must be completely resolved. Many papers have been published on

¹ A.J.P. MARTIN and A.T. JAMES, *Biochem. J.* 63 (1956) 138-43.

² R.P.W. SCOTT, *Gas Chromatography* (Ed. D.H. DESTY), 1958, p. 189.

³ R. AMOS and R.A. HURRELL, *Gas Chromatography* (Ed. M. VAN SWAAY), 1962. To be published.

column efficiency and column resolution; others have described the preparation of long columns. The problem of resolution will therefore not be considered in this paper. The second problem concerned with the column is that of adsorption of the surfaces and support material. Due to the fact that adsorption isotherms are non-linear, any adsorption on the support or column walls results in asymmetric peaks. An example of a chromatogram obtained from a column that has adsorptive properties is shown in Figure 1, peaks being due to non-polar and polar materials respectively. It may be seen that the peak for the polar material exhibits a tail and that this tail can extend a long way along the chromatogram, hardly discernable from the base line, but constituting a significant area of the peak. The area of such a peak measured either geometrically or by digital integration will not include the tail and thus an analysis using such a chromatogram will show a deficiency in this particular substance. The effect of adsorption on quantitative accuracy is at present being studied by the Research Department at W.G. Pye & Co. Ltd. and it may be of interest to describe some of the results obtained so far, to illustrate the effect of the phenomena on quantitative accuracy.

The significance of the quantity of solute adsorbed on the column on the resultant analysis will be dependent upon the size of the charge. The smaller the charge the greater the amount of solute existing in the tail of the peak relative to that contained within the peak. A 120 cm column packed with brick dust, a relatively adsorptive support, carrying 10 % of squalane was used to separate mixtures of decane, toluene and methyl *n*-hexoate. The polarity of these substances increases from decane to methyl *n*-hexoate. The column was used in conjunction with a macro argon ionisation detector whose linearity

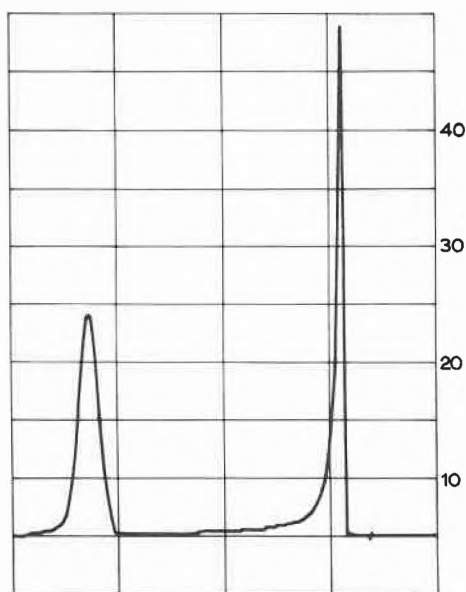
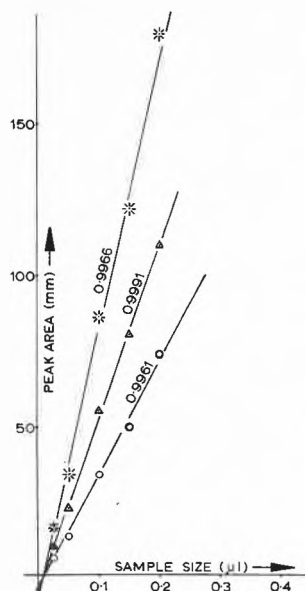
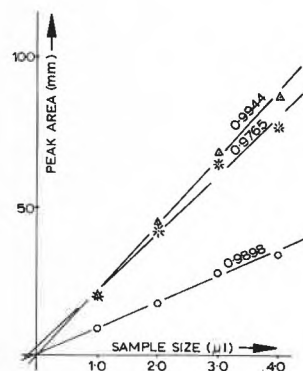


Fig. 1. Chromatogram of Polar and Non-Polar Compounds Obtained from a Column with Significant Adsorption Properties



Graphic I: Sensitivity $\times 10$.
Column Flow Rate 54.5 ml/min



Graphic II: Sensitivity $\times 10$.
Column Flow Rate 54.5 ml/min
Detector Flow 300 ml/min

Fig. 2. Effect of Charge Size on Quantitative Accuracy. A column 5% Squalane on Brickdust (see note ³)

had been proved by the method of FOWLIS and SCOTT⁴ to be described later. The Hamilton micro syringe was used for injecting the sample onto the column. A series of samples of increasing size was placed onto the column and the peak areas for each component measured by means of an electronic integrator. Two series of experiments were carried out using two detector sensitivities. Detector voltage and amplifier gain were identical in each case, the only difference in the second series of experiments being the provision of a secondary flow of argon through the detector of 300 ml/min to dilute the sample as it was eluted. The curves obtained by plotting charge size against each peak area are shown in Figure 2. It should be emphasised that the linear mass/peak area curves shown were obtained with a complete chromatographic system, and include errors associated with sample injection as well as column, detector and peak area measurement effects. The correlation coefficients of these curves are shown, together with the intercepts of the curves on the area axis, in Table 1.

It is seen that the intercept due to the adsorption is less at the lower sensitivity due to the effect of adsorp-

Table 1

Sample	Low Sensitivity		High Sensitivity	
	Correlation Coefficient	Intercept	Correlation Coefficient	Intercept
<i>n</i> -Decane	0.976	2.7	0.996	-5.9
Toluene	0.989	0.7	0.999	-5.0
Methyl <i>n</i> -Hexoate	0.994	-0.3	0.996	-3.4

⁴ I.E. FOWLIS and R.P.W. SCOTT, *Journal of Chromatography*. To be published.

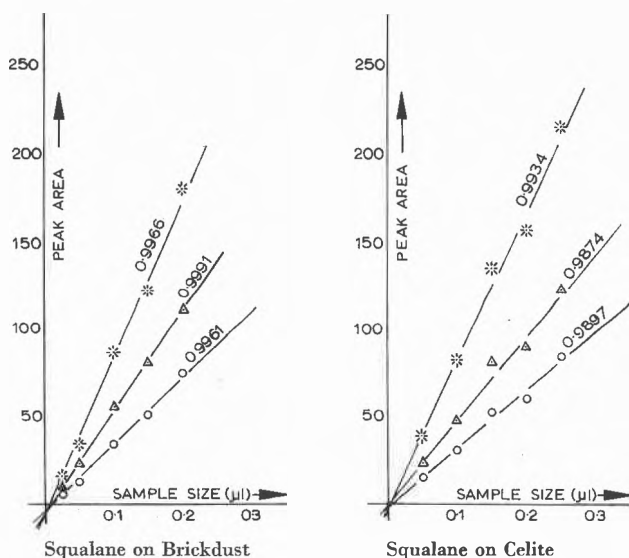


Fig. 3. Effect of Different Supports on Quantitative Accuracy (see Note ⁵)

tion being less significant with the larger charge. An intercept on the peak area axis could be due to the syringe not having zero charge when reading zero. This possibility was eliminated by ensuring that the same volume of charge was used in both sets of experiments, the concentration of the test substance in the solvent being adjusted to suit the overall sensitivity of the system. The change of intercept with sensitivity confirmed the significance of the adsorption effect at higher sensitivities.

Table 2

Sample	Fire Brick Support		Celite Support	
	Correlation Coefficient	Intercept	Correlation Coefficient	Intercept
<i>n</i> -Decane	0.996	-5.9	0.993	-3.42
Toluene	0.999	-5.0	0.990	-0.28
Methyl <i>n</i> -Hexoate	0.996	-3.4	0.987	-2.95

The effect of the relative adsorptive capacities of different supports is shown in Figure 3, taken from a similar set of experiments which compared brick dust and celite as the supports. In Table 2 the correlation coefficient for the substances on each column is shown, together with the area axis intercepts. It is seen that the adsorption of brick dust is significantly greater than that of celite, and that celite is preferable for quantitative analysis. It is also seen that the effect of adsorption of the support would be increased at higher detector sensitivities, and therefore supports with the smallest adsorptive capacity should be employed and the detector should be adjusted to the minimum sensitivity commensurate with other column requirements so that a maximum charge size can be used. The chromatography of very high boiling substances, such as sterols, or the determination of trace components in a mixture, may call for maximum detector sensitivity; under these circumstances a mass/peak area curve should be determined prior to the analysis in order to correct for the

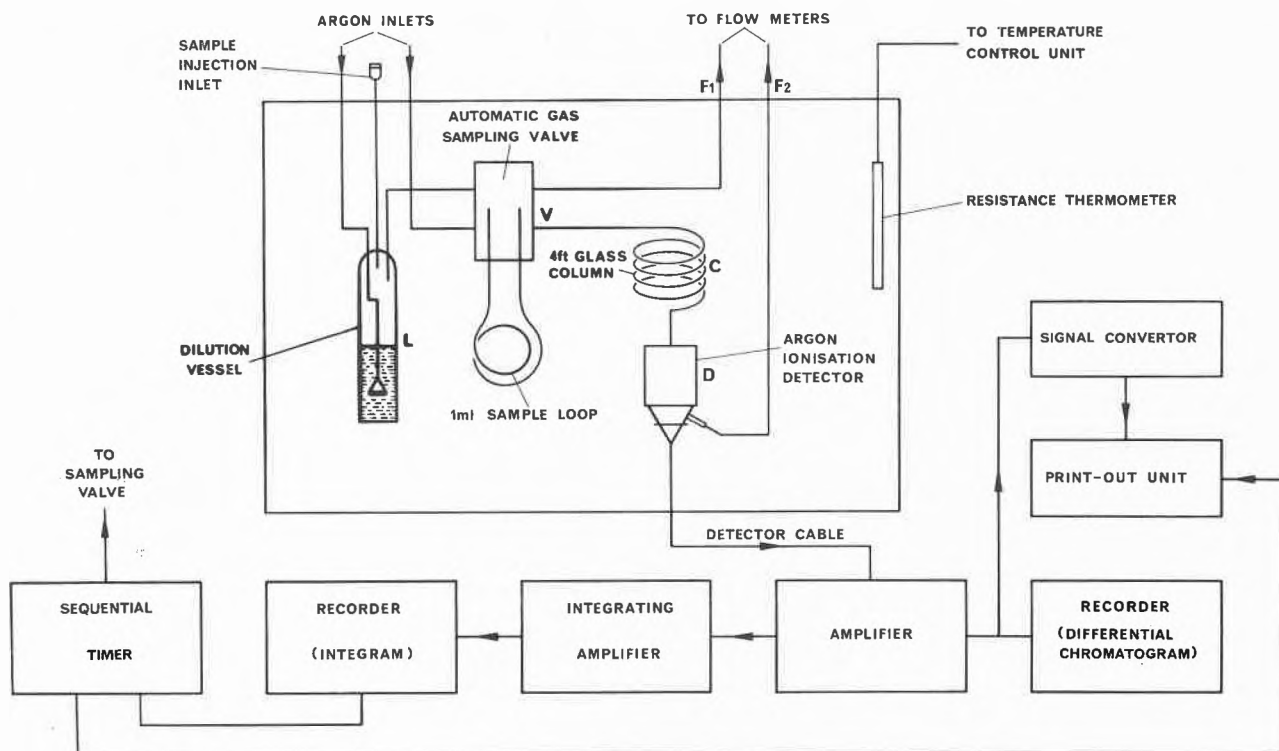


Fig. 4. Detector Calibration Apparatus

proportion of the substance which is adsorbed and is not included under the peak. It is also obvious that the method of measurement of the peak area becomes critical when measuring asymmetric peaks due to adsorption. This problem however will be dealt with under the assessment of chromatographic results.

Detector Systems

The detecting system consists of the detector itself together with ancillary amplifier or bridge circuits and recorder. Due to the development of amplifiers for other fields of research over a number of years, this part of the gas chromatographic equipment is probably the most precise. Amplifiers and recording devices are manufactured with linearity deviations of less than 0.25 %. This section will only consider the performance of the detector. Two methods for examining detector performance have so far been published. One described by DESTY⁵ utilises the diffusion of a solute from the open

end of a glass capillary into a gas stream which is subsequently led to the detector. By adjustment of the quantity of solute in the capillary various concentrations of solute vapour can be fed to the detector, and its linearity examined. This method however, can only calibrate the detector for one substance at a time. The second method described by LOVELOCK⁶ depends on the continual dilution of a solute contained in a vessel by a gas stream which then passes through the detector. The concentration of solute in the gas stream passing from the dilution vessel decays exponentially with time, and thus if a detector is linear, a plot of the logarithm of the detector signal against time will give a straight line. This method has the disadvantage that at a low concentration the rate of change of solute concentration is no longer solely dependent upon the diluent gas stream, but on the rate of desorption of the solute from the surface of the dilution vessel. This system, however, has been modified by FOWLIS and SCOTT⁴, who introduced

⁵ D.H.DESTY, C.J.GEACH and A.GOLDUP, *Gas Chromatography* (Ed. R.P.W.SCOTT), 1960, page 46.

⁶ J.E.LOVELOCK, *Gas Chromatography* (Ed. R.P.W.SCOTT), 1960, page 26.

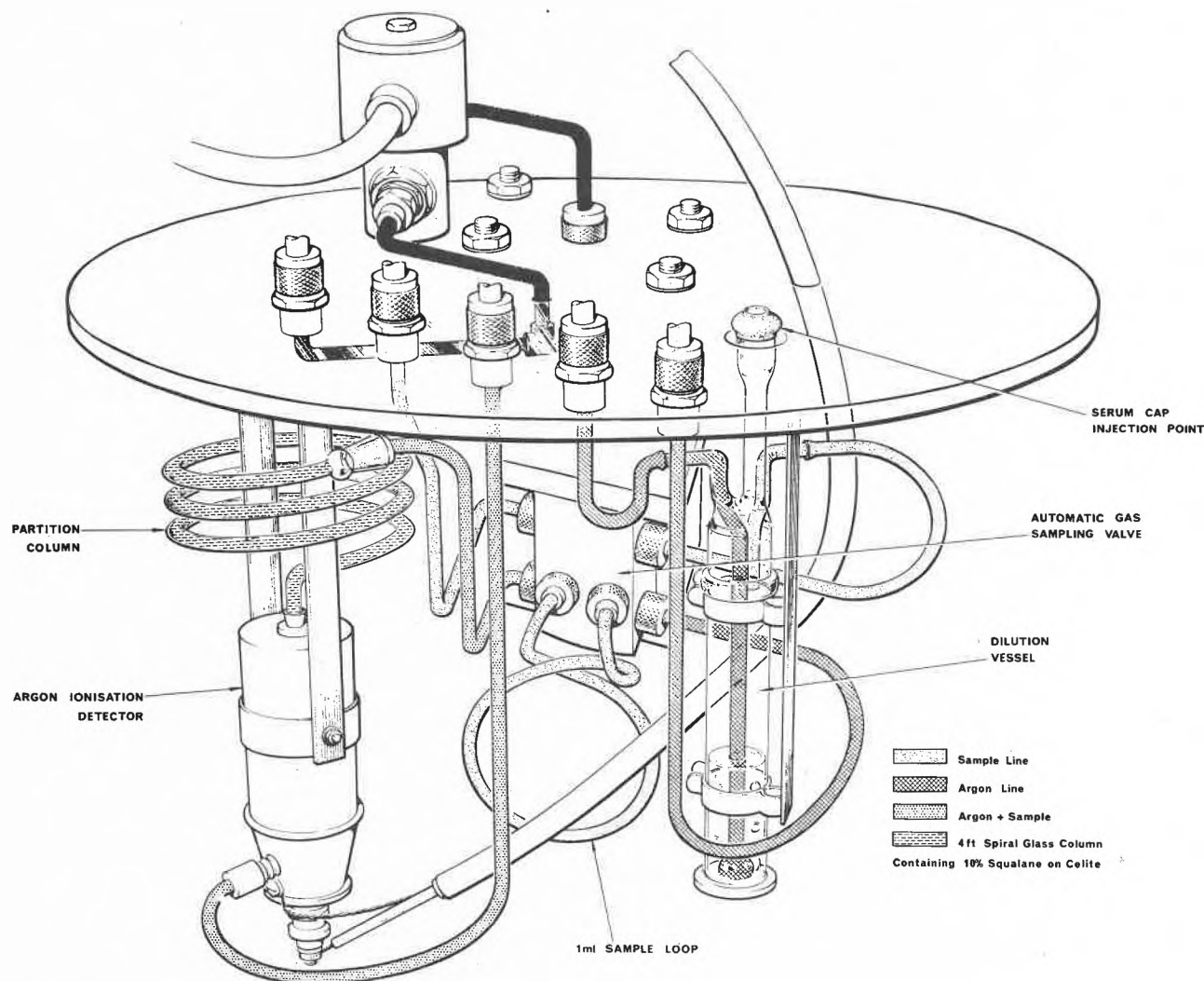


Fig. 5. Detector Calibration Apparatus. Detail of Dilution Vessel and Column System

a high boiling liquid into the dilution vessel producing what was effectively a high capacity one plate chromatographic column. The concentration of solute in the eluent gas again decays logarithmically with time but due to the bulk of solute contained in the liquid at all times the effect of the adsorption on the surface of the system is rendered insignificant. Figure 4 illustrates schematically the arrangement employed, Argon, carefully dried by passage through activated Linde Molecular Sieve 5A, is supplied to the glass dilution vessel and to the chromatographic column via an automatic gas sampling valve. The dilution vessel is charged at the beginning of a run by hypodermic syringe injection through a serum cap. An automatic timing system operating the sampling valve at given intervals of time places a constant volume sample of the exit gas from the dilution vessel in line with the argon supply to the chromatographic column and detector. The detector produces a conventional chromatogram after each injection, peak area integration being provided by the use of an electronic integrating amplifier. Automatic zero reset of the integral record is carried out by the timing control unit. Facilities are provided to include digital area print-out if required. Figure 5 shows in greater detail the construction of those parts of the apparatus enclosed in a carefully temperature controlled oven.

Providing the resolution of the column is adequate any number of solutes can be introduced into the dilution vessel at one time, the plot of the logarithm of their respective peak areas against time being a straight line providing the response of the detector is linear. It can also be shown that the system can simultaneously be used to provide relative response factors. An example of the results obtained from examination of the macro argon detector, using this system, is shown in Figure 6. The curves shown have correlation coefficients of better than 0.99 and were obtained for the mixture of chlorobenzene, toluene, chloroform and di-iso-propyl ether; the results are tabulated in Table 3.

Investigation of the Gow-Mac density bridge using the same dilution system is shown in Figure 7. A critical investigation of all types of detector using this apparatus is being undertaken, but of necessity this project must be of a somewhat lengthy nature. The examination of the

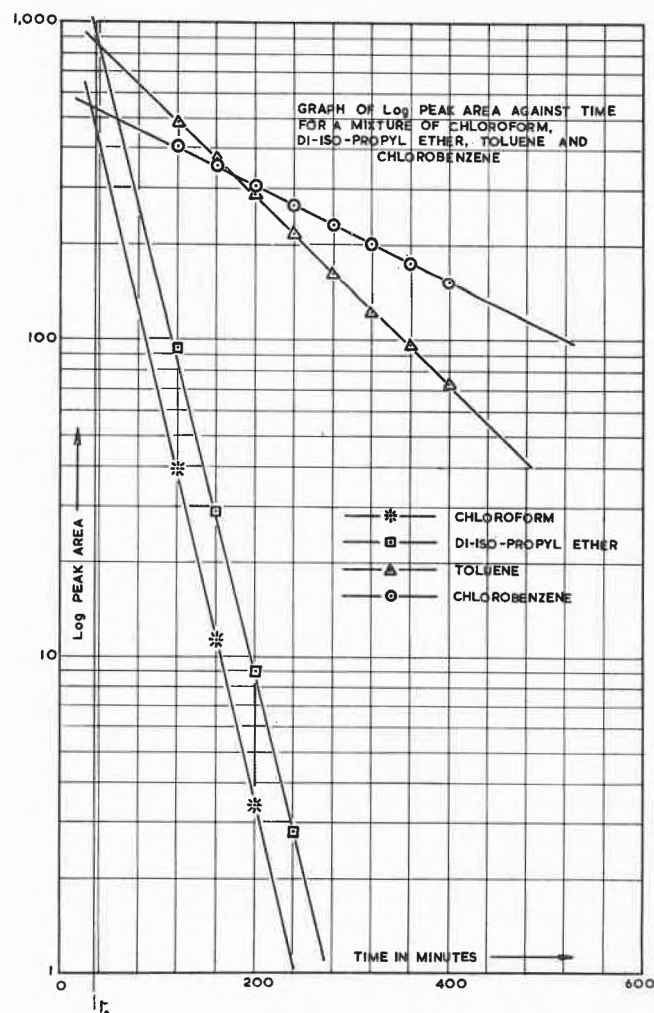


Fig. 6. Macro Argon Ionisation Detector Investigation (section of a typical linearity graph)

detector of each chromatographic equipment by the user, using this method is hardly practical; it should not in fact be necessary. Equipment manufacturers should be responsible for defining the range of any detector they

Table 3

Compound	Correlation Coefficient	Number of Observations	Confidence Limit %	Concentration Range Studied
Chloroform	1.0	4	> 99.0	10^3
Di-isopropyl Ether	> 0.999 < 1.0	4	> 99.0	10^3
Toluene	> 0.999 < 1.0	8	> 99.0	10^1
Chlorobenzene	> 0.999 < 1.0	8	> 99.0	10^1

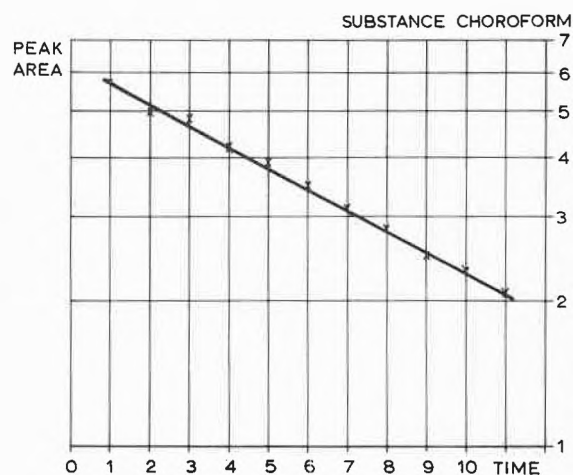


Fig. 7. Calibration Curve for Gow-Mac Gas Density Balance Using Sample Dilution System

make. In our experience it has been generally found that errors in quantitative analysis are not due to non-linearity of detectors but to the other factors described in this paper. Because adsorption in the column system has its greatest effect when using very small charges and thus very sensitive detectors, the effect of the adsorption has often been misinterpreted as non-linearity of the high sensitivity detectors.

Quantitative Interpretation of Gas Chromatographic Results

The quantitative assessment of a chromatogram is obtained from the measurement of peak heights or peak areas. Peak heights can be taken as a direct measurement from the differential record, peak areas can be obtained by geometrical measurements or by the use of an automatic integrator. The use of peak height measurements, although probably the simplest method of obtaining quantitative results, has a disadvantage in that peak heights are very dependent on constant column operating conditions. Furthermore, the precision of the measurement is not merely dependent on the mass of substance present, but on its retention volume. Peaks representing equal masses of substances with different retention ratios may have widely different peak heights. The accuracy of any result obtained by peak height measurements also depend upon the peak being symmetrical or gaussian. For relatively non-polar materials chromatographed with low sensitivity detectors, peak height measurements could give satisfactory results. However, when polar materials are being chromatographed on columns that have adsorption effects, and particularly when high sensitivity detectors are employed, the peak height measurement technique can give serious errors in quantitative analysis.

There are several methods that have been described for determining areas from differential records. Peak areas can be measured with a planimeter, by calculating the product of peak height and peak width at half the peak height, by measuring the area of the triangle formed by the tangents to the points of inflection of the gaussian curve with the peak base and also by cutting the peak out and weighing it. The last method has the disadvantage of being tedious and furthermore destroys the record of results. It does, however, take into account asymmetric peaks and if carefully carried out by an experienced operator, can give relatively precise results. The other three methods of peak area assessment have been investigated by the Gas Chromatography Working Group of the Standard Tar Products Test Committee. These results are due for publication shortly in *The Analyst*. The repeatability of each of the three methods of area measurement was determined for the values obtained from a number of different operators from a number of different laboratories. The results obtained indicate that the method of measuring peak area by calculation of the product of peak height and peak width at

half the peak height gives the most repeatable results. If, however, the peak is asymmetric due to adsorption, or there is incomplete resolution of the peaks, then the best method will be either to take the average of a large number of readings determined with the aid of a planimeter or by cutting the peak out and weighing it.

Providing the peaks are resolved, a better method of area measurement is by use of one of the automatic integrators. There are two main types of integrator used in gas chromatographic equipment, the digital integrator and the electronic integrating amplifier. For satisfactory operation of both methods of integration a very stable base line is required. Unless a very expensive form of digital integrator is employed, this type of instrument requires peaks to be completely resolved. The digital integrator must initiate at a particular signal value. That is to say counting will not begin until a

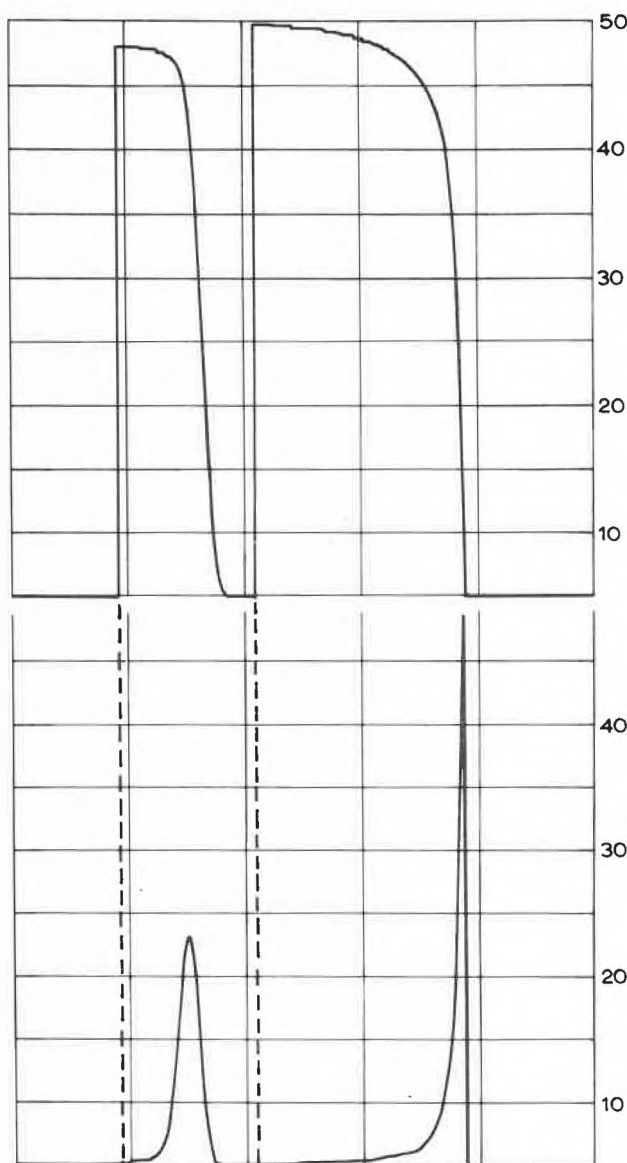


Fig. 8. Differential and Integral Curves for Polar and Non-Polar Compounds Obtained from a Column with Significant Adsorptive Properties

finite deflection of the recorder has taken place. This means that the digital integrator can not take into account the long tail of an asymmetric peak, when its tail is below the initial deflection required for counting to begin. The results from the digital integrator are, however, much easier to interpret as they are merely a series of figures that can be easily handled arithmetically. The electronic integrator produces an integram as opposed to a differential chromatogram: this takes the form of steps on a chart. Results from the electronic integrator are therefore still dependent on the measurement of lengths, and the use of the electronic integrator is more tedious and time-consuming than the digital integrator. However, the electronic integrator can take into account the long tail of an adsorption peak, and it will continue to integrate this tail until either it has become insignificant or another peak appears for integration. Figure 8 shows the integral and differential curves obtained for two peaks, one affected by the adsorptive capacity of the column and the other a pure gaussian peak. It is seen that the electronic integrator takes into account the thin tail of the asymmetric peak. An example of the advantages of the use of the electronic integrator over the geometric method of measuring peaks is shown in Figure 9, which shows a plot of peak area against charge size that has been obtained in experiments investigating adsorption effects of column supports.

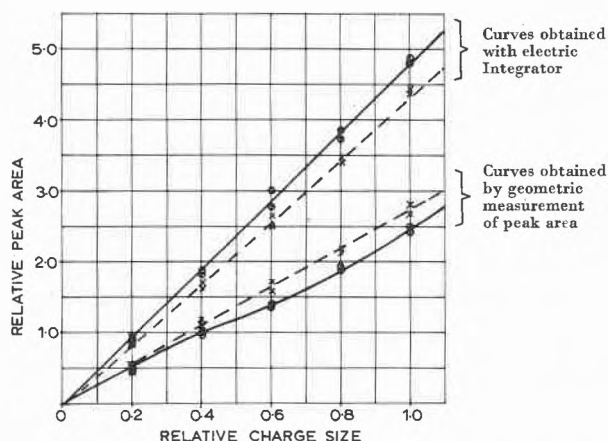


Fig. 9. Graph of Peak Area Against Charge Size Using Different Methods of Area Assessment. --- *n*-Nonane, — Methyl Alcohol

The linear curve is that obtained from the electronic integrator, and includes the tail of the peak. The other curve is obtained from the same peaks but the area is measured by means of the product of the peak height times the peak width at half the peak height. It is clear that the method of measuring peak areas can seriously affect quantitative analysis. It is apparent that the best method of measuring peak areas will vary from one set of operating conditions to another. At one extreme, chromatographing non-polar materials with a celite support using low sensitivity detectors and therefore large charges, accurate quantitative results could be obtained

by the use of peak height measurements only. At the other extreme, separating polar materials on a column system which exhibits support adsorption and using a high sensitivity detector (and therefore small charges) quantitative accuracy can only be obtained with the use of tedious area measurements or the electronic integrator.

One final aspect in the assessment of quantitative results is the method of obtaining the mass percentage analysis from the peak areas on the chromatogram. There are two alternatives: either by normalisation or by the use of an internal standard. Normalisation is a method by which each peak area is corrected for the respective response factors of the detector and it is expressed as a percentage of the total area of all the corrected peaks. This method is satisfactory providing it is certain that the total charge has been eluted from the column and all the peaks are taken into account. The more common method is to add a known quantity of a standard substance, the mass percentage of any other substance present being obtained by direct comparison with the peak area of the standard.

Conclusions

Many parts of the gas chromatographic apparatus can contribute errors to quantitative analysis. Generally the following conditions should be adhered to wherever possible.

1. The sample should be stored correctly.
2. A hypodermic syringe method of injection should be employed.
3. The adsorption of the support should be reduced to a minimum.
4. The detector should be operated at the minimum sensitivity commensurate with the other column requirements. When small charges and very high sensitivities have to be employed, a calibration should be carried out to account for the effects of adsorption or other factors affecting peak symmetry.
5. The detector used should have been proved to have a linear response over the sensitivity range of operation. For detectors with significant non-linearity, mass/peak area calibration *must* be carried out for each substance under the column conditions to be used for analysis. Any change in substance or column conditions will necessitate recalibration.
6. With large charges and low sensitivity detectors chromatographing substances of a non polar nature, quantitative analysis can be obtained with peak height measurements. If adsorption effects are present, it is essential to use peak area measurements that must be assessed either by planimeter, by cutting the peak out and weighing it or by the use of an electronic integrator. The digital integrator gives a more easily interpreted result, the electronic integrator can assess the area of asymmetric peaks more accurately.

Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen *

Von H. SCHILDKNECHT

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutsche Bundesrepublik)

Summary

The methods of operation of normal freezing, zonemelting and column crystallization are described as means of purifying crystallizable substances and their performances are illustrated by examples.

The simple and relatively fast method of normal freezing is especially suitable for the separation of eutectics. Its application provides an especially good possibility for the careful concentration of active substances from plant extracts.

Zonemelting is a very good method for preparing materials in high purity. The theory and practical application of this method are presented, i. e. the influence of the zone length on the separation effect, work with horizontal, inclined and vertical apparatus, repeated zonemelting and the determination of purity are discussed. Of special interest is the separation of *cis*- and *trans*-isomers, the separation of pyridin and piperidin which form an azeotrope and are thus difficult to separate by distillation and finally the identification of three components from the bladder content of the waterbeetles.

The disadvantage of the long time required for purification by zonemelting is avoided in column crystallization. In applying this method a temperature gradient is maintained along the column length and melting and recrystallization is carried out in a continuous manner. As a result the low melting substances are enriched at one end of the column and the high melting substances concentrated at the other. The process is especially interesting because it can be operated in a continuous manner, i. e. raw material is fed into the middle of the column in an uninterrupted stream and lower and higher melting products are taken off continuously. The operation of the apparatus is illustrated by the purification of diphenyl and the separation of a mixture of the three terphenyl isomers.

Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase erreicht die Materie ihren höchsten Ordnungszustand, wenn sie kristallin erstarrt. Sie wehrt sich dann ganz besonders gegen den Einbau von Fremdstoffen, so daß häufig schon die ersten Kristalle, die sich beim Abkühlen einer Mischschmelze bilden, chemisch einheitlich sind. Beim Kristallisieren bedarf es also meistens nur einer Trennstufe, um aus einer Mischung eine reine Komponente abzuschneiden.

Die mit einem einstufigen Kristallisationsvorgang vergleichbare Destillation in einer Retorte ist hier im Nachteil, da sich die Komponenten in der sich neu bildenden Dampfphase unbegrenzt vermischen können. Was die Destillation trotzdem so beliebt gemacht hat, ist die einfache Technik des Verdampfens und Kondensierens, denn die für die Stofftrennung erforderliche Phasentrennung ergibt sich von selbst: Der Dampf strömt nach

oben und das Kondensat tropft nach unten. Auch das Gleichgewicht kann sich zwischen den entgegengesetzt strömenden Phasen rasch einstellen, da der Stoffaustausch in der Flüssigkeit und ganz besonders im Dampf durch optimale Diffusionsverhältnisse immer gegeben ist. Die Destillation wurde deswegen bereits im alchimistischen Zeitalter der Chemie zu einem multiplikativen Trennverfahren¹ ausgebaut. Berücksichtigt man aber die Eigenarten des Kristallisierens, daß vor allem für eine automatische Phasentrennung der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Kristallen oft zu gering ist und daß der für den Stoffaustausch nötige Stofftransport zur Phasengrenze nur in der Flüssigkeit ausreichend groß ist, so findet man auch für die Kristallisation Anordnungen, mit denen man entweder einstufig oder sogar multiplikativ in einem Arbeitsgang beachtliche Trenneffekte erzielen kann.

Zunächst sei davon die Rede, wie man bereits durch ein einfaches, aber gerichtetes Erstarren einer flüssigen Mischung zu reinen Stoffen kommt, bzw. wie man auf diese Weise hochverdünnte Lösungen schonend und ver-

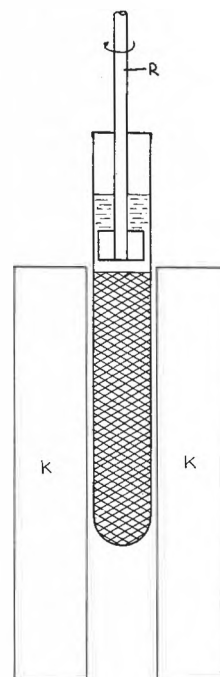


Abb. 1. Schematische Darstellung des «Normalen Erstarrens» einer Lösung. R = Rührer, K = Kühler

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

¹ A. BITTEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 365.

lustlos konzentriert. Möchte man z. B. mit dem Lösungsmittel flüchtige Substanzen anreichern, so genügt es, wenn man das Lösungsmittel, wie in Abb. 1 dargestellt, vom Boden eines Reagenzglases her ausfriert. Das jeweils über dem sich abscheidenden Eis stehende Konzentrat muß dabei stark durchmischt werden, damit sich an der Phasengrenze das Gleichgewicht einstellen kann und eine zu starke Konzentrationserhöhung vermieden wird.

Zweckmäßig wird die flüssige Phase unmittelbar über der Phasengrenze gerührt, um die unvermeidbare Diffusionsschicht, die der festen Phase anliegt, möglichst klein zu halten. Trotzdem erfordert der in der Phasengrenzschicht nur durch Diffusion mögliche Konzentrationsausgleich so viel Zeit, daß die Senkgeschwindigkeit des Substanzrohres – damit also die Erstarrungsgeschwindigkeit – der jeweiligen Ausgangskonzentration angepaßt werden muß. Durch die vorrückende Kristallisationsfront wird der erstarrte Teil an der weitergehenden Gleichgewichtseinstellung mit der Restlösung verhindert und im stabilen Zustandsgebiet eingefroren. Ist alles erstarrt, dann weist der feste Barren eine Substanzverteilung auf, die durch das Gleichgewichtsverhalten des Stoffgemisches bestimmt wird². Bildet z. B. ein binäres Gemisch keine festen Lösungen und ein Eutektikum, so kann man dem eventuell bekannten Schmelzdiagramm der Abb. 2 für eine bestimmte Zusammensetzung der Komponenten sofort entnehmen, welche der beiden Stoffe *A* oder *B* zuerst und in reiner Form auskristallisiert. Hat sich die Lösung oder Schmelze im Verlauf des Erstarrens bis zur eutektischen Zusammensetzung geändert, so beginnt die Abscheidung des binären Eutektikums, dem im Fall ternärer Systeme das ternäre Eutektikum folgt. Im Idealfall ist es möglich, aus hochverdünnten Lösungen unter schonenden Bedingungen die gelösten Stoffe bis zum eutektischen Gemisch anzureichern³. In der Praxis beginnt meist schon vorher die Abscheidung von *B*.

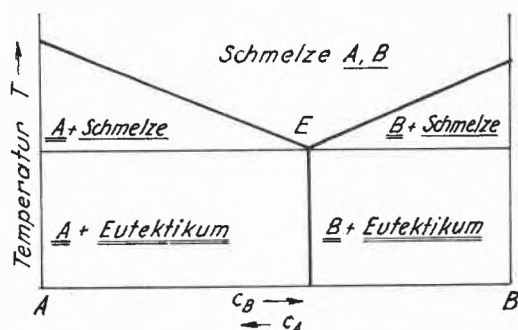


Abb. 2. Schmelzdiagramm eines binären Stoffsystems: *A* und *B* = die beiden festen Komponenten, *E* = Eutektikum; vgl.² $\frac{A}{B}$ = flüssiges Gemisch

² A. FINDLAY, *Die Phasenregel*, Verlag Chemie, Weinheim 1958.

³ H. SCHILDKNECHT, G. RAUCH und F. SCHLEGELMILCH, *Chemiker-Ztg.* 83 (1959) 549.

H. SCHILDKNECHT und F. SCHLEGELMILCH, *Chem.-Ing.-Techn.*, im Druck.

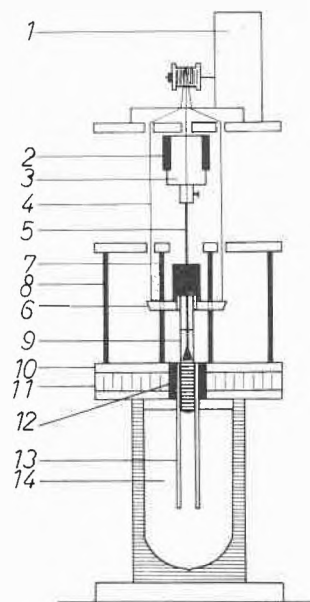


Abb. 3. Längsschnitt einer Erstarrungsapparatur nach ³. 1 Senkmotor, 2 Halterung des Rührmotors (3), 3 regelbarer Rührmotor, 4 Aufhängung der Senkvorrichtung, 5 Rührerwelle, 6 Haltescheibe mit Bohrung für das Substanzrohr, 7 Führungsstäbe, 8 Stativstäbe, 9 Substanzrohr, 10 Kunstharzplatten zur Halterung der Stativstäbe, 11 Isolierung aus Schaumstoff, 12 Dichtung, 13 Kupferrohr, 14 Dewar-Gefäß mit Kühlflüssigkeit

Eine Apparatur mit der unter variierbaren Bedingungen, d. h. bei verschiedenen Senkgeschwindigkeiten und Rührgeschwindigkeiten und bei verschiedenen Erstarrungstemperaturen, gearbeitet werden kann, zeigt Abb. 3. Sie besteht in der Hauptsache aus drei Teilen: einem Dewar-Gefäß zur Aufnahme der verschiedenen Kühlflüssigkeiten, dem Senkmechanismus mit Reagenzglashalterung und Senkmotor und dem Rührmechanismus mit Rührmotor und Rührer.

Wir haben durch «Normales Erstarren» sehr verdünnte Lösungen von Aminosäuren, Peptiden, Zuckern, Terpenen, Chinonen, Aminen und anorganischen Salzen, soweit konzentrieren können, daß die in der Ausgangslösung nicht mehr nachweisbaren Mikrokomponenten im am Kopf des Reagenzglases angesammelten Konzentrat analytisch einwandfrei erfaßbar wurden. Vor allem bei der Isolierung von Wirkstoffen aus Organextrakten pflanzlicher⁴ und tierischer Herkunft war die Methode des Normalen Erstarrens nicht zu umgehen, da der Extrakt oft biologisch wirksam war, aber zunächst «chemisch leer». Erst im Konzentrat wurden die wirksamen Komponenten auch chemisch nachweisbar. Ist das auch noch nicht möglich, weil eventuell die Substanzklasse der gesuchten Verbindungen völlig unbekannt ist, so kann es zum besseren Nachweis derselben von Vorteil sein, die Extraktion mit Tritiumwasser vorzunehmen. Man sorgt durch Erhitzen des Extrakts mit oder ohne Katalysator für den gewünschten Austausch der Wasserstoffatome durch Tritium und isoliert dann die markierte Substanz durch normales Erstarren, wobei sich diese am

⁴ H. SCHILDKNECHT und H. BENONI, *Z. Naturforsch.* 186 (1963) 45.

Kopf des wieder verwendbaren reinen Tritiumeises zu finden sein wird⁵. Das Konzentrat wird dann chromatographisch weiter aufgetrennt.

Nicht wäßrige Lösungen können ebenfalls mit der beschriebenen Methode aufgearbeitet werden, wobei sich *n*-Octan, Eisessig, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bewährt haben. Auch diese Lösungsmittel können mit einer Geschwindigkeit von über 1 cm/h ausgefroren werden, wenn sie weniger als 1 % Beimengungen enthalten. Das gleiche trifft für feste Substanzen zu, die man natürlich vollkommen aufschmelzen muß, um sie dann in der beschriebenen Weise langsam erstarren zu lassen. So haben wir mit sehr gutem Erfolg Acetamid, 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, Phenole und Kresole gereinigt⁶.

Für den maximal möglichen Trenneffekt genügt aber die einmalige Durchführung des Erstarrungsvorganges nur dann, wenn die Beimengungen mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen bilden. Anderenfalls scheiden sich gleich zu Beginn des Erstarrens Mischkristalle ab. Dabei können sich die gelösten Substanzen bevorzugt in den Kristallen oder in der flüssigen Phase anreichern. Je nachdem wird man bei einer Wiederholung des Erstarrungsvorganges das Erstkristallisat oder den zuletzt erstarrenden Teil vor dem Aufschmelzen der gänzlich eingefrorenen Lösung abtrennen, um die erreichte Stofftrennung nicht wieder zunichte zu machen.

Diese umständliche Verfahrensweise kann man nun vermeiden, wenn man die feste oder eingefrorene Lösung

nur in einer schmalen Zone verflüssigt, wie das bei der von PFANN⁷ eingeführten Zonenschmelzmethode der Fall ist. Dabei wird der feste Schmelzling durch einen Ringofen gezogen, wodurch die erzeugte Schmelzzone in umgekehrter Richtung durch den Substanzbarren wandert. Es werden dann alle die Substanzen, die sich in der Schmelze anreichern, mit der Zone an das zuletzt erstarrende Ende getragen; sie werden aber auch zum Teil wieder am hinteren Ende der Zone, also am Kristallisationsende, ausgeschieden, besonders wenn sie mit dem Lösungsmittel Mischkristalle bilden können. Nach dem Durchgang einer Zone hat sich somit die Zusammensetzung entlang des Schmelzlings geändert. In Abb. 4 ist der Konzentrationsverlauf für eine fiktive Beimengung *B* wiedergegeben, deren Verteilungskoeffizient $k < 1$ ist; $k = c_{\text{fest}}/c_{\text{flüssig}}$.

Es wurde angenommen, daß die Zone nur etwa ein Drittel der ganzen Barrenlänge zurückgelegt hat. Aber bereits nach dieser kurzen Strecke liegt die Konzentration von *B* in der Zone deutlich höher als in der Restschmelze eines über die gleiche Länge normal erstarrten Stabes. Der Gehalt von *B* in der Zone kann sogar soweit ansteigen, daß an die sich abscheidenden Kristalle wieder soviel *B* abgegeben wird, wie an der Zonenfront einschmilzt. Die Folge ist, daß im mittleren Teil des mit einer Zone umgeschmolzenen Barrens die Komponente *B* in der gleichen Konzentration vorliegt wie im Ausgangsmaterial; vgl. Abb. 5. Beim Normalen Erstarren,

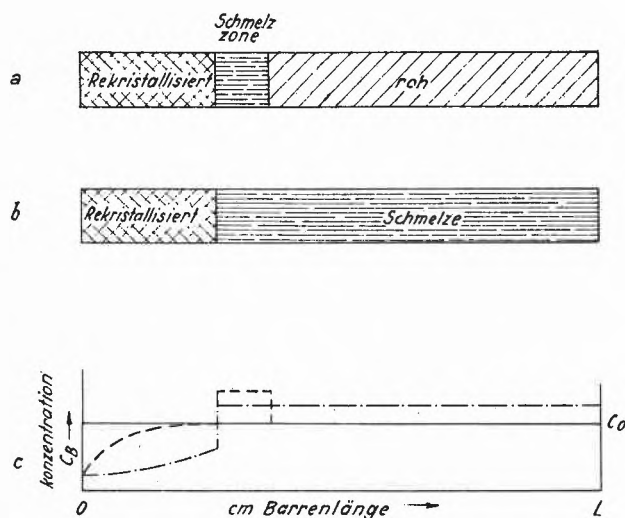


Abb. 4. Schematischer Vergleich des Zonenschmelzens mit einer Schmelzzone (a) und des Normalen Erstarrens (b). c: Konzentrationskurven für den Stoff *B* mit $k < 1$: ---- für das Zonenschmelzen und - - - - für das Normale Erstarren

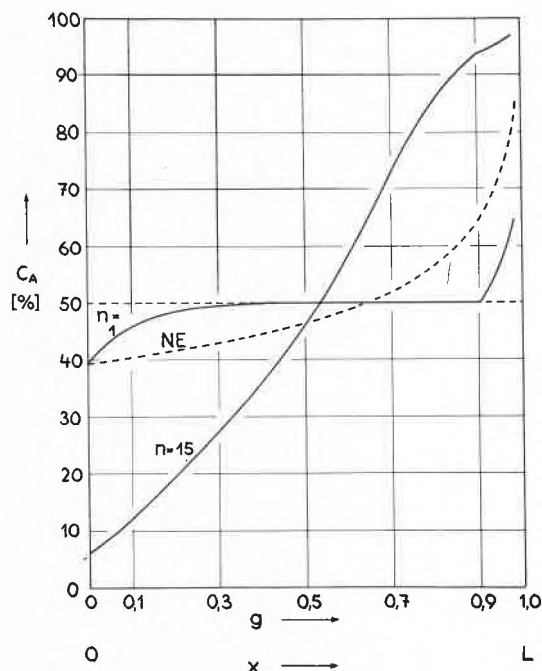


Abb. 5. Konzentrationskurven längs eines Schmelzlings mit der Länge *L*, nach dem Normalen Erstarren (NE) und nach der Zonenschmelze mit einem ($n = 1$) bzw. 15 ($n = 15$) Zonendurchgängen. Ausgangskonzentration für *B* = 50 %. Fiktiver Verteilungskoeffizient $k < 1$

⁵ H. SCHILDKNECHT und F. SCHLEGELMILCH, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Vol. III, p. 73, International Atomic Energy Agency, Vienna 1962.

⁶ F. SCHLEGELMILCH, Dissertation, Erlangen 1961. H. SCHILDKNECHT, *Séparation immédiate et chromatographique*, Publications G.A.M.S., Paris 1961, S. 43.

⁷ W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley & Sons, New York 1958.

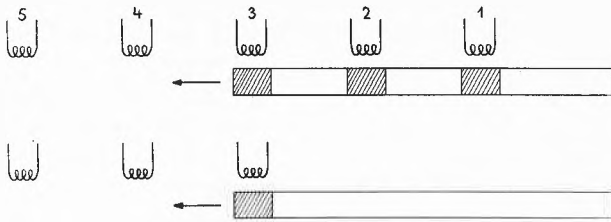


Abb. 6. Darstellung des Zonenschmelzens mit vier Öfen, wobei der Schmelzling von vornherein dreimal zonenweise aufgeschmolzen wird, bzw. in eine Ofenreihe einwandert

wo sich die in der Schmelze ansammelnden Substanzen jeweils über einen größeren flüssigen Anteil verteilen können (s. Abb. 4 c), fehlt dieser einheitliche Bereich völlig, und wie die Verteilungskurven für den Zonenschmelzling und den normal erstarrten Stab zeigen, ist hinsichtlich einer Stofftrennung das Normale Erstarren dem Zonenschmelzen mit einer Zone deswegen vorzuziehen. Nun liegt aber gerade ein Vorteil des Zonenschmelzens darin, daß man das rekristallisierte Material erneut zonenweise aufschmelzen kann, noch bevor die erste Zone das Schmelzlingsende erreicht hat.

Man läßt also einen Schmelzling gleich von vornherein in eine Reihe von Öfen einwandern, oder schmilzt aus Zeitersparnis den Schmelzling bereits zu Beginn des Zonenschmelzens mehrmals zonenweise auf; vgl. Abb. 6.

Die Konzentrationsverteilung von B in den hintereinander wandernden Zonen und im rekristallisierten Material

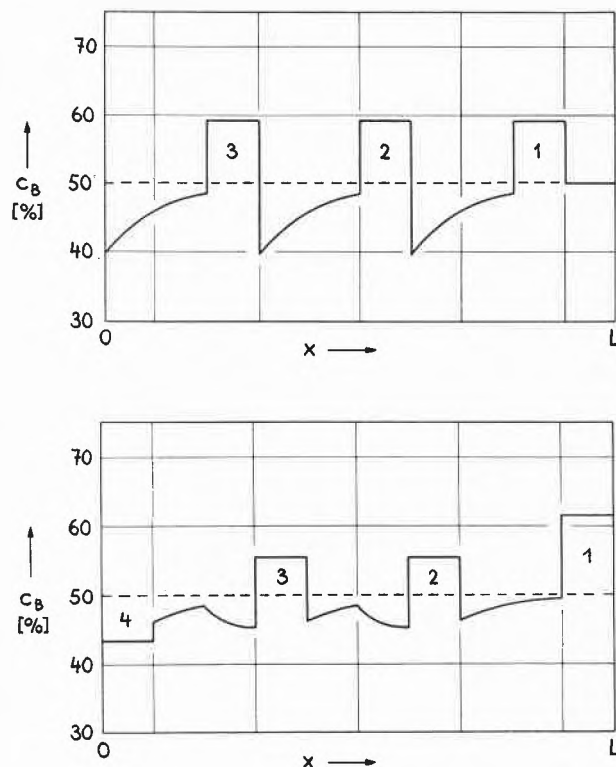


Abb. 7. Konzentrationsverteilung für einen Stoff B mit einem fiktiven Verteilungskoeffizient < 1 in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material während der Zonenschmelze

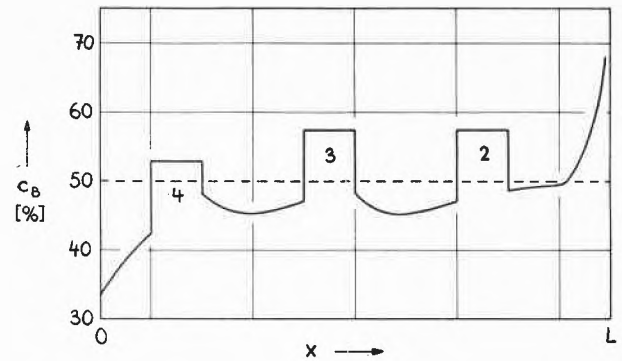


Abb. 8. Konzentrationsverlauf einer Substanz B mit einem fiktiven $k > 1$ in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material beim Durchgang von vier Schmelzzonen mit der Länge $l = 0,1 L$

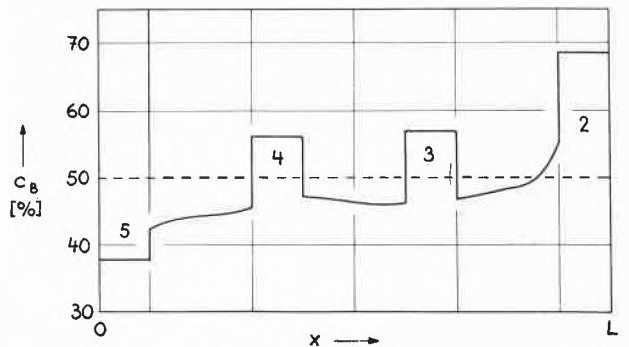


Abb. 9. Konzentrationsverlauf einer Substanz B mit einem fiktiven $k < 1$ in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material beim Eintritt der fünften Zone in den Substanzbarren

Material ist in den Abbildungen 7 bis 10 wiedergegeben. Man erkennt, wie die Schmelzzonen bereits nach einer kurzen Wegstrecke etwa 20 % mehr B enthalten als die Ausgangsmischung.

Es ist sehr wichtig für die Praxis, zu wissen, daß nur die zwischen den Zonen liegenden, also bereits geschmolzenen Substanzanteile ärmer an B sind (vgl. Abb. 7 und 8) und daß erst beim Eintritt in die fünfte Heizung auch in der flüssigen Zone der Gehalt an B gegenüber der Ausgangskonzentration um 10 % abgesunken ist; vgl. Abb. 9. Erst wenn alle Zonen den Barren passiert haben, ist die Konzentration von B am Barrenanfang von 50 % auf weniger als 30 % abgesunken; sie ist auch im Mittelteil noch kleiner als im Ausgangsmaterial und steigt dann

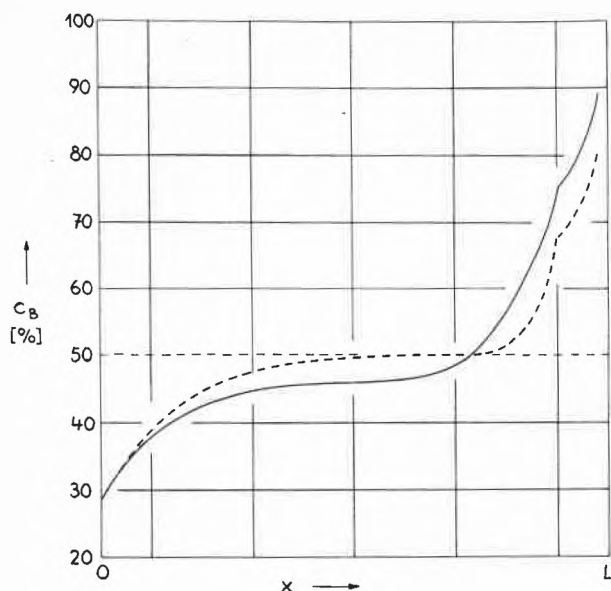


Abb. 10. Berechnete Verteilungskurven eines Stoffes B nach dem Durchgang durch fünf Heizungen. Ausgezogene Kurve: Substanzbarren lag bei Beginn der Zonenschmelze auf drei Heizstellen (vgl. Abb. 6). Gestrichelte Kurve: Substanzbarren wanderte in die Heizungsreihe ein

am Ende des Barrens stark an; vgl. Abb. 10 (ausgezogene Kurve).

Läßt man den Barren nicht erst in die Ofenreihe einwandern, sondern legt ihn gleich zu Beginn des Zonenschmelzens gleichzeitig auf mehrere Heizungen, so passieren in der gleichen Zeit mehr Zonen. Die Endverteilung zeigt deswegen auch eine größere Verarmung von B im Barrenanfang und damit auch eine größere Anreicherung von B im Barrenende; vgl. die ausgezogene Kurve und die gestrichelte Kurve von Abb. 10.

Ebenfalls aus Zeitgründen wird man für den Durchgang von noch mehreren Zonen den Schmelzling nicht vollends aus dem Ofenaggregat auswandern lassen, sondern ihn nach einer kurzen Laufstrecke (d in Abb. 11) schnell wieder in seine Ausgangslage zurückbringen; denn, wie die Praxis ergeben hat, sind die besten Zonenschmelzergebnisse erst nach vielen Zonendurchgängen zu erwarten.

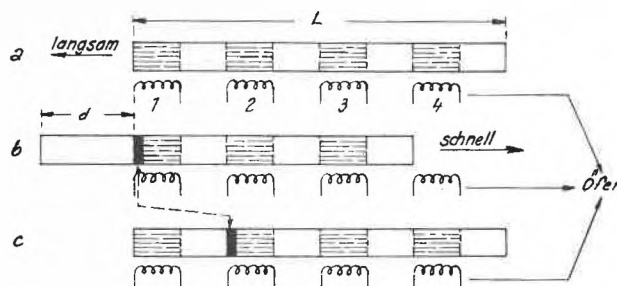


Abb. 11. Darstellung des intermittierenden Zonenschmelzens

- Ausgangsstellung des Schmelzlings mit vier Schmelzzonen
- Nach der langsamen Wanderung des Schmelzlings entlang des Weges d
- Schnell in die Ausgangsstellung zurückgebracht, wobei der schwarz markierte Substanzanteil an die nächste Heizzone weiterbefördert wurde

Beim Zonenschmelzen organischer Substanzen, also relativ niedrig schmelzender Verbindungen, liegt außerdem die Wanderungsgeschwindigkeit der Schmelzzonen zwischen 1 mm und maximal 10 cm/h. Um also überhaupt zu einigermaßen befriedigenden Trennergebnissen zu kommen, muß man oft lange Zeit zonenschmelzen. Es ist deswegen außerordentlich wichtig, daß man gleichzeitig durch einen langgestreckten Substanzbarren möglichst viele Zonen wandern läßt. Daher wäre der Idealfall gegeben, wenn die flüssige und die feste Zone gleich breit ist; vgl. Abb. 11.

Aber selbst beim Betrieb der in Abb. 12 skizzierten vielstufigen Zonenschmelzanordnung, wo die Windungspakete des Kühlrohres zwischen den Ringheizkörpern nicht viel breiter sind als diese, ist die kristalline Zone immer länger als die schmelzflüssige.

Das zum Zonenschmelzen von festen und flüssigen Substanzen verwendete Glasrohr mit halber Füllung ist in Abb. 12 ebenfalls angedeutet. Die waagrechte Substanzführung hat den Vorteil, daß auch bei Röhren mit größeren Durchmessern als 1 cm ohne Bruchgefahr – bedingt durch die Mechanik des Schmelzens und Kristallisierens – gearbeitet werden kann. Substanzen aber, die stark sublimieren, kann man so schlecht zonenschmelzen. Auch darf die Schmelze die feste Phase nicht zu stark benetzen, da sonst die flüssige Zone nicht mehr stabil ist.

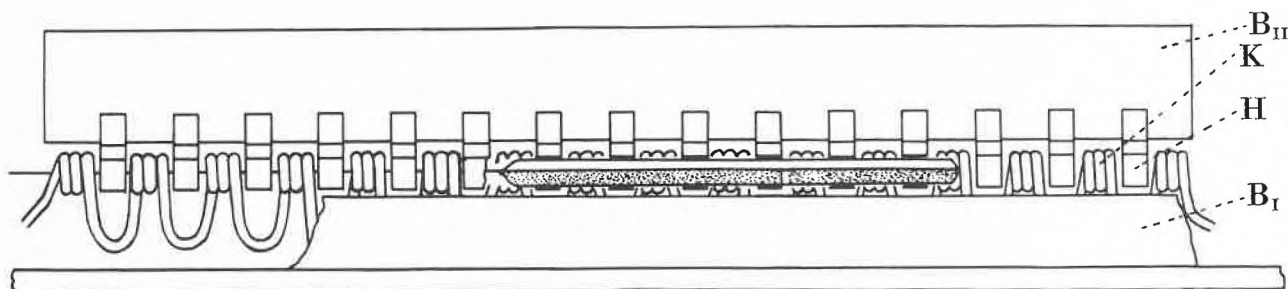


Abb. 12. Schemazeichnung einer mehrstufigen Zonenschmelzapparatur mit Zonenschmelzrohr. K = Kühlwicklungen, durch die die Kühlsole fließt, H = elektrische Ringheizkörper, B = Befestigungsschienen für die Kühl- und Heizelemente; nach⁸

⁸ H. SCHILDKNECHT und URSULA HOPF, *Chem.-Ing.-Techn.* 33 (1961) 352.

Eine normale Benetzung der Kristalle führt lediglich zu einer Substanzanhäufung am zuerst erstarrenden Barrenende; vgl. Abb. 13.

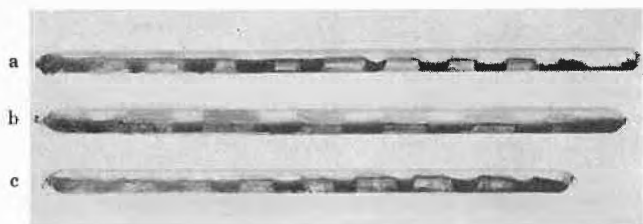


Abb. 13. Zonenschmelzrohre mit 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol nach der Entnahme aus einer mehrstufigen Zonenschmelzapparatur. Substanz war vor dem Durchgang von mehreren Zonen:

a) gleichmäßig eingefüllt, b) gleichmäßig eingefüllt, aber bei einer einseitig (links) angehobenen Apparatur, c) schräg eingefüllt

Man kann diesen Substanztransport entgegen der Zonenaufrichtung verhindern, wenn man entweder die gesamte Apparatur geneigt aufstellt oder die Substanz in das Zonenschmelzrohr schräg einfüllt (s. Abb. 13 b und c).

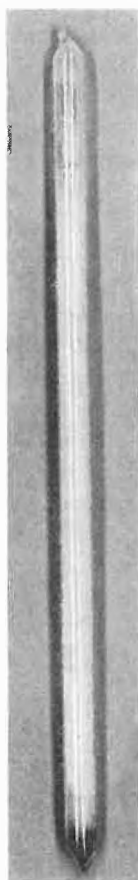


Abb. 14

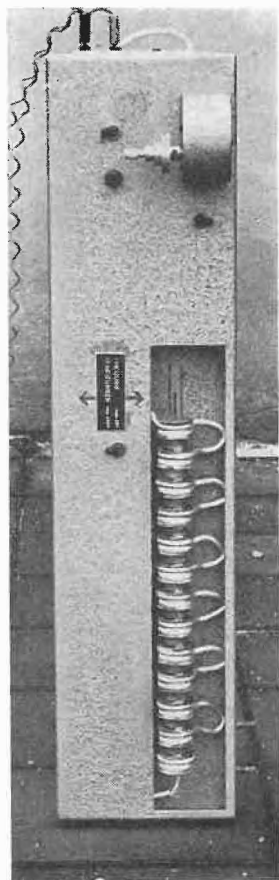


Abb. 15

Abb. 14. 22 cm langes Zonenschmelzrohr mit Acetanilidfüllung nach dem Durchgang von zehn Zonen. Das untere Ende ist durch die im Ausgangsmaterial verteilt gewesenen Verunreinigungen dunkel gefärbt

Abb. 15. Mehrstufige Zonenschmelzapparatur mit zwölf Heizringen, für vertikales Zonenschmelzen

In Abb. 13 erkennt man noch die erstarrten Schmelzonen; sie sind polykristallin und durch die in der Schmelze sich anreichernden Verunreinigungen dunkel gefärbt. Noch dunkler gefärbt ist sehr häufig auch das Schmelzlingsende, in dem sich oft schon nach wenigen Zonedurchgängen alle Substanzen ansammeln, die den Schmelzpunkt der Hauptkomponente eines Gemisches erniedrigen und mit dieser eventuell ein Eutektikum bilden. Diesen Zonenschmelzeffekt erkennt man sehr gut auch in Abb. 14, die das mit Acetanilid gefüllte Zonenschmelzrohr nach dem Durchgang von zehn Zonen zeigt. Diese Substanz wurde flüssig in das Rohr eingefüllt und nach dem Erstarren senkrecht durch die in Abb. 15 gezeigte Zonenschmelzanordnung gezogen. Es ist dabei sehr wichtig, daß das Substanzrohr von unten nach oben wandert und, umgekehrt also, die Schmelzzonen von oben nach unten, da nur an der oberen Phasengrenze der Schmelzzone, infolge der Wärmekonvektion in der Flüssigkeit, die Turbulenz für eine gute Durchmischung der Phasengrenzschicht groß genug ist.

Dem Augenschein nach ist die mit Abb. 14 veranschaulichte Zonenreinigung geglückt. Eine weitere Prüfung auf den Erfolg der Zonentrennung kann einfach durch eine genaue Schmelzpunktsbestimmung von entlang des Substanzbarrens entnommenen Proben vorgenommen werden. Die derart gewonnenen Schmelzpunktskurven haben häufig das typische Aussehen der Kurve von Abb. 16, womit zum Ausdruck kommt, daß sich am zuerst erstarrenden Ende der reinen Substanz Verunreinigungen angesammelt haben, die den Schmelzpunkt der Hauptkomponenten des Ausgangsgemisches erhöhen, und am zuletzt erstarrenden Ende solche, die ihn erniedrigen.

Bei der Zonenschmelze von Tolan – deren Ergebnis als Schmelzpunktskurve in Abb. 16 dargestellt ist – reichte sich sehr wahrscheinlich am Kopf des Schmelzlings das höher schmelzende Stilben an, das mit Tolan eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Diese liegt wahrscheinlich auch noch in weiteren 10 cm des linken Endes vor, denn Verbindungen mit einem k -Wert > 1 ,

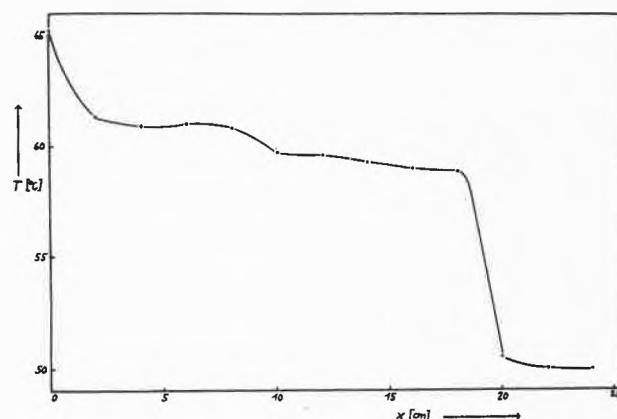


Abb. 16. Schmelzlingskurve entlang eines 25 cm langen Tolanschmelzlings nach dem Durchgang von vierzehn Schmelzzonen

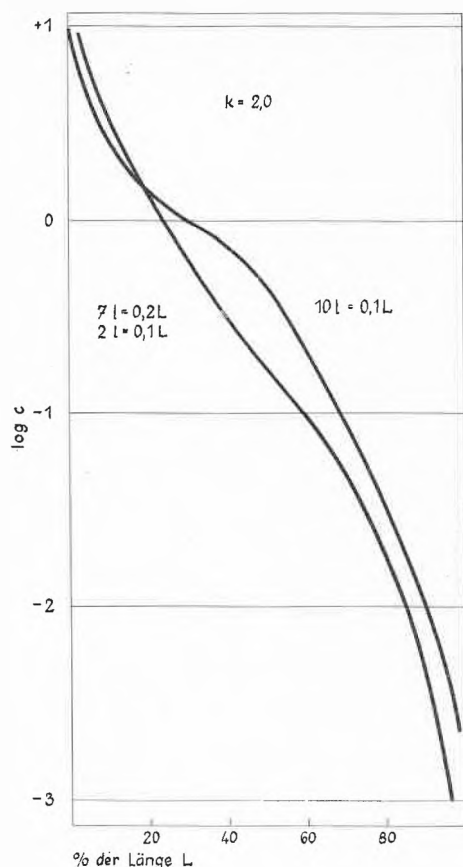


Abb. 17. Berechnete Konzentrationskurven einer Substanz mit $k = 2$ im Schmelzling nach zehn Zonen mit einer Zonenlänge von $l = 0,1 L$ und nach sieben Zonen mit $l = 0,2$ und zusätzlichen zwei Zonen mit $l = 0,1 L$. l = Schmelzzonenlänge, L = Schmelzlingslänge

wandern beim Zonenschmelzen mit relativ kurzen Zonen nur langsam dem Barrenende zu. Die beste Anreicherung in relativ kurzer Zeit wird wohl dann erreicht, wenn man zunächst mit größeren Schmelzzonen und anschließend mit kleineren Zonen schmilzt. Wie die von BURRIS jr., STOCKMAN und DILLON⁹ berechnete Konzentrationskurven der Abb. 17 von einer Substanz mit $k = 2,0$ zeigen, kann man beim Zonenschmelzen mit sieben längeren Zonen und zwei schmalen Zonen einen besseren Trenneffekt erwarten als nach dem Durchgang von zehn schmalen Zonen.

Es wurde bereits betont, daß meist erst mehrere Zonendurchgänge den gewünschten Erfolg bringen können¹⁰. Die in Abb. 18 aufgeführten Kurven veranschaulichen deutlich, wie mit zunehmender Zonenzahl die Konzentration der Beimengung vor allem am Anfang des Schmelzlings stark absinkt.

Besonders für den Praktiker ist es nun außerordentlich wichtig zu wissen, daß in dem mit Abb. 18 durch die Lage der Konzentrationskurven veranschaulichten Fall über neun Zonen hinaus, selbst bei unendlich vielen

Zonendurchgängen, die Trennung nur mehr unbedeutend zunimmt. Die letzte Kurve stellt somit den endgültigen Konzentrationsverlauf in einem begrenzten Schmelzling dar, der niemals mit einer vorgegebenen Zonenschmelzordnung übertroffen werden kann; es sei denn, man verringert die Zonenlänge. Schneller kommt man zu einem besseren Trennergebnis durch fraktionierte Zonenschmelzen, wobei man verschiedene, einander entsprechende Zonenschmelzfractionen aus getrennt umgeschmolzenen Substanzbarren des gleichen Ausgangsmaterials zusammengibt und sie erneut zonenschmilzt. Man teilt auch die Tochterschmelzlinge wieder in mehrere Fractionen auf und erhält nach häufiger Wiederholung des Zerlegens in Fractionen schließlich eine oder auch mehrere schmelzpunktreine Substanzen.

Das fraktionierte Zonenschmelzen war z. B. nicht zu umgehen bei der Trennung von Isomergemischen aus *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, 3,4- und 3,5-Dimethylphenol, *cis*- und *trans*- β -Chlorcrotonsäure, Tiglin- und Angelicasäure¹¹. Der Trennvorgang wurde dabei durch Ermittlung der Schmelzpunktskurven entlang der Schmelzlinge kontrolliert.

Die Reinheitsprüfung von zonengeschmolzenen, physikalisch reinen Substanzen kann jedoch nicht mehr durch eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt werden, da diese versagt, wenn das Verhältnis der Bei-

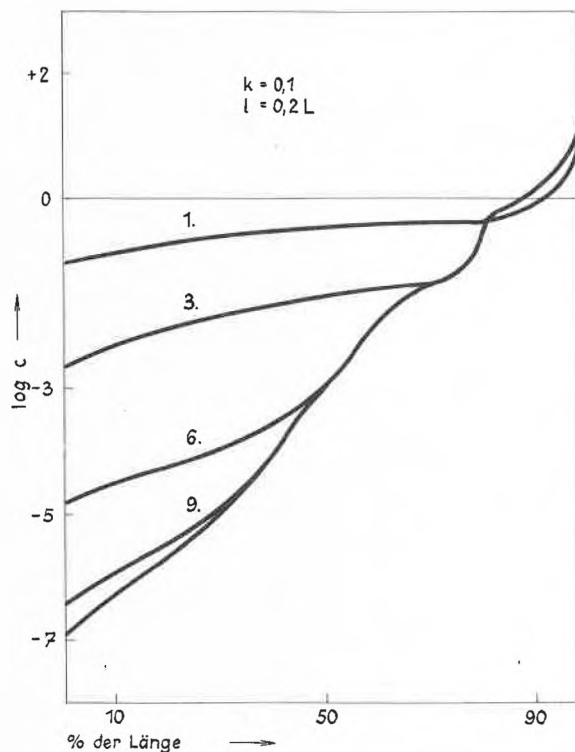


Abb. 18. Darstellung des Konzentrationsverlaufes einer Beimengung mit $k = 0,1$ im Schmelzling der Länge L nach einer, drei, sechs und neun Zonendurchgängen. l = Länge der Schmelzzone

⁹ L. BURRIS jr., C. H. STOCKMAN and J. G. DILLON, *Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng.* 203 (1955) 1017.

¹⁰ H. SCHILDKNECHT, G. RENNER und W. KEES, *Fette-Seifen-Anstriche*, 64 (1962) 493.

¹¹ H. SCHILDKNECHT und URSULA HOPF, *Z. anal. Chem.*, im Druck.

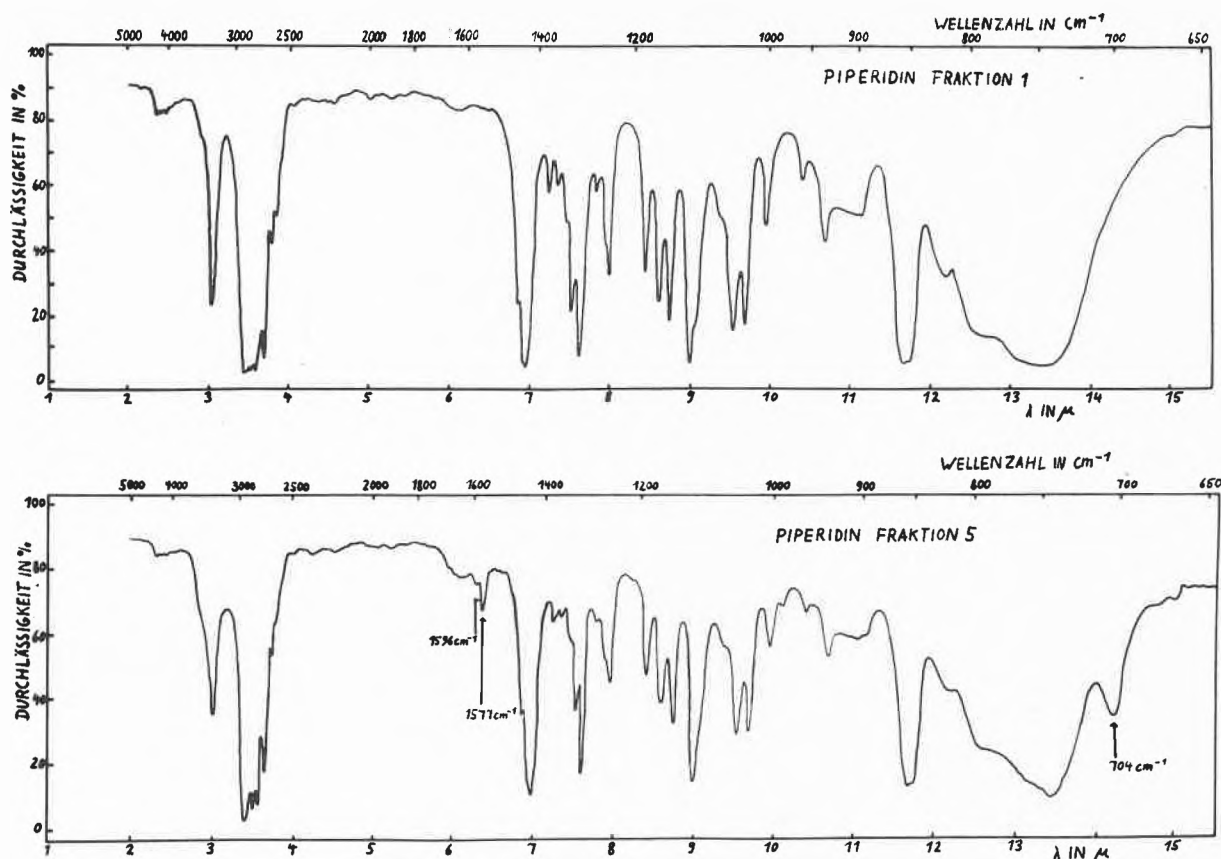


Abb. 19. IR-Absorptionsspektren von Zonenschmelzfractionen 1 und 5 einer Zonenreinigung von Piperidin mit fünfunddreißig Zonen (IR-Gerät Nr. 221 der Firma Perkin Elmer)

mengungen zur Grundsubstanz unter $1:10^2$ bis $1:10^3$ liegt. Eine bessere Möglichkeit, geringe Verunreinigungen zu erfassen, bietet die thermische Analyse, die vor allem auch quantitativ ausgewertet werden kann. Von den bekannten Methoden ist die von SMIT¹² angegebene zu bevorzugen, da zur Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurve nur relativ kleine Substanzmengen benötigt werden. In Tabelle 1 sind die Resultate der Reinheitsprüfung durch thermische Analyse von zonengereinigten, organischen Substanzen zusammengefaßt¹³.

Will man über die Art der Verunreinigungen eine Aussage machen, so kann es von Vorteil sein, wenn man den Trennvorgang absorptionsspektroskopisch verfolgt, wie das z. B. bei der Zonenschmelze von Piperidin geschehen ist. Die Darstellung von Piperidin durch Hydrierung von Pyridin läßt von vornherein die Ausgangssubstanz als Verunreinigung erwarten. Nach HORSELEY¹⁴ ist eine vollständige Abtrennung von Pyridin aus Piperidin durch fraktionierte Destillation allein nicht möglich, weil beide Substanzen bei $106,1^\circ$ ein konstant siedendes Gemisch bilden, welches weniger als 10 % Pyridin enthält. Die Schmelzpunkte von -13° für Piperidin und von -38° für Pyridin jedoch unterscheiden sich so stark,

daß man eine Trennung des Gemisches durch Kristallisationsverfahren voraussagen kann. Die Trennung des Azeotropes konnte auch erfolgreich mit einer Eiszonenschmelzapparatur ausgeführt werden, die im Prinzip wie die Apparaturen von Abb. 12 gebaut wurde, nur daß das Kühl- und Heizaggregat in einem isolierten Behälter untergebracht war. Der eingefrorene Substanzbarren wurde nach dem Durchgang von fünfunddreißig Zonen in fünf Fraktionen unterteilt. Abb. 19 zeigt die IR-Spektren von Anfangs- und Endfraktion, die sich deut-

Tabelle 1: Vergleich der Zonenzahl mit dem Reinheitsgrad von zonengereinigten Verbindungen

Substanz	Zonenzahl n	Molenbruch der Verunreinigung
Azobenzol	33	0,00035
	57	0,00029
	127	0,0001
Benzophenon	78	0,00023
	90	0,0002
Naphthalin	23	0,0006
	31	0,00029
Benzil	45	0,00027
Stilben	23	0,00018

¹² W. M. SMIT und G. KATEMAN, *Anal. Chim. Acta* 17 (1957) 161.

¹³ H. SCHILDKNECHT und U. HOPF, *Z. anal. Chem.* 193 (1963) 401.

¹⁴ L. H. HORSELEY, *Anal. Chem.* 19 (1947) 508.

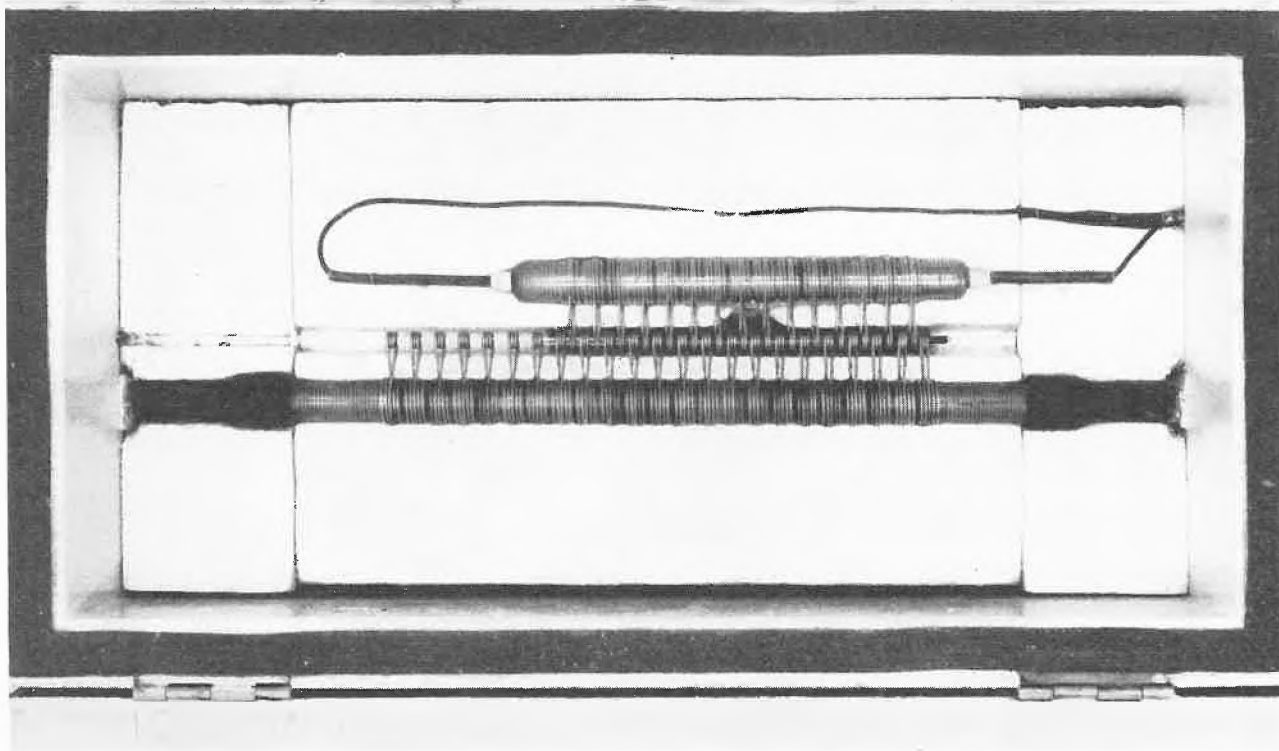


Abb. 20. Geöffnete Mikro-Eiszonenschmelzapparatur mit freigelegten Heizschlingen (von oben) und Kühlschlingen (von unten kommend)

lich bei 704 cm^{-1} und im Gebiet von 1570 bis 1600 cm^{-1} unterscheiden. Beide Absorptionsbanden müssen der Verunreinigung angehören, da sie weder im Spektrum der reinen Fraktion noch in dem der Mittelfraktion auftreten. Die Doppelbande bei 1577 cm^{-1} und 1596 cm^{-1} ist der $\text{C}=\text{N}$ - (1577) und der $\text{C}=\text{C}$ - (1596) Valenzschwingung zuzuordnen, während die Absorption bei 704 cm^{-1} von einer CH -Deformationsschwingung herrührt, die für Pyridine charakteristisch ist.

Die Infrarotspektroskopie brachte somit den Beweis, daß durch Zonenschmelzen Piperidin von Pyridin befreit werden konnte, welches nach dem Zonenschmelzvorgang als konzentrierte Lösung in der Endfraktion des Schmelzlings vorlag.

Selbstverständlich können auch andere analytische Methoden zum Nachweis der Trennvorgänge und zur Identifizierung der Komponenten Anwendung finden. Vor allen die Papierchromatographie und die Dünnschichtchromatographie leisten hier sehr gute Dienste, da die erforderliche geringe Probeentnahme auch noch beim Mikrozonenschmelzen ohne Störung des Trennvorganges möglich ist. Die Dünnschichtchromatographie kann darüber hinaus eine wertvolle Ergänzung des Zonenschmelzens von mg -Mengen sein, wenn sich am Ende des Schmelzlings ein tieferschmelzendes und durch Kristallisation nicht mehr trennbares eutektisches Gemisch angesammelt hat. Ein solches Gemisch lag z.B. bei der Auftrennung der Blaseninhaltsstoffe vom Gelbrandkäfer nach der Zonenschmelze am Ende des 8 mg

schweren Schmelzlings vor. Der Kopf des Schmelzlings enthielt reine Benzoesäure, und der Mittelteil konnte als *p*-Hydroxybenzaldehyd identifiziert werden^{15, 16}. Die eutektische Mischung enthielt beide Substanzen, aber außerdem noch eine unbekannte Komponente, die sich durch Dünnschichtchromatographie abtrennen ließ. Die Identifizierung der chromatographisch reinen Substanz gelang zunächst aber nicht, da der ermittelte Schmelzpunkt von 117°C und das IR-Absorptionsspektrum niemals zusammen mit bereits beschriebenen Verbindungen übereinstimmte. Erst nach erneutem Zonenschmelzen erhöhte sich der Schmelzpunkt bereits nach fünf Zonendurchgängen auf 128°C , wodurch dann die dritte Komponente des Insektensekrets als *p*-Hydroxybenzoesäuremethylester identifiziert werden konnte.

Die hierfür verwendete Mikroapparatur ist ähnlich gebaut wie die Apparatur für größere Mengen. Nur kann man nicht mehr den Kühler direkt mit Kühlsole beschicken, sondern muß die Wärme durch massive Drähte z.B. an ein mit Sole gekühltes Kupferrohr abführen¹⁷. REICHSTEIN und Mitarbeiter¹⁸ erzeugen die Kristallzonen mit einem durchbohrten und lamellierten Kupferblock.

¹⁵ H. SCHILDKNECHT, K. HOLOUBEK und M. WOLKENSTÖRFER, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 83.

¹⁶ H. SCHILDKNECHT und H. WEIS, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 448.

¹⁷ H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, *Angew. Chem.* 71 (1959)

¹⁸ M. S. BHARUCHA, EK. WEISS und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 107.

Abb. 20 zeigt das freigelegte Kühl- und Heizsystem einer Mikrozonenschmelzapparatur für Flüssigkeiten. Die obere Isolierung ist weggenommen, und man erkennt die auf ein gekühltes Kupferrohr aufgeschraubten Kühlschlingen und die auf ein geheiztes Rohr hintereinander aufgeschraubten Heizschlingen.

Die Substanz wird beim Zonenschmelzen in einem Kapillarröhrchen durch die ineinandergreifenden Kühl- und Heizschlingen geführt. Es ist ein unschätzbare Vorteil des Mikrozonenschmelzens, daß darin noch wenig mg einer Flüssigkeit vollkommen verlustlos und oftmals hintereinander ohne Verwendung eines Lösungsmittels umkristallisiert werden können. Es gibt wohl keine zweite Methode, die als mikropräparatives Verfahren der Reinigung von Flüssigkeiten diesen Vorteil hätte. Entweder wird die Substanz durch Wärmeeinfluß wie bei der Destillation zu sehr beansprucht oder sie wird, wie bei den Verteilungsmethoden, durch Verwendung von mehr oder minder reinen Lösungsmitteln zusätzlich wieder verunreinigt.

Wie jede Methode, so hat aber auch das Zonenschmelzen seine Grenzen. Es können durch Zonenschmelzen Substanzen nicht gereinigt werden, die sich beim Schmelzen zersetzen oder deren Schmelzen für den nötigen Stoffaustausch in der Zone zu viskos sind. Selbst mit einem steilen Temperaturgradienten an der Phasengrenze hat man nicht immer Erfolg. Dann beobachtet man auch nie eine Substanztrennung bei Mischungen, die glasig erstarren, oder zu sehr starker Unterkühlung neigen.

Besonders nachteilig ist für die Reinigung von größeren Mengen, daß man nur unter unverhältnismäßig großem apparativen Aufwand kontinuierlich arbeiten kann, d. h. unter steter Zugabe von Rohmaterial und laufender Ab-

nahme von Fraktionen. Um größere Substanzmengen auf unbekannte, gelöste Verbindungen hin aufzuarbeiten oder ein Gemisch in die Komponenten aufzutrennen, wäre es noch am einfachsten, gleichzeitig mit mehreren Apparaturen fraktioniert zonenzuschmelzen, wobei am Ende des Fraktionierungsprozesses viele Apparaturen für kleinere Mengen benötigt werden. Dabei werden bei den kleinen Laufzeiten der Zonenschmelzrohre, insgesamt gesehen, die Trennzeiten unerträglich hoch.

Diese Nachteile braucht man nicht zu fürchten, wenn man ähnlich wie bei der Destillation nach dem Kolonnenprinzip in einem Kristallbrei entlang eines Temperaturgradienten Schmelze und Kristalle einander entgegenführt¹⁹.

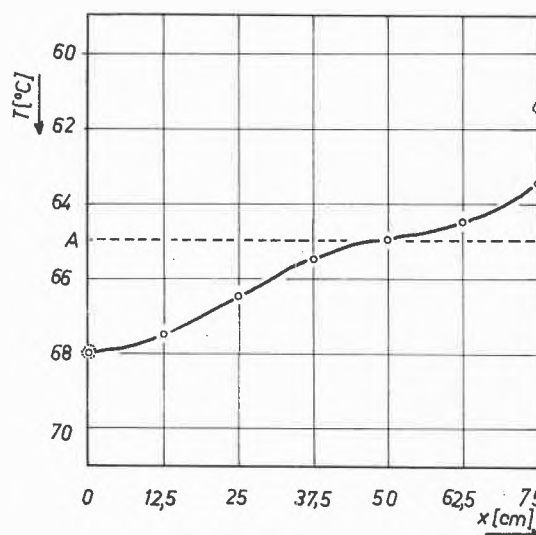


Abb. 22. Schmelzpunktsverlauf für kolonnenkristallisiertes Diphenyl in einer 75 cm langen Kolonne, nach dem Kolonnenkristallisieren

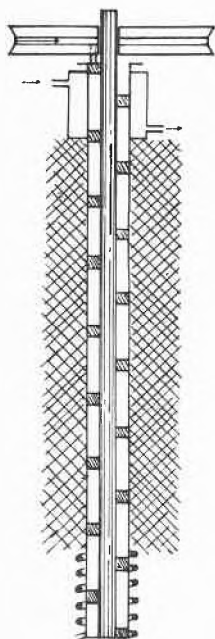


Abb. 21. Schemazeichnung einer Kristallisationskolonne mit Antriebsrad für die Spirale, Kühlung, Heizung und Isolierung

Dazu werden die aus der Flüssigkeit im kälteren Teil der vertikalen Kolonne entstandenen Kristalle in einem Ringspalt mittels einer Transportspirale durch die Schmelze nach unten gedrückt. Dadurch, daß oben gekühlt und unten geheizt wird (vgl. Abb. 21), wandern sie entlang eines Temperaturgradienten. Hat man die Kühl- und Heiztemperatur dem Stoffsystem angepaßt, so werden die Kristalle je nach ihrer Zusammensetzung auf ihrem Weg von den kalten in die heißeren Zonen früher oder später integral aufgeschmolzen. Infolge des mechanischen Transportes der Kristalle im geschlossenen Rohr strömt die Flüssigkeit den Kristallen stets entgegen, d. h. vom heißeren Kolonnenboden in den kälteren Kolonnenkopf, und zwar solange, bis an der entsprechend temperierten Stelle daraus sich wieder anders zusammengesetzte Kristalle abscheiden. Auch dieses Kristallinat wird sofort nach seiner Entstehung von der Transportspirale erfaßt und der Schmelze erneut entgegengeführt. Insgesamt gesehen, wandert also das Kristallinat unter Veränderung seiner Zusammensetzung

¹⁹ H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 612.

immer mehr dem Kolonnenboden zu, wo es wieder aufgeschmolzen wird und die Substanz als Schmelze eine Richtungsumkehr erfährt. So kommt es, daß die niedriger schmelzenden Anteile einer Mischung sich im kälteren Kopf, die höher schmelzenden Anteile dagegen im heißeren Boden ansammeln. Der Kolonneninhalt zeigt also, von oben nach unten gesehen, einen steten Schmelzpunktsanstieg, wie das durch die Schmelzpunktskurven von Abb. 22 zum Ausdruck kommt. Die Schmelzpunkte wurden von Proben bestimmt, die man beim Ablassen der kolonnenkristallisierten Substanz entnahm.

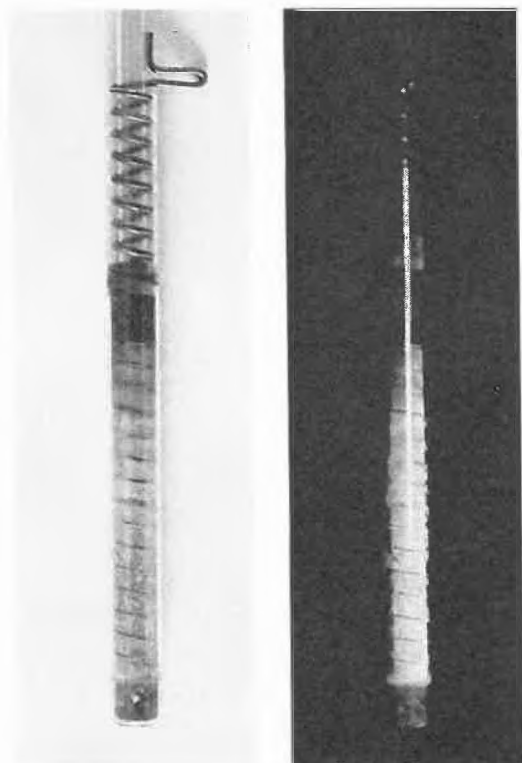


Abb. 23. Photographien eines Kolonnenkristallisates von Anthracen im Trennrohr mit Metallspirale. Links im Tageslicht und rechts im UV-Licht photographiert

Fast immer ist der Trenneffekt bereits beim bloßen Ansehen der Kolonnen zu erkennen. Die in Abb. 22 einander gegenübergestellten Bilder sind die Photographien einer einfachen Kristallisationskolonne mit Anthracen, links im gewöhnlichen Tageslicht, rechts im UV-Licht²⁰.

Eine Kolonne, mit der man kontinuierlich arbeiten kann, zeigen Abbildungen 24 und 25²¹. Sie besteht aus zwei Glasrohren. Das Innenrohr mit dem kleineren Durchmesser kann mit dem äußeren Rohr am Fuße desselben verschmolzen sein. Im Ringspalt zwischen den beiden Rohren bewegt sich die Metallspirale mit linsenförmigem Querschnitt. Sie ist mit einer Antriebswelle gekuppelt, die durch einen Schliffkonus luftdicht eingeführt wird. Wird beim Kolonnenkristallisieren konti-

nuierlich gefahren, so speist man die Kolonnen vom Vorratsgefäß V aus durch die Zuführung Z_1 , Z_2 oder Z_3 , je nach Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

Die niedrigerschmelzenden Anteile einer Substanzmischung entnimmt man laufend dem oberen und die höherschmelzenden dem unteren Teil der Kolonne. Zur Veranschaulichung des Trenneffektes sind z. B. in Abb. 26 die Schmelzpunkte von stetig entnommenen Proben der höher- und tieferschmelzenden Fraktion zu einer Kurve verbunden worden.

Auch beim Kolonnenkristallisieren kommt man selten sofort zu einer reinen Fraktion. Man muß meist beide Fraktionen (T = tieferschmelzende und H = höher-

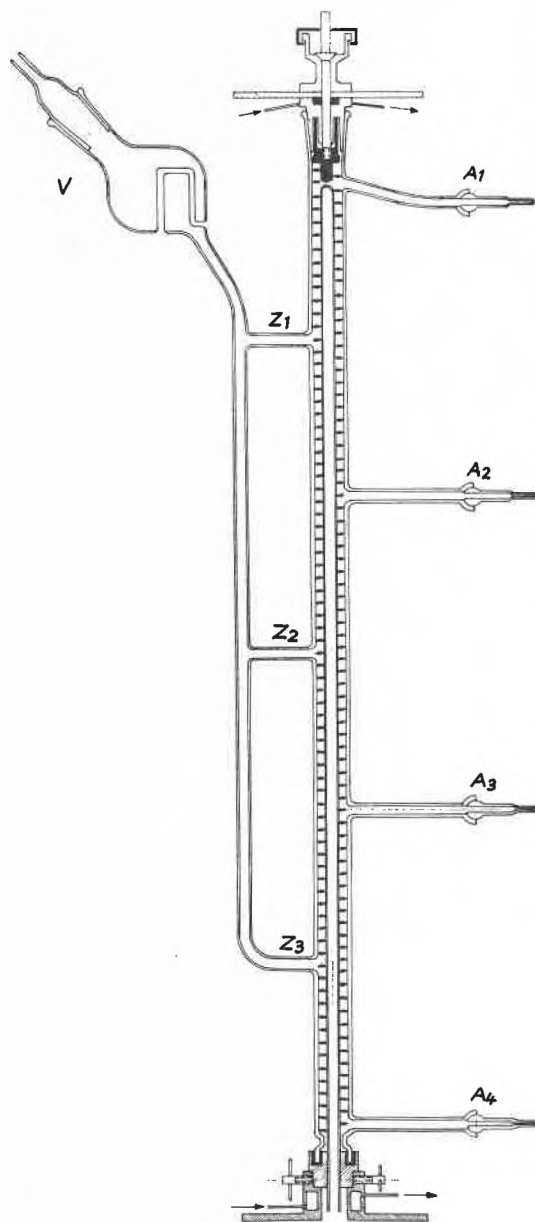


Abb. 24. Aufriß einer Kristallisationskolonne zum kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren mit Vorratsgefäß, den Zuführungen Z_1 , Z_2 und Z_3 und den Entnahmestellen A_1 , A_2 , A_3 und A_4 nach²¹

²⁰ H. VETTER, Dissertation, Erlangen 1960.

²¹ H. SCHILDKNECHT und K. MAAS, *Die Wärme* 69 (1963) 121.

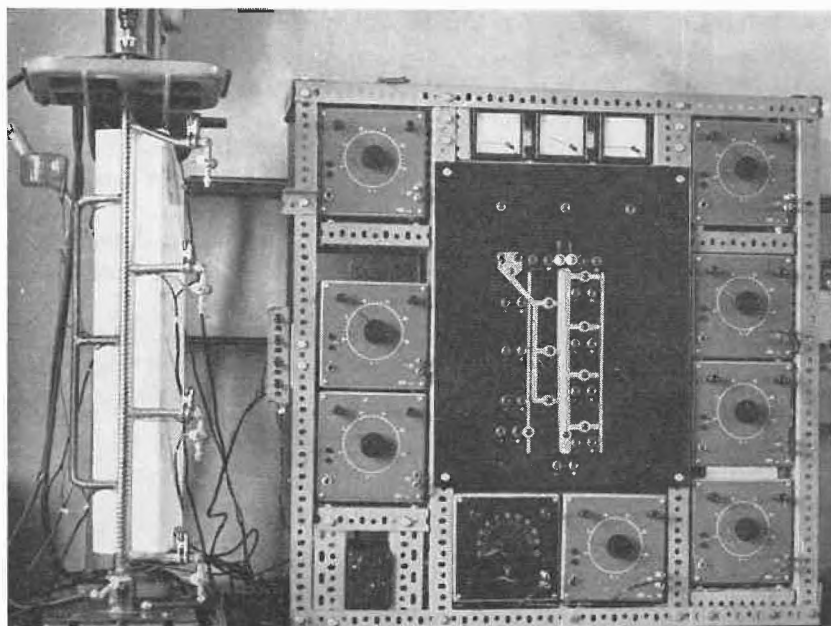


Abb. 25

Anordnung zum kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren. Der zum Antrieb der Kolonne verwendete Motor einer Bohrmaschine ist nicht mehr zu sehen. Rechts im Bild das Fließschema und die Regeltransformatoren für die Heizkreise der Kolonne, der Zu- und Abführungen der Substanz; nach ²¹

schmelzende) noch einmal kolonnenkristallisieren, wodurch man neue Fraktionen erhält: vgl. Abb. 27.

Wieweit die einzelnen Fraktionen durch erneutes Kolonnenkristallisieren weiter aufgetrennt werden können, läßt sich sehr leicht durch eine Zonenschmelzanalyse entscheiden. Ergeben sich Kurven wie die von Abb. 28 für das höherschmelzende Kristallinat, so erhält man erst durch fortlaufendes Kolonnenkristallisieren reine Stoffe.

Oft genügt auch schon eine einfache Schmelzpunktbestimmung zur Beurteilung des erreichten und des noch zu erwartenden Trenneffekts. Schmilzt die Probe in einem Temperaturintervall, so bringt ein anschließendes Kolonnenkristallisieren sicher noch einmal eine weitere Aufspaltung in tiefer- und höherschmelzende Anteile.

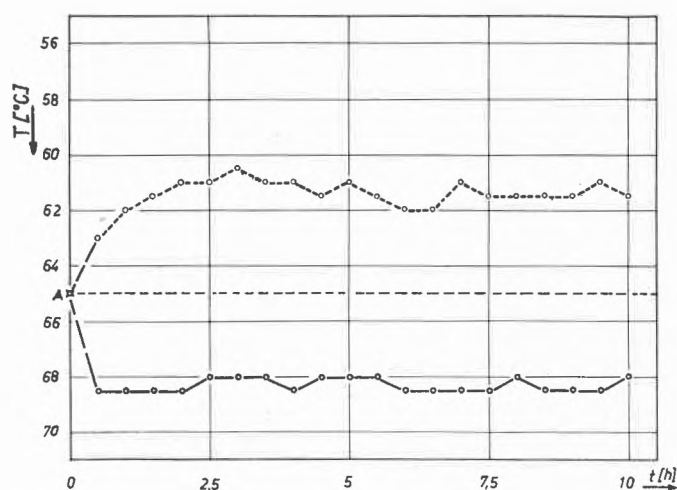


Abb. 26. Schmelzpunkt von Proben der höherschmelzenden Fraktion (—) und der tieferschmelzenden Fraktion (-----) eines Kolonnenkristallinats während 10 Stunden

Wie man aus Abb. 29 entnehmen kann (der Darstellung von Schmelzintervallen für ein Terphenylgemisch und dessen Fraktionen), entnimmt man der Kolonne die meisten Verunreinigungen am kalten Ende, wo sich eben die Eutektika angereichert haben. Entsprechend breit ist der Schmelzintervall dieser Proben. Die höherschmelzenden Fraktionen lassen sich dagegen sehr rein darstellen. Die Proben, die der Kolonne nach 2 bis 5 Stunden entnommen wurden, zeigen bereits einen wesentlich kleineren Schmelzintervall, bei einer beachtlichen Schmelzpunktserhöhung. Am höchsten lag natürlich der Schmelzpunkt des Endkristallinats nach dreimaligem

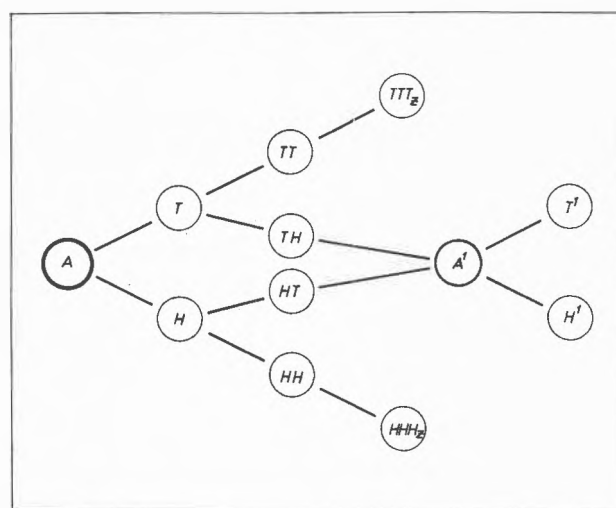


Abb. 27. Fraktionierschema beim kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren. A = Ausgangsmischung; T = tieferschmelzende Fraktion; H = höherschmelzende Fraktion; TT = tieferschmelzende Fraktion des Kolonnenkristallinates der Fraktion T. HH = höherschmelzende Fraktion des Kolonnenkristallinates von Fraktion H; Z = zonengeschmolzen

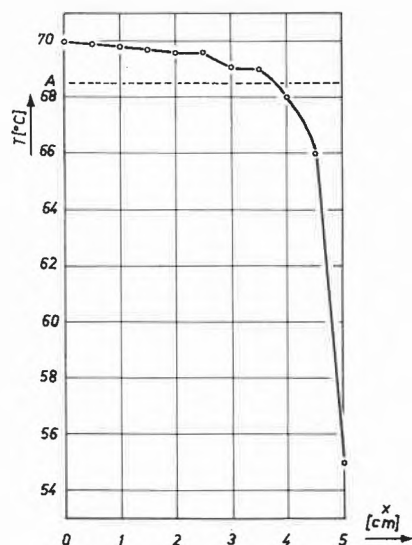


Abb. 28. Schmelzpunktskurve entlang eines Zonenschmelzlings des höherschmelzenden ersten Kolonnenkristallisats eines technischen Terphenylgemisches

Kolonnenkristallisieren (*HHH*) des zwischen 90 und 180°C schmelzenden Ausgangsmaterials. Daß damit nahezu reines *p*-Terphenyl (Schmelzpunkt 215°C) aus einem Isomerengemisch isoliert werden konnte, ergab die IR-spektroskopische Untersuchung nicht nur dieser Endfraktion, sondern auch der Zwischenfraktionen. Die quantitative Auswertung der Spektren, vor allem der intensiven Bande bei 11,92 μ für das *p*-Terphenyl, ergab die in Abb. 30 aufgeführten Prozentzahlen.

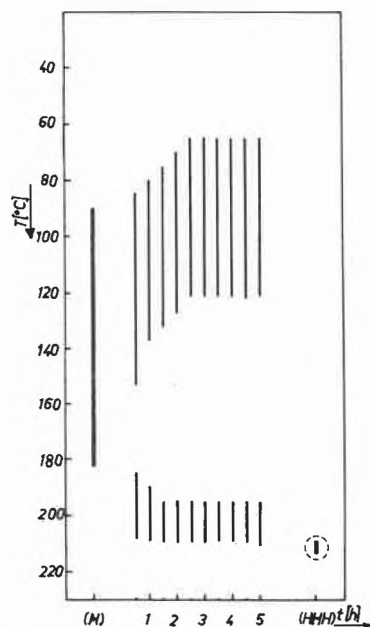


Abb. 29. Schmelzpunktsintervalle von Proben aus den Kopf- und Bodenfraktionen einer kontinuierlich verlaufenden Kolonnenkristallisation von einem Terphenylgemisch. *HHH* = dreimal die höherschmelzende Fraktion kolonnenkristallisiert. Stark ausgezogener Strich = Schmelzintervall des Ausgangsmaterials; nach ²²

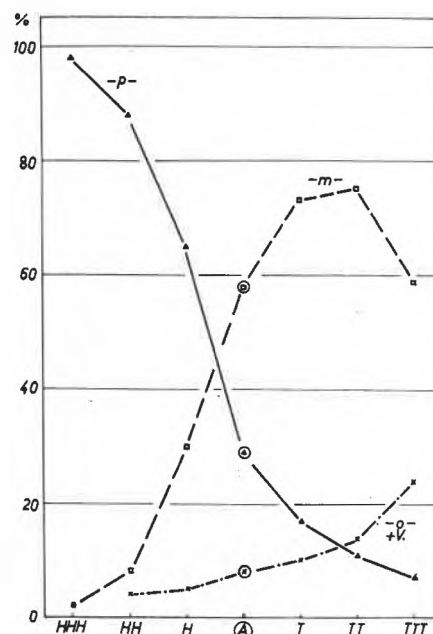


Abb. 30. Graphische Darstellung des Gehaltes von höher- (*H*) und tiefer- (*T*) schmelzenden Fraktionen bei ein- bis dreimaliger Kolonnenkristallisation eines Isomerengemisches von Terphenyl. *A* = Ausgangsmaterial, *p* = *para*-Terphenyl, *o* = *ortho*-Terphenyl, *m* = *meta*-Terphenyl, *V* = Verunreinigungen

Durch die graphische Darstellung der Abb. 30 wird deutlich, wie sich bereits beim einmaligen Kolonnenkristallisieren an dem unteren Ende der Kolonne eine mit *p*-Terphenyl angereicherte höherschmelzende Fraktion *H* entnehmen läßt. Die Anreicherung ist noch größer in der höherschmelzenden Fraktion der zweiten Kristallisation (*HH*) und nahezu 100prozentig bei der dritten (*HHH*) Kristallisation. Andererseits wurde eine Anreicherung von *m*-Terphenyl in den niedrigschmelzenden Fraktionen *T* und *TT* registriert; in der tieferschmelzenden Fraktion des zweiten Kolonnenkristallisates (*TT*) lag der Gehalt an *m*-Terphenyl bei 75%.

Die eben angeführten Ergebnisse des Kolonnenkristallisierens von einem Terphenyl-Isomerengemisch sind vor allem interessant, weil die Abtrennung des *para*-Isomeren durch Destillation nicht leicht ist, denn bereits unterhalb des Siedepunktes setzt die Sublimation ein, womit der erforderliche Destillationsrücklauf nicht zustande kommt. Hingewiesen sei außerdem noch auf die große Energieersparnis des Kolonnenkristallisierens gegenüber der Destillation auf Grund der sehr unterschiedlichen Schmelz- und Verdampfungswärmen und der Siede- bzw. Schmelzpunkte.

Die beschriebenen Untersuchungen sind erst durch die große Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie (jetzt Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft möglich gewesen. Ich bin hierfür diesen Institutionen sehr zu Dank verpflichtet sowie auch meinen ehemaligen Mitarbeitern, Dr. GERD RENNER, Dr. WALTER KEES, Dr. GERALD RAUCH, Dr. HANS VETTER, Dr. URSULA HOPF, Dr. FRANZ SCHLEGELMILCH, Dr. SIGRID RÖSSLER, Dr. HEINZ WEIS, Dr. KLAUS MAAS, Dr. OTTO VOLKERT und Dipl. Chem. WALTER KRAUS.

²² K. MAAS, Dissertation, Erlangen 1963.

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

Concerning a Purported Polymorph of Li_2O_2 *

In a physicochemical study of lithium peroxide, RODE, DOBRYNINA and GOLDER¹ reported a phase transition in Li_2O_2 at 225°C. As part of our work concerning the use of lithium peroxide as an atmosphere regenerant, i.e., absorption of CO_2 and concomitant release of O_2 , it was felt desirable to investigate this reported phase transition. Specifically, it was planned to utilize such a transition to improve the physical properties and chemical activity of Li_2O_2 .

A cursory examination of Li_2O_2 in our laboratory by means of differential thermal analysis (DTA) failed to disclose any evidence of such a phase transition on Li_2O_2 samples prepared in our laboratory. A more comprehensive study was then undertaken.

The Russian authors do not indicate the method by which they synthesized Li_2O_2 . In addition to our own methods of preparation² we used the well known methods of PIERRON,³ WINTERNITZ⁴ and STRATER.⁵ The different preparations all gave consistent X-ray diffraction patterns, corresponding to what RODE *et al.* call $\alpha\text{-Li}_2\text{O}_2$. The thermal behavior of these samples was almost identical, the minor differences being attributed to the different level of impurities in these preparations.

The reported $\alpha\text{-}\beta$ transformation was exothermic and irreversible, hence the α form should be metastable in respect to the stable β form. The preparation of such a metastable form might well require very particular conditions. Also, the presence of impurities could be required to initiate the transition, to make rearrangements of strained structures possible or to form a solid solution. Several additives, all lithium compounds, were tried with this thought in mind.

We were unable to produce the beta form by any of these means, which included four different methods of preparation and the addition of three other compounds. A minute exothermic effect was occasionally observed in the 225°C region, but X-ray diffraction did not reveal any structural change.

Thermogravimetric Analysis

A Chevenard thermo-balance was used. The heating rate was 5°C per minute under an argon flow of 125 ml/

minute. The weight loss started at 350°C and reached completion at 420°C. The observed weight loss was 98% of the active oxygen value, obtained by titration. The sample itself analyzed at 97% Li_2O_2 . RODE *et al.* (loc. cit.) obtained with similar heating rates and in air slightly different results. Decomposition started at 290°C and was complete at 350°C, for a preparation reported to be 98.93% Li_2O_2 .

Differential Thermal Analyses

Consistent with the TGA data we observed a strong endotherm between 350 and 400°C, which corresponds to the loss of active oxygen. DTA was performed by modifying the Chevenard furnace and temperature programmer. A nickel block containing sample wells and sheathed 1/C or C/A thermocouples $1/16''$ in diameter replaced the usual crucible and weighing device. The curves were recorded on an X-Y recorder with a response sensitivity of either $9\frac{1}{2}$ or $12\frac{1}{2}$ ° per inch (typical curves are shown in Figure 1).

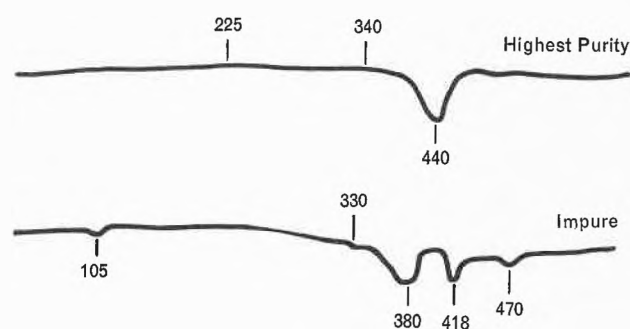


Fig. 1. DTA of Li_2O_2

On our highest purity material we could not observe any further thermal effects after the decomposition endotherm had returned to the base line. Slightly impure material however gave two small endotherms, one with its peak at 418°C and the other at 470°C. This preparation started to lose its oxygen much earlier and the peak of the decomposition endotherm was at 380°C versus 440°C with the pure material (these curves are shown in the figure).

The thermal behavior of the impure preparation is very similar to the thermograms of RODE *et al.* (loc. cit.), with the exception of the very strong exotherm starting at 210°C with a peak at 321°C. We never observed such an effect. In a few cases we had a very small exothermic effect at 225°C, about $1/100$ of the magnitude of the endo-

* Submitted for publication April 11, 1963.

¹ T. V. RODE, T. A. DOBRYNINA and G. A. GOLDER, *Bull. Acad. Sci. USSR (English Translation)* 4 (1955) 545-53.

² *Chem. Eng. News*, 1962 (Nov. 19) 56. Paper presented at the 14th Southeastern Regional Meeting of the A.C.S. at Gatlinburg (Tennessee) by W. W. BOARDMAN jr. and R. O. BACH.

³ P. PIERRON, *Bull. Soc. Chim. France* (5) 6 (1939) 235.

⁴ P. WINTERNITZ, U. S. Pat. 2 488 485 (1949).

⁵ H. H. STRATER, U. S. Pat. 2 962 358 (1960).

thermic effect pertaining to the decomposition of Li_2O_2 . We have no explanation for this small exothermic pip. Unlike the endotherms pertaining to the thermal decomposition of Li_2O_2 , the ones at 418° and 470°C are reversible. They show up as exotherms in the cooling cycle. We went thru 3 to 4 heating and cooling cycles repeatedly to prove this point.

RODE's interpretation of these effects were that the first one (415°C in his case) corresponds to a polymorphic transition of LiOH , generated in the sample by exposure to moist air during the run. The second one (at 483°) was explained as the fusion of LiOH , which occurs at 471°C . We believe these conclusions to be erroneous. In order to prove the origin of these effects, we added Li_2CO_3 and LiOH , separately or together, to pure lithium peroxide or oxide. The first endotherm is observed only in the presence of Li_2CO_3 at 402° to 418°C . This then leads to the conclusion that a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ eutectic is formed at this temperature. The second endotherm (at 445° to 470°C) was identified as being due to the presence of LiOH . This can be attributed to a $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiOH}$ eutectic. Lithium fluoride was also added to Li_2O_2 during synthesis of the peroxide, to see if it might induce the beta transition. No effect was noted.

X-Ray Diffraction Analysis

Numerous preparations were investigated before and after heat treatments to above 225°C . In all cases we observed the typical pattern of Li_2O_2 (RODE's $\alpha\text{-Li}_2\text{O}_2$). Our $d(\text{\AA})$ values coincide almost exactly with the values of RODE's $\alpha\text{-Li}_2\text{O}_2$ and with earlier data by FEHER⁶.

We therefore conclude that we cannot confirm the existence of a beta phase in Li_2O_2 and we cannot find evidence of metastability in the lithium peroxide preparations we investigated. The high temperature endotherms in our samples were identified as a $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ eutectic and a $\text{LiOH-Li}_2\text{O}$ eutectic, respectively. It seems probable that the endotherms observed by the Russian authors at 415° and 483° are in fact also due to these same eutectics, even though they do not report the presence of carbonate in their samples. Reaction with atmospheric CO_2 could have caused the formation of Li_2CO_3 in their samples.

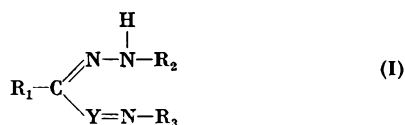
⁶ F. FEHER, I. WILUCKI and G. DOST, *Chem. Ber.* 86 (1953) 1429.

K. J. NOTZ jr. and R. O. BACH

Ellestad Research Laboratories
Lithium Corporation of America, Inc.
Bessemer City, North Carolina (U.S.A.)

Darstellung substituierter vicinaler Triazole *

In unsere Untersuchungen über den Einfluß von Schwermetallionen, insbesondere denen des Kupfers, Nickels und Kobalts bei der Komplexbildung mit substituierten Glyoxalanil-arylhydrazonen vom Typ I¹

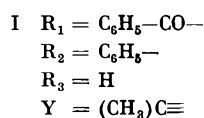


$\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{-CO-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-}$, -CN , Aryl-CO
 $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Aryl}$, Hal/Alkyl-Aryl
 $\text{Y} = \text{CH}$, C-Alkyl, C-Aryl

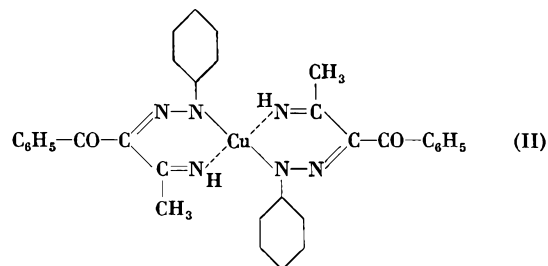
wurden auch Verbindungen vom Typ I, wo $\text{R}_3 = \text{H}$, also substituierte Glyoxal-imin-arylhydrazone, einbezogen.

Insbesondere sollte auch bei diesen Verbindungen der Einfluß des Kupfers untersucht werden, wie er bei den entsprechenden Formazylverbindungen vom Typ I, wo $\text{Y} = \text{N}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3$, beobachtet wurde².

Wir wählten vorerst folgende Verbindung (über die Darstellung wird an anderer Stelle berichtet)

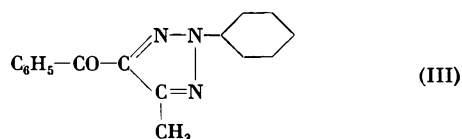


Wird diese Verbindung in Methanol bzw. Äthanol gelöst und mit einer ammoniakalischen Lösung eines Kupfer(II)-Salzes versetzt, dann bildet sich zuerst der entsprechende Kupferkomplex,



der sich auch als solcher isolieren läßt.

Wird dagegen die alkoholische Lösung erhitzt, dann nimmt die Reaktionslösung eine dunkelblaue Farbe an, der Komplex zerfällt, und beim Erkalten kristallisiert in Form weißer Nadeln das folgende Triazolderivat (III)



aus, das durch Lösen in Äthanol, Ansäuern mit wenig Salzsäure, Ausfällen mit Wasser und Umkristallisation

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 13. April 1963.

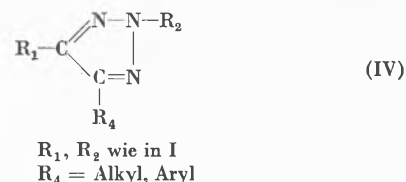
¹ B. HIRSCH und A. BASSL, *Z. Chem.* 2 (1962) 115, 276, 340; B. HIRSCH und E. FÖRSTER, *Z. Chem.* 2 (1962) 150 und 3 (1963) 29.

² B. HIRSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 637 (1960) 189.

aus Äthanol von einer weiteren bei dieser Temperatur nur in geringen Anteilen gebildeten schwach gelben Substanz – darüber soll später berichtet werden – abgetrennt wird.

(III) erwies sich als identisch in seinen analytischen und spektroskopischen Daten mit dem von WITTIG beschriebenen 2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazol (1,2,3)³. Es wurde ferner gefunden, daß sich allgemein Verbindungen vom Typ I, wo $Y = -C(Alkyl), -C-Aryl, R = H$, in Äthanol mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung umgesetzt – in den meisten Fällen schon nach kurzem Erhitzen – unter Zerfall der intermediär gebildeten Kupferkomplexverbindung mit guter Ausbeute in Triazole (IV)

³ G. WITTIG, F. BANGERT und H. KLEINER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 61 (1928) 1140.



überführen lassen.

Die Vorteile dieser Reaktion zeigen sich nicht nur in der leichten Variierbarkeit der Gruppierungen R₁, R₂ und R₄ in (IV), sondern auch in der einfachen Darstellungsweise von zum Teil bisher unseres Wissens noch nicht beschriebenen vicinalen Triazolen.

BODO HIRSCH und JULIU CIUPE

Institut für Farbenchemie
der Technischen Universität Dresden (DDR)

Chronique Chronik Cronaca

Hans Pallmann 60-jährig

Am 21. Mai vollendet Professor Dr. HANS PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates und Mitbegründer der *Chimia*, sein 60. Lebensjahr.

Professor PALLMANN wurde in Frauenfeld geboren. Von 1922 an studierte er an der ETH (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich) und erhielt 1927 das Diplom eines Fachlehrers für Naturwissenschaften. Anschließend promovierte er bei Professor GEORG WIEGNER am Agrikulturchemischen Institut der ETH. Hier habilitierte er sich 1932 für spezielle Agrikulturchemie. 1935 wurde er zum außerordentlichen Professor ernannt, und ein Jahr später übernahm er als ordentlicher Professor die Nachfolge von Professor WIEGNER als Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes. Von 1942 bis 1946 war er Vorstand der Abteilung für Landwirtschaft, und 1947 wurde er zum Rektor der ETH gewählt. Seit 1949 leitet er die Geschichte der ETH als Präsident des Schweizerischen Schulrates.



Pleyer-Photo Zürich

Hans Pallmann

Seinen Schülern ist Professor PALLMANN noch in lebendiger Erinnerung als begeisterter und begeisternder Lehrer, der es meisterhaft verstand, auch komplizierte Probleme einfach und anschaulich auseinanderzusetzen. Eine besondere Vorliebe hatte er für kolloidchemische Betrachtungen, die er auch bei seinen vielbeachteten Forschungen über Boden und natürliche Hochpolymere in den Vordergrund stellte. Es entsprach seinen vielseitigen Interessen, daß er die Verbindung zu den Nachbarwissenschaften eifrig pflegte, wobei er sich besonders für die Zusammenarbeit zwischen Bodenkunde und Pflanzensoziologie einsetzte.

Mit der Wahl zum Präsidenten des Schweizerischen Schulrates mußte der Jubilar seine erfolgreiche Tätigkeit und vielversprechende weitere Laufbahn als Forscher und Lehrer aufgeben. Mit überzeugender Energie wandte er sich in der neuen, verantwortungsvollen Stellung einem weiter gespannten Aufgabenkreis zu: der Betreuung und dem Ausbau von Unterricht und Forschung an der ganzen ETH und ihren Annexanstalten (Eidgenössische Materialprüfungsanstalt EMPA, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Versuchsanstalt für Wasserbau und Erdbau, Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen und andere). Die Gestaltung der Studienpläne, die Wahlvorschläge für Professoren, die Erteilung von Lehraufträgen, die Förderung des akademischen Nachwuchses und des Stipendienwesens, der Dozenten- und Studentenaustausch mit dem Ausland, die Beschaffung von Betriebsmitteln und die ganze bauliche Entwicklung der ETH und der angegliederten Anstalten gehören zu den Hauptaufgaben des Schulratspräsidenten.

Unter seinem Präsidium ist die Zahl der Lehrstühle und Assistenzen bedeutend vermehrt und die Assistenzprofessuren sind neu geschaffen worden. An verschiedenen Abteilungen sind Spezialrichtungen gegründet, und Fortbildungskurse für Absolventen sind ins reguläre Programm der ETH aufgenommen worden. Laboratorien für Biochemie, für mikrotechnologische Holzforschung, für Festkörperphysik, für Kernphysik, für Automatik und industrielle Elektronik, ein Institut für Orts-, Regional- und Landesplanung sowie weitere Forschungsstätten sind neu gegründet worden. Die Reaktor AG, Würenlingen, ist als Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung von der ETH übernommen, das Geobotanische Institut Rübel als eine Stiftung der ETH angegliedert worden. Die Ausdehnung und Intensivierung von Unterricht und Forschung bedingte eine gewaltige bauliche Entwicklung. So sind für die Laboratorien für organische Chemie, für technische Chemie, für physikalische Chemie, für Biochemie und für Agrikultur-

chemie modern eingerichtete Neubauten erstellt worden. Die Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen wurde in Birmensdorf neu errichtet und die EMPA nach Dübendorf verlegt und großzügig ausgebaut. Die größte Sorge ist nach wie vor der Platzmangel für die eigentlichen ETH-Institute. Mit der geplanten und bereits in Angriff genommenen Außenstation Höggerberg soll hier auf lange Sicht Abhilfe geschaffen werden.

Stellt allein schon der Überblick über die Fülle dieser Aufgaben höchste Anforderungen an die leitende Persönlichkeit, so verlangt die stürmische Entwicklung der Wissenschaft darüber hinaus einen fast hellseherischen Weitblick, damit in jedem Fall die richtigen Entscheidungen gefällt werden.

Professor PALLMANN'S Einsatz erschöpft sich aber nicht in Sachgeschäften. Mit Wohlwollen begegnet er allen, die mit ihm zu tun haben, und mit warmer Anteilnahme geht er auch auf persönliche Anliegen ein.

Als Lehrer und Forscher sowie als Schulratspräsident haben Sie, Herr Professor PALLMANN, der ETH Ihr Bestes gegeben. Wir alle danken Ihnen dafür herzlich und entbieten Ihnen unsere herzlichen Glückwünsche zum Geburtstag. Für Ihr zukünftiges Wirken wünschen wir Ihnen Gesundheit, Befriedigung und gutes Gelingen.

R. Bach / H. Neukom

Max-Kunz-Preis für Textilchemie. Der nach dem bekannten Auslandschweizer und Forscher auf dem Gebiete der Farben- und Textilchemie alt Konsul Dr. Dr. h. c. MAX KUNZ († 1960) benannte Preis für Textilchemie wurde für das Jahr 1963 Dr. phil. STEFAN GAL, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Organisch-Chemischen Institut der Universität Bern, verliehen für seine Arbeiten über die Absorption von Wasser, Säuren und Salzen an Eiweißstoffe, die in enger Beziehung zu den Färbemechanismen der Wolle stehen. Der Max-Kunz-Preis wird alljährlich an der Generalversammlung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen an einen jüngeren Forscher, der an einer schweizerischen Hochschule Probleme der Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Textilchemie bearbeitet, verliehen.

Ehrung. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat Prof. Dr. G. WITTIG, Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, zum Ehrenmitglied ernannt.

Universität Bern. Dr. E. C. GROB, Oberassistent am Organisch-Chemischen Institut und Privatdozent für Chemie pflanzlicher Naturstoffe und ausgewählte Kapitel der dynamischen Biochemie, ist zum außerordentlichen Professor befördert worden.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat an die ETH auf den 1. April 1963 gewählt: Dr. sc. techn. ROMAN BACH als außerordentlichen Professor für Bodenkunde; Dr. sc. techn. HANS NEUKOM, als außerordentlichen Professor für chemische Agrotechnologie, und Dr. sc. nat. XAVIER PERLIA als Assistenzprofessor für pharmazeutische Chemie.

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung. Die Kommission des Ständerates zur Beratung des Ausbauprogramms des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung stimmte dem Ausbauprogramm im Kostenbetrage von 16,5 Millionen Franken einstimmig zu.

Zuwendungen der Fordstiftung. Unter den Zuwendungen der Fordstiftung im Betrage von insgesamt 3,8 Millionen Dollar befindet sich auch ein Betrag von 250 000 Dollar an das CERN in Genf-Meyrin für Stipendien an Forscher aus Nichtmitgliedstaaten der Europäischen Kernforschungsorganisation sowie für Forschung, Kontaktnahme und gegenseitige Ausbildung unter den Mitgliedstaaten.

CIBA. Ein von der CIBA in der Vorstadt Goreagon bei Bombay (Indien) errichtetes Forschungszentrum wurde vom indischen Premierminister feierlich eröffnet. Es wird sich vorerst auf pharmazeutische Grundlagenforschung konzentrieren und dabei chemische und biologische Untersuchungen von indischen Medizinalpflanzen durchführen. Ebenso ist die Schaffung neuer synthetischer Drogen vorgesehen. – Dr. P. BOLLA, Morcote, und Dr. H. WOLFER-SULZER, Winterthur, haben als Verwaltungsräte der CIBA demissioniert. Dr. H. WOLFER jun. wurde neu in den Verwaltungsrat gewählt.

Dr. H. P. Heineken-Preis. In Amsterdam wurde ein Dr. H. P. Heineken-Preis gestiftet, der alle drei Jahre verliehen werden soll. Der 10 000-Dollar-Preis wird an Wissenschaftler verliehen werden, die auf vom Nobelpreis nicht erfaßten Gebieten wie Biochemie, Biophysik, Physiologie der Keimung von Samen und der Mikrobiologie die größten wissenschaftlichen Fortschritte gemacht haben. Die erste Verleihung wird im April 1964 stattfinden.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Berner Chemische Gesellschaft. 14. Juni: Dr. P. SCHUDEL (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete des Vitamins E.

Chemische Gesellschaft Zürich. 29. Mai: Prof. Dr. E. GIOVANNINI (Universität Fribourg). Der Mills-Nixon-Effekt. – 12. Juni: Prof. Dr. DOROTHY C. HODGKIN (Chemical Crystallography Laboratory, Oxford), Vitamin B₁₂ and the Coenzyme. – 14. Juni: Dr. G. A. OLAH (Dow Chemical of Canada, Ltd., Sarnia, Kanada), Electrophilic Aromatic Substitution.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 16. Mai: Dr. D. KOSSEL (Ernst Leitz GmbH, Wetzlar), Interferenz-Photokathoden. – 30. Mai: Prof. Dr. H. FRIESER und dipl. Chem. E. RANZ (Institut für Wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), Untersuchungen über die Schwefelsensibilisierung photographischer Emulsionen unter Benutzung von radioaktivem Schwefel (³⁵S).

Société chimique de Genève. 31. mai: Prof. Dr. R. JAUNIN (Université de Lausanne), Sur quelques applications de la condensation réductive des bases de Schiff.

Einsatzstähle und Einsatzhärtung. Unter diesem Thema veranstalten die Schweizerische Fachgruppe für Wärmebehandlung und der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik am 17. Mai 1963 in Zürich eine gemeinsame Diskussionstagung mit folgenden Vorträgen: 9.30 Uhr im Naturwissenschaftlichen Institut der ETH, Sonneggstraße 3, Auditorium 9 E, Dr.-Ing. G. BIERWIRTH (Daimler-Benz AG, Mannheim), Restaustenit in gehärteten Einsatzschichten des Stahles 25 Mo Cr 4. 10.15 Uhr, Dr. mont. A. RANDAK (Referent), Dr. rer. nat. H. JESPER, Dr.-Ing. H. H. DOMALSKI (Stahlwerke Südwestfalen AG, Geisweid, Deutschland), Entwicklungen auf dem Gebiet der Einsatzstähle. – 14.30 Uhr, im Maschinenlaboratorium der ETH, Sonneggstraße 3, Auditorium III, Dr.-Ing. K. KALLHARDT (Carl Hurth, Maschinen- und Zahnradfabrik, München), Einsatzhärtung in Theorie und Praxis. Gäste sind willkommen.

Chemikertreffen Schweiz-Österreich. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat einer Einladung des Vereins Österreichischer Chemiker zur Abhaltung einer gemeinsamen Tagung in Innsbruck am 3. und 4. Oktober 1963 zugestimmt. Das

wissenschaftliche Programm sieht vier Hauptvorträge und vierzig Kurzvorträge vor, die nur auf Einladung erfolgen können.

Vortragsveranstaltungen der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 9. bis 14. September 1963 in Heidelberg: Moderne analytische Methoden und Probleme auf dem Gebiete der Eiweißchemie. – 7. bis 17. Oktober 1963: Kurs über chromatographische Trennverfahren unter Leitung von Professor HESSE, Erlangen. – 4. bis 23. November in Dortmund: Ausbildungskurse in Emissions- und Absorptionsspektroskopie für Techniker (Chemie- und Physik-Ingenieure, Chemotechniker, Laboranten). – Für nähere Auskunft wende man sich an Dr. HERMANN KIENITZ, Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein (Deutschland).

Nobelpreisträgertagung in Lindau. Lindau wird vom 1. bis 5. Juli 1963 Vortragsort der Nobelpreisträger für Medizin sein. Unter anderem werden sprechen: Prof. Dr. M. F. BURNET, Melbourne, über die Bedeutung der Thymusdrüse für die Immunität; Prof. Dr. HENRIK DAM, Kopenhagen, über die Experimente zur Gallensteinbildung bei Tieren; Prof. Dr. C. HEYMANS, Genf, über Pharmaka und Elektroschock.

Korrosion. Die im Februar 1963 herausgegebene Mitteilung Nr. 3 über den vom 4. bis 7. Juli 1963 in Bruxelles stattfindenden 3. Kongreß der Europäischen Föderation Korrosion (*Chimia* 17 [1963] 129) mit dem vollständigen Verzeichnis der Plenarvorträge und der Referate sowie den Anmeldeformularen kann im Auftrag des SVMT (Schweizerischer Verein für die Materialprüfungen der Technik) bei der EMPA, Dübendorf ZH, Überlandstraße 129, bezogen werden. Gleichzeitig kann dort auch eine erste Mitteilung über einen vom 8. bis 13. Juni 1964 in Cannes stattfindenden «Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures» bezogen werden.

XI. Colloquium Spectroscopicum Internationale. Diese Veranstaltung wird vom 30. September bis 4. Oktober 1963 in Belgrad stattfinden. Die Themen sind Allgemeine Spektroskopie, Spektrochemische Analyse (Emissionsanalyse, Absorptionsanalyse, Infrarot, Raman) und die übrigen Methoden. Näheres ist zu erfahren durch das Sekretariat Prirodno-Matematički fakultet, Fizickohemijski zavod, Belgrad, Studentski trg. 16, Block «C».

Symposium über moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen. Die Fachgruppe «Analytische Chemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging organisieren gemeinsam diese Tagung, die vom 20. bis 23. Mai 1964 in Eindhoven (Holland) stattfinden wird. Das Symposium stellt die Fortsetzung der Münchner Analytikertagung von 1960 dar und steht unter dem Patronat der Analytischen Sektion der IUPAC. Als Unterthemen sind geplant: 1. Elementaranalyse, funktionelle Gruppen. 2. Konstitution organischer Verbindungen, Molekülspektroskopie. 3. Trennverfahren, Wanderversfahren, chromatographische Verfahren. 4. Analysen von Hochpolymeren. 5. Analyse von Naturstoffen, klinische Analyse. Das Programm der Tagung wird voraussichtlich Anfang 1964 zur Verfügung stehen. Auskünfte gibt die GDCh-Geschäftsstelle, 6000 Frankfurt am Main, Postfach 9075.

3. Internationaler Katalyse-Kongreß. Dieser Kongreß findet vom 20. bis 25. Juli 1964 in Amsterdam statt unter der Leitung von Prof. Dr. J. H. DE BOER. Das Hauptthema lautet: Mechanismus der heterogenen Katalyse. Vorträge sind bis zum 1. Juli 1963 zusammen mit einer Inhaltsangabe einzureichen. Auskunft durch Prof. Dr. B. STUKE, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, Sophienstraße 11.

Der 3. Internationale Kongreß über Wollforschung (CIRTEL) wird vom Institut de Textile de France (I.T.F.) organisiert und findet vom 28. Juni bis 9. Juli 1965 in Paris statt. Nähere Angaben über diesen Kongreß und die Anmeldung von Vor-

trägen sind erhältlich beim Institut Textile de France, 59, rue de la Faisanderie, Paris 16^e.

Kursprogramm der IBM. In der Schulungsabteilung der International Business Machines, Extension Suisse, holen sich jährlich Tausende in über zweihundert Einführungs- und Fortbildungskursen die Kenntnisse für die Anwendung und Bedienung konventioneller Lochkartenmaschinen und elektronischer Datenverarbeitungsanlagen. Das Kursprogramm für den Sommer 1963 ist erschienen und für Interessenten bei IBM, Talstraße 66, Zürich 1, erhältlich. Alle Kurse sind für die Teilnehmer kostenlos.

Führer über internationale wissenschaftliche Organisationen. Die Library of Congress in Washington hat eine Schrift über internationale wissenschaftliche Organisationen herausgegeben, die Auskunft gibt über deren Bibliotheken, Dokumentations- und Informationsdienste. Der 794 Seiten umfassende Band kann zum Preise von \$ 3.25 bezogen werden beim Superintendent of Documents, Government Printing Office, Washington 25 (D.C., USA).

Steroids. Unter diesem Titel kündigt der Verlag Holden-Day, Inc., 728 Montgomery Street, San Francisco 11 (Kalifornien), eine neue internationale Zeitschrift für Steroidforschung an. Die erstmals im Januar 1963 erschienene Zeitschrift soll monatlich herauskommen. Der Abonnementspreis pro Jahr beträgt \$ 18.00.

chemica. Dieses Bulletin über Verfahrenstechnik der Kunststoff- und chemischen Industrie wird seit kurzem von der Chemica AG, Anglikerstraße 42, Wohlen (Aargau), herausgegeben und steht jedem Interessenten kostenlos zur Verfügung. Als Redaktor zeichnet JULES KISTLER, Zürich.

Eurospace. Die «Eurospace», eine europäische Industrie-gruppe für Raumforschung, in der auch die Schweiz vertreten ist, veröffentlichte das Projekt für ein europäisches Raumforschungsprogramm. Dieses sieht unter anderem die Schaffung eines Netzes von 14 Fernmeldesatelliten, den Abschluß eines Zeitmeß- und Navigationssatelliten, die Konstruktion eines Atomraketenmotors und die Entwicklung eines Raumfahrzeuges vor, welches in der Lage ist, auf unseren Planeten zurückzukehren.

Erstmals zentrale Einlagerung radioaktiver Abfälle in der Schweiz. Rund zwei Dutzend Firmen, Forschungsinstitute und Spitäler haben von der Möglichkeit, ihre radioaktiven Abfälle dem Eidgenössischen Gesundheitsamt zur gefahrlosen Lagerung abzuliefern, Gebrauch gemacht. Es wurden insgesamt 80 Fässer zu je 100 l eingesammelt.

Neues holländisch-amerikanisches Chemieunternehmen. Ein Gemeinschaftsvertrag zur Bildung eines neuen chemischen Unternehmens wurde von der N.V. Billiton Maatschappij, Den Haag, und der M & T Chemicals Inc., New York, bekanntgegeben. Das neue Unternehmen wird sich mit der Herstellung und dem Vertrieb eines vollständigen Sortiments organometallischer Chemikalien sowie auch gewisser anorganischer Chemikalien in Westeuropa befassen. Billiton bringt eine vorhandene Fabrikationsanlage in das neue Unternehmen ein, die M & T beteiligt sich mit etwa zweihundert grundlegenden Patenten für die Herstellung und Verwendung von Organometallen. Das neue Unternehmen, mit der Verwaltung in Den Haag und einem bereits arbeitenden chemischen Werk in Zaandam (Niederlande), soll den Betrieb gegen Ende des Frühjahrs aufnehmen. Dieses Werk produziert Triphenylzinn-Verbindungen für landwirtschaftliche Fungizide und gehört der N.V. Zaanchemie, einer Tochtergesellschaft der Billiton. Das Fabrikationsprogramm der Billiton-M & T Chemische Industrie umfaßt zurzeit Chemikalien, die für die Herstellung von Bioziden, besonders Farben und Holzkonservierungsmitteln, verwendet werden. Außerdem plant das Unternehmen die Produktion von Stabilisatoren für die Kunststoffindustrie und Katalysatoren für Urethanschäume.

CIBA AG. Die CIBA hat mit dem Bau eines neuen biologischen Forschungsinstituts begonnen, dessen Kosten auf rund 70 Millionen Franken veranschlagt sind. Es wird ergänzt durch die im Entstehen begriffene Tierfarm in Stein, eine Gemeinschaftsgründung der CIBA und der Firma Wander AG in Bern. – Der Verwaltungsrat der CIBA hat den Rechnungsabschluß für das Geschäftsjahr 1962 genehmigt. Nach Vornahme einer Sonderabschreibung auf Anlagen in Höhe von Fr. 14 000 000.– verbleibt ohne Berücksichtigung des Saldo-Vortrages vom Vorjahr ein Gewinn von Fr. 30 587 426.41 (i. V. Fr. 29 616 686.72). Die Verkäufe im Kundengeschäft des CIBA-Konzerns beliefen sich im Jahre 1962 auf 1404 Millionen Franken (i. V. 1269 Millionen Franken).

Giftige Abwässer stören die biologische Reinigung in den Kläranlagen. Es ist zu beachten, daß giftige Abwässer nicht in Kläranlagen geleitet werden dürfen, da sie dort die biologischen Reinigungsprozesse stören und verunmöglichen, so daß die Kläranlagen nicht mehr funktionieren können. Zahlreiche Unternehmungen und Gemeinden sind ernsthaft bemüht, die Vorschriften einzuhalten, indem sie ihre Abwässer neutralisieren, entgiften und reinigen, bevor sie in die öffentlichen Gewässer geleitet werden. Als Beispiel hierfür sei die CIBA in Basel erwähnt, die den Reinigungseffekt ihrer Kläranlage dadurch kontrolliert, daß das gereinigte Abwasser vor seiner Weiterleitung in die Kanalisation durch einen Forellenteich geleitet wird.

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

Exkursion nach Mailand

9. bis 13. Juni 1963

Programm

Sonntag
9. Juni

10.15 Uhr: Abfahrt Zürich HB mit Zug 1. Klasse nach Mailand.

Für Reiseteilnehmer aus Richtung Bern, Basel oder St. Gallen gilt folgender Anschlußfahrplan:

Bern	ab	8.06	8.36	Basel	ab	8.38	St. Gallen	ab	8.08
Burgdorf		8.23		Brugg		9.27	Winterthur		8.53
Olten		9.09		Baden		9.38			
Zürich	an	10.01	10.06	Zürich	an	9.57	Zürich	an	9.15

15.15 Uhr: Ankunft in Mailand. Anschließend Bezug der Hotelunterkunft.

16.30 Uhr: Stadtrundfahrt unter kundiger Führung. Mailand ist neben Rom die zweitgrößte Stadt Italiens (etwa 1,5 Millionen Einwohner) und Hauptstadt der Lombardei. Sehenswürdigkeiten: Dom, Galleria Vittorio Emanuele, Kastell, Santa Maria della Grazia mit Abendmahl von Leonardo da Vinci, Sant'Ambrosio, San Lorenzo, Cimitero Monumentale, Palazzo und Pinakothek Brera usw.

Montag
10. Juni

Vormittag: Besuch der internationalen Ausstellung *Convegno Giornate della Chimica 1963*, Prima rassegna internazionale della Chimica (esposizione tipo Achema).

Nachmittag: Besuch der CIBA Industria Chimica in Crescenzago (modernste Konfektionierung pharmazeutischer Produkte).

Dienstag
11. Juni

Vormittag: Fahrt per Autocar nach Bergamo und Besichtigung der *Società Bergamasca per l'Industria Chimica* in Seriate: Herstellung von Farbstoffen und Textilapplikationsprodukten.

Nachmittag: Besichtigung der berühmten und sehenswerten «Città alta» von Bergamo (Piazza Vecchia, Capella Colleoni, S. Maria Maggiore usw.). Anschließend Rückfahrt nach Mailand.

Mittwoch
12. Juni

Vormittag: Besuch der Firma *ADDA Officine Elettrotecniche e Meccaniche Lodi*: Anwendung von Araldit-Epoxydharzen im elektromechanischen Sektor und Verarbeitung von Preßmassen.

Nachmittag: Besichtigung der *Erdölraffinerie Condor* in Rho.

Donnerstag
13. Juni

Vormittag: Fahrt im Car nach der etwa 25 km entfernten *Certosa di Pavia*: 1396 gegründetes Kloster des Kartäuserordens mit prächtiger Kirche, deren Marmorfassade das glänzende Beispiel der lombardischen Frührenaissance

Nachmittag: Rückfahrt nach der Schweiz (Einzelrückreise erst an einem der folgenden Tage möglich).

Mailand ab 15.13 Uhr

Zürich an 20.51 Uhr

Weiterreisende nach Bern, Basel oder St. Gallen können folgende Anschlüsse benutzen:

Zürich	ab	22.05	Zürich	ab	21.22	Zürich	ab	21.31
Olten		22.51	Baden		21.41	Winterthur		21.55
Burgdorf		23.22	Brugg		21.49			
Bern	an	23.41	Basel	an	22.43	St. Gallen	an	22.47

Allgemeine Hinweise

Reisekosten: Fr. 210.– pro Person. Hier inbegriffen ist Bahnfahrt 1. Klasse Zürich–Mailand und zurück, sämtliche Carfahrten in Mailand und Umgebung, Zimmer, Frühstück, Mittagessen am 10., 11., 12. und 13., Taxen, Bedienung, Führungen in Mailand, Bergamo und Certosa di Pavia. Nicht inbegriffen sind Getränke und andere Extras.

Ausweise: Reisepaß, wenn nicht länger als fünf Jahre abgelaufen, oder blaue (amtliche) Identitätskarte.

Devisenbestimmungen: Keine.

Währung: Lira zu 100 Centesimi. 100 Lire = etwa 70 Rp.

Unterkunft: Hotel Touring, Milano, Via Tarchetti 2, Telefon 66 56 53.

Reisegepäckversicherung: Kann durch Reiseleitung besorgt werden.

Kartenmaterial: Kümmerly & Frey, Norditalien, 1 : 500 000. TCI, Detailkarten 1 : 200 000, Blätter 4 und 5.

Michelin, Italie, Guide Vert.
Baedeker, Italien.

Anmeldungen

an Dr. E. REY, Stauffbergstraße 7, Aarau (Reiseleitung und Organisation), unter gleichzeitiger Einzahlung von Fr. 210.– auf das Postscheckkonto III 3479, Bern.

Neue Mitglieder

Fueg Werner, dipl. Chem., Grauholzstraße 28, Ittigen BE
Herzog Ewald, Dr., La Vendemmia, Carona TI
Röthlisberger Karl, dipl. Chem., Weiermattweg 19, Köniz 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 24. Januar 1963

Professor T. REICHSTEIN (Institut für organische Chemie der Universität Basel), *Die Besonderheiten der Zucker von herzaktiven Glykosiden*¹

Die herzaktiven Glykoside sind Sterinderivate, die aus einem Steroidteil (dem Genin) und einem Zuckerteil bestehen. Ersterer kommt in zwei Typen vor, die als Cardenolide (I) und als Bufadienolide (II) bezeichnet werden. Hier wird nur über die Zuckerkomponenten gesprochen, deren Art aber in eigenartiger Weise von der Sterinkomponente beeinflusst wird.

Zum Vergleich werden die in der Natur in höheren Pflanzen vorkommenden Zuckerderivate (speziell Glykoside) willkürlich in zwei Gruppen eingeteilt.

Gruppe A: soll alle natürlichen Glykoside enthalten, außer den in Gruppe B genannten.

Gruppe B: vgl. Formeln I–IV. Herzaktive Glykoside sowie Pregnanderivate, die oft mit Cardenoliden vergesellschaftet sind. Dazu gehören die Digitanolglykoside der *Digitalis*-Arten sowie Esterglykoside des Sarcostins (IV) und andere Pregnanderivate der *Asclepiadaceen*, z.B. Typ III.

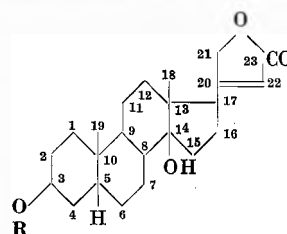
Glykoside der Gruppe A enthalten als Zucker fast ausschließlich einen oder mehrere Vertreter der 8 in Tabelle 1 genannten Monosaccharide (theoretisch sind 56 Raumisomere möglich).

Tabelle 1

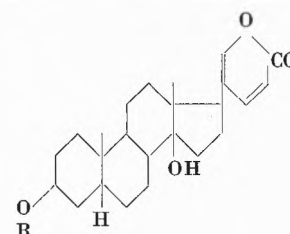
D-Glucose	D-Glucuronsäure	L-Arabinose	L-Fucose
D-Galaktose	D-Galakturonsäure	D-Xylose	L-Rhamnose

Die Zucker sind mit dem Aglykon und untereinander immer so verknüpft, daß C-1 des Zuckeranteils immer gleiche absolute

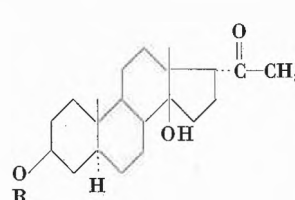
¹ Literatur vgl. im Übersichtsreferat in *Angew. Chem.* 74 (1962) 887–94. Dort sind leider in folgenden Formeln die Konfigurationen einzelner C-Atome (hier in Klammern) falsch angegeben: Asiaticosid (oberster fetter Punkt), 16 (16 und 17), 17 (8, 16 und 17), 18 (8, 16 und 17). Ich danke Herrn Dr. G. SNATZKE, Bonn, der mich darauf aufmerksam machte. Seither wurden Sarcostin (IV) und verwandte Stoffe als Pregnanderivate mit normalem Steringerüst erkannt, vgl. K. A. JAEGGI, EK. WEISS und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 694.



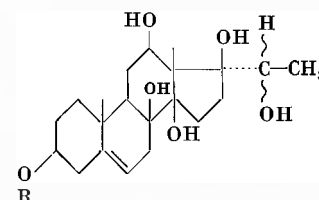
I Cardenolid
C₂₃-Genin



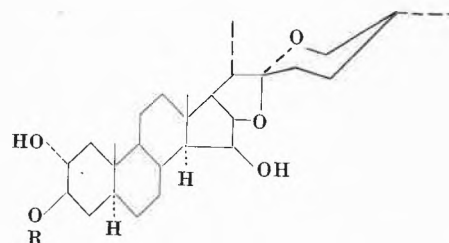
II Bufadienolid
C₂₄-Genin



III Pregnan-derivat
C₂₁-Genin



IV (R = H) Sarcostin
C₂₁-Genin
(Formel nicht streng bewiesen)



V (R = Zuckerrest)

Digitonin als Beispiel eines Vertreters von Gruppe A

Konfiguration besitzt (α -L- oder β -D-Verknüpfung)². Bei Oligosaccharidglykosiden der Gruppe A, die gleichzeitig Hexosen und Pentosen oder Methylpentosen enthalten, sitzt immer die Hexose direkt am Aglykon, die Pentose bzw. Methylpentose außen. Die Oligosaccharidreste sind, soweit bekannt, oft verzweigt.

Glykoside der Gruppe B. Diese enthalten von den 8 Zuckern der Tabelle 1 fast nur D-Glucose und L-Rhamnose. Dafür wurde eine sehr große Zahl (etwa 26) anderer Zucker gefunden, (besonders 2-Desoxy-, 6-Desoxy- und 2,6-Didesoxy-hexosen sowie deren 3-O-Methyl-derivate) die in Gruppe A kaum vorkommen. Bei Oligosaccharid-glykosiden von Gruppe B, die gleichzeitig D-Glucose und eine Methyl-pentose enthalten, sitzt immer die letztere direkt am Aglykon, die D-Glykose außen. Die Oligosaccharidreste sind, soweit bekannt, immer linear gebaut.

Erklärungsversuche. Bisher ist nur der Bau von Gruppe A verständlich, weil die Biosynthese im wesentlichen bekannt ist. Die Glykoside der Gruppe A entstehen durch enzymatische Übertragung eines Zuckers aus einem Nucleosidpyrophosphorsäurederivat auf ein fertig vorgebildetes Aglykon. Eine zentrale Stellung nimmt Uridin-pyrophosphat-glucose ein. Übertragung ihres Glucoserestes liefert β -D-glucopyranoside. Andere Fermente vermögen daraus die entsprechenden Uridin-pyrophosphorsäureester der D-Galaktose, D-Glucuronsäure, D-Galakturonsäure, L-Arabinose und D-Xylose zu bilden (HASSID *et al.*). In ganz analoger Weise wird Guanosin-pyrophosphat-mannose (durch Enzyme von *Aerobacter aerogenes*) in das entsprechende Nucleotid der L-Fucose übergeführt (GINSBURG). Auch L-Rhamnose entsteht aus D-Glucose (vermutlich als Thymidin-pyrophosphat, KORNFIELD und GLASER, PAZUR und SHUEY sowie WATKIN und NEISH).

Die Biogenese der besonderen Zucker von Gruppe B ist noch unbekannt. – Es ist aber bekannt, daß dieselbe Pflanze oft Glykoside von Gruppe A und Gruppe B gleichzeitig synthetisiert. So produziert *Digitalis* z.B. sowohl Digitonin (V = Gruppe A) wie Digitoxin (I = Gruppe B). Wenn der Zucker in I auch auf das fertige Genin übertragen würde, wäre es schwer verständlich, warum nicht auch kreuzweise Vertauschungen vorkämen (also Digitogenin mit Digitoxose und Digitoxigenin mit D-Galaktose, usw., d.h. Kombinationen, die in *Digitalis* nicht gefunden werden). Die Besonderheiten der zwei Gruppen ließen sich am einfachsten erklären, wenn es sich zeigen sollte,

² Gemeint sind eigentliche Glykoside (mit Phenolen oder Alkoholen als Genin). Polysaccharide können auch als Glykoside aufgefaßt werden. Sie enthalten außer den 8 Zuckern der Tabelle 1 auch andere, z.B. D-Glucosamin, D-Galaktosamin, Neuraminsäure, Mannose, Fructose usw., sowie auch α -D-Verknüpfungen. Das dürfte daran liegen, daß Polysaccharide biosynthetisch auf zwei Wegen entstehen, via Uridin-pyrophosphat-glucose sowie via Glucose-1-phosphorsäure. Bei der Bildung der eigentlichen Glykoside scheint nur der erstgenannte Weg beschritten zu werden. Ferner wurde leider übersehen, daß die Konfiguration von Rutinose = 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-D-glucose und von Robinobiose = 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-D-galaktose bereits von P.A. J. GORIN und A.S. PERLIN, *Canad. J. Chem.* 37 (1959) 1930, abgeklärt wurde.

daß bei der Biosynthese der Gruppe B der Zucker nicht an das fertige Aglykon gehängt, sondern daß letzteres an den Zucker angebaut wird. Dies muß nicht unbedingt stückweise geschehen, wie z.B. bei der Biosynthese der Nucleotide³. Nur die Bildung der freien HO-Gruppe an C-3 des Aglykons dürfte nicht stattfinden, statt ihrer müßte sofort der Zuckerrest eintreten. Nach RAMSTAD und BEAL⁴ wird Digitoxigenin zwar aus Mevalonsäure gebildet, nach GREGORY und LEETE⁵ stammt der Lactonring aber aus anderer Quelle. Dies zeigt, daß die Cardenolide teilweise einem anderen Biosyntheseweg folgen als andere Steroide und Triterpene⁶. – Das Auffinden von Pregnanderivaten des Typus III neben Cardenoliden in derselben Pflanze (beide mit Zuckern der Gruppe B) lassen es möglich erscheinen, daß beide biogenetisch miteinander verknüpft sind (Eind- oder Austritt einer Molekel Essigsäure).

Ich danke Herrn Dr. EK. WEISS für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

³ J.N. DAVIDSON, *The Biochemistry of the Nucleic Acids*, 4. Auflage, London 1960.

⁴ E. RAMSTAD und J.L. BEAL, *Chem. & Ind.* 1960, 177.

⁵ H. GREGORY und E. LEETE, *Chem. & Ind.* 1960, 1242.

⁶ *Ciba Foundation Symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Steroids*, London 1959. Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 20 février 1963 à Lausanne

D^r B. BLANC (Institut de Biochimie de l'Université, Lausanne),
Les grandes lignes du métabolisme du fer

Les considérations sur la chimie de l'atome de fer et des ions Fe^{+2} et Fe^{+3} dans leurs rapports avec la fixation sur les métalloprotéines spécifiques, les données, en partie personnelles, sur la biochimie du fer et l'étude qualitative, quantitative et cinétique du transport du fer dans l'organisme, avec ou sans intervention des chélateurs naturels ou synthétiques, conduisent le conférencier à introduire la notion de «déterminisme de la régulation martiale».

Il faut entendre par là un principe rationnel basé sur la connaissance: 1° du métabolisme des substrats qu'utilise le fer dans l'organisme; 2° de leur constante d'association pour le fer et de leurs concentrations respectives; 3° des conditions du milieu (pH, potentiel redox, etc.) dans lequel se produisent les échanges.

Par l'application de ce «déterminisme» il est possible d'expliquer et de relier de nombreuses observations disparates, de comprendre le déroulement des phénomènes normaux ou pathologiques et, sur le plan clinique, de proposer les examens adéquats et de mettre en œuvre une thérapeutique judicieuse.

Autoréférent

Economie Wirtschaft Economia

Tunesien

Im tunesischen Amtsblatt vom 15. Februar 1963 wurden die im Rahmen des schweizerisch-tunesischen Handelsabkommens vorgesehenen Einfuhrkontingente für das Jahr 1963 eröffnet. Darunter figurieren Chemikalien, Pharmazeutika und Farbstoffe mit einem Betrag von 150 000 Franken.

Kongo (Brazzaville)

Gemäß Gesetz Nr. 41/62 vom 29. Dezember 1962 wurde die Taxe de solidarité nationale, die auf den Wareneinfuhren erhoben wird, von 8 auf 12 % des Warenwertes erhöht.

Togo

Laut Anweisung der provisorischen Regierung an ihre Dienststellen sind Regierungseinkäufe seit dem 1. Februar 1963 über

die staatliche Société Togolaise pour l'Exportation et l'Importation (Sotexim) zu tätigen. Die Dienststellen haben ihren Jahresbedarf an die Société zu melden.

Laos

Pro-forma-Rechnungen müssen inskünftig ein Datum tragen, das jenes der Devisenzuteilung nicht mehr als einen Monat übersteigt. Ferner muß der Waren-fob-Wert und der Warenursprung durch die zuständige Handelskammer des Lieferlandes beglaubigt sein.

Island

Das Handelsministerium hat für das Jahr 1963 die Global-einfuhr-Quotenliste für Waren, die einer Einfuhrlizenz bedürfen, bekanntgegeben. Die Globaleinfuhrquote ist von 4,8 auf 5,9 Millionen US-\$ erhöht worden.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1963, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2220	4288	2108	4274	8628	18829	9903	20170
Organische chemische Erzeugnisse	29	51833	98828	44449	82273	30004	58786	29469	60798
Pharmazeutische Erzeugnisse.....	30	27018	59805	34318	64315	5497	10559	6390	11469
Düngemittel	31a	73	96	51	324	2519	3996	3885	5913
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	42265	82941	38328	77220	5960	11407	5812	12530
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5041	10708	5418	9469	3459	7192	2657	5236
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3840	7829	3710	7207	2270	4726	2064	4464
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	663	1316	530	1163	626	1674	885	2084
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	162	272	710	808	244	436	254	508
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	11	31	5	15	222	322	271	489
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8698	17629	9963	18680	4205	8548	4882	8994
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	8596	16922	8509	17155	14564	30682	14317	31274
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel...	div.e	2876	5824	2690	4950	10913	25233	13482	27914
Total		153296	306489	150789	287853	89111	182390	94271	191843

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 Februar 1963, kumulativ für Januar bis Februar 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963	Februar 1962	Total Jan.-Febr. 1962
Maschinen und Apparate	181 291	358 561	167 633	332 581	114 399	239 199	113 330	239 555
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	46 101	90 109	38 775	79 643	42 433	83 978	43 212	83 595
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	34 161	58 999	31 014	59 181	16 995	33 594	16 156	33 239
Diverse Fahrzeuge	3 792	8 870	7 151	15 009	103 392	218 754	119 987	298 761
Diverse Metalle	36 211	69 675	35 338	69 806	115 049	247 666	144 694	304 348
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	25 075	47 525	24 342	47 166	42 105	67 865	28 715	53 469
Uhren	102 789	180 302	99 390	185 181	3 488	6 266	3 514	6 137
Chemische Erzeugnisse	153 296	306 489	150 789	287 853	89 111	182 390	94 271	191 843
Textilien*	101 312	188 246	94 557	180 363	100 492	212 116	98 338	206 059
Erzeugnisse übriger Industrien	99 468	181 677	86 363	161 466	354 863	724 154	353 548	729 801
Total	783 496	1 490 453	735 952	1 418 249	982 327	2 015 982	1 015 765	2 146 807

* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. Von G. W. GRAY. VIII + 314 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden 63s. – Nach Angaben des Vorwortes ist dies das erste Werk über Flüssige Kristalle in englischer Sprache und seit zwanzig Jahren die erste Darstellung des Gebietes überhaupt; das Buch will sowohl die Ergebnisse der neueren Untersuchungen als auch die älteren, klassischen Kenntnisse darstellen. Die zeitliche Verteilung der zitierten Arbeiten entspricht diesem doppelten Ziel: Von den etwa 300 Zitaten betreffen je rund 150 die Zeit vor und die Zeit nach 1945. – Das Kernstück des Buches und das Hauptanliegen des Autors ist die Besprechung des Zusammenhanges zwischen molekularer Struktur (im Sinne des Chemikers) und den kristallin-flüssigen Eigenschaften der entsprechenden Stoffe. Dieses Thema wird in den letzten drei Kapiteln des Buches – sie umfassen 160 von insgesamt 299 Seiten – eingehend behandelt; dabei werden auch die Ergebnisse mehrerer, zum Teil noch nicht veröffentlichter Arbeiten des Autors mitgeteilt. Die ersten sieben Kapitel bringen auf insgesamt 137 Seiten eine Einführung in das Gebiet, die Beschreibung der verschiedenen Mesophasen, d. h. der Aggregatzustände der Materie zwischen dem Kristallin-Festen und dem Amorph-Flüssigen, die Methoden zur Untersuchung dieser Zustände und ihre Ergebnisse. Alles ist sorgfältig und gut lesbar dargestellt, durch Zeichnungen und Photographien verdeutlicht und durch Tabellen ergänzt. Auch die Literaturangaben sind sorgfältig, Sach- und Namenregister sind reichhaltig. – Die Beziehungen der «Flüssigen Kristalle» zu anderen Disziplinen sind spärlich, z. B. werden diejenigen zur Biologie gelegentlich diskutiert; die entsprechende Literatur ist aber «exceedingly chaotic» (S. 14): Es scheint sich aus den verschiedenen Anregungen und Vermutungen nichts allgemein Akzeptiertes herausgeschält zu haben. Umgekehrt haben zwar die «Flüssigen Kristalle» aus den neuen Entwicklungen auf anderen Gebieten gelegentlich Nutzen gezogen (dies gilt z. B. von der magnetischen Kernresonanz); es handelt sich aber doch nur um vereinzelte Anwendungen. Im ganzen sind die Mesophasen nach wie vor ein zwar reizvolles, aber isoliertes Spezialgebiet der Chemie. – Dies muß nicht unbedingt so bleiben: Gerade heute stehen ja zwischenmolekulare Kräfte im Vordergrund des Interesses, und es könnte das Studium der Flüssigen Kristalle, d. h. von speziellen und gewissermaßen greifbaren Auswirkungen dieser Kräfte, auch zur Vermehrung der Kenntnis der zwischenmolekularen Kräfte im allgemeinen beitragen. Der Referent – allerdings nur ein Amateur auf diesem Gebiet – hofft, daß durch das vorliegende Buch eine solche Entwicklung begünstigt wird.

F. Grün

The Language of the Foreign Book Trade. Abbreviations, Terms and Phrases. Von J. ORNE. VIII + 88 Seiten. Verlag American Library Association, Chicago 1949. Gebunden. – Der Direktor der Universitätsbibliothek St. Louis hat sich die Mühe genommen, die bei der Buchherstellung, im Buch- und Zeitschriftenhandel und zum Teil in der Bibliothek geläufigen Fachausdrücke und Abkürzungen in französischer, deutscher, italienischer und schwedischer Sprache zusammenzustellen und jeweils ins Englische zu übersetzen. Der französisch-englische Teil umfaßt 19, der deutsch-englische 13 Seiten, die übrigen Register sind kürzer gehalten. Der deutsch-englische Abschnitt enthält rund 800 Ausdrücke, wovon etwa der dritte Teil Abkürzungen sind. Leider fehlen Rückübersetzungen englisch-französisch bzw. englisch-deutsch, die uns dieses Büchlein noch erheblich nützlicher machen würden. Aber auch so lassen sich oft nur dem Fachmann verständliche Abkürzungen wie Oplbd, Hldr. usw. einwandfrei identifizieren.

H. Zschokke

Residue Reviews, Vol. 1: Residues of Pesticides and Other Foreign Chemicals in Foods and Feeds. Edited by F. A. GUNTHER. IV + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg. Gebunden DM 22.–. – Die zunehmende Bedeutung des Problems der Rückstände in Lebensmitteln manifestiert sich in der rasch steigenden Zahl der einschlägigen Arbeiten. Das vorliegende Buch ist der erste Band einer Reihe, die sich zum Ziele setzt, eingehend über dieses Gebiet zu berichten: "These reviews are either general or specific, but properly they may lie in the domains of analytical chemistry and its methodology, biochemistry, human and animal medicine, legislation, pharmacology, physiology, regulation and toxicology..." (Zitat aus dem Vorwort). – Im ersten Band kommen vor allem

Spezialisten der Schädlingsbekämpfungsmittel zu Worte. Die englisch geschriebenen Artikel geben Überblicke über einzelne Problemkreise und sind von Zusammenfassungen in englisch, französisch und deutsch gefolgt. Drei Beiträge referieren über Analysemethoden für Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Ein Bericht über Insektizid-Rückstandsuntersuchungen in Oliven und Olivenöl zeigt, wieviel Arbeit geleistet werden mußte, nur um die geeigneten Insektizide zur Bekämpfung der Olivenfliege zu finden. Geschmacksbeeinflussungen durch Insektizide, Herbizide und Fungizide werden zur Diskussion gestellt. Mehr mit toxikologischen Aspekten befaßt sich das Referat über die Ermittlung der carcinogenen Wirkung einzelner Substanzen, während der Einfluß der Pflanzenoberfläche und der Anwendungsart auf die Persistenz der Schädlingsbekämpfungsmittel eher in den anwendungstechnischen Bereich gehören. Ein Kapitel gibt Aufschluß über die in einzelnen Ländern geltenden Prinzipien zur Festlegung von Toleranzwerten. – Wer sich mit dem Spezialgebiet der Rückstände in Lebensmitteln in irgendeiner Weise befassen muß, sieht dem nächsten Band dieser aufschlußreichen Publikation schon jetzt mit Spannung entgegen.

H. R. Weilenmann

Physikalische Methoden in der organischen Chemie, 1. und 2. Teil. Von G. KRESZE. Sammlung Götschen, Bände 44 und 45/45a. 119 + 162 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1962. Broschiert, 1. Teil DM 3.60, 2. Teil DM 5.80. – Der Autor versucht in den beiden Bändchen, einen Überblick über jene physikalischen Methoden zu geben, die in der organischen Chemie vor allem in den letzten zwanzig Jahren verbreitet Eingang gefunden haben. Zweifelloso besteht die Notwendigkeit, eine einführende, knappe und zusammenfassende Betrachtung der Theorie, Meßmethodik und Apparatur sowie der Anwendungsmöglichkeiten solcher Methoden für alle jene zu geben, die im wesentlichen die Absicht haben, ihre Allgemeinbildung zu bereichern. Dem Verfasser gelingt es teilweise, allgemeine Zusammenhänge zwischen Meßwerten und Molekülkonstanten festzuhalten, wobei ausgehend von einem einfachen Molekülmodell die Untersuchungsmethoden Refraktometrie, Polarimetrie, Absorptionsspektrometrie (Mikrowellen, IR-, UV- sowie sichtbarer Spektralbereich), Raman-Effekt und Dekametrie näher betrachtet werden. Im Zusammenhang mit dem Problem der Konstitutionsermittlung werden einerseits Anwendungen dieser Methoden beschrieben, und andererseits werden die Grundlagen der Polarographie sowie magnetischer Methoden (Dia- und Paramagnetismus, Elektronenspinresonanz, Kernresonanz) vermittelt. Es ist fraglich, ob die angestellten Betrachtungen dem Anfänger eine zutreffende Vorstellung zu geben vermögen (vgl. erster Teil, S. 54). Schließlich werden im ersten Bande stereochemische Probleme betrachtet. Der zweite Band behandelt in ausgesprochen allgemeiner Form die Ladungsverteilung und Bindungseigenschaften von Molekeln sowie die qualitative und quantitative Analyse. – Aus unerklärlichen Gründen fehlt jegliche moderne elektronentheoretische Betrachtung. Ihr Fehlen wird vor allem bei der Interpretation der spektroskopischen Daten für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich vermißt und führt zu recht verworrenen Ansichten (vgl. zweiter Teil, S. 47). Dementsprechend sind auch die Ausführungen im Zusammenhang mit der Ladungsverteilung und den Bindungseigenschaften als reichlich überholt zu bezeichnen.

W. Simon

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Allgemeine Chemie. Von H. R. CHRISTEN. Herausgegeben im Auftrag der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer. 200 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1963. Schulpreis broschiert Fr. 9.80.

Grundriß der makromolekularen Chemie. Von B. VOLLMERT. XII + 507 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 48.–.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begründet von A. HEFFTER, fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk, herausgegeben von O. EICHLER und A. FARAH. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg. 15. Band: *Cholinesterases and Anticholin-*

- esterase Agents.* Von G.B.KOELLE. VIII + 1220 Seiten. Gebunden DM 298.-. 16. Band: *Erzeugung von Krankheitszuständen durch das Experiment.* 7. Teil: *Zentralnervensystem.* Von CH. STUMPF und H. PETSCHKE. XII + 316 Seiten. Gebunden DM 112.-.
- Organic Syntheses*, Vol. 42. Herausgegeben von V. BOECKELHEIDE. X + 118 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 32 s.
- The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 16: *The Pyrimidines.* Von J. BROWN. XXVI + 774 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 300 s.
- Mass Transfer Process Calculations.* Von H. SAWISTOWSKI und W. SMITH. Interscience Library of Chemical Engineering and Processing, Vol. 2. XIV + 518 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 100 s.
- Non-Equilibrium Statistical Mechanics.* Von I. PRIGOGINE. Monographs in Statistical Physics, Vol. I. VIII + 319 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 95 s.
- Biochemie.* Von B. STRAUB. Zweite, bearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 746 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1963. Gebunden DM 54.-.
- Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers.* Bericht über die internationale Vortragsstagung Pro Aqua 1961 in Basel. Redaktion: H. J. SCHMASSMANN. 448 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1963. Gebunden DM 72.-.
- Kesselspeisewasser-Kühlwasser.* Technologie-Betriebsanalyse. Von R. FREIER. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage. VIII + 216 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Gebunden DM 38.-.
- Atlas d'équilibres électrochimiques.* Von M. POURBAIX und Mitarbeiter. 644 Seiten. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963. Gebunden 140 F.
- Methods in Carbohydrate Chemistry.* Von R. L. WHISTLER und M. L. WOLFROM. Vol. II: *Reactions of Carbohydrates.* XVI + 572 Seiten. Vol. III: *Cellulose.* XIV + 407 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 19.50 und \$ 15.50.
- Infrared Absorption Spectroscopy.* Practical. Von K. NAKANISHI. X + 233 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco 1962. Gebunden \$ 8.00.
- Chemische Unkrautbekämpfung.* Von H. KURTH. Zweite, überarbeitete Auflage. XII + 302 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 25.50.
- Thin Film Chromatography.* Von E. V. TRUTER. X + 205 Seiten. Cleaver-Hume Press, London 1963. Gebunden 37 s.
- The Case Against the Nuclear Atom.* Von D. B. LARSON. X + 139 Seiten. North Pacific Publishers, Portland (Oregon) 1963. Gebunden \$ 4.50.
- Über die Ultraschall-Extinktion in Suspensionen und ihre Anwendung zur Messung geringer Konzentrationen.* Von K. WOLTERS. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1101. 76 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Broschiert DM 37.80.
- DGF-Einheitsmethoden. Wachse und Wachsprodukte.* 8. Lieferung, Abteilung M, 16. Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1963. DM 8.-.
- Chemical Calculations.* An Introduction to the Use of Mathematics in Chemistry. Von S. W. BENSON. 2. Auflage. XII + 254 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Broschiert 23 s.
- Les méthodes physiques en chimie.* Etude systématique de l'analyse instrumentale. Von H. A. STROBEL. 635 Seiten. Masson & Cie, Paris 1962. Gebunden 96 F.
- Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1. Herausgegeben von A. R. KATRITZKY. XII + 476 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 15.00.
- On the Mineral Nutrition of some Tropical Crops.* Von E. MALAVOLTA, H. P. HAAG, F. A. F. MELLO und M. O. C. BRASIL SOBRº. 155 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. Gebunden Fr. 21.50.
- Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes.* Par R. BERTHON. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. 269 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1962. Cartonné 38 F.
- Polyanions et polycations.* Par P. SOUCHAY. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. 247 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963. Cartonné 42 F.
- Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.* Par G. CHARLOT et B. TRÉMILLON. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. 602 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963. Cartonné 94 F.
- Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 4. Von A. COTTON. 577 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 115 s.
- Advances in Protein Chemistry*, Vol. 17. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, K. BAILEY und J. T. EDSALL. XVI + 412 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 14.00.
- Das spannabhebende Bearbeiten der Kunststoffe.* Von H. ZICKEL. Zweite, erweiterte Auflage. Kunststoff-Verarbeitung, Folge 4. 82 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Kartiert DM 8.80.
- Untersuchungen über das Verhalten und die Wirkungsweise verschiedener Trockenlöschmittel.* Von M. FRIEDRICH. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1168. 53 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1963. Broschiert DM 24.80.
- Symposium on Copolymers of Alpha-Olefins.* 141st National Meeting of the American Chemical Society, Washington, März 1962. Herausgegeben von H. N. FRIEDLÄNDER. 95 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Broschiert 40 s.
- Lehrbuch der physiologischen Chemie.* Von F. LEUTHARDT. 15. Auflage. XVI + 911 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Gebunden DM 42.-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

® **Lanasynschwarz BRL.** Mit Lanasynschwarz BRL bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen, einheitlichen 2:1-Metallkomplexfarbstoff in den Handel, der auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern nach den für die Lanasynfarbstoffe üblichen Verfahren gefärbt wird. Er ist außerdem zum Färben von Sisal, Jute, Kokos und Naturstroh in essigsauerm Bad geeignet.

Mit seiner sehr guten Lichtechtheit und den guten Naßeigenschaften steht Lanasynschwarz BRL auf dem bekannten Niveau der Lanasynfarbstoffe.

Auf synthetischen Polyamidfasern besitzt Lanasynschwarz BRL eine hohe Sättigungsgrenze und liefert auf Mischungen mit Wolle bei Zusatz von Ammonsulfat und ® Lyogen P eine gute Ton-in-Ton-Färbung.

Seine Eignung für den Vigoureuxdruck sowie für den Einsatz in der Halbwoffärberei seien besonders erwähnt.

Im Druck kann Lanasynschwarz BRL 200 % auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern, hier besonders für Nylon/Helanca-Badeartikel, mit gutem Erfolg eingesetzt werden. Er liefert ein volles, leicht rotstichiges Schwarz, das im künstlichen Licht nur einen unbedeutenden Umschlag zeigt. Nachtrag 4193 zu Musterkarte 1279 II,

Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe. Nachtrag 4202 zu Musterkarte 1405, Lanasyndruck.

® **Drimarenrot Z-BR*.** Das neue Drimarenrot Z-BR*, ein Reaktivfarbstoff der Azoreihe, reiht sich in wertvoller Weise in das Sortiment der Drimaren-Z-Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel, ein. Es besitzt einwandfreie färberische und drucktechnische Eigenschaften und eignet sich daher sehr gut zum Färben und Bedrucken von Baumwolle und Zellwolle nach den bekannten Applikationsverfahren.

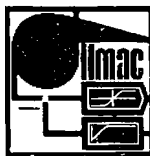
Drimarenrot Z-BR* zeichnet sich durch eine hervorragende Auswaschbarkeit und Druckpastenbeständigkeit sowie ein sehr gutes Aufbauvermögen aus. Es wird deshalb besonders zur Herstellung mittlerer und dunkler Töne empfohlen, die praktisch perfekte Naßeigenschaften und gute Lichtechtheiten aufweisen. Musterkarten Nr. 1396 und 1400.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

+ Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil (Schweiz), registrierte Schutzmarke.

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

*Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung (II)***The Determination of Molecular Structure by X-Ray Methods***

By J. D. DUNITZ

Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich

The discovery that X-rays are diffracted by crystals was made fifty years ago by M. VON LAUE, W. FRIEDRICH and P. KNIPPING. Within a few months of their discovery it had already been used by W. H. and W. L. BRAGG to analyse the structures of simple crystals and exploration of the sub-microscopic world of molecules and ions had begun. Although the basic principles of X-ray analysis were all established within two or three years of VON LAUE'S discovery, the range and complexity of the structural problems that can be handled have increased steadily over the last half-century with improvements in the experimental, conceptual and mathematical techniques. The last decade has seen especially spectacular progress, which can be attributed mainly to the increasing power and availability of high speed computers and of devices for the rapid, automatic, measurement of diffracted X-ray spectra. At present, X-ray analysis seems to be one of the most powerful methods for studying the spatial arrangement of atoms and is being used to investigate problems of crystal and molecular structure that arise in a number of different scientific disciplines—crystallography and solid state physics, metallurgy, inorganic and organic chemistry and, youngest of all, molecular biology.

In spite of the central position that X-ray analysis now occupies in the physical and biological sciences, the techniques is not well understood outside a small circle of specialists. This is a pity for, as long as X-ray analysis is regarded as something rather mysterious, the meaning of its results cannot be properly comprehended. More-

over, neither the experimental nor the theoretical aspects of the subject are difficult to understand in principle, however complicated they may be in practice. In this paper, I shall address myself to the non-specialist and shall try to sketch some of the steps that are involved in the course of a typical analysis of an organic substance of unknown chemical constitution. Many of the arguments, however, will be of a fairly general nature and are therefore also relevant to analyses of other classes of compounds; in particular, they are intended to serve as an introduction to the more complex problems involved in the analysis of proteins and other macromolecules.

X-ray analysis begins naturally with X-rays but there is little that need be said here about them. They are electromagnetic waves that can be produced by causing a stream of high energy electrons to strike a suitable target material. For the analysis of organic compounds it is convenient to use either copper or molybdenum targets, which yield characteristic radiations of 1.54 and 0.71 Å respectively. For inorganic compounds the choice of radiation will depend on the elements that are present. Modern, commercially available, high tension generators with sealed, interchangeable X-ray tubes are reliable instruments; they are stable and simple to operate, they can be run for long periods without trouble, and they meet the required standards of safety. We do not need to discuss them further.

The experimental technique is basically very simple and may also be summarized in a few words. A small crystal is placed in the path of a narrow beam of monochromatic X-rays. As the orientation of the crystal to the X-ray beam is varied, conditions for diffraction are successively satisfied and diffracted beams are emitted

* Lecture presented at the Technical Congress of the 2nd International Exhibition of Laboratory Measurement and Automation Techniques in Chemistry (ILMAC), October 15th to 20th 1962, in Basel (Switzerland).

in various directions. The resulting diffraction pattern can be observed either on photographic film or with the aid of proportional or scintillation counters.

The most striking feature of the diffraction pattern produced by a crystal is that it is composed of a set of sharp, discrete spots which can be arranged on the points of a lattice. One layer of such a lattice is shown in Figure 1. This striking effect arises because the crystal is built by regular repetition in three dimensions of a structural unit known as the unit cell. As the X-rays pass through the crystal the electrons are set into vibration about their nuclei by the rapidly oscillating electric field. Each electron vibrates with exactly the same frequency as the incident radiation and, according to electromagnetic theory, it acts as a point source of a scattered wave of just this frequency. Because of phase differences,



Figure 1. A layer of the diffraction pattern produced by a crystal of acenaphthene

scattered waves emitted at different points in the crystal interfere with one another and unless the waves scattered by corresponding points in different unit cells are exactly in phase with one another the net intensity of scattering is vanishingly small. At certain scattering angles, however, every unit cell throughout the crystal scatters in phase to produce a sharp, intense, diffraction maximum. The array of spots thus corresponds to the set of diffracted beams produced by a three dimensional diffraction grating. Just as each diffracted beam from a one dimensional grating may be designated by a single integer h describing its order of diffraction, so each diffracted beam from a three dimensional grating is designated by a number triple hkl . Alternatively, each diffracted hkl beam may be regarded as arising by reflection of the X-rays from the crystal plane with Miller indices (hkl). The two descriptions are completely equivalent and it is a matter of convenience which one we choose to use. The relative intensities of the diffracted beams depend on the distribution of scattering matter within the unit cell. Given this distribution, $\rho(xyz)$, the intensities may be directly calculated. In structure analysis, however, we are faced with the converse problem. Given the intensities, can we calculate the distribution of scat-

tering matter? We shall see that there is no simple answer to this problem but, before discussing it in more detail, I should like to remind you of some properties of periodic functions.

It is well known that any periodic function can be expressed as a sum of cosine waves with appropriate amplitudes and phase relationships (Fourier series). Thus, if a function $\rho(x)$ repeats itself in distance a it can be written in the following equivalent forms

$$\begin{aligned}\rho(x) &= \sum |F(h)| \cos 2\pi [hx/a - \alpha(h)] \\ &= \sum A(h) \cos 2\pi hx/a + B(h) \sin 2\pi hx/a\end{aligned}$$

where $A(h) = |F(h)| \cos 2\pi \alpha(h)$ $B(h) = |F(h)| \sin 2\pi \alpha(h)$.

The important things to note are:

1. The wavelengths of the component Fourier waves are restricted to integral sub-multiples of the fundamental wavelength a ; this is necessary since every component wave must fit exactly into the given periodicity.
2. The amplitude and phase of each Fourier wave can be represented as a vector of length $|F(h)|$ and inclined to an arbitrary axis at an angle $\alpha(h)$, as shown in Figure 2. The components of the vector parallel to and normal to the axis are $A(h)$ and $B(h)$ respectively.

If the function $\rho(x)$ is given, the components $A(h)$ and $B(h)$ and hence the amplitude $F(h)$ and phase $\alpha(h)$ of every Fourier wave can be calculated by integration

$$\begin{aligned}A(h) &= \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \cos 2\pi hx/a \, dx, \\ B(h) &= \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \sin 2\pi hx/a \, dx.\end{aligned}$$

We can thus reconstruct the original function $\rho(x)$ by adding together the individual Fourier waves with the correct amplitudes and phases (Figure 2).

Since a crystal is built by regular repetition in three dimensions of a basic structural unit, the electron den-

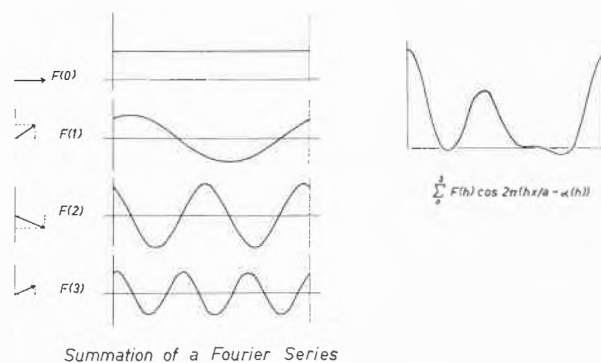


Figure 2. The periodic function on the right can be broken down into the four Fourier waves illustrated. The amplitude and phase of each Fourier wave can be represented by a vector

sity within the crystal is a three dimensionally periodic function and it can be represented as the sum of a Fourier series of electron density waves.

$$\rho(xyz) = \sum \sum \sum |F(hkl)| \cos 2\pi [hx/a + ky/b + lz/c - \alpha(hkl)]$$

where a , b and c are the three periodicities that define the dimensions of the unit cell. Each density wave has the property that it can reflect the X-ray beam at a definite angle of incidence, the intensity of the reflected radiation being proportional to the square of the amplitude $|F(hkl)|$ of the wave. Indeed, each diffracted or reflected beam that is observed can be associated with a density wave of order hkl and its intensity gives a measure of the corresponding amplitude $|F(hkl)|$. The relative phase relationships cannot, however, be measured experimentally and this means that it is not possible to proceed in a straightforward manner from the experimental data directly to the structure. Without knowing the phase angles we cannot add together the density waves in the correct way to obtain the electron density; we do not know whether each wave starts off at the origin with a maximum or a minimum or with some intermediate displacement. If the crystal can be shown to have a centrosymmetric structure, intermediate displacements can be ruled out for in this case each density wave must have either a maximum or a minimum at the origin, otherwise the centre of symmetry would be destroyed. For centrosymmetric crystals, therefore, the phase problem is reduced to an ambiguity of sign of each amplitude. This is an enormous simplification but even so, for N observations, there are 2^N different ways of allocating these signs, each way corresponding to a different electron density distribution. The essential problem of structure analysis is just that of deriving, somehow or other, the missing phase angle or sign relationships for only when these are known can the individual electron density waves be combined in the correct way to produce the electron density distribution in the crystal. Given this distribution or even, in favourable circumstances, a projection thereof, the arrangement of the atoms within the unit cell can be recognized in the arrangement of electron density maxima (Figure 3). Molecules are thus made visible and the de-

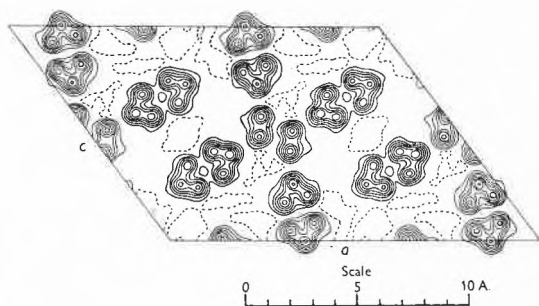


Figure 3. Electron density projection of the unit cell of 1,2,3,4-tetraphenylcyclobutane (centrosymmetrical isomer)

tails of molecular architecture can be seen even by the inexperienced eye.

Although no general way of solving the phase problem for every crystal has been found, a number of different methods have been developed, each offering some hope of success under certain circumstances. These methods may be divided into two classes; those that lead from the observed intensities or amplitudes to partial or approximate structural information; and those that lead directly to limitations on the phase angles. The division is somewhat arbitrary for, naturally, the two kinds of methods must be interrelated. Partial or approximate structural information can be utilized to limit the phases and, conversely, limitations on the phase angles can be utilized to give approximate structural information.

One method of obtaining an approximate structure is by guessing. For relatively simple crystals containing molecules of known constitution and form, this can actually be done although it demands a certain degree of skill and experience. Once a plausible model is found it is tested by comparing the set of observed amplitudes $|F(hkl)|$ with the calculated ones based on the model in question. In calculations of this kind, it is convenient to describe the model in terms of discrete atoms, occupying definite positions in the unit cell, rather than as an electron density distribution. In other words, integration over an electron density distribution is replaced by a sum over a fixed number of atoms of known or assumed electron densities. For each reflection hkl , the contribution of each atom to the structure factor can be represented by a vector of length proportional to its scattering power (roughly to its atomic number). The direction of the vector depends on the position assigned to the atom. The resultant of all the atom vectors is the calculated structure factor $F_c(hkl)$ (Figure 4) which can be compared with the observed structure amplitude $|F(hkl)|$. If the magnitudes of these quantities agree for

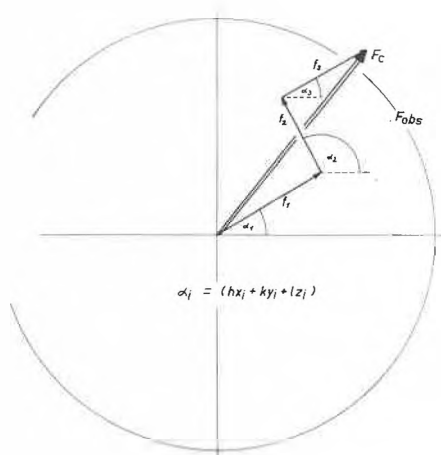


Figure 4. The structure factor, F_c , for the hkl reflection, is the sum of a number of vectors, f_i , each corresponding to an atom. The lengths of the vectors depend on the scattering powers of the atoms, the phase angles depend on their positions.

$$F_c(hkl) = \sum f_i \exp [2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)]$$

a reasonable number of reflections we may assume that the model is at least roughly correct and can then proceed to carry out a Fourier summation in which each density wave is assigned its observed amplitude together with the phase angle derived from the model. The resulting distribution will represent an improvement on the assumed model, which can be adjusted accordingly. The cycle can be repeated if necessary until no further improvement is obtained by continuing. If the observed and calculated amplitudes do not agree then the model is wrong and another guess must be made. This method, if one may call it a method, can be described as analysis by trial and error, and almost all the early work on the structures of organic compounds was based on it. Trial and error analysis has provided us with much information on the sizes and shapes of molecules of already known constitution but it is hardly practicable in the case of complex molecules of unknown constitution with many configurational and conformational possibilities. For these, a more direct method is obviously needed.

We have seen that in order to reconstruct the electron density distribution by Fourier synthesis, a knowledge of the phase angles $a(hkl)$ is required. There is another distribution function

$$P(xyz) = \sum \sum \sum F^2(hkl) \cos 2\pi(hx/a + ky/b + lz/c)$$

which can be calculated directly from experimentally available quantities and which must be related in some way to the electron density distribution. The properties of the function $P(xyz)$ were first described by A. L. PATTERSON, who showed that it contained maxima at the positions of interatomic vectors, all drawn from a common origin. Every pair of atoms in the unit cell gives rise to a peak whose position corresponds to the vectorial distance between the atom pair and whose height is roughly proportional to the product of the two atomic numbers. If the unit cell contains N atoms, then $P(xyz)$ will contain $N(N-1)$ peaks arranged in pairs across the origin.

The set of vector peaks corresponding to a simple arrangement of points is shown in Figure 5. The problem of deriving the point set from the vector set is an interesting one but it can be solved, provided that the individual elements of the vector set are resolved from one another—as they are in the example shown. But as the number of atoms in the unit cell increases, the number of vector peaks goes up as N^2 while the volume of the unit cell depends only on N . Thus the density of vector peaks, the number per unit volume, increases with N and a stage must be reached, for any given degree of resolution, where the vector peaks merge into one another and cease to be recognizable as individuals. In practice, this limit is reached with about 25 to 50 atoms in the unit cell, which may contain two, four, or even more molecules. In view of this limitation, the method does not appear to offer very wide possibilities.



Figure 5. The distribution on the left shows the terminations of all possible intercity flights, but starting at a common origin. It is the "vector set" corresponding to the "point set" of airports

The situation is quite different if one or two atoms of much higher atomic weight than the others are present. Suppose that a heavy atom, say iodine, is introduced into a complex organic molecule of unknown constitution and that we have available the vector distribution function of a crystal of this iodinated material. Suppose, too, that the unit cell contains more than one molecule. We can divide the vector peaks into three groups. Those due to iodine-iodine vectors have heights proportional to $53^2 \sim 2800$. On the same scale, those due to iodine-carbon and carbon-carbon vectors have heights of $53 \times 6 \sim 320$ and $6^2 \sim 36$ units respectively. Under these conditions, the carbon-carbon peaks may be virtually ignored since they provide only a background on which the iodine-iodine and iodine-carbon peaks are superimposed. The iodine-iodine peaks, on the other hand, will dominate the function and be clearly recognizable. The spatial relationships that exist between relatively heavy atoms in a crystal can thus be found directly from the observed data without too much trouble, even in the presence of hundreds of lighter atoms.

From this point, it is possible to proceed in either of two ways. We could try to identify and unravel the system of iodine-carbon vectors and thereby deduce the arrangement of carbon atoms relative to the known framework of the iodines; or alternatively, we could sum the density waves with the phase angles due to the iodine contributions alone. These phase angles are certainly not the correct ones and some will be seriously in error but they are better, on the average, than a purely random selection. The resulting distribution function should represent an improvement on the model consisting only of iodine atoms, an improvement that will manifest itself in a tendency for small accumulations of density to occur at the positions of the carbon atoms. If some of these can be recognized, the phase angles can be recalculated using this extra structural information and the process repeated, just as in the trial and error method. Although the process is to some extent self-correcting in the sense that an incorrectly chosen atom can usually be detected in subsequent stages, skill, experience and imagination are required for recognizing correct groupings of atoms and for disregarding the spurious peaks that inevitably arise in the early and intermediate

stages. Chemical information, if available, can be a help but only in limited degree because until all, or nearly all, the atoms have been correctly located it is difficult to know where one molecule ends and another begins. Besides, the temptation to make the data agree with preconceived ideas about the molecule must be avoided.

This method is usually known as the heavy atom method and a number of variations have been developed. One method of attack is to use not one heavy-atom derivative but two or three different ones. If these form a series of isomorphous crystals that differ only in the positions or scattering powers of the heavy atoms then it may be possible to place extra limitations on the phase angles, in some cases even to define them completely. This variation has proved especially valuable in the analysis of protein crystals. Another variation is to irradiate the crystals with X-rays whose energy lies close to the excitation energy of the K- or L-electrons of the heavy atom. Under these special conditions, the wave scattered by the heavy atom has a small component whose phase is advanced by 90° with respect to the main component, which is reduced somewhat from its normal size (Figure 6). This effect makes it possible not only to define the magnitudes of the phase angles but also their absolute signs. Under normal circumstances, a pair of enantiomorphous crystals give exactly the same X-ray diffraction pattern. For both crystals, $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$

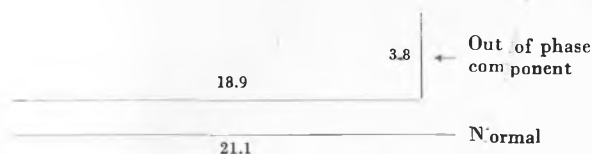
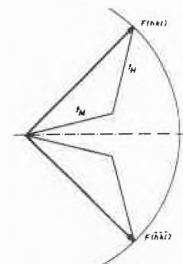


Figure 6. Anomalous phase-change. Scattering power of cobalt (K absorption edge, 1.60 Å) with $\text{CuK}\alpha$ incident radiation ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$)

and $\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Under conditions of anomalous dispersion, the out-of-phase component can lead to a detectable difference (Figure 7) in the magnitudes of $|F(hkl)|$ and $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ which makes it possible to establish the chirality of the structure. Anomalous dispersion was used by J. M. BIJVOET in his classical determination of the chirality of sodium rubidium D-tartrate, which put stereochemistry on an absolute basis.

Methods that use relationships among the observed amplitudes or intensities to assign or place limitations on the phase angles have also been developed. Every possible assignment of phase angles to a set of Fourier waves of given amplitudes corresponds to some kind of distribution of scattering matter. Any method of phase determination must accordingly be based on structural assumptions that provide criteria by which a correct or approximately correct assignment can be selected. Direct methods rest on structural assumptions that are of an extremely general nature, for example, that the electron density in the crystal is nowhere negative, or that it is restricted to a maximum possible value. They have been

Normal conditions:
 $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$
 $\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$
 Friedel's Rule



Anomalous dispersion
 $|F(hkl)| \neq |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$
 $\alpha(hkl) \neq -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$
 The indices (hkl) can be unambiguously assigned and the chirality (*R* or *S*) established

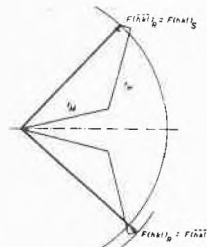


Figure 7. Use of anomalous dispersion to establish chirality (absolute configuration)

applied with considerable success to a number of centrosymmetric structures, where the phase problem reduces to one of ambiguity in the sign to be associated with each observed structure amplitude. The more general problem that is presented by non-centrosymmetric structures is much more difficult to solve and no successful applications to non-centrosymmetric structures have been reported so far. Here the heavy atom method and its variations appear to offer the only possibility for successful analysis.

It is now time to mention some of the practical difficulties that have to be overcome in the course of a structure analysis by X-ray methods. First, there is the problem of collecting the necessary experimental data, the intensities of the diffracted beams. Depending on the complexity of the structure, several hundred to several thousand intensity observations are required. In many crystals, the atoms undergo vibrations of fairly large amplitude at room temperature. These movements are associated with a decline in the diffracted intensity at high scattering angles. If the resultant diminution in intensity is very severe, the high order reflections may become so weak as to be virtually unobservable. In such cases, an increase in the intensity of these reflections can be brought about by cooling the crystal during the exposure time.

The reflections are usually recorded on series of photographic films and the intensities estimated either visually or with a microdensitometer. In general, several exposures of each photograph are required to cover an adequate intensity range; moreover, multiple observations of certain groups of reflections must be made for correlation purposes. Thus, in the course of collecting the data, an individual reflection may be measured not once but several times. Photographic methods have the advantage that whole groups of reflections can be observed simultaneously on a single film but they have other,

less attractive aspects. The process of estimating the intensities is a long, tiresome business that demands more or less full-time concentration of a competent person over a period of several months and the accuracy attainable, although adequate for many purposes, does not really meet the standards that are desirable.

The increasing use of X-ray methods in the study of complex substances has emphasized the need for accurate, fast, automatic methods of measuring large numbers of intensities. Various kinds of automatic or semi-automatic diffractometers, which measure the diffracted intensities directly by means of proportional or scintillation counters, have been developed to meet this need and are rapidly coming into general use. With these instruments, several hundred intensity measurements per day can be made with much higher accuracy than that attainable by photographic methods. The use of automatic diffractometers will probably become even more widespread although it is unlikely that photographic methods, with their special advantages, will be entirely displaced.

Once the experimental data have been collected, there arises the problem of carrying out the numerical calculations that are involved at nearly every stage of the analysis. Except for very simple cases, these calculations are of such formidable dimensions that they can hardly be performed without computing aids of one kind or another. The evaluation of a typical three dimensional Fourier synthesis containing a few thousand terms at sufficient points over the unit cell to give an adequate picture of the electron density is a task which would keep someone busy for several years and strain the patience and perseverance of the unfortunate victim to unbearable limits. Remembering that a structure analysis may involve not one but several such syntheses, in addition to other no less extensive computations, it is not surprising that X-ray analysts tended to avoid such problems until suitable computing aids became available. Until the early 1950s, three dimensional calculations were the exception rather than the rule and most structure analyses were based on two dimensional data, leading to projections of the electron density down suitably short crystal axes. The computational labour involved here is much less, but so is the information that can be gained from such limited studies.

The general introduction of three dimensional methods only became possible with the development of electronic computers. As these have become more powerful and more widely available, X-ray structure analysis has been extended to the study of more and more complex substances. It has been extended in depth as well as in range for it now became possible, for the first time, to extract all the information that was hidden in the experimental data. The intensities of the diffracted beams depend not only on the positions but also on the vibrations of the atoms in the crystal. Previously, because of the extra computational labour involved in further re-

finement, analyses had usually been terminated with the determination of the approximate atomic positions. With improved computing facilities, the thermal motions can be taken into account and the atomic positions determined with greater accuracy.

For these refinement stages, the parameters describing a particular molecular model must be adjusted by comparison with the experimental data; this can be done either by Fourier methods or by procedures that depend on the least squares principle. In Fourier methods, the electron density corresponding to the particular model is usually subtracted from the one derived from the experimental data. Careful scrutiny of the details of the resulting difference function then suggests ways in which the model may be improved to bring it into better accord with experiment. It has often been said that hydrogen atoms cannot be detected by X-ray analysis, because of their low scattering power, but this is not the case. They can be seen fairly well in difference functions, even in the presence of relatively heavy atoms such as chlorine or bromine, although naturally their positions cannot be measured as accurately as those of heavier atoms (Figure 8). In least squares methods, the details of the model are adjusted by the condition that the calculated intensities should agree with the observed ones as closely as possible. The two methods are more or less equivalent but the least squares one has the advantage that it is particularly well suited for automatic, iterative, machine operation.

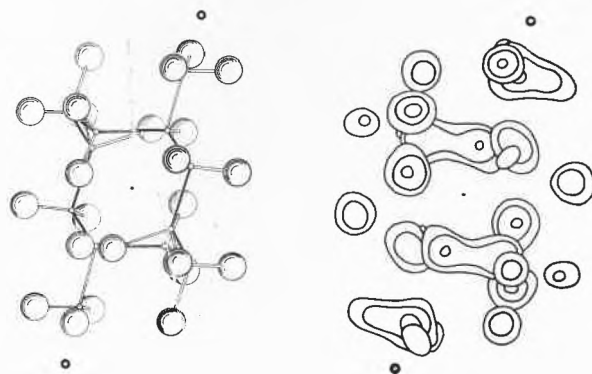


Figure 8. Electron-density distribution of 1,6-*trans*-diaminocyclo-decane dihydrochloride after subtraction of the carbon, nitrogen and chlorine atoms. The residual distribution reveals the positions of the hydrogen atoms

Largely because of these improvements in computing techniques, the last few years have seen a series of X-ray structure determinations of complex natural products of unknown or only partially known chemical constitution. I shall not repeat the list of compounds whose structures have been determined in this way but shall only remind you that the structures were obtained complete with all details of configuration and conformation—in some cases with absolute configuration. The most complex compound whose structure has been

fully determined in this way is probably vitamin B₁₂, C₆₃H₈₈O₁₄N₁₄PCo. It is probable that most of these structure determinations were carried out faster and more economically—I am thinking of the cost in man-years—by X-ray analysis than they could have been done by chemical methods. The disparity is likely to increase with time because so many of the steps in an X-ray analysis can be automatized.

It should be obvious, however, that the usefulness of X-ray analysis in organic chemistry is not restricted to the investigation of complex natural products of unknown constitution. It may also be applied to quite simple substances of known constitution to derive interesting and important structural information. Such analyses have provided most of our information on interatomic distances and valency angles in molecules, and all of it about how molecules pack in the solid state. Information of this kind is essential if we are ever to have a clear understanding of how molecules interact with one another in the course of chemical reactions. In my own laboratory in Zurich, we have been studying the conformations of the medium sized cycloalkanes and their derivatives; the results, though by no means complete, have provided a good basis for the understanding of the rather peculiar chemical properties of this class of compounds. There are many other problems where it is almost impossible to come to reliable structural conclusions by ordinary chemical methods, and I may refer here particularly to various classes of organometallic compounds with structures that defy description in terms of normal chemical bonds.

I have tried to provide a short introduction to the theory and practice of X-ray crystal structure analysis, as it is being applied to structural problems of organic chemistry. I hope that I have shown that the subject involves no intrinsically difficult ideas. To be sure, complications arise in practice and one can hardly demand that every chemist should be capable of carrying out his

own X-ray analysis. I believe, however, that a certain level of acquaintance, sufficient at least to comprehend the significance of the results, should be of advantage to every chemist. Each year, X-ray investigations of several hundred crystal structures are carried out, often by people who have not been trained as chemists and who are not quick to see the chemical implications of their work. A vast amount of quantitative information on many aspects of molecular structure is thus being accumulated. While much of this information may merely confirm what we, as chemists, already know, some of it is new, some of it can easily be incorporated into existing theories, some of it is puzzling—and to be honest, some of it is wrong. If this brief review helps anyone to see the potentialities and limitations of X-ray analysis, then it will have served its purpose.

Suggestions for further reading

An excellent introduction to the study of crystals by X-ray and optical methods is:

C. W. BUNN, *Chemical Crystallography*, 2nd edition, Oxford University Press, 1961.

Technical aspects of X-ray analysis are covered at a more advanced level in:

M. J. BUEGER, *Crystal Structure Analysis*, John Wiley, New York/London 1960.

H. LIPSON and W. COCHRAN, *The Determination of Crystal Structures*, Bell, London 1953.

A. GUINIER, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, 2^e édition, Dunod, Paris 1956.

The following book and articles provide fairly recent reviews of the results of structure determinations by X-ray methods:

S. C. NYBURG, *X-Ray Analysis of Organic Structures*, Academic Press, New York/London 1961.

A. McL. MATHIESON, The Direct Determination of the Molecular Structures of Natural Products, *Pure Appl. Chem.* 2 (1961) 505–32.

A. RICH and D. W. GREEN, X-Ray Studies of Compounds of Biological Interest, *Ann. Rev. Biochem.* 30 (1961) 93–132.

Neuere Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie *

Von R. F. ZÜRCHER

Physikalische Laboratorien der CIBA AG, Basel

Summary

Nuclear magnetic resonance (NMR) has taken a firm place among the spectroscopic methods. It has become a rapid and powerful aid in the elucidation of unknown structures and stereochemical questions. This lecture will be mainly concerned with high-resolution proton magnetic resonance which has been employed in the greater part of the work in this field.

The physical principles underlying NMR will be dealt with briefly and the experimental methods explained. The several

causes of the chemical shift (electronegativity, anisotropic susceptibility and electric dipole moment of substituents, hybridization) as well as the origin, interpretation, nomenclature and angular dependence of spin-spin splittings will be discussed and supported with typical examples. Finally, it will be shown how these criteria, together with signal integration and proton-proton spin decoupling may be applied in the unravelling of more complex spectra.

Einleitung

Seit dem vor drei Jahren im Rahmen dieser Fachtagung gehaltenen Vortrag über die magnetische Kern-

* Vortrag, gehalten an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel (Schweiz).

resonanzspektroskopie sind auf diesem Gebiet wieder wesentliche Fortschritte erzielt worden. Dr. NORMAN SHEPPARD aus Cambridge¹ hat damals u. a. auch die wünschbare weitere technische Entwicklung skizziert. Diese ist nicht nur eingetreten, sondern hat wohl in ihrem Umfang selbst Kenner überrascht. So wurde der Forderung nach höherem Magnetfeld Genüge getan. Heute können Geräte für die hochauflösende Protonenresonanz-Spektroskopie käuflich erworben werden, die mit einer Resonanzfrequenz von 60, ja sogar 100 MHz, d. h. einem sehr homogenen Magnetfeld von 23500 Gauß arbeiten². Die Bedienung einzelner Spektrographen wurde wesentlich vereinfacht, und dank besonderer Stabilisierungsmethoden ist die Ermittlung der Signalfrequenzen und der Vergleich der Spektren stark erleichtert worden. Dank der Einführung von Shim-Spulen (Korrektur-Spulen) kann in kürzester Zeit höchste Magnetfeld-Homogenität mit einer Auflösung von fünf Milliardenstel ($5 \cdot 10^{-9}$) des totalen Magnetfeldes erzielt werden. Die Integration der Signale ist inzwischen zu einem quantitativen und exakten Hilfsmittel ausgebaut worden, mit welchem die Aufklärung komplizierterer Strukturen in sehr vielen Fällen erst möglich wird. Die Doppelresonanz zum Zwecke der Kernspin-Entkopplung, schon länger für Kerne verschiedener Atomart im Gebrauch, wird nunmehr auch erfolgreich zur Abklärung der Spin-Spin-Wechselwirkung von Protonen verwendet. Damit erweist sich die Doppelresonanz immer mehr auch als wertvolles Hilfsmittel zur Struktur-aufklärung unbekannter Substanzen. Die hohen Anforderungen hinsichtlich Substanzmenge und Löslichkeit sind wesentlich herabgesetzt worden. So ist es heute möglich, dank der Verwendung von Mikrozellen³, von höheren Magnetfeldern, von besonderen Stabilisierungsmaßnahmen⁴ und geeigneten Computern⁵, Spektren von Naturstoffen mit einem Molekulargewicht von 300 und mehr mit einigen Mikrogramm Substanz aufzunehmen.

Parallel zu dieser technischen Entwicklung hat sich auch das theoretische Verständnis vertieft. Im Rahmen dieses Vortrages wird es allerdings nur möglich sein, auf einige wenige Zusammenhänge von besonderem praktischem Interesse hinzuweisen.

Physikalische Grundlagen

Zuvor seien die physikalischen Grundlagen der magnetischen Kernresonanz kurz erläutert. Atomkerne mit einem Spin-Drehmoment $I \geq \frac{1}{2}$ (maximal beobachtbarer Wert) besitzen auch ein magnetisches Moment in Richtung der Drehachse, vergleichbar einem Stabmagneten.

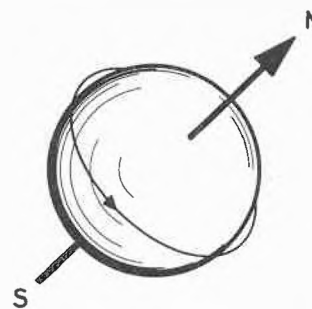


Abb. 1. Rotierender Atomkern mit Spin und magnetischem Moment

Bringt man Substanzen mit solchen Atomkernen in ein homogenes Magnetfeld H_0 , dann können sich die Spinachsen und die dazu parallelen Achsen des magnetischen Moments nur noch unter ganz bestimmten Winkeln zur Richtung des Magnetfeldes H_0 einstellen. Atomkerne mit Spin $I = \frac{1}{2}$ – dazu gehören u. a. Wasserstoffatomkerne, d. h. Protonen, dann Fluor- und Phosphoratomkerne – nehmen zwei Vorzugsrichtungen bezüglich des Magnetfeldes H_0 ein, die parallel und antiparallel genannt werden (Abb. 2). In beiden Stellungen präzediert die Kernspinachse um die Richtung des Magnetfeldes H_0 mit der sogenannten Larmorfrequenz $\nu_0 = \frac{\mu \cdot H_0}{h \cdot I}$.

Diese ist also dem magnetischen Moment μ des Atomkernes und der Magnetfeldstärke H_0 proportional. h bezeichnet die Plancksche Konstante und I den maximal beobachtbaren Wert des Kernspins. Für Protonen beispielsweise und ein Magnetfeld von 14100 Gauß beträgt die Larmorfrequenz ν_0 gerade 60 MHz (Megahertz), d. h. die Spinachse eines Protons präzediert in diesem Magnetfeld 60 000 000 mal in der Sekunde. Die parallele Lage der Kernspinachse ist die energetisch günstigere und beim Kernresonanzexperiment beobachten wir den Übergang von dieser in die angeregte, antiparallele Lage. Ein magnetisches Wechselfeld H_1 , das senkrecht zum Magnetfeld H_0 steht und mit der Larmorfrequenz oszilliert, lie-

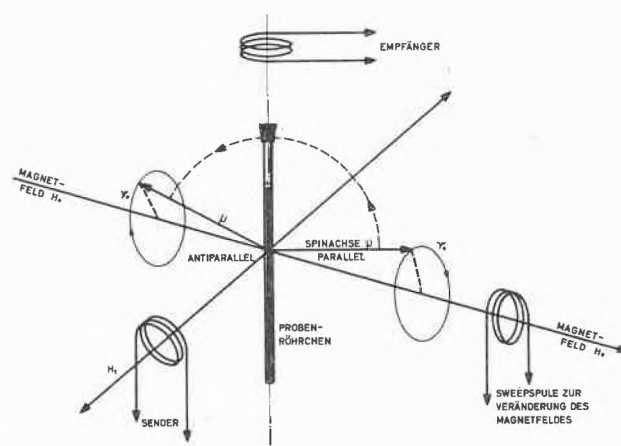


Abb. 2. Das Kernresonanzexperiment⁶

¹ N. SHEPPARD, *Chimia* 14 (1960) 145.

² Firma Varian AG, Palo Alto (California, U.S.A.).

³ J. N. SHOOLERY, *Disc. Faraday Soc.* 34 (1962), 104.

⁴ a) R. ERNST und H. PRIMAS, *Disc. Faraday Soc.* 34 (1962) 43.

b) Stabilisator kommerziell erhältlich von der Firma Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich (Schweiz).

⁵ O. JARDETZKY, N. G. WADE und J. J. FISCHER, *Nature* 197 (1963) 183, Mnemotron Model 400 Computer of Average Transients.

⁶ Diese Skizze wurde in Anlehnung an Abbildung 1-5 des Buches von JOHN D. ROBERTS, *Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959, entworfen.

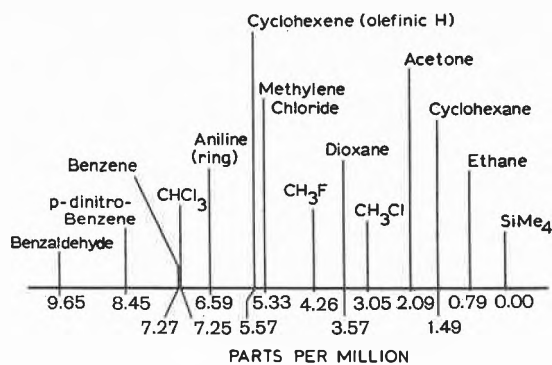


Abb. 3. Chemische Verschiebungen von Wasserstoffatomkernen in organischen Molekeln⁷

fert gerade die für den Übergang benötigte Energie in Form von richtig polarisierter Strahlung. Mit diesem Übergang von der parallelen in die antiparallele Lage ist eine Änderung des Magnetfeldes verbunden, denn jeder beteiligte Atomkern besitzt ja ein magnetisches Moment, und diese Änderung induziert in einer Empfängerspule ein Signal. Anstelle einer getrennten Send- und Empfängerspule kann auch nur eine Spule verwendet werden und die beim Übergang, d. h. bei Resonanz eintretende Absorption von Energie aufgezeichnet werden.

Damit erhält man bei konstantem Magnetfeld H_0 für die verschiedenen Atomarten entsprechend den sehr unterschiedlichen magnetischen Momenten μ Kernresonanzsignale bei Frequenzen, die weit voneinander entfernt sind. Betrachtet man nun das Spektrum von Gasen, Flüssigkeiten oder Lösungen, die z. B. Wasserstoffatome enthalten, dann zeigt sich bei hoher Auflösung, daß nicht alle Protonensignale bei genau gleicher Frequenz auftreten. In Abb. 3 treten (von links nach rechts) zuerst die Signale der Aldehyd- und aromatischen Protonen, dann der olefinischen und schließlich solche von Protonen neben Sauerstoff und Halogenen auf. Ganz rechts sind die Signale der aliphatischen Protonen. Das Auftreten der Signale der gleichen Kernart bei etwas verschiedenen Resonanzfrequenzen nennt man die «chemische Verschiebung», denn sie kann nur durch die chemisch verschiedene Umgebung nicht-äquivalenter Atomkerne erklärt werden, die unterschiedliche Magnetfeldstärken am Orte der einzelnen Atomkerne zur Folge hat. Solche chemischen Verschiebungen lassen sich ganz ähnlich bei sämtlichen Verbindungen mit magnetischen Atomkernen nachweisen. So wurden außer den chemischen Verschiebungen von Verbindungen mit Wasserstoffatomkernen insbesondere auch solche von Bor-11, Kohlenstoff-13, Stickstoff-14, Sauerstoff-17, Fluor-19, Aluminium-27, Silicium-29, Phosphor-31 und Zinn-119 tabelliert^{8,9}.

⁷ Die Figur wurde mit einigen Abänderungen dem Artikel von JAMES N. SHOOLERY in dem Buche: *NMR and EPR Spectroscopy*, The NMR Staff of Varian Associates, Pergamon Press, New York 1960, entnommen.

⁸ H. FOSTER, *Anal. Chem.* 34 (1962) 255 R.

⁹ P. C. LAUTERBUR in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Band 2, S. 465 ff., Academic Press, New York 1962.

Aufnahmetechnik

Bevor wir uns mit der Ursache dieser chemischen Verschiebungen näher befassen, wollen wir einen Blick auf die Aufnahmetechnik in der Hochauflösungs-Kernresonanz-Spektroskopie werfen. Statt bei konstantem Magnetfeld mit variabler Frequenz zu arbeiten, wird heute praktisch überall die Resonanzfrequenz konstant gehalten und dafür das Magnetfeld mit einer Sweepspule schwach verändert. Die Spektren werden konventionsgemäß so aufgenommen, daß von links nach rechts das Magnetfeld zunimmt. Links in einem Spektrum haben wir also tiefes Feld, rechts hohes Feld. Für die Aufnahme von Protonenresonanzspektren ist es heute, außer in Spezialfällen, allgemein üblich, wenn immer möglich Tetramethylsilan als interne Referenz zu verwenden, d. h. das Signal der äquivalenten Methylprotonen des Tetramethylsilans ist der Fixpunkt, auf den alle übrigen Signale bezogen werden, und es gilt folgende Gleichung:

$$\delta = \frac{H_{\text{Substanz}} - H_{\text{Referenz}}}{H_{\text{Referenz}}} = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} = \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{Referenz}}}$$

δ chemische Verschiebung in p.p.m.
(p.p.m. = parts per million = 10^{-6})
 H magnetische Feldstärke
 ν Resonanzfrequenz

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in der dimensionslosen Einheit parts per million (p.p.m.) hat den Vorteil, unabhängig von der Magnetfeldstärke oder Resonanzfrequenz zu sein. Die chemische Verschiebung, ausgedrückt in p.p.m., bleibt daher immer dieselbe, ob sie nun bei 25, 60 oder 100 MHz, d. h. bei schwachem oder starkem Magnetfeld gemessen wird. Oft wird für die chemische Verschiebung statt dessen $\Delta\nu$, der Frequenzunterschied zwischen Substanzsignal und Referenzsignal, angegeben. Dabei muß aber immer gleichzeitig angezeigt werden, auf was für eine Resonanzfrequenz sich diese Angaben beziehen. Gerade in der Protonenresonanz-Spektroskopie wird heute allerdings meistens das Vorzeichen dieser Gleichung umgekehrt, was den Vorteil mit sich bringt, daß die Signale der Substanz, die fast immer bei tieferem Magnetfeld auftreten als dasjenige des Tetramethylsilans, positives Vorzeichen erhalten.

Bei Protonenresonanzspektren ist die Wahl des Lösungsmittels von Bedeutung. Die meisten guten organischen Lösungsmittel enthalten nämlich Protonen, die große Teile des Spektrums verdecken. Es bürgert sich daher immer mehr ein, deuterierte Lösungsmittel zu verwenden. Die häufigsten sind Deuteriochloroform und schweres Wasser.

Ursachen der chemischen Verschiebungen

Wir wollen uns nun den chemischen Verschiebungen zuwenden. Welches sind die Ursachen derselben, woher kommen die Unterschiede? Es lassen sich vor allem vier Ursachen dafür anführen¹⁰:

¹⁰ Chemische Verschiebungen zufolge von Wasserstoffbrückenbildung werden hier nicht untersucht.

1. Elektronegative Substituenten,
2. Änderungen der Hybridisierung,
3. magnetische Anisotropie entfernter Elektronenverteilungen,
4. elektrische Feldeffekte.

Wir wollen die Wirkungsweise dieser verschiedenen Ursachen der Reihe nach untersuchen. Jeder Atomkern in einer Molekel ist von seinen Elektronen umgeben, von denen ein Teil oder alle an Bindungen beteiligt sind. Diese den Kern umgebende Elektronenwolke führt unter dem Einfluß des Magnetfeldes eine Präzessionsbewegung aus, die im allgemeinen Anlaß zu einem Gegenfeld gibt. Der Atomkern spürt also nicht das volle Magnetfeld, sondern wird abgeschirmt. Sind nun im Molekülgerüst elektronegative Substituenten in der Nähe des betrachteten Atomkerns, dann ziehen diese gewissermaßen die Elektronen vom Atomkern weg: die Abschirmung wird schwächer, das Gegenfeld, das vom äußeren Magnetfeld H_0 überwunden werden muß, kleiner, und das Resonanzsignal tritt schon bei tieferem Magnetfeld auf.

Änderungen der Hybridisierung spielen bei allen Atomkernen außer bei Protonen eine ganz wesentliche Rolle. Die chemischen Verschiebungen der Fluorverbindungen lassen sich grob, diejenigen der Zinn-119-Verbindungen sogar fast ausschließlich dadurch erklären.

Daß aber noch andere Ursachen als die schon genannten eine Rolle spielen müssen, sieht man am Beispiel des Benzols und anderer aromatischer Verbindungen, deren Protonensignale bei bedeutend tieferem Feld auftreten als etwa diejenigen von konjugierten Dienen. Es zeigte sich, daß dafür die magnetische Anisotropie des Benzolrings verantwortlich ist, indem bei senkrechtem und nur bei senkrechtem Einfall des Magnetfeldes – daher die Anisotropie – die fast frei beweglichen π -Elektronen des Benzolrings zirkulieren und wie eine elektro-

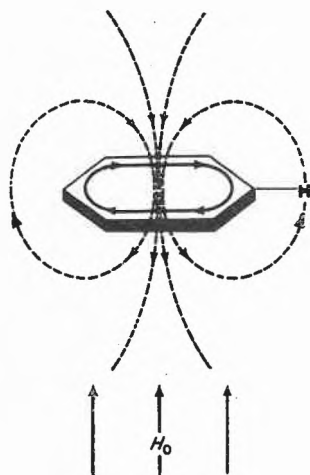


Abb. 4. Die diamagnetische Anisotropie des Benzolkerns¹¹

¹¹ Figur aus dem Buche von L. M. JACKMAN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London 1959, S. 19.

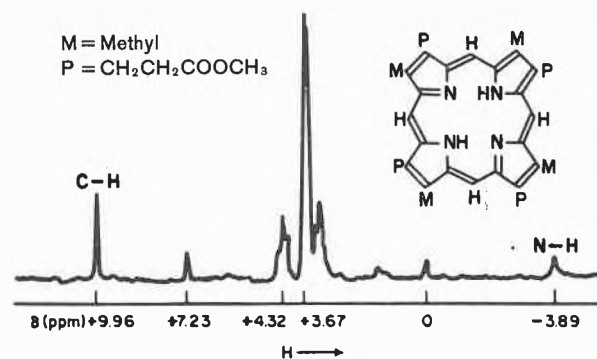


Abb. 5. Protonenresonanzspektrum des Coproporphyrin-I-methylesters in $CDCl_3$ ¹²

magnetische Spule wirken, die in der Mitte ein Gegenfeld und außen ein Zusatzfeld zu H_0 erzeugt. Am Orte der Protonen tritt deshalb ein Zusatzfeld auf, so daß schon bei tiefem Magnetfeld die Resonanzbedingung für diese erfüllt ist (Abb. 4). Aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang das Protonenresonanzspektrum des Coproporphyrin-I-methylesters (Abb. 5). In diesem Gebilde können mehrere Ringströme zirkulieren. Die äußeren Protonen sind unter deren Einfluß nach außerordentlich tiefem Feld verschoben, wogegen das Signal der inneren, NH-Protonen bei ganz außergewöhnlich hohem Feld auftritt. Aber nicht nur aromatische Systeme mit ihren frei beweglichen π -Elektronen sind magnetisch anisotrop. Diese Eigenschaft ist vielmehr praktisch allen Bindungen gemeinsam. Auch die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung scheint anisotrop und daher wenigstens teilweise, z.B. für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der äquatorialen und axialen Wasserstoffatome von Cyclohexanderivaten verantwortlich zu sein, wenn man nicht das Vorhandensein von Ringströmen der σ -Elektronen annimmt¹³.

Als letzte Ursache der chemischen Verschiebungen wurden die elektrischen Feldeffekte erwähnt. Wir wollen nur auf einen derselben eintreten, und zwar auf den Beitrag, den elektrische Dipole zur chemischen Verschiebung leisten. Elektrische Gruppendipole, z.B. diejenigen der Carbonylgruppen im Anthrachinon (Abb. 6), erzeugen ein elektrisches Feld, das auch eine Komponente in Richtung einer C—H-Bindung haben kann und damit die Bindungselektronen verschiebt. Das Dipolmoment eines Substituenten wirkt also durch den Raum gleich oder entgegengesetzt wie elektronegative Substituenten durch das Molekülgerüst, deren Wirkung im allgemeinen mit der Zahl der dazwischenliegenden Bindungen rasch abnimmt. Buckingham¹⁴ hat die Größe dieses Einflusses theoretisch abgeschätzt. Mit Hilfe dieses Modells war er imstande, beim Nitrobenzol die Lage der Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen anzugeben. Auch bei

¹² E. D. BECKER und R. B. BRADLEY, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 1413. Vgl. auch die Besprechung von W. D. PHILLIPS in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Band 2, S. 411, Academic Press, New York 1962.

¹³ R. F. ZÜRCHER, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 2421.

¹⁴ A. D. BUCKINGHAM, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 300.

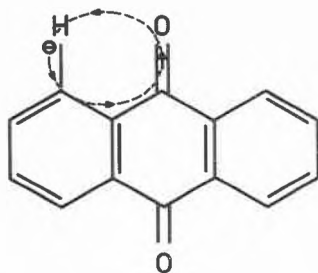


Abb. 6. Die Wirkung eines elektrischen Dipols, dargelegt am Beispiel des Anthrachinons

der Carbonylgruppe scheint neben dem Einfluß der magnetischen Anisotropie vor allem deren elektrischer Dipol wesentlich zur chemischen Verschiebung der benachbarten Protonen beizutragen.

Spin-Spin-Wechselwirkungen

Wir wollen uns nun den Kernspin-Kernspin-Wechselwirkungen zuwenden. Wenn die Molekeln Taumbewegungen ausführen, wie dies in Flüssigkeiten und Gasen der Fall ist, dann mitteln sich die direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Kernspins heraus, und es bleiben nur noch die durch die Bindungselektronen vermittelten Spin-Spin-Wechselwirkungen übrig. Ihr Zustandekommen kann vereinfacht etwa so erklärt werden, daß ein Atomkern die ihn umgebenden Elektronen polarisiert und so über dieses Medium am Orte eines Nachbarkerns ein Zusatz- oder Gegenfeld zu H_0 erzeugt, je nachdem, ob er selbst parallel oder antiparallel zum Magnetfeld H_0 steht. Die Größe der Wechselwirkung, ausgedrückt durch die Kopplungskonstante J , wird in Hertz angegeben. Da diese Wechselwirkung immer besteht und nicht erst unter dem Einfluß eines Magnetfeldes zustande kommt wie die chemische Verschiebung, ist sie unabhängig von der Magnetfeldstärke. Wir wollen diesen Sachverhalt an einem einfachen Beispiel ansehen, nämlich anhand des Spektrums der 5-Ring-Protonen des Azulens (Abb. 7). Wegen der Symmetrie dieser Molekel sind die Protonen in den Stellungen

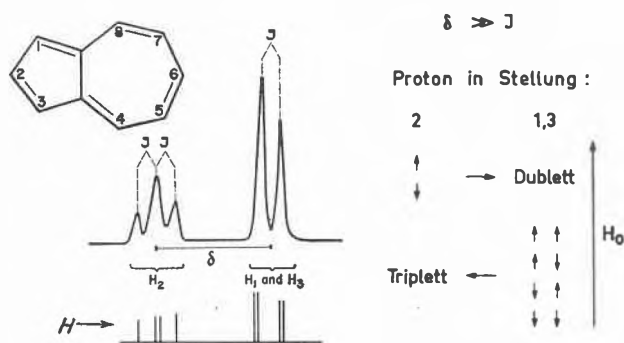


Abb. 7. Protonenresonanzspektrum des 5-Ringes des Azulens¹⁵

¹⁵ Für eine ausführliche Diskussion desselben wird auf J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER und H.J. BERNSTEIN, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959, S. 254, verwiesen.

gen 1 und 3 äquivalent, und ihre Signale fallen also zusammen. Das Proton in Stellung 2, dessen Signal bei tieferem Feld erscheint, tritt nun über die Bindungen 2-1 bzw. 2-3 mit den Protonen 1 und 3 in Wechselwirkung, und je nachdem, ob es parallel oder antiparallel zum Magnetfeld H_0 steht – es hat von beiden Sorten fast gleich viel – tritt am Orte der äquivalenten Protonen 1 und 3 ein Zusatz- oder Gegenfeld auf und ihr Signal erscheint bei etwas höherem oder tieferem Feld; wir erhalten ein Dublett. Die Protonen 1 und 3 ihrerseits können beide parallel, das eine parallel, das andere antiparallel oder umgekehrt stehen, was für das Proton 2 auf dasselbe herauskommt, oder beide können antiparallel sein. Insgesamt gibt es also drei Möglichkeiten, von denen die mittlere doppelt so häufig ist wie die beiden andern. Es entsteht ein Triplet. Um die Sache interessanter zu gestalten, hat die Natur für Komplikationen gesorgt. So einfach, wie in diesem Schema angedeutet, liegt der Fall nämlich nur, wenn der Unterschied der chemischen Verschiebung δ – hier zwischen dem Signal des Protons 2 einerseits und zwischen demjenigen der Protonen 1 und 3 andererseits – groß ist gegenüber der Kopplungskonstanten J , die ein Maß bildet für die Stärke der Wechselwirkung. Diese ist im allgemeinen um so kleiner, je mehr Bindungen zwischen zwei gekoppelten Atomkernen liegen. Wenn δ vergleichbar wird mit J , dann können die Aufspaltungsbilder nicht mehr sofort angegeben werden, sondern es müssen Übergangsenergien und -intensitäten nach den üblichen Methoden der Quantenmechanik bestimmt werden, eine Aufgabe, die sich nur in ganz einfachen Fällen ohne elektronische Rechenmaschine durchführen läßt. Unterhalb des Spektrums sind die streng zu erwartenden Signale angegeben, die nur darum nicht sichtbar sind, weil die Auflösung zu gering ist.

Wir wollen in der Folge ein paar typische Aufspaltungsbilder ansehen, bei denen der Unterschied der chemischen Verschiebung wesentlich größer ist als die Kopp-

Protonenresonanzspektrum von

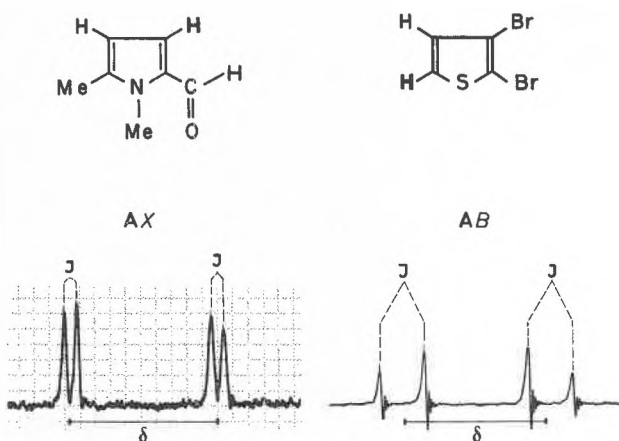
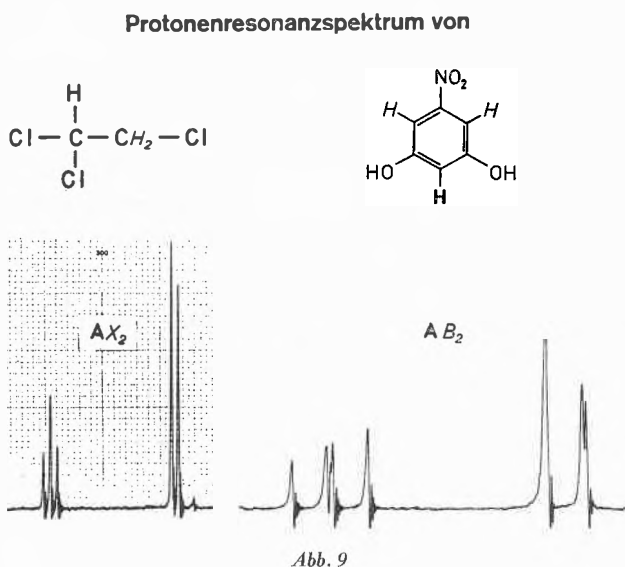


Abb. 8

lungskonstante J , und gleichzeitig wollen wir vergleichen, wie die Spektren sich in konkreten Fällen verändern, wenn diese Voraussetzung nicht mehr zutrifft.

An dem Pyrrol-Derivat in Abb. 8, links, interessieren uns nur die beiden Ring-Protonen¹⁶. Diese geben Anlaß zu einem sogenannten AX-Spektrum. Es ist allgemein üblich, diese beiden, im Alphabet weit auseinanderliegenden Buchstaben für zwei in Wechselwirkung stehende Atomkerne zu verwenden, wenn ihre chemische Verschiebung sehr verschieden ist oder wenn es sich um Kerne verschiedener Atomarten handelt. Das Proton A kann parallel oder antiparallel zum Magnetfeld H_0 stehen, also spaltet es das Signal des Protons X in ein Dublett auf, und dasselbe gilt umgekehrt für das Proton X, alles natürlich mit der gleichen Kopplungskonstanten. Beim Dibromothiophen in Abb. 8, rechts, sieht die Sache schon etwas anders aus¹⁷. Hier ist der Unterschied der chemischen Verschiebung δ ¹⁸ kleiner und damit vergleichbar mit der Kopplungskonstanten J . Daher auch die Bezeichnung AB-Spektrum.

Beim 1,1,2-Trichloräthan¹⁶ in Abb. 9, links, spaltet das einzelne Proton, das wir mit A bezeichnen, die äquivalenten Methylenprotonen X in gewohnter Weise in ein Dublett auf. Deren Fläche entspricht genau zwei Protonen, wie die elektronische Integration ergibt. Wie im Falle des Azulens ist das Signal des einzelnen Protons ein Triplet, hervorgerufen durch die beiden äquivalenten X-Protonen. Das 3-Nitroresorcin in Abb. 9, rechts, gibt Anlaß zu einem AB₂-Spektrum¹⁹. Alle Signale sind



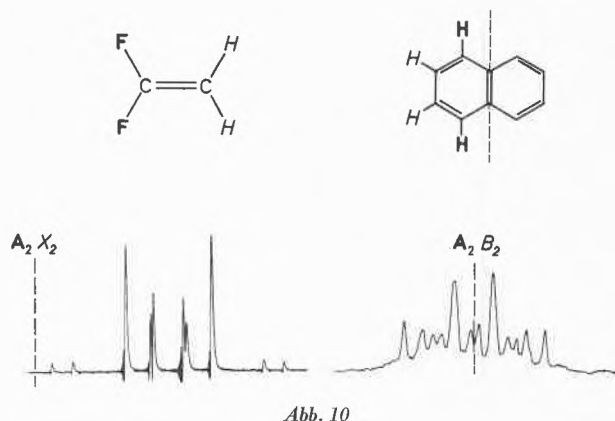
¹⁶ NMR Spectra Catalog compiled by N.S. BHACCA, L.F. JOHNSON and J.N. SHOOLERY of the Instrument Division of Varian Associates, Palo Alto (California, U.S.A.) 1962.

¹⁷ P.L. CORIO, *Chem. Rev.* 60 (1960) 377.

¹⁸ Die beiden Spektren in Abb. 8 sind nicht im gleichen Maßstab aufgetragen.

¹⁹ Spektrum aus dem Buch von J.D. ROBERTS, *An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, W.A. Benjamin, New York 1961, wo auch eine eingehende Behandlung des Stoffes geboten wird.

Protonenresonanzspektrum von



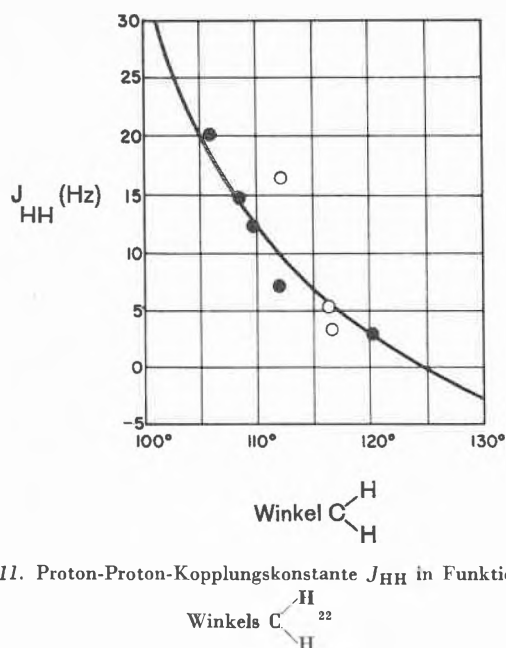
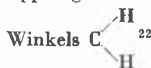
nun viel näher zusammengedrückt. Die Mittellinie des ehemaligen Triplets spaltet sich in ein Dublett auf, und so tun es auch die beiden Signale des ehemaligen Dubletts.

Wir sehen uns weiter ein A₂X₂-Spektrum und ein A₂B₂-Spektrum an (Abb. 10). So wie ein AX- und ein AB-Spektrum aus spiegelbildlich gleichen Teilen bestehen, ist dies auch der Fall bei diesen Spektren. Wenn immer ein kompliziertes, aber symmetrisches Spektrum vorliegt, ist die Chance groß, daß es sich um diesen Kopplungstypus handelt. Das Spektrum des 1,1-Difluoräthylens¹⁹ in Abb. 10, links²⁰, das aus einem Protonen- und einem ¹⁹F-Resonanzspektrum besteht, ist vom A₂X₂-Typus, d.h. die beiden Protonen einerseits und die beiden Fluoratomkerne andererseits, ebenfalls mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$, sind unter sich äquivalent, und die A- und X-Signale liegen natürlich sehr weit auseinander. Beim Naphthalin²¹ in Abb. 10, rechts, rücken die Signale zusammen, und da die Kopplung zwischen den Protonen in verschiedenen Ringen vernachlässigt werden kann, haben wir ein A₂B₂-Spektrum vor uns.

Mit dieser Auswahl von Kopplungstypen wollen wir es bewenden lassen und die Winkelabhängigkeit der Spin-Spin-Kopplungskonstanten etwas genauer betrachten. Wir haben gesehen, daß die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen die verschiedene elektronische Umgebung widerspiegeln, in der sich Atomkerne innerhalb einer Molekel befinden. Die Größe der Spin-Spin-Wechselwirkung ihrerseits, ausgedrückt durch die Kopplungskonstante J , ist ein Maß für solche Bindungsparameter, wie Hybridisierung, Ionencharakter und Konjugation. KARPLUS, GUTOWSKY und Mitarbeiter²² waren imstande, mittels Rechnungen nach der «Valence Bond»-Methode Voraussagen über die Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstante zwischen den geminalen Protonen H—C—H zu machen. Für den Tetraederwinkel von 109°28' wird demzufolge eine Kopplungskonstante von

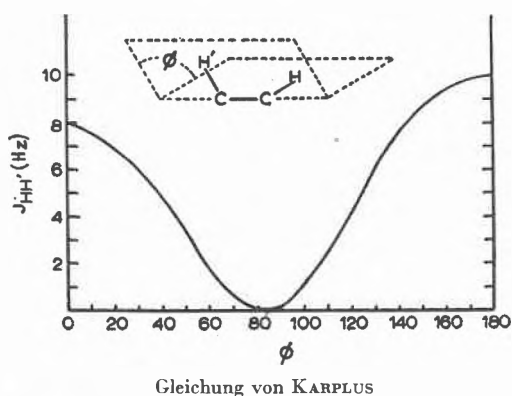
²⁰ Nur das Protonenresonanzspektrum ist abgebildet. Das Fluorkernresonanzspektrum ist spiegelbildlich gleich.

²¹ S. Anm. 15, S. 148.

Abb. 11. Proton-Proton-Kopplungskonstante J_{HH} in Funktion des

12 bis 15 Hz erwartet; für eine endständige Vinylgruppe, wo der Winkel zwischen den beiden geminalen Protonen rund 120° beträgt, eine solche zwischen etwa 0 bis 4 Hz. Die Erfahrungswerte stimmen gut mit den rein theoretisch gewonnenen Daten überein (Abb. 11).

Nochmals eine andere Winkelabhängigkeit, nämlich im System $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}'$, wurde ebenfalls theoretisch berechnet und führt zu der in Abb. 12 gezeigten Kurve und Gleichung für die Kopplungskonstante in Abhängigkeit des Diederwinkels zwischen den Ebenen $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ und $\text{C}-\text{C}-\text{H}'$ ²³. In Cyclohexanderivaten erwarten wir also z. B. für die Kopplungskonstante zwischen zwei benachbarten axialen Protonen, bei denen der Diederwinkel 180° beträgt, nach dieser Kurve etwa 10 Hz.



$$J_{HH'} = \begin{cases} 8,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ Hz} & \text{für } 0^\circ \leq \Phi \leq 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ Hz} & \text{für } 90^\circ \leq \Phi \leq 180^\circ \end{cases}$$

Abb. 12. Proton-Proton-Kopplungskonstante $J_{HH'}$ in Funktion des Diederwinkels Φ ²³

²² H. S. GUTOWSKY, M. KARPLUS und D. M. GRANT, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 1278.

²³ M. KARPLUS, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 11.

Der häufigste Wert liegt bei 8 bis 9 Hz. Diese Gleichung stimmt etwas weniger gut mit den in Wirklichkeit erhaltenen Werten überein als die vorangehende, die sich auf die geminalen Protonen bezog. Es scheint, daß die hier auftretenden Konstanten etwas von der Elektro-negativität der Substituenten abhängen. In vielen praktisch auftretenden Fällen sind wir aber auch gar nicht auf genaue Werte angewiesen, indem es sich z. B. darum handelt, in einem Cyclohexanderivat festzustellen, ob ein Substituent axial oder äquatorial angeordnet ist, und damit das Proton am selben Kohlenstoffatom mit einer großen oder kleinen Kopplungskonstanten zu den benachbarten Protonen hinüberkoppelt.

Die Fülle an Information, die bei Einsatz aller praktischen und theoretischen Hilfsmittel u. U. aus einigen wenigen Kernresonanzspektren herausgeholt werden kann, ist durch manche Beispiele aus der Literatur zu belegen. Hier sei nur auf das Plumericin und verwandte Stoffe hingewiesen, deren Strukturen von H. SCHMID und Mitarbeitern²⁴ wesentlich auch mit Hilfe der Protonen-resonanzspektroskopie aufgeklärt worden sind. Bei der Diskussion der sehr schön aufgespaltenen Spektren wird in ausgiebigem Maße von der Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungskonstante zwischen zwei Protonen Gebrauch gemacht.

Doppelresonanz

Zum Abschluß wollen wir noch auf die Doppel- und Mehrfachresonanztechnik eingehen, die nun auch für Atomkerne der gleichen Art möglich ist. Mit einem Doppelresonanzexperiment wird bezweckt, ausgewählte Spin-Spin-Wechselwirkungen aufzuheben und damit das Spektrum zu vereinfachen und den Beweis für die Kopplung bestimmter Kerne untereinander zu erbringen. Dies geschieht durch Anwendung eines zweiten hochfrequenten Wechselfeldes neben demjenigen zur Aufzeichnung des Resonanzsignals. Dieses zweite Wechselfeld versetzt die gekoppelten Kernspins in kräftige Resonanz und bringt sie dabei zu häufigem Umklappen. Dadurch mittelt sich ihre Wirkung auf den Atomkern heraus, dessen Signal gerade aufgenommen wird und das nun weniger oder gar nicht mehr aufgespalten ist. Die Doppelresonanz-technik kann von großer Hilfe sein bei Strukturaufklärungen unbekannter Substanzen. Sie eröffnet geradezu eine neue Dimension, denn in einem gewöhnlichen Kernresonanzspektrum sehen wir zwar alle Signale, aber wir wissen noch nicht, welche unter ihnen zu räumlich benachbarten Atomkernen gehören. Diese neue Information webt das Netz nochmals wesentlich enger. Ein schönes Beispiel für den Wert dieser Methode bei der Strukturaufklärung komplizierterer Molekeln stellt die Arbeit von BHACCA, WOLF und KWOK²⁵ dar. Mit Hilfe der

²⁴ G. ALBERS-SCHÖNBERG und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1447.

²⁵ N. BHACCA, M. E. WOLFF und R. KWOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck. Wir sind den Autoren für die Überlassung der Spektren vor der Publikation zu Dank verpflichtet.

Doppel- und Dreifachresonanztechniken konnten diese Autoren z. B. nachweisen, daß zufolge des Einflusses der Carbonylgruppe (und vielleicht auch des Lactonsauerstoffes) des $2\beta,19\text{-Lactons}$ der $2\beta,17\beta\text{-Dihydroxy-3,3-dimethoxy-5}\alpha\text{H-androstan-19-säure}$ das Signal des $1\beta\text{-Wasserstoffatoms}$ nach ungewohnt tiefem Magnetfeld, nämlich nach 2,61 p.p.m., verschoben wird. Die Protonenresonanzspektren wurden bei 100 MHz, d. h. mit dem stärksten heute kommerziell erhältlichen Kernresonanz-Spektrographen, aufgenommen

Diskussion eines Spektrums

Die Möglichkeiten, die sich aus dem Zusammenspiel all der besprochenen Hilfsmittel ergeben, sollen zum Schluß am Protonenresonanzspektrum des 11-Acetoxy-9,10-dihydro-9,10-äthano-anthracens²⁶ aufgezeigt werden (Abb. 13).

Bei 432,6 Hz (7,21 p.p.m.) tritt das Maximum des Signalkomplexes der acht aromatischen Protonen H(g) auf. Die nächsten drei aufgespaltenen Signale zwischen 250 und 315 Hz stammen, wie die elektronische Integration zeigt, von je einem Proton, zusammen also drei Protonen. Die Zuordnung des Dubletts bei 271,2/274,5 Hz drängt sich sofort auf. Es kann sich nur um das Signal von H(e) handeln, indem H(e) nur durch H(f) merklich, und zwar in ein Dublett, aufgespalten wird. Die Kopplungskonstante $J_{ef} = 3,3$ Hz verträgt sich gut mit derjenigen, die auf Grund der Gleichung von KARPLUS und einem Diederwinkel von 60° , wie er hier vorliegt, erwartet wird. Auch das Triplet mit Zentrum bei 257,2 Hz (4,29 p.p.m.) kann zufolge seiner chemischen Verschiebung und seines Aufspaltungsbildes rasch dem Brückenkopf-Wasserstoffatom H(d) zugeordnet werden. Wie das Dreiding-Modell zeigt, beträgt der Diederwinkel zwischen H(d) und H(a) wie auch zwischen H(d) und H(c), den beiden Äthanomethylenprotonen, je 60° , d. h. die Kopplungskonstante muß in beiden Fällen etwa gleich groß sein, und zwar wieder etwa 3 Hz, wie schon im Fall J_{ef} . Diese beiden ungefähr gleichen Kopplungskonstanten ($J_{ad} \sim J_{cd} \sim 2,7$ Hz) spalten H(d) in ein Triplet auf. Das Dublett von Triplets mit Zentrum bei 306,7 Hz (5,11 p.p.m.) verträgt sich gut mit dem Aufspaltungsbild, das für H(f) zu erwarten ist. Die Atome H(f)—C—C—H(c) liegen in der gleichen Ebene, so daß der Diederwinkel also 0° beträgt und nach der Gleichung von KARPLUS eine Kopplungskonstante zwischen H(f) und H(c) von rund 8 Hz vorauszusehen ist. Die gemessene Kopplungskonstante J_{cf} ist 8,9 Hz. Der Diederwinkel zwischen H(f) und H(a) beträgt 120° . Wir erwarten daher eine Kopplungskonstante J_{af} von ungefähr 3 Hz. Das Aufspaltungsbild bestätigt dies voll und ganz, indem nämlich nur eine Kopplungskonstante von un-

gefähr gleicher Größe wie J_{ef} (also $J_{af} \sim J_{ef}$) imstande ist, das durch J_{ef} erzeugte Dublett weiter in zwei Triplets aufzuspalten.

Es verbleibt noch die Aufklärung der Signale zwischen 80 und 155 Hz, an denen fünf Protonen beteiligt sind. Das große Signal bei 113,3 Hz (1,89 p.p.m.) kann wegen seiner chemischen Verschiebung gegenüber Tetramethylsilan und der Tatsache, daß es sich um ein scharfes, unaufgespaltenes Signal, hervorgerufen durch drei Protonen, handelt, sofort der Acetatgruppe zugeordnet werden. Die restlichen Signale dieses Bereiches können nur noch von den beiden Wasserstoffatomen H(a) und H(c) herrühren, die Anlaß zu einem modifizierten AB-Spektrum geben. Wie wir weiter oben herleiteten, beträgt die Kopplungskonstante J_{ad} 2,7 Hz, und J_{af} ist ungefähr gleich groß. Wir erwarten daher, daß die eine Hälfte des AB-Spektrums, die aus zwei Signalen verschiedener Intensität besteht (s. Abb. 8, rechts), weiter in zwei Triplets verschiedener Intensität aufgespalten wird. Wir finden die Zentren dieser beiden Triplets bei 84,3 Hz und 98,0 Hz. Dieser Teil des Spektrums muß daher von H(a) herrühren. Die nun noch verbleibende Aufgabe, das Zustandekommen der Aufspaltung des H(c)-Signals zu erklären, ist einfach. H(c) gibt Anlaß zur andern Hälfte des AB-Spektrums. Die beiden Signale verschiedener Intensität werden durch die großen und kleinen Kopplungskonstanten J_{cf} (8,9 Hz) und J_{cd} (2,7 Hz) je in Dubletts aufgespalten, zusammen also in acht einzelne Signale.

Diese plausible Erklärung des Protonenresonanzspektrums kann nun noch weiter erhärtet werden mit Hilfe der Doppel- und Mehrfachresonanztechnik. Durch die Aufhebung der Wechselwirkung zwischen bestimmten Protonen, d. h. durch Entkopplung bestimmter Spins, kann das Aufspaltungsbild wesentlich vereinfacht und gleichzeitig die Richtigkeit der bisherigen Zuordnung geprüft werden.

In Abb. 13, Zeile DR, sind sämtliche Doppelresonanzspektren angegeben, die sich überhaupt aufnehmen lassen, d. h. je eine Kopplung der Protonen H(a), H(c), H(d), H(e) und H(f) untereinander ist aufgehoben. Keine Doppelresonanzspektren können aufgenommen werden von den nur unter sich gekoppelten aromatischen Protonen und den mit keinen andern Protonen in Wechselwirkung stehenden Protonen H(b) der Acetatgruppe. Ebenso wenig können die Protonen H(a) von H(c) entkoppelt werden, da der Unterschied ihrer chemischen Verschiebungen von ähnlicher Größe ist wie ihre Kopplungskonstante. Es sei hier nur auf ein Doppelresonanzspektrum hingewiesen, dasjenige des Protons H(e), dessen einzige Kopplung, diejenige mit H(f), durch häufiges Umklappen des Kernspins von H(f) während der Registrierung des Signals von H(e) aufgehoben ist, wodurch das ehemalige Dublett zu einem Singlett kollabiert [H(e; $\tilde{f}$)].

In Abb. 13, Zeile TR, sind die Dreifachresonanzspektren aufgezeichnet, die entstehen, wenn gleichzeitig die

²⁶ Anstelle der am Vortrag diskutierten Arbeiten der Referenzen 24 und 25 tritt die Besprechung dieses Spektrums. Wir danken Herrn Dr. M. WILHELM (CIBA AG) für die Herstellung und Überlassung dieser Verbindung. Herrn A. BORER verdanken wir die Aufnahme der Spektren.

Spin-Spin-Kopplung eines Protons mit zwei andern Protonen aufgehoben wird. In dieser Weise werden z. B. die einzigen beiden Kopplungen des Protons $H(d)$, nämlich diejenigen mit $H(a)$ und $H(c)$, gleichzeitig zum Ver-

schwinden gebracht, und es resultiert ein Singlett $[H(d; \tilde{a}, \tilde{c})]$. Ein anderes schönes Beispiel bieten die Protonen $H(a)$ und $H(c)$, die nach Aufhebung der Spin-Spin-Wechselwirkungen mit $H(d)$ und $H(f)$ nur noch

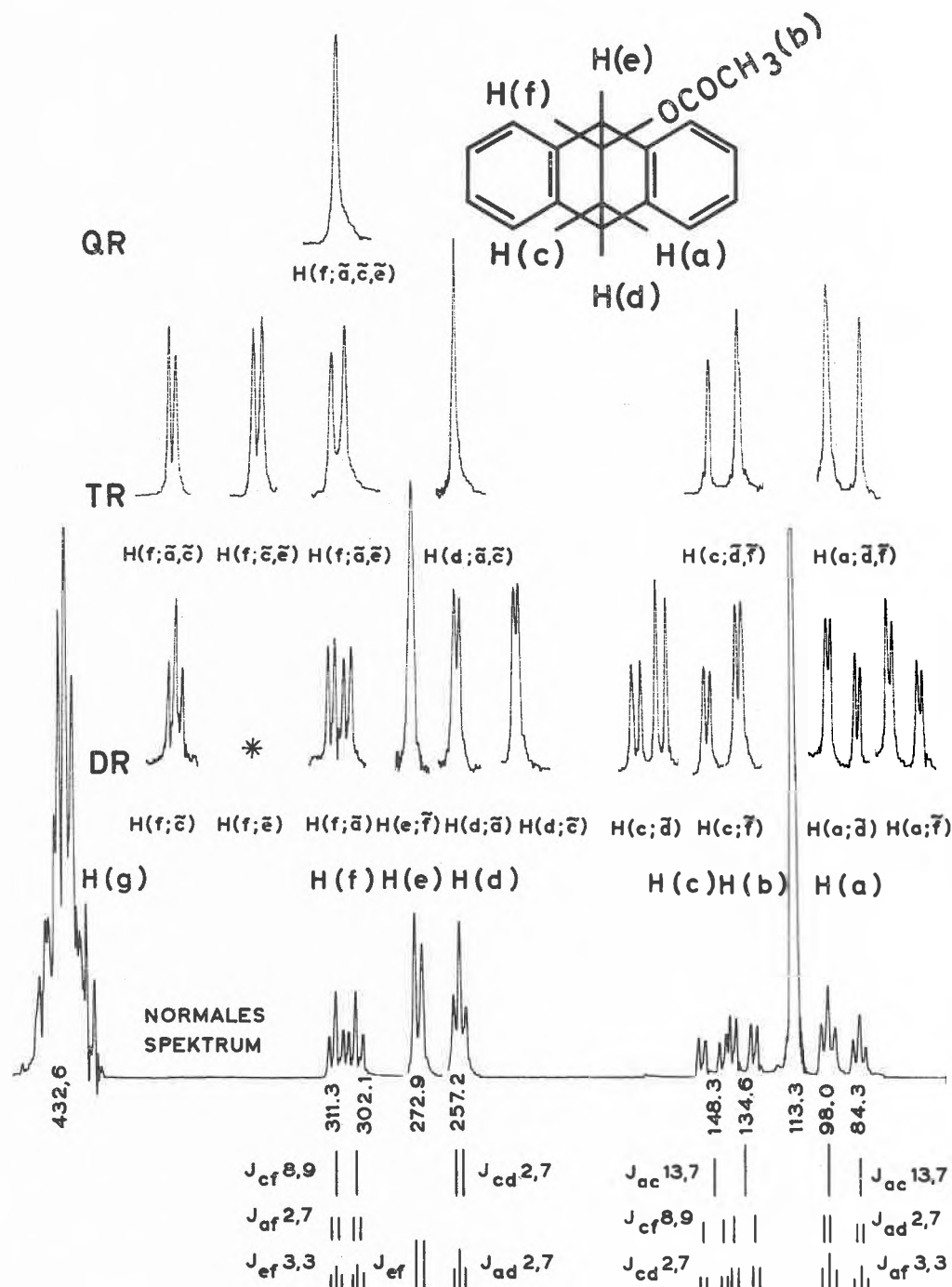


Abb. 13. Protonen- und Mehrfachresonanzspektren des 11-Acetoxy-9,10-dihydro-9,10-äthanoanthracens in $CDCl_3$ bei 60 MHz (Tetramethylsilan: 0 Hz). Unterhalb des normalen Protonenresonanzspektrums ist das Zustandekommen der Aufspaltungsbilder skizziert. Die Abkürzungen DR, TR und QR bezeichnen in dieser Reihenfolge Doppel-, Dreifach- und Vierfachresonanzspektren. Die Tilde über einem Buchstaben bedeutet, daß das Proton ohne Tilde von dem (oder den) betreffenden Atomkern(en) entkoppelt wurde. Alle Angaben sind in Hz

* Das Doppelresonanzspektrum $H(f; \tilde{e})$ konnte nicht aufgenommen werden.

durch J_{ac} untereinander gekoppelt sind und so Anlaß zu einem typischen AB-Spektrum geben $[H(c; \tilde{d}, \tilde{f})$ und $H(a; \tilde{d}, \tilde{f})]$.

Durch Vierfachresonanz (QR) können sämtliche Spin-Spin-Wechselwirkungen mit $H(f)$, dem Proton am gleichen Kohlenstoffatom wie der Acetatrest, zum Verschwinden gebracht werden, und es entsteht ein Singlett $[H(f; \tilde{a}, \tilde{c}, \tilde{e})]$.

Dieser Ausschnitt aus der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie konnte naturgemäß nur einen kleinen Teil des Schaffens auf diesem Gebiete berücksichtigen. Ich hoffe dennoch, daß daraus hervorgegangen ist, wie wirkungsvoll bei relativ kleinem Zeitaufwand diese Methode gerade bei Strukturaufklärungen eingesetzt werden kann, wobei die neueren Erkenntnisse und Arbeitsweisen zu immer detaillierteren Auskünften verhelfen.

Spektropolarimetrie II *

Von H. G. LEEMANN und K. STICH

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

Summary

As a sequel to an earlier publication on spectropolarimetry, the occurrence of circular dichroism is described briefly so that the octant rule may then be derived and explained with the aid of a number of examples. By using two practical examples, namely the structural elucidation of the lysergic acids on one hand and of myoporone on the other, the procedure to be adopted when spectropolarimetry is to be successfully employed for configuration elucidation outside the steroid field is shown. In conclusion, a summary of publications which appeared between 1960 and the end of 1962 concerning spectropolarimetry and which might be of interest to organic chemists is given.

1. Einleitung

Die nachfolgende Arbeit schließt thematisch an eine frühere Veröffentlichung¹ an und verfolgt den Zweck, den Organiker über die neuere Entwicklung der spektropolarimetrischen Meßmethode in bezug auf deren praktische Anwendung zur Lösung struktureller Probleme in der organischen Chemie zusammenfassend zu orientieren.

Wie bereits in der ersten Arbeit, so folgt auch hier am Schluß eine Literaturzusammenstellung, die einerseits ein vollständiges Verzeichnis der Arbeiten von W. KUHN² enthält und andererseits diejenigen Arbeiten umfaßt, in welchen die Spektropolarimetrie zur Strukturabklärung herangezogen worden ist und die zwischen 1960 und Ende 1962 veröffentlicht worden sind.

Während es bei der thematischen Wahl des Stoffes für das Übersichtsreferat an der ILMAC darum ging, dem vielleicht noch uneingeweihten Zuhörer in großen Zügen das Zustandekommen des Phänomens der Rotationsdispersion darzulegen und die ersten wesentlichen Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Stereochemie von Steroiden, Triterpenen und Sesquiterpenen abzuleiten, um dann über die neuere und neueste Entwicklung dieser Meßmethode zu referieren, so sind wir jetzt der Ansicht, daß

auf den ersten Teil des Übersichtsreferates an dieser Stelle verzichtet und somit an die frühere Veröffentlichung angeknüpft werden soll.

2. Cotton-Effekt

Passiert ein monochromatisch-flächenpolarisiertes Lichtbündel ein optisch aktives Medium, so resultiert daraus eine Phasendifferenz zwischen der links und der rechts zirkularpolarisierten Komponente (Abb. 1).

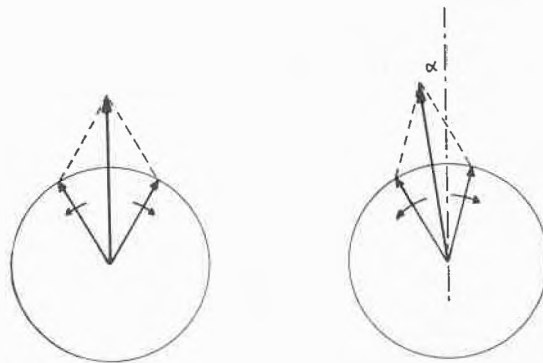


Abb. 1. Phasendifferenz der zirkularpolarisierten Komponenten

Die Schwingungsebene des Lichtbündels wird um einen bestimmten Betrag aus der Null-Lage herausgedreht, dessen Größe u. a. abhängig ist von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Je mehr man sich dem Bereich größter Absorption nähert, desto mehr wird auch vorzugsweise eine der beiden zirkularpolarisierten Komponenten durch die auftretende Absorption geschwächt bzw. begünstigt. Damit aber wird aus dem ursprünglich linearpolarisierten Lichtbündel ein solches von elliptischer Polarisation (Abb. 2).

Dieser Zirkulardichroismus bewirkt das Erscheinen des Cotton-Effektes, der zur Abklärung von Fragen der absoluten Konfiguration nutzbringend herangezogen werden kann und dessen Natur im folgenden kurz beschrieben werden soll.

* Teilweise vorgetragen durch K. STICH an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962 in Basel.

¹ H. G. LEEMANN, *Chimia* 14 (1960) 1.

² Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Professor W. KUHN für die Überlassung seiner Literaturzusammenstellung.

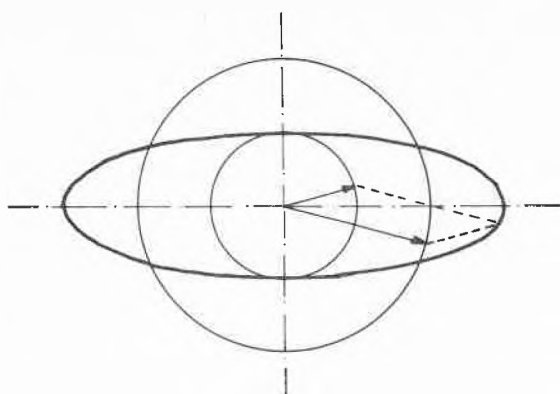
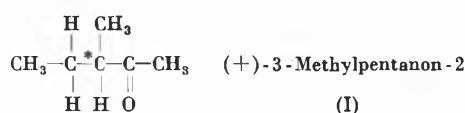


Abb. 2. Elliptische Polarisation beim Eintritt in das absorbierende Spektralgebiet

Als Beispiel diene:



Die Verbindung zeigt einen einfachen, positiven Cotton-Effekt, indem der Drehwert von der langwelligen Seite herkommend gegen kürzere Wellenlängen im positiven Ast ansteigt, um bei 296 m μ einen Maximalwert zu erreichen. Bei 290 m μ schneidet die Rotationsdispersionskurve die Null-Linie und setzt sich anschließend im negativen Ast fort (Abb. 3).

Vergleicht man die Rotationsdispersionskurve von (+)-3-Methylpentanon-2 mit dessen UV-Absorptionskurve, wie sie in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt werden, so sieht man, daß der Nulldurchgang der Rotationsdispersionskurve mit dem Absorptionsmaximum zusammenfällt.

Es ist daher nur verständlich, daß schon sehr früh versucht wurde, dieses Phänomen des Cotton-Effektes mit der Wechselwirkung zwischen Asymmetriezentrum und optischem Chromophoren und somit mit der chemischen Struktur in Beziehung zu bringen, um letztendlich das spektropolarimetrische Verhalten einer optisch aktiven Verbindung voraussagen zu können.

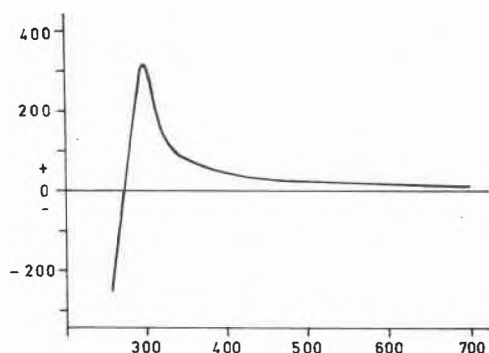


Abb. 3. Rotationsdispersionskurve von (+)-3-Methylpentanon-2

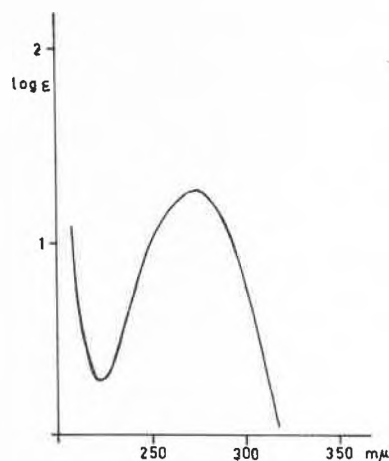
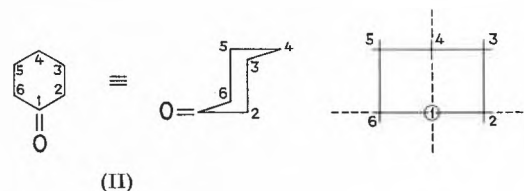


Abb. 4. UV-Kurve von (+)-3-Methylpentanon-2

Eine solche Voraussage ist heute mit Hilfe der Oktant-Regel³ zumindest für alizyklische Sechs- und Siebenringketone möglich.

3. Oktant-Regel

Diese Regel wird so angewendet, daß man die O=C-Doppelbindung als Blickrichtung nimmt, das Molekül auf eine dahinterliegende Fläche projiziert und den Nullpunkt eines Koordinatensystems so in das Bild legt, daß dieser mit der O=C-Richtung zusammenfällt.



Man findet nun die an die Carbonylgruppe anliegenden Ringverbindungen in gleicher Ebene, die Bindungen von C₂ zu C₃ bzw. C₅ zu C₆ senkrecht zu dieser Ebene, während das Kohlenstoffatom C₄ senkrecht über die C=O-Doppelbindung zu liegen kommt.

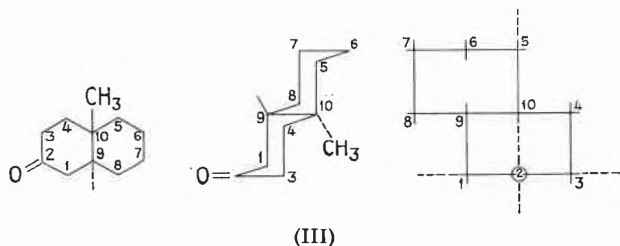
Durch das so erhaltene Bild legt man nun zwei senkrecht aufeinanderstehende Ebenen, eine erste durch die Atome O, C₁, C₂ und C₆ und eine zweite durch O, C₁ und C₄. Außer diesen auf diese Art erhaltenen vier Oktanten werden vier weitere erhalten, wenn eine dritte Ebene senkrecht zur ersten und somit senkrecht zur C=O-Doppelbindung gelegt wird (Abb. 5).

Die Oktant-Regel sagt nun aus, daß Substituenten im linken oberen und rechten unteren Oktanten einen positiven Cotton-Effekt bewirken, während Substituenten im rechten oberen bzw. im linken unteren Quadranten einen solchen mit negativem Drehsinn hervorrufen.

Substituenten, die in einer dieser Flächen liegen, beeinflussen den Charakter des Cotton-Effektes nicht oder nur sehr unbedeutend.

³ Siehe z. B. C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion*, McGraw-Hill Series, S. 178 ff.

Gilt es, die Oktant-Regel auf polyzyklische Systeme anzuwenden, so geht man genau gleich vor wie im Falle des Cyclohexanons, nämlich z.B. für *trans*-10-Methyl-decalon-2 (III).



Der Oktant-Darstellung kann entnommen werden, daß die anguläre Methylgruppe am C₁₀ sowie C₅, die beide in der vertikalen Ebene liegen, zu vernachlässigen sind. Weiterhin fehlen an C₁ und C₃ axiale Substituenten, so daß die beiden unteren Oktanten leer bleiben. Das gleiche gilt für den oberen rechten Oktanten, der ebenfalls leer bleibt, da C₄ keinerlei Substituenten aufweist. Übrig bleiben die Kohlenstoffatome C₆, C₇ und C₈, die alle im linken oberen Quadranten liegen, so daß der Schluß gezogen werden kann, daß *trans*-10-Methyldecalon-2 einen positiven Cotton-Effekt zeigen muß, was experimentell bestätigt wird.

Als weiteres Beispiel diene das rechtsdrehende, einen positiven Cotton-Effekt aufweisende 2-Methyl-cyclohexanon (IV), dessen Konfiguration bestimmt werden soll.

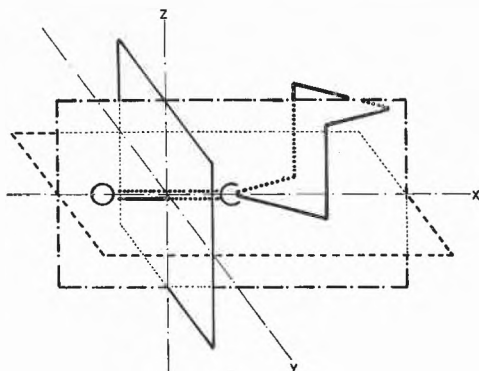
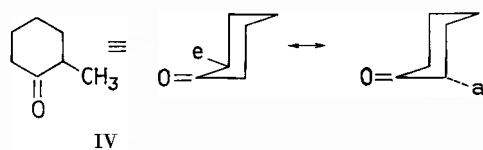


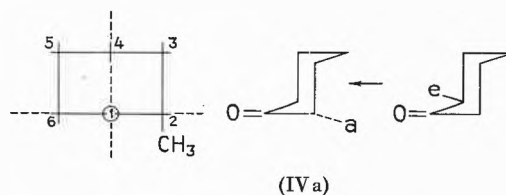
Abb. 5. Oktant-Regel: Legen der drei Ebenen durch das Molekül

Hier muß man sich vor Augen halten, daß die Form mit äquatorialem Substituenten in 6-Stellung in jene mit axialem Substituenten in 2-Stellung übergeht, wenn die gewählte Sesselform in den anderen Zustand gekippt wird.



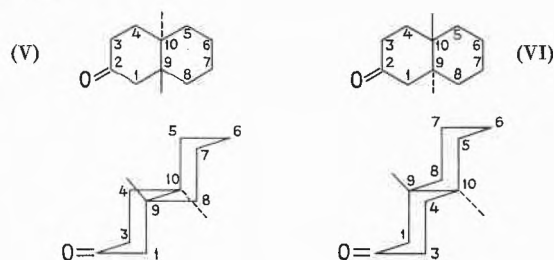
Da nun, wie die Oktant-Projektion zeigt, die Form mit äquatorialem Substituenten nichts zum Cotton-

Effekt beiträgt, weil diese in der einen Projektionsebene liegt, so muß dem mit positivem Cotton-Effekt gemessenen 2-Methyl-cyclohexanon die folgende Konfiguration eigen sein; was auf chemischem Weg auch bewiesen werden konnte.

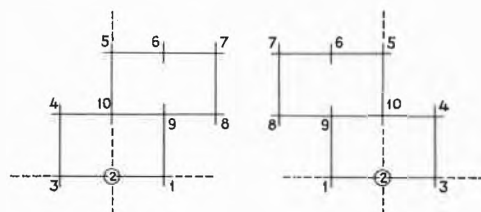


PRELOG und SMITH⁴ beschreiben das *trans*-Decalon-2, wobei dem Enantiomeren mit positivem Cotton-Effekt mit Hilfe der Oktant-Regel dessen Konfiguration zugeordnet werden soll.

Prinzipiell sind zwei solche *trans*-Decalone denkbar, nämlich



und somit erhält man die nachfolgenden Oktant-Bilder:



Dem *trans*-Decalon-2 mit positivem Cotton-Effekt muß demnach die Konfiguration (VI) zukommen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß mit Hilfe dieser Überlegungen die Stereochemie des Asymmetriezentrums am Kohlenstoffatom C₉ bestimmt wurde. Diejenige des Kohlenstoffatoms C₁₀ muß für diese Betrachtungen bedeutungslos sein, da dessen Substituenten unwillkürlich in eine der Oktantebenen zu liegen kommen. Die Konstellation dagegen ist gegeben, da es sich um ein *trans*-Decalon handelt, wobei sich die Richtigkeit der Aussage der Oktant-Regel wiederum durch die praktisch-chemische Arbeit der genannten Autoren bestätigt hat.

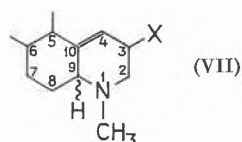
Bevor nuancierende Beeinflussungen des Cotton-Effektes besprochen werden, ist es vielleicht nicht uninteressant, den Versuch zu machen, die Oktant-Regel auf ein chemisches System in Anwendung zu bringen,

⁴ V. PRELOG und H. E. SMITH *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2624.

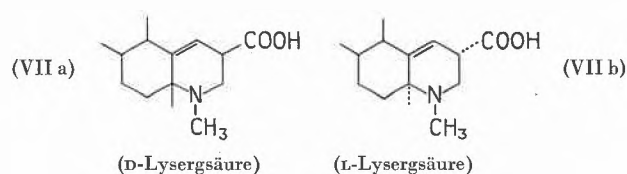
das mit den klassischen Exerzierbeispielen aus der Steroid- oder Terpenoidreihe auf den ersten Blick, wenn überhaupt, dann nur wenig gemeinsam hat.

Es soll im folgenden, als reines Gedankenexperiment, versucht werden, die absolute Konfiguration der Lysergsäure mit Hilfe der Oktant-Regel festzulegen, um das Resultat mit dem Ergebnis der weiter hinten im Detail beschriebenen spektropolarimetrischen Abklärung zu vergleichen.

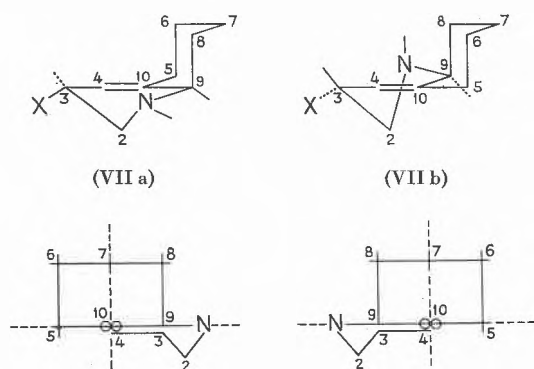
Wenn man das asymmetrische System der Lysergsäure, vorerst unter Mißachtung deren chromophoren Eigenschaften, betrachtet, so handelt es sich um einen Bizyklus von der Form (VII).



Aus einer früheren Arbeit ist bekannt⁵, daß die relative Orientierung des Substituenten X (im Falle der Lysergsäure X = COOH) der natürlich vorkommenden D-Lysergsäure zum angulären Wasserstoffatom *cis* ist. Somit muß die Teilstruktur eine der beiden nachfolgenden absoluten Konfigurationen aufweisen:



Betrachtet man nun in unserer hypothetischen Form (VII) die C=C-Doppelbindung als chromophore Gruppe und entwickelt man die Oktant-Bilder unter Vernachlässigung der räumlichen Anordnung am Stickstoff, so werden die folgenden (VII a) und (VII b) entsprechenden Oktant-Projektionen erhalten:



Da die natürlich vorkommende D-Lysergsäure einen positiven Cotton-Effekt aufweist und andererseits die Projektion von (+)- $\Delta^{4,4a}$ -N-Methyl-octahydro-chinolin-3-ol einen positiven Cotton-Effekt vermutlich erwarten

⁵ A. STOLL et al., *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2029.

läßt, so ist eine solche Zuordnung der absoluten Konfiguration, die sich im übrigen durch experimentelles Vorgehen bestätigen ließ, *a priori* nicht von der Hand zu weisen.

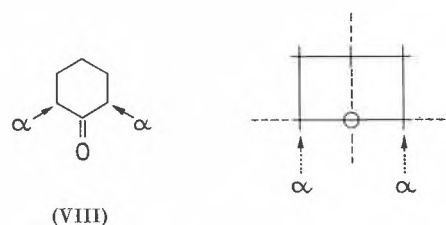
Während der Ersatz eines α -ständigen Wasserstoffatoms in Cyclanonen durch eine Methyl-, Hydroxy- oder Acetoxy-Gruppe auf den Charakter der Rotationsdispersionskurve keinen oder einen nur sehr unbedeutenden Effekt ausübt, so fällt der Ersatz durch ein Halogenatom unter Umständen sehr merkbar ins Gewicht.

Aus zahlreichen spektropolarimetrischen Messungen an halogenierten Cyclanonen wurde letztendlich die axiale Haloketon-Regel aufgestellt, die nachfolgend in Kürze beschrieben werden soll.

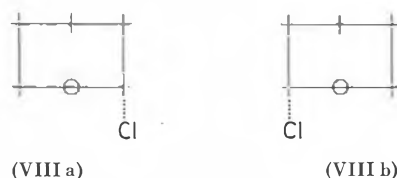
4. Axiale Haloketon-Regel

Solange in einem zyklischen Haloketon das Halogenatom in äquatorialer Lage vorliegt, kann eine Beeinflussung der Rotationsdispersion im Vergleich mit dem nicht halogenierten Analogon nicht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu hat ein axiales Haloketon in α -Stellung zur Carbonylgruppe zur Folge, daß der Cotton-Effekt sehr stark davon abhängt, in welche Stellung das Halogenatom eingetreten ist.

Für den Fall eines einfachen, in α -Stellung mit Halogen substituierten Cyclanons kommen praktisch beide α -Stellungen als gleichwertig in Frage, nämlich

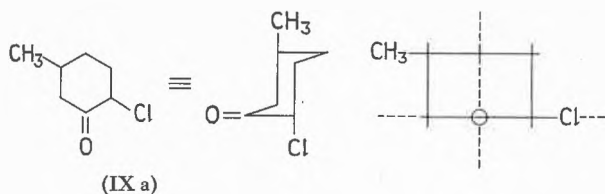


Unter der Annahme, daß das Halogenatom axial eintritt, ergeben sich zwei Möglichkeiten:

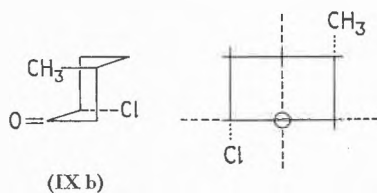


Aus (VIII a) wird eine Rotationsdispersionskurve mit positivem, aus (VIII b) eine solche mit negativem Cotton-Effekt resultieren. Mittels dieser Haloketon-Regel, die eigentlich eine Abart der Oktant-Regel darstellt, läßt sich die konformative Beweglichkeit von Cycloketonen bequem demonstrieren.

Im Falle des 2-Chlor-5-methyl-cyclohexanons, von dem angenommen werden kann, daß beide Substituenten nach einer möglichst äquatorialen Orientierung tendieren, sollte *a priori* ein positiver Cotton-Effekt erwartet werden dürfen, da sich das äquatoriale Chloratom nicht auswirken kann.



Dieser positive Cotton-Effekt wird auch tatsächlich aufgefunden, wenn die spektropolarimetrische Messung von 2-Chlor-5-methyl-cyclohexanon in Methanol durchgeführt wird. Führt man die gleiche Messung dagegen in einem apolaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Octan, durch, so zeigt die gleiche Substanz einen negativen Cotton-Effekt. Diese zunächst verblüffende Erscheinung läßt sich sehr einfach damit erklären, daß im unpolaren Medium der Ring umgeklappt ist, wodurch sowohl der Halogen- wie auch der Methylsubstituent eine axiale Lage eingenommen haben.



Allein aus dem Vergleich der beiden Projektionen (IX a) und (IX b) wird ersichtlich, daß die Amplitude von (IX b) um einiges größer erwartet werden darf als jene von (IX a) in methanolischer Lösung.

5. Aliphatische Carbonylverbindungen

Obwohl in aliphatischen Carbonylverbindungen die spezifischen Drehungen bedeutend kleiner sind als in Ringcarbonylverbindungen und somit die Fehlerbreite der Messungen dementsprechend größer wird, können trotzdem, wie systematische Studien bei optisch aktiven Aldehyden und Ketonen ergeben haben, Aussagen über Form und Vorzeichen des Cotton-Effektes gemacht werden.

- Ein Cotton-Effekt darf erwartet werden in den Fällen, da sich zwischen asymmetrischem C-Atom und Carbonyl keine, eine oder zwei Methylengruppen befinden.
- Es wird ein auffälliger Vorzeichenwechsel, abhängig von der Anzahl der Methylengruppen, beobachtet, der für die Bestimmung der Stellung des optisch aktiven C-Atoms herangezogen werden kann.

So zeigt sich auf der folgenden Illustration in einer Reihe von Ketonen mit Asymmetriezentrum, daß beim 3-Methyl-pentan-2-on mit $n = 0$ ein positiver Cotton-Effekt, beim 4-Methyl-hexan-2-on mit $n = 1$ ein starker negativer Cotton-Effekt zutage tritt. Steigert man die Zahl der zwischenliegenden Methylengruppen, so findet man allerdings nur noch eine normale Rotationsdispersionskurve, die in ihrer Form flach und nichtssagend innerhalb der meßtechnischen Grenze wird.

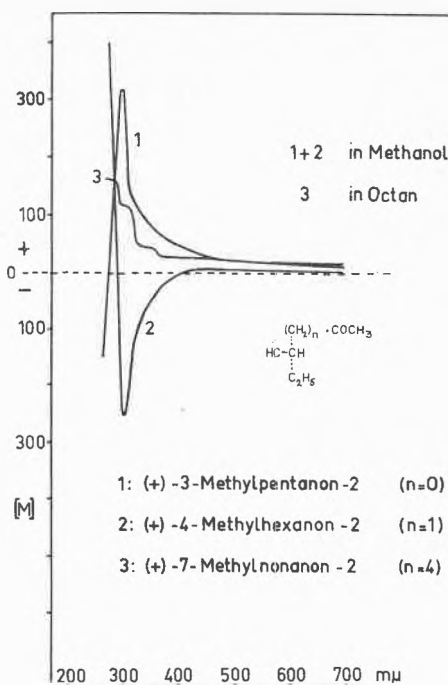


Abb. 6. Rotationsdispersionskurven in Abhängigkeit vom Abstand Chromophor-Asymmetriezentrum

Diese zwei experimentellen Tatsachen geben dem Chemiker ein Mittel in die Hand, bei bekanntem Abstand des Asymmetriezentrums vom Chromophoren die absolute Konfiguration eines Moleküls im Vergleich mit ähnlich gebauten Verbindungen von bekannter Konfiguration zu erfahren.

Zur Illustration kann auf folgendes Beispiel hingewiesen werden:

Aus einem Antibiotikum wird durch Abbau (+)-4-Methyl-6-oxo-önanthsäure (XVI) erhalten. Dieser Körper soll mit 4-Methyl-hexan-2-on von bekannter absoluter Konfiguration verglichen werden. Während das Hexanon einen negativen Cotton-Effekt aufweist, läßt der positive Cotton-Effekt der substituierten Önanthsäure darauf schließen, daß ihr eine zum Vergleichskörper enantiomere Form des Asymmetriezentrums zugeordnet werden muß.

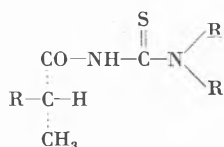
Bis jetzt war ausschließlich von Systemen die Rede, die in vernünftiger Nähe zum Asymmetriezentrum einen Chromophoren aufweisen, der in einem meßtechnisch günstigen Bereich liegt. Für viele Naturstoffe trifft dies nicht zu – man denke z.B. an optisch aktive Alkohole, Aminosäuren –, und es ist zu überlegen, was in diesen Fällen vorzukehren ist.

Man wird, in Anlehnung an das bisher Gesagte, das Molekül so verändern müssen, daß die Bedingung eines geeigneten Chromophoren in der Nähe des Asymmetriezentrums erfüllt wird. Dieser muß zusätzlich noch den erwähnten Zirkulardichroismus aufweisen, um einen Cotton-Effekt liefern zu können.

Beide Bedingungen erfüllen die Xanthate, die ein erwünschtes schwaches Absorptionsband um 350 mμ zeigen, das zudem noch Träger des Dichroismus ist.

Durch eine einfache chemische Reaktion lassen sich Hydroxy- oder Aminosäuren in deren Xanthate (oder Dithiocarbonate) überführen, worauf eine Zuordnung der absoluten Konfiguration sehr leicht wird. Allerdings muß hier gleich hervorgehoben werden, daß die Xanthate von α -Hydroxy- oder α -Aminosäuren der L-Form einen positiven und jene der D-Form einen negativen Cotton-Effekt hervorrufen, während die Verhältnisse bei β -substituierten Säuren genau umgekehrt sind.

Ebenso lassen sich die absoluten Konfigurationen von Carbonsäuren bestimmen, die keine funktionellen Gruppen tragen (und somit optisch leer sind), indem diese in ihre Acylthioharnstoff-Derivate übergeführt werden von der allgemeinen Form:



Durch diese Maßnahme kommt der Cotton-Effekt in den meistechnisch angenehmen Wellenlängenbereich von etwa 375 bis 310 m μ zu liegen.

Diese Regeln, ähnlich der schon viel zitierten Oktant-Regel, dürften sich für die Abklärung der absoluten Konfiguration bei weiteren Naturstoffen als nützliche Hilfe erweisen.

Zum Abschluß sollen noch zwei auf den ersten Blick schwierigere Konstitutionsaufklärungen behandelt werden, deren eine wir in unseren Laboratorien bereits ausgeführt haben, deren andere noch in vollem Gange ist. Das Hauptgewicht soll dabei auf die gedankliche Arbeit gelegt werden, während wir auf chemisch-präparative Details nicht eingehen werden.

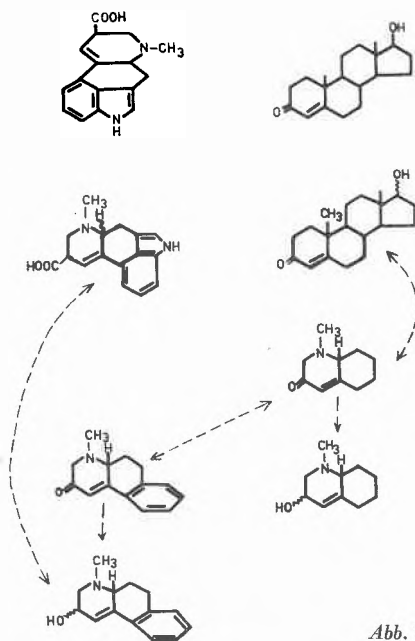


Abb. 7

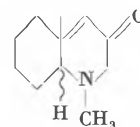
Es ist auf den ersten Blick nicht ohne weiteres ersichtlich, in welcher Weise die Struktur der Lysergsäure, die in allen Mutterkornalkaloiden vorkommt, mit der Struktur des Testosterons zusammenhängen soll.

Schreibt man die Formeln der beiden Verbindungen jedoch so, daß die Ringe A und B des Testosterons und die Ringe C und D der Lysergsäure gleich liegen, so zeigt sich einerseits, daß der Wasserstoff am C₅ der Lysergsäure, dessen Orientierung im Raum abzuklären ist, der angulären Methylgruppe am C₁₀ des Testosterons entspricht, deren absolute Orientierung gegeben ist. Bekannt ist außerdem, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch Wasserstoff oder umgekehrt, in bezug auf die Rotationsdispersion, sich in solchen Fällen nur unwesentlich auswirkt. Somit sollte die Abklärung der absoluten Konfiguration der Lysergsäure am C₅ mit Hilfe von Testosteron möglich werden.

Nun kommt jedoch als Erschwerung der Problemstellung dazu, daß das Testosteron als α,β -ungesättigtes Keton die klassische Rotationsdispersionskurve mit Feinstruktur liefert, während die Lysergsäure mit ihrem heterozyklischen, sehr stark absorbierenden Chromophor eine andere Kurve ergibt, die lediglich einen ersten Cotton-Effekt ahnen läßt.

Es war daher notwendig, nicht nur gedanklich, sondern auch praktisch, folgenden Weg einzuschlagen:

Zuerst wurde der basische Bicyklus



aufgebaut und dieser in seine optischen Antipoden aufgetrennt. Durch den Vergleich der Rotationsdispersionskurve eines Antipoden mit derjenigen von Testosteron (mit β -ständigem H) sowie des anderen Antipoden mit 3-Keto-decahydro-phenanthren (α H), kann eindeutig die Stereochemie den beiden Enantiomeren zugeordnet werden (Abb. 8).

Da nun in der Lysergsäure kein α,β -ungesättigtes Keton vorliegt, ist es vonnöten, daß vergleichbare Verhältnisse geschaffen werden. Zu diesem Zweck wird der trigonale Zustand des C-Atoms-3 aufgehoben, indem die Carbonylgruppe in die entsprechenden sekundären Alkohole übergeführt werden.

Durch selektive Reduktion der Ketogruppen in 3-Stellung gelangt man zu zwei optisch aktiven, zyklischen Aminoalkoholen, die zwar als Bauelemente nun wohl den Ringen C und D der Lysergsäure entsprechen, deren Cotton-Effekte jedoch jenseits des heute möglichen Meßbereiches liegen, so daß normale Rotationsdispersionskurven erhalten werden. Sie lassen sich aber trotzdem mit denjenigen des Ausgangsmaterials vergleichen.

War einerseits bei den Lysergsäuren selbst die UV-Absorption zu stark, um zu einer normalen Rotations-

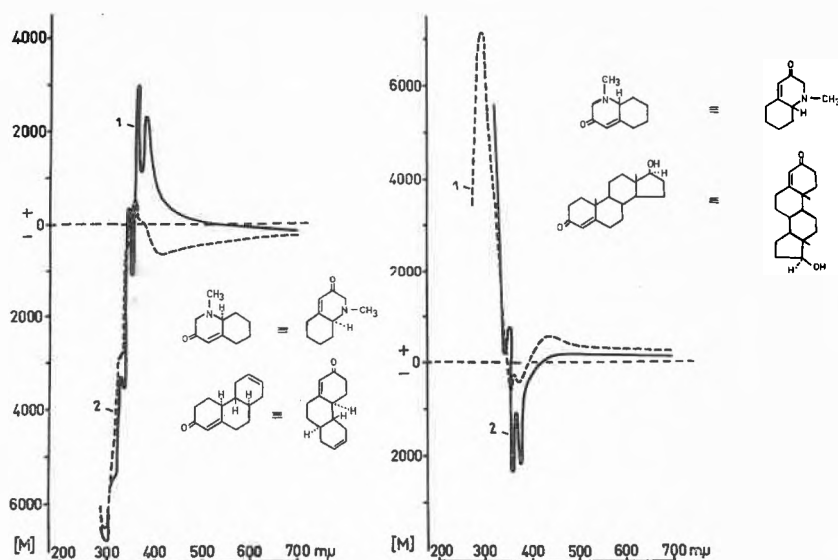
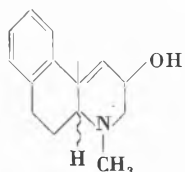


Abb. 8. Rotationsdispersionskurven: Zuordnung der absoluten Konfiguration der enantiomeren basischen Bizeyklen: $\Delta^{1,4a}$ -N-Methyloctahydro-chinolin-3-one

dispersionskurve zu gelangen, und andererseits jene der Aminoalkohole zu schwach und zu kurzweilig, so muß eine Struktur zwischen diesen Extremen zum Ziele führen.

Eine solche Struktur stellt das $\Delta^{1,10b}$ -N-Methyl-hexahydro-benzo[f] chinolin-2-ol dar



das aus der entsprechenden Ketoverbindung durch selektive Reduktion erhalten werden kann. Die Konfiguration der Ketobasen kann auf Grund ihres spektropolarimetrischen Verhaltens durch Vergleich mit den bizeyklischen Basen zugeordnet werden. Der bei Na-D-Licht linksdrehenden Ketobase kann somit die α -Konfiguration zugeordnet werden.

Die tricyklischen Aminoalkohole unterscheiden sich in ihrem Aufbau von den isomeren Lysergsäuren lediglich in Stellung 8, wo eine OH-Gruppe anstelle der Carboxylgruppe steht. Dieser kleine Unterschied sowie das Fehlen des Pyrrolringes ist für die spektropolarimetrische Analyse, wie schon öfters erwähnt, am besprochenen System von keiner Bedeutung. In bezug auf das spektropolarimetrische Verhalten also müssen beide Verbindungstypen identisch sein.

Aus der Gegenüberstellung der Rotationsdispersionskurven der optisch aktiven, tricyklischen Aminoalkohole mit denjenigen der vier isomeren Lysergsäuren kann nun die Orientierung des Wasserstoffatoms am C₅ eindeutig festgelegt werden, d.h. mit anderen Worten, daß die rechtsdrehenden Lysergsäuren β -Konfiguration, die linksdrehenden jedoch α -Konfiguration aufweisen müssen (Abb. 10).

Da im weiteren die relative Konfiguration zwischen der Orientierung der Carboxylgruppe und dem Wasserstoffatom des Lysergsäuremoleküls schon seit einer Reihe von Jahren bekannt war⁵, konnte durch die Abklärung der absoluten Konfiguration des Wasserstoffatoms am C₅ die räumliche Anordnung der vier isomeren Lysergsäuremoleküle restlos geklärt werden.

Das zweite Beispiel, das hier angeführt werden soll, betrifft die absolute Konfiguration von Myoporon. Myoporon ist eines der wenigen bisher bekanntgewordenen, in 3-Stellung substituierten Furanderivate natürlichen Vorkommens mit der Strukturformel (X).

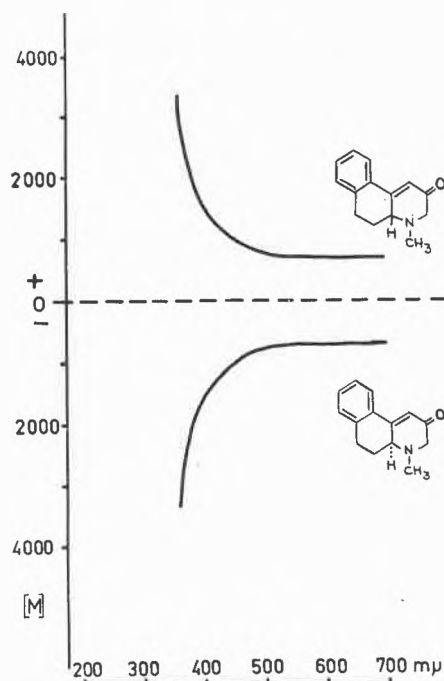
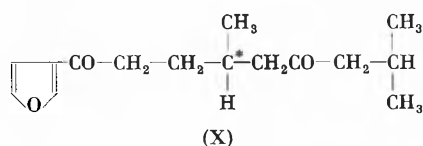
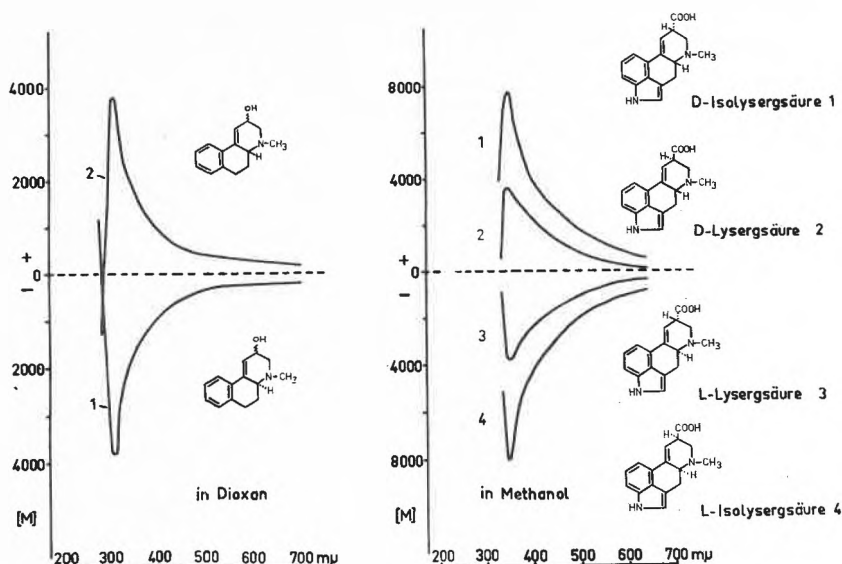


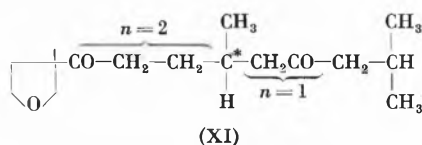
Abb. 9. Rotationsdispersionskurven der enantiomeren $\Delta^{1,10b}$ -N-Methyl-hexahydro-benzo[f] chinolin-2-ole

Abb. 10. Rotationsdispersionskurven und Zuordnung der zwei möglichen Lysergsäurepaare



Myoporon zeigt ein sehr starkes Absorptionsmaximum von $\log \varepsilon 4,2$ bei $274 \text{ m}\mu$. Seine Rotationsdispersionskurve zeigt eine auffallende Anomalie im negativen Feld zwischen 360 und $290 \text{ m}\mu$. Dieser Kurvenverlauf sagt *a priori*, ohne weitere Kenntnisse der Eigenart dieses Chromophoren, noch nichts über die Konfiguration des Asymmetriezentrums aus.

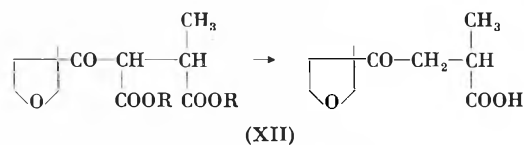
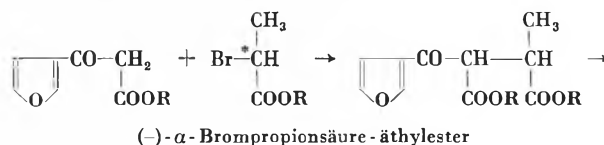
Diese für spektropolarimetrische Messungen ungünstigen photometrischen Eigenschaften lassen sich dadurch eliminieren, daß durch selektive Hydrierung unter Erhaltung der Ketofunktionen das Tetrahydromyoporon (XI) hergestellt wird.



So würde man zu einer wohl polarimetrisch günstigen, aliphatischen Ketoverbindung gelangen, deren Rotationsdispersionskurve jedoch nicht mit Hilfe der aliphatischen Carbonyl-Regel interpretiert werden könnte, da bei Tetrahydro-myoporon das Asymmetriezentrum einmal durch zwei CH_2 -Gruppen und einmal durch eine CH_2 -Gruppe von den Carbonylfunktionen getrennt ist. Eine direkte Anwendung der zitierten Regel wäre nicht denkbar, da zwischen $n=1$ und $n=2$ die bereits erwähnte Inversion des Cotton-Effektes auftritt.

Somit bleibt nur eine Möglichkeit, die absolute Konfiguration von Myoporon abzuklären, und diese liegt in

einer schrittweisen Synthese eines der beiden Tetrahydro-Antipoden. Erschwerend wirkt dabei der Umstand, daß die für den Aufbau benötigte optisch aktive β -Brom-isobuttersäure nur sehr schwer zugänglich ist. Es wurde daher der nachfolgend skizzierte Syntheseweg eingeschlagen:



Man erhält auf diese Weise die (-)-Tetrahydro-nor-batatsäure (XII), mit einer Rotationsdispersionskurve, wie sie Abb. 11 zeigt.

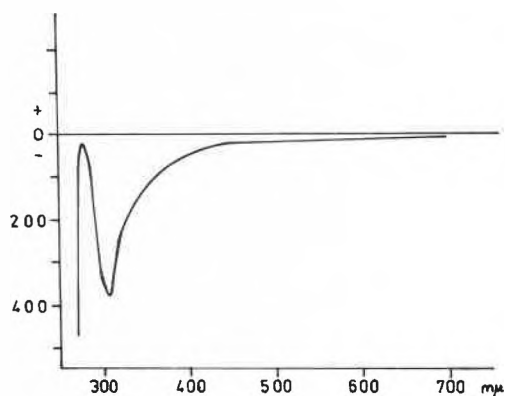
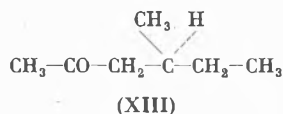


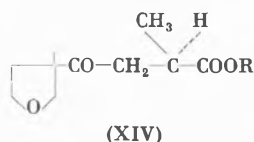
Abb. 11

Rotationsdispersionskurve von (-)-Tetrahydro-nor-batatsäure,

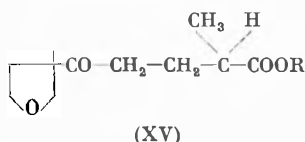
Wie von der aliphatischen Carbonyl-Regel her bekannt ist, wird für $n_{CH_3} = 1$ ein negativer Cotton-Effekt erhalten, wenn die absolute Konfiguration der asymmetrischen Carbonylverbindung, wie vergleichsweise in (+)-4-Methyl-hexanon-2 (XIII), die folgende ist:



Also wird auch der von uns synthetisierten optisch aktiven Tetrahydro-nor-batatsäure, die einen ersten, negativen Cotton-Effekt bei 313 m μ zeigt (vgl. Abb. 11) die Konfiguration (XIV) zugeordnet werden können.

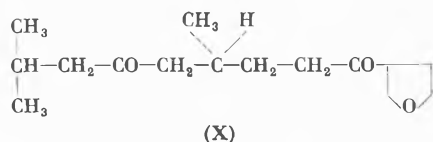


In Übereinstimmung mit der aliphatischen Carbonyl-Regel muß demnach die Tetrahydro-batatsäure ($n_{CH_3} = 2$) (XV) mit gleicher Konfiguration einen positiven Cotton-Effekt liefern.

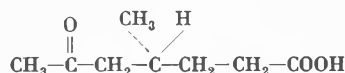


Während die bisherigen Aussagen durch eine Synthese und durch eine eindeutige Zuordnung mit Hilfe spektropolarimetrischer Messungen untermauert werden konnten, ist man vorderhand bei der absoluten Konfiguration von Myoporon auf ein Gedankenexperiment angewiesen.

Betrachtet man das Myoporon-Molekül von der Isopropylseite her, so würde die Konfiguration, wie sie bei Tetrahydro-batatsäure festgelegt worden ist, umgekehrt. Man würde also zu einem Strukturelement gelangen, dessen räumliche Anordnung wie folgt aussieht:



Diese Konfiguration ($n_{CH_3} = 1$) läßt sich mit (+)-4-Methyl-6-oxo-heptansäure (XVI)⁶



vergleichen, die, wie die Tetrahydro-batatsäure (XVI), ebenfalls einen positiven Cotton-Effekt aufweist. Tetra-

hydro-Myoporon⁷ und somit auch Myoporon selbst müßten demnach einen positiven Cotton-Effekt zeigen.

Die Rotationsdispersionskurve von Myoporon (Abb. 12) zeigt nun, abgesehen von einer auffallenden Feinstruktur, einen eindeutigen negativen Cotton-Effekt im Bereich von 350 bis 310 m μ , so daß das natürlich vorkommende Myoporon⁸ voraussichtlich folgende Konfiguration besitzen muß:

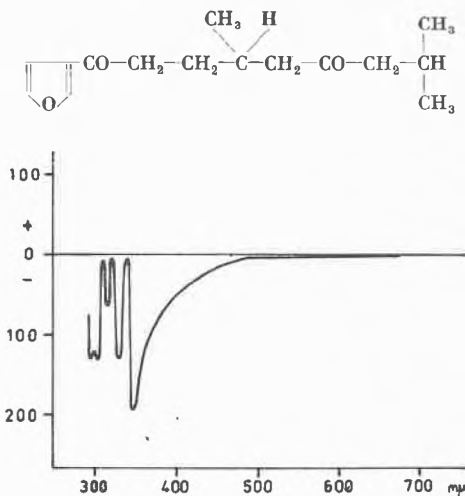


Abb. 12. Rotationsdispersionskurve von Myoporon in Dioxan

⁷ Es ist beabsichtigt, die stereospezifische Synthese von Tetrahydro-Myoporon zu Ende zu führen und andernorts zu veröffentlichen.

⁸ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Professor T. MATSUURA, Osaka City University, Osaka (Japan), für die Überlassung einer Probe von Myoporon für spektropolarimetrische Messungen.

Anhang

1. Literaturzusammenstellung über die Arbeiten von W. KUHN über «Optische Aktivität»

- Versuche zur Darstellung optisch aktiver Substanzen mit Hilfe von Licht, W. KUHN, *Z. angew. Chem.* 42 (1929) 296.
 Photochemische Erzeugung optisch aktiver Stoffe, W. KUHN und E. BRAUN, *Naturwiss.* 17 (1929) 227.
 Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität, W. KUHN, *Z. physik. Chem. (B)* 4 (1929) 14.
 Messung der optischen Drehung im äußeren Ultraviolett, W. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (1929) 1727.
 Über optische Drehung und chemische Konstitution, W. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63 (1930) 190.
 The Physical Significance of Optical Rotatory Power, W. KUHN, *Trans. Faraday Soc.* 26 (1930) 293.
 Photochemische Erzeugung optisch aktiver Stoffe, W. KUHN und E. KNOFF, *Naturwiss.* 18 (1930) 183.
 Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht, W. KUHN und E. KNOFF, *Z. physik. Chem. (B)* 7 (1930) 292.
 Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe, W. KUHN und E. BRAUN, *Z. physik. Chem. (B)* 8 (1930) 281.
 Gestalt optischer Absorptionsbanden bei Lösungen, W. KUHN und E. BRAUN, *Z. physik. Chem. (B)* 9 (1930) 6.
 Messung des Zirkulardichroismus im Ultraviolett, W. KUHN und E. BRAUN, *Z. physik. Chem. (B)* 8 (1930) 445.
 Das Drehungsvermögen konfigurativer verwandter Stoffe, W. KUHN, K. FREUDENBERG und IRENE WOLF, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63 (1930) 2367.
 Die Konfiguration der Halogenpropionsäuren und des Alanins, K. FREUDENBERG, W. KUHN und ILSE BAUMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63 (1930) 2380.
 Regeln und Superposition bei der optischen Drehung, K. FREUDENBERG und W. KUHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 64 (1931) 703.

⁶ Vgl. C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion*, McGraw-Hill Series, S. 109.

- Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität, W. KUHN und HAMID KHAN GORE, *Z. physik. Chem. (B)* 12 (1931) 389.
- Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die optische Drehung, W. KUHN, K. FREUDENBERG und R. SEIDLER, *Z. physik. Chem. (B)* 13 (1931) 379.
- Einheitliche und überlagerte Absorptionsbanden und ihr Verhalten bei der optischen Aktivität, W. KUHN und H. L. LEHMANN, *Z. Elektrochem.* 37 (1931) 549.
- Bemerkungen zur Theorie der optischen Aktivität und der anomalen Rotationsdispersion, W. KUHN und H. L. LEHMANN, *Chem. Weekbl.* 28 (1931) 52.
- Modellmäßige Bedeutung der optischen Aktivität, W. KUHN, *Naturwiss.* 19 (1931) 854.
- Über die optisch aktiven Eigenschaften anorganischer Verbindungen, W. KUHN und ANDREAS SZABO, *Z. physik. Chem. (B)* 15 (1931) 59.
- Rotation, W. KUHN, *Physikalisch-chemisches Taschenbuch*, Band 1, S. 282, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932.
- Theorie und Grundgesetze der optischen Aktivität, Abschnitt der von KARL FREUDENBERG herausgegebenen *Stereochemie*, Verlag Deuticke, Wien 1932.
- Einfluß von innermolekularen Schwingungen auf das optisch aktive Verhalten optischer Absorptionsbanden, W. KUHN und H. L. LEHMANN, *Z. physik. Chem. (B)* 18 (1932) 32.
- Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, W. KUHN und K. FREUDENBERG, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, Band 8, Abschnitt III (1932).
- Einfachste Grundlagen und Gesetze der optischen Drehung, W. KUHN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 66 (1933) 166.
- Über die Drudesche Theorie der optischen Aktivität, W. KUHN, *Z. physik. Chem. (B)* 20 (1933) 325.
- Beschaffenheit und räumliche Ausdehnung des Streumoments bei optisch aktiven Molekülen, W. KUHN und KARL BEIN, *Naturwiss.* 21 (1933) 529.
- Beschaffenheit und räumliche Ausdehnung des Streumoments bei optisch aktiven Molekülen, W. KUHN und KARL BEIN, *Z. physik. Chem. (B)* 22 (1933) 406.
- Konfiguration und optische Drehung bei anorganischen Komplexverbindungen, W. KUHN und KARL BEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 216 (1934) 321.
- Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen, W. KUHN und KARL BEIN, *Z. physik. Chem. (B)* 24 (1934) 335.
- Problemet de Optisk aktive Stoffers absolutte Konfiguration, W. KUHN, *Kem. Maanedst. (Kopenhagen)* 15 (1934) 61.
- Absolute Konfiguration optisch aktiver Verbindungen, W. KUHN, *Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pure y Aplicada*, Madrid 1934, Tomo IV, p. 189.
- The Circular Dichroism of Optically Active Beta-octyl-nitrite in the Vapor State, H. B. ELKINS und W. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 296.
- Drehungsbeitrag chromophorer Gruppen bei analog gebauten Verbindungen, W. KUHN und HANS BILLER, *Z. physik. Chem. (B)* 29 (1935) 1.
- Die Rotationsdispersion von α -Jodpropionsäure und β -Octyljodid, W. KUHN und HANS BILLER, *Z. physik. Chem. (B)* 29 (1935) 256.
- Optische Drehung und Zirkulardichroismus sowie Absorption und Refraktion in Lösungen, W. KUHN, *Z. physik. Chem. (B)* 30 (1935) 356.
- Absolute Konfiguration der Milchsäure (mit Bemerkungen über Voraussetzungen und Annahmen bei der Berechnung der optischen Drehung), W. KUHN, *Z. physik. Chem. (B)* 31 (1935) 23.
- Optische Spezifität von Enzymen, W. KUHN, *Ergebn. Enzymforsch.* 5 (1936) 1.
- Optische Aktivität und Begrenztheit der Lebensdauer, W. KUHN, *Forsch. u. Fortschr.* 14 (1938) 91.
- Das Problem der absoluten Konfiguration optisch aktiver Stoffe, W. KUHN, *Naturwiss.* 26 (1938) 289.
- Optische Aktivität und Begrenztheit der Lebensdauer, W. KUHN, *Z. Altersforsch.* 1 (1939) 325.
- Optische Spezifität von Enzymen, W. KUHN, *Handbuch der Enzymologie*, Leipzig 1940, S. 187.
- Untersuchungen über optisch aktive Diphenylverbindungen I (Problemstellung und experimentelle Ergebnisse), W. KUHN und R. ROMETSCH, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1080.
- Untersuchungen über optisch aktive Diphenylverbindungen II (Deutung von Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus. Vergleich mit theoretischen Ansätzen), W. KUHN und R. ROMETSCH, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1346.
- Untersuchungen über den optischen Reinheitsgrad von Aminosäuren in natürlichen Eiweißstoffen, K. WEIL und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1648.
- Untersuchungen über stereoisomere Salze des Leucin-methylesters, K. WEIL und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 748.
- Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Methyl-äthylcarbinol, R. ROMETSCH und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1483.
- Beziehungen zwischen Löslichkeit und Verbrennungswärme sowie Dichte und Schmelzpunkt diastereomerer Verbindungen, W. KUHN und K. VOGLER, *Z. Naturforsch.* 6b (1951) 232.
- Über den Photodichroismus fester Carotinoid-Lösungen I, R. LANDOLT und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1900.
- Über den Photodichroismus fester Carotinoid-Lösungen II, W. KUHN und R. LANDOLT, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1929.
- Das Problem der absoluten Konfiguration des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, W. KUHN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 56 (1952) 506.
- Photodichroismus an festen Lösungen von *p*-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol, W. KUHN und HUGO FEHR, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1025.
- Mögliche Beziehungen der optischen Aktivität zum Problem des Alterns, W. KUHN, *Experientia* 11 (1955) 429.
- Eigenschaften, Konfiguration und Korrelation der Unterschiede im Verhalten optisch aktiver Stoffe (KARL FREUDENBERG zum 70. Geburtstag), W. KUHN, *Angew. Chem.* 68 (1956) 93.
- Die optische Aktivität als Problem und als Hilfsmittel der Forschung, W. KUHN, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 1.
- Possible Relation between Optical Activity and Aging, W. KUHN, *Advances Enzymol.* 20 (1958) 1.
- Optical Rotatory Power, W. KUHN, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 9 (1958) 417.
- Rotatory Dispersion and the Vibrating Momentum of Optically Active Absorption Bands, W. KUHN, *Tetrahedron* 13 (1961) 1.

2. Fortlaufende Arbeiten von C. DJERASSI und Mitarbeitern: «Optical Rotatory Dispersion Studies XXV–LXXVI»

- XXV C. DJERASSI, J. OSIECKI und W. CLOSSON, Effect of Carbonyl Groups in Pentacyclic Triterpenes, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4587–4600.
- XXVI C. DJERASSI, L. E. GELLER und E. J. EISENBRAUN, α -Haloketones (Part 4). Demonstration of Conformational Mobility in α -Halocyclohexanones, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1–6.
- XXVII C. DJERASSI, N. L. ALLINGER und L. E. GELLER, Conformational Analysis. VI: Quantitative Studies of an α -Haloketone by an α -Haloketone by the Rotatory Dispersion Method, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 6–12.
- XXVIII C. DJERASSI und L. E. GELLER, Demonstration of Conformational Mobility in 2-Chloro-5-methylcyclohexanone, *Tetrahedron* 3 (1958) 319–21.
- XXIX C. DJERASSI, P. CRABBE, E. J. EISENBRAUN und S. LIU, Absolute Configuration of Phytol, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 264–5.
- XXX C. DJERASSI, N. FINCH und R. MAULI, Demonstration of Boat Form in a 3-Keto Steroid, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4997–8.
- XXXI C. DJERASSI, B. SJÖBERG und A. FREDGA, Anomalous Dispersion Curves of Dithiocarbamates of α -Amino Acids and Peptides. Stereochemical Correlations between α -Hydroxy and α -Amino Acids, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5002–3.
- XXXII C. DJERASSI, Some Recent Applications of Optical Rotatory Dispersion Studies to Organic Chemical Problems, *Record Chem. Progr.* 20 (1959) 101–43.
- XXXIII C. DJERASSI, E. J. WARAWA, R. E. WOLFF und E. J. EISENBRAUN, α -Haloketones (Part 6). *Trans*-2-bromo-5-*t*-butylcyclohexanone, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 917–21.
- XXXIV C. DJERASSI, N. L. ALLINGER und R. B. HERMANN, Relative Stabilities of *cis* and *trans* Isomers. VIII: Kinetic and Equilibrium Measurements on some Steroidal Hydrindanones, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 922–7.
- XXXV C. DJERASSI und J. FISHMAN, On the Conformation of Substituted Cyclopentanones. Rotatory Dispersion and

- Spectral Data of some Steroidal α -Halocyclopentanones, *Experientia* 16 (1960) 138-9.
- XXXVI C. DJERASSI, N. FINCH, R. C. COOKSON und C. W. BIRD, α -Haloketones (Part 7). Demonstration of Boat Form in the Bromination of 2 α -Methylcholestan-3-one, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5488-93.
- XXXVII C. DJERASSI, R. VILLOTTI und H. J. RINGOLD, Steroids. CXLVI: On the Mechanism and Stereochemical Course of the Bromination of 3-Keto Steroids and their Enol Acetates, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5693-700.
- XXXVIII C. DJERASSI, W. D. OLLIS und R. C. RUSSELL, The Relative Stereochemistry of the Rotenoids, *J. Chem. Soc.* 1961, 1448-53.
- XXXIX C. DJERASSI, D. H. STEINBERG, PH. RUTKIN, R. E. O'BRIEN, M. A. W. GLASS und K. MISLOW, Configuration and Optical Rotatory Dispersion of Atropisomeric Biaryls, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4740-2.
- XL C. DJERASSI und K. MISLOW, The Absolute Configuration of Biaryls by Rotatory Dispersion Comparison with a Sesquiterpene, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5247.
- XLI C. DJERASSI und J. STAUNTON, α -Haloketones (Part 9). Bromination of Optically Active *Cis*-1-Decalone. Demonstration of Conformational Mobility by Rotatory Dispersion, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 736-43.
- XLII C. DJERASSI, A. FREDGA und B. SJÖBERG, Disulfides and Diselenides, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 417-26.
- XLIII C. DJERASSI und K. UNDHEIM, Absolute Configurational Assignment of α -Substituted Carboxylic Acids by Anomalous Rotatory Dispersion of their Acylthiourea Derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5755-6.
- XLIV C. DJERASSI und E. BUNNENBERG, Anomalous Rotatory Dispersion Curves of Olefin Derivatives. Osmate Esters, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5953-5.
- XLV C. DJERASSI, R. RECORDS und B. BACH, Demonstration of Conformational Mobility in an α -Hydroxycyclohexanone, *Chem. & Ind.* 1961, 258-9.
- XLVI C. DJERASSI, K. UNDHEIM, R. C. SHEPPARD, W. G. TERRY und B. SJÖBERG, Stereochemical Assignments through Anomalous Rotatory Dispersion Curves of α -Amino Acid Derivatives. 3-Phenyl-2-Thiohydantoins and N-Thionocarboethoxy Amino Acids, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 903-12.
- XLVII C. DJERASSI, Application of Anomalous Optical Rotatory Dispersion to Organic Chemical Problems, *Tetrahedron* 13 (1961) 13-8.
- XLVIII C. DJERASSI, E. LUND, E. BUNNENBERG und B. SJÖBERG, The Nitroso Chromophore, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2307-12.
- II. C. DJERASSI und A. LÜTTRINGHAUS, Über Trithione. XV: Die anomale Rotationsdispersion optisch aktiver Terpen-trithione, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2305-10.
- L. C. DJERASSI, J. ALLINGER, N. L. ALLINGER und L. E. GELFER, Conformational Analysis. XIX: The Conformers of *trans*-2-Chloro-5-methylcyclohexanone, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3521-3.
- LI C. DJERASSI, E. LUND, E. BUNNENBERG und J. C. SHEEHAN, Absolute Configurational Assignments of α -Amino Acids and Peptides through Anomalous Rotatory Dispersion of N-Phthaloyl Derivatives, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4509-11.
- LII C. DJERASSI, T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAI und K. K. PURUSHOTHAMAN, Determination of the Absolute Configuration of Jatamansone (Valeranone by the Axial α -Haloketone Rule), *Tetrahedron Letters* 237 (1961).
- LIII C. DJERASSI, K. MISLOW, M. A. W. GLASS und A. MOSCOWITZ, A Generalization of the Octant Rule, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2771.
- LIV C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion, *Endeavour* 20 (1961) 138-45.
- LV C. DJERASSI, Application of Optical Rotatory Dispersion Studies to Problems in Natural Products Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 2 (1961) 475-504.
- LVI C. DJERASSI und D. HERBST, Thiones, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4675-7.
- LVII C. DJERASSI, E. J. WARAWA, J. M. BERDAHL und E. J. EISENBRAUN, The Octant Rule and the *t*-Butyl Group. Evidence for a Twist Form in *cis*-2-*t*-Butyl-5-methylcyclohexanone, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3334-6.
- LVIII C. DJERASSI, P. QUITT, E. MOSETTIG, R. C. CAMBIE, P. S. RUTLEDGE und L. H. BRIGGS, The Complete Absolute Configurations of Steviol, Kaurene and the Diterpene Alkaloids of the Garryfoline and Atisine Groups, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3720-2.
- LIX C. DJERASSI und B. TURSCH, The Octant Rule and Deuterium. Synthesis of 3-Deuteriocyclopentanone, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4609-12.
- LX C. DJERASSI, Investigation of the Phenomenon 140 Years after its Discovery Sheds Light on Problems of Organic Chemistry, *Science* 134 (1961) 649-55.
- LXI C. DJERASSI, F. FISHMAN und T. NAMBARA, Optical Rotatory Dispersion and Spectral Data of some Steroidal Ring D Ketol Acetates of the 14 β -Series, *Experientia* 17 (1961) 565-6.
- LXII C. DJERASSI, K. MISLOW und M. SHAMMA, Configurational Assignments among the Aporphine Alkaloids, *Experientia* 18 (1962) 53-6.
- LXIII D. DJERASSI und C. S. BARNES, Halogen Atoms and the Octant Rule, *Chem. & Ind.* 1962, 177-8.
- LXIV C. DJERASSI, E. LUND und A. A. AKHREM, Detection of Conformational Changes Caused by Equatorial Methyl Groups, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1249-52.
- LXV C. DJERASSI, I. T. HARRISON, O. ZAGNETKO und A. L. NUSSBAUM, Differentiation of Epimeric Steroidal Alcohols by Anomalous Rotatory Dispersion. Some Observations on the Nitrite Chromophore, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1173-7.
- LXVI C. DJERASSI, A. MOSCOWITZ, K. MISLOW und M. A. W. GLASS, Optical Rotatory Dispersion Associated with Dissymmetric Non-Conjugated Chromophores. An Extension of the Octant Rule, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1945.
- LXVII C. DJERASSI, G. OHLOFF und J. OSIECKI, Die Stereochemie der isomeren Isopulegone. Darstellung von (+)-iso-Isopulegon durch thermische Isomerisierung von (+)-Pulegon, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1400-8.
- LXVIII C. DJERASSI, D. M. STEINBERG und J. WEISS, Configuration, Conformation and Rotatory Dispersion of Optically Active Biaryls, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1455.
- LXIX C. DJERASSI, D. BEARD, T. ELLIOTT und R. C. C. TAO, The Absolute Configuration of the 2-Methylcyclohexanols and some Observations on a Twist Form in the Conformational Equilibrium of 2-Methylcyclohexanone, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 874-5.
- LXX C. DJERASSI, L. WOLF, D. J. CRAM und B. SJÖBERG, Anomalous Rotatory Dispersion of Xanthates: Application in Stereochemical Studies of Alcohols, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1072-97.
- LXXI C. DJERASSI und C. S. BARNES, Halogen Atoms and the Octant Rule. The Conformations of some α -Halocholestan-3-ones, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1962-7.
- LXXII C. DJERASSI, R. RECORDS, E. BUNNENBERG, K. MISLOW und A. MOSCOWITZ, Inherently Dissymmetric Chromophores. Optical Rotatory Dispersion of α,β -Unsaturated Ketones and Conformational Analysis of Cyclohexenones, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 872-4.
- LXXIII C. DJERASSI, K. UNDHEIM und A. M. WEIDLER, Anomalous Rotatory Dispersion Curves Associated with Acylthioureas. Application to Stereochemical Studies of α -Substituted Carboxylic Acids, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1147-58.
- LXXIV C. DJERASSI und W. KLYNE, Application of the Octant Rule to some Structural and Stereochemical Problems, *J. Chem. Soc.* 1962, 4929.
- LXXV C. DJERASSI und W. KLYNE, Optical Rotatory Dispersion and the Twist Conformation of Cyclohexanones, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 48 (1962) 1093.
- LXXVI C. DJERASSI, A. MOSCOWITZ, K. MISLOW und M. A. W. GLASS, Optical Rotatory Dispersion Associated with Dissymmetric Non-conjugated Chromophores. An Extension of the Octant Rule, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1945-61.

3. Literaturangaben über spektropolarimetrische Messungen

- C. DJERASSI und A. AEBI, Die absolute Konfiguration des Sesquiterpenoids-Petasin, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1785-9.
- C. DJERASSI und O. HALPERN, The Structure of Neomethymicin, *Tetrahedron* 3 (1958) 255-68.

- W. COCKER, N. J. DODDS und T. B. H. McMURRY, The Chemistry of Santonin-V. Some Reduction Products of 11β (h)-Santonin, *Tetrahedron* 3 (1958) 160-7.
- A. BOWERS und H. J. RINGOLD, Synthesis of Halogenated Steroid Hormones-II. 6α - and 6β -Fluorotestosterone and 6α - and 6β -Fluoroprogesterone, *Tetrahedron* 3 (1958) 14-27.
- E. BRAND, E. WASHBURN, B. F. ERLANGER, E. ELLENBOGEN, J. DANIEL, F. LIPPMANN und M. SCHEU, Some Steroids, Amino Acids and Peptides Using a new Photoelectric Spectropolarimeter, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5037-40.
- S. M. KUPCHAM und C. R. NARAYANAN, Veratrum Alkaloids. XXVIII: The Structure and Configuration of Germine, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 1913-21.
- S. W. PELLETIER und D. M. LOCKE, Veratrum Alkaloids. XLI: The Position of the Second Hydroxyl in Rubijervine and the Identity of Certain Dehydrogenation Products, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4531-8.
- C. DJERASSI, R. MAULI und L. H. ZALKOW, Terpenoids. XXXVIII: Interconversion of Eremophilone, Hydroxyeremophilone and Hydroxydihydroeremophilone. The Relative Stereochemistry of Eremophilone and its Reduction Products, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3424-9.
- M. SUMI, W. G. DAUBEN und W. K. HAYES, The Stereochemical Correlation of ($-$)- α -Santonin, Atemisin and ψ -Santonin, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5704-5.
- C. DJERASSI, M. CAIS und L. A. MITSCHER, Terpenoids. XXXIII: The Structure and Probable Absolute Configuration of Cafestol, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 247-8.
- T. L. HARRIS, A. L. HIRST und E. C. WOOD, Optical Rotatory Dispersion in the Carbohydrate Group. Part VIII: Tetramethyl-Gluconolactone and Tetramethyl-Galactolactone, *J. Chem. Soc.* 1937, 848-52.
- M. GROSJEAN, A. LACAM und M. LEGRAND, Note d'appareillage. Spectropolarimètre enregistreur pour la mesure de la dispersion rotatoire entre 240 et 600 m μ , *Bull. Chim. Soc. France* 1959, 1495-8.
- V. HEROUT und V. SYKORA, The Chemistry of Cadinenes and Cadinols, *Tetrahedron* 4 (1958) 246-55.
- A. BOWERS, M. B. SANCHEZ und H. J. RINGOLD, Steroids. CIX: Studies in Nitro Steroids. Part 1: The Synthesis of 6α - and 6β -Nitrotestosterone and 6α - and 6β -Nitroprogesterone, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3702-6.
- A. BOWERS, L. C. IBANEZ und H. J. RINGOLD, Steroids. CX: Studies in Nitro Steroids. Part 2: A New Route to 6-Nitro Steroid Hormones. 6α -nitro- 17α -acetoxypregesterone and 6α -Nitrocortisone, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3707-10.
- A. BOWERS und H. J. RINGOLD, Steroids. CXI: Studies in Nitro Steroids. Part 31: The Synthesis of 21-Nitroprogesterone, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3710-2.
- H. J. RINGOLD, J. P. RUELAS, E. BATRES und C. DJERASSI, Steroids. CXVIII: 6-Methyl Derivatives of 17α -Hydroxypregesterone and of Reichstein's Substance «S», *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3712-6.
- R. HANNA, C. SANDRIS und G. OURISSON, Etude de cétones cycliques (VI). Comparaison d' α -dicétones polycycliques, *Bull. Chim. Soc. France* 1959, 1454-8.
- J. POISSON, N. NEUSS, R. GOUTAREL und N. N. JANOT, Structure de la sérédine, *Bull. Chim. Soc. France* 1958, 1195-200.
- C. DJERASSI und S. BURSTEIN, Terpenoids. XXXIX: Iresin. Part 5: Complete Structure and Absolute Configuration, *Tetrahedron* 7 (1959) 37-46.
- K. TAKEDA, T. KUBOTA und A. SHIMAOKA, Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants-XIX, *Tetrahedron* 7 (1959) 62-9.
- M. P. CAVA, B. WEINSTEIN und S. S. MALHOTRA, On the Stereochemistry of Columbin, *Tetrahedron Letters* 15 (1959) 1-4.
- T. NAKANO, C. DJERASSI, R. A. CORRAL und O. ORAZI, The Structure of Julocrotine, *Tetrahedron Letters* 14 (1959) 8-12.
- F. MUKAWA, The Anomalous Chlorination of Estradiol 17β -acetate with Isocyanuric Chloride, *Tetrahedron Letters* 14 (1959) 8-12.
- B. C. EASTON und M. K. HARGREAVES, The Optical Rotatory Dispersion of Hydrocarbons. (+)-3-Methylhexane, *J. Chem. Soc.* 1959, 1413-7.
- R. ANEJA, S. K. MUKERJEE und T. R. SESHADRI, A Study of the Origin and Modifications of the C_5 Unit in Plant Products—New Synthesis of Angelicin and Psoralene, *Tetrahedron* 4 (1958) 256-70.
- C. DJERASSI, G. W. KRAKOWER, A. J. LIMIN, L. H. LIU, J. S. MILLS und R. VILLOTTI, The Neutral Constituents of the Cactus *Lophocereus schottii*. The Structure of Lophenol- 4α -methyl- Δ^7 -cholesten- 3β -ol. A Link in Sterol Biogenesis, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6284-91.
- J. IRIARTE, H. J. RINGOLD und C. DJERASSI, Steroids. XCIX: Synthesis of Ring B Oxygenated Estrogens, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6105-10.
- C. DJERASSI, A. ZAFFARONI, H. J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ, F. SONDEHEIMER und G. H. THOMAS, Steroids. C: Synthesis of 19-Nor- Δ^4 -Pregnene- 11β , 17α , 21 -triol- $3,20$ -dione (19-Nordihydrocortisone) and Related 19-Noradrenal Hormones, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6110-4.
- A. BOWERS, H. J. RINGOLD und E. DENOT, Steroids. CI: 19-Nordihydrotestosterone Derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6115-8.
- J. S. MILLS, H. J. RINGOLD und C. DJERASSI, Steroids. CII: Synthesis of 19-Norprogesterone from Estrone, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6118-21.
- C. DJERASSI und J. S. MILLS, Terpenoids. XXXII: The Structure of the Cactus Triterpene Treleasegenic Acid. Ring Conformational Alterations in a Pentacyclic Triterpene, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1236-43.
- P. BAUMANN und V. PRELOG, Reaktionen mit Mikroorganismen. Die stereospezifische Reduktion von stereoisomeren Dekalinonen-(1,4), *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2362-79.
- P. BAUMANN und V. PRELOG, Reaktionen mit Mikroorganismen. Die stereospezifische Reduktion von stereoisomeren Dekalinonen-(1,5), *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2379-96.
- C. DJERASSI, M. EHRENSTEIN und G. W. BARBER, Über die Konfiguration des 19-Nor- 10β , 14β - 17α -Progesterons, *Annalen* 612 (1958) 93-102.
- C. DJERASSI und W. KLYNE, Intermediates in the Synthesis of Steroids. Allotment of Absolute Configuration by Rotatory Dispersion Measurements, *Chem. & Ind.* 1956, 988-90.
- V. SYKORA, V. HEROUT, A. REISER und F. SORM, On Terpenes. XCVI: The Stereochemistry of Acrone and its Stereoisomers, *Coll. Czech. Chem.* 24 (1959) 1306-12.
- K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI und O. JAEGER, Beeinflussung der photochemischen Isomerisierung gekreuzter Dienone durch Substituenten am Chromophor, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 236-54.
- G. L. EICHORN und J. F. CAIRUS, Rotatory Dispersion of Cytochrom C, *Nature* 181 (1958) 994.
- T. OKUDA, Some Configurational Aspects on Naramycin-A (Cycloheximide) and its Stereoisomeric Antibiotic Naramycin-B, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 137-9.
- C. DJERASSI, R. W. DANOVAN, S. BURSTEIN und R. MAULI, Terpenoids. XXXIV: Iresin. Part 3: Reactions of the Glycol System, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1972-7.
- C. DJERASSI und S. BURSTEIN, Terpenoids. XXXV: The Structure and Absolute Configuration of Iresin, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2593.
- C. DJERASSI, S. BURSTEIN und P. CRABBE, Terpenoids. XXXVI: Iresin. Part 4: Isolation and Structure of three Sesquiterpenes Related to Iresin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 67 (1958) 632-41.
- W. KUHN, Optical Rotatory Power. Existence of two Groups of Properties of Optically Substances, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 9 (1958) 417-38.
- R. E. BEYLER, A. E. OBERSTER, F. HOFFMAN und L. H. SARETT, Bismethylenedioxy Steroids. III: The Synthesis of 7β - and 7α -Methylhydrocortisones, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 170-8.
- C. H. GRAY, P. M. JONES, W. KLYNE und D. C. NICHOLSON, Optical Activity of Stercobilin and *d*-Urobilin, *Nature* 184 (1959) 41-2.
- M. K. HARGREAVES, The Optical Rotatory Dispersion of Simple Molecules: A General Review of the Method of Spectropolarimetry and its Current Applications, *P. S. G. Bull.* 12 (1959) 300-14.
- P. PFEIFFER und W. CHRISTELEIT, Komplexchemische Methode zur relativen Konfigurationsbestimmung der natürlichen α -Aminosäuren, *Z. Physiol. Chem.* 245 (1937) 197-210.
- P. PFEIFFER und W. CHRISTELEIT, Die Konfiguration des Glucosamins. Sterische Beziehungen zwischen α -Amino und α -Oxysäuren, *Z. Physiol. Chem.* 247 (1937) 262-8.
- J. F. BIELLMANN und G. OURISSON, Stéréochimie de la contraction du cycle A de triterpènes et de corps apparentes. Communication Préliminaire, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 348-50.
- J. A. BARLTROP und D. B. BIGLEY, Absolute Configuration of Manool and Sclareol at C_{13} , *Chem. & Ind.* 1959, 1378-9.
- S. MITCHELL und K. SCHWARZWALD, The Rotatory Dispersion and Circular Dichroism of Santonide and Parasantonide in the Ultraviolet, *J. Chem. Soc.* 1939, 889-93.

- E. WALTON, J. O. RODIN, F. W. HOLLY, J. W. RICHTER, C. H. SHUNK und K. FALKERS, Novobiocin. IX: Noviose Glycosides, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1489-91.
- O. SCHINDLER, Doisyinsäure-Derivate mit hydroaromatischem Ring A, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 754-9.
- M. PESEZ und M. LEGRAND, Sur quelques tendances et orientations de l'analyse organique, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 453-61.
- G. H. R. SUMMERS, B-nor-5 α -Cholestane, B-nor-5 β -Cholestane, and Related Compounds, *J. Chem. Soc.* 1959, 2908-13.
- J. A. D. JEFFREYS, The Rotatory Dispersion of Yohimbine and some Derivatives, *J. Chem. Soc.* 1959, 3077-81.
- C. DJERASSI, M. CAIS und L. A. MITSCHER, Terpenoids. XXXVII: The Structure of the Pentacyclic Diterpene Cafestol. On the Absolute Configuration of Diterpenes and Alkaloids of the Phyllocladene Group, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2386-98.
- J. M. BOBBITT, U. WEISS und D. D. HANESSIAN, Anomalous Optical Rotatory Dispersion in the Morphine Series, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1582-4.
- M. S. MANHAS und S. P. BANERJEE, Influence of Chemical Constitution on the Rotatory Power of Optically Active Compounds. Part VI: Rotatory Dispersion of the Salts of Brucine with Bromo- and Jodobenzoic Acids (*o*-, *m*-, *p*-), *J. Ind. Chem. Soc.* 36 (1959) 669-73.
- H. S. FRENCH und C. M. GENS, A Study of the Tertiary Amine Acide Double Bond by Means of Absorption Spectra and Rotatory Dispersion, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 2600-3.
- P. M. JONES und W. KLYNE, Optical Rotatory Dispersion. Part I: 17- and 20-Monohydroxy-Steroids and their Derivatives, *J. Chem. Soc.* 1960, 871-6.
- S. NAKAZAWA, Santonin Analogs, V: Desmotropodihydroalantolactone from Dihydro-Alantolactone and -Isoalantolactone, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2229-32.
- G. D. FASMAN und E. R. BLOUT, The Synthesis and the Conformation of Poly-L-Serine and Poly-O-acetyl-L-Serine, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2262-7.
- S. MORRIS KUPCHAN, C. I. AYRES, M. NEEMAN, R. H. HENSLER, T. MASAMUNE und S. RAJAGOPALAN, Veratrum Alkaloids. XXXVIII: The Structure and Configuration of Protoverine, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2242-51.
- R. H. KARLSON, K. S. NORLAND, G. D. FASMAN und E. R. BLOUT, The Helicyl of Poly- β -benzyl-L-aspartate. Synthesis and Rotatory Dispersion of Copolymers of β -Benzyl-L- and D-Aspartate with γ -Benzyl-L-glutamate, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2268-75.
- J. FAJKOS, On Steroids. XXXII: Synthesis and Reactions of Δ 15-Derivatives of Androstane, *Coll. Czech. Chem.* 23 (1958) 2155-68.
- V. SYKORA, V. HEROUT und F. SORM, On Terpenes. XCII: Absolute Configuration of Compounds of the Cadinane Series, *Coll. Czech. Chem.* 23 (1958) 2181-7.
- L. DOLEJS, M. SOUCEK, M. HORAK, V. HEROUT und F. SORM, On Terpenes. XCIV: The Structure of Lactucin, *Coll. Czech. Chem.* 23 (1958) 2195-9.
- B. K. SINGH und B. S. SAXENA, Studies on the Dependence of Optical Activity on Chemical Constitution. Part XLIX: The Rotatory Dispersion of *o*-, *m*-, *p*-Methoxy and Ethoxy-phenylimino-d-camphors and *p*-Sulfonamido-, *o*- and *p*-Methoxyphenylamino-d-camphors, *J. Ind. Chem. Soc.* 35 (1958) 213-26.
- S. K. VASISTHA und S. R. SARMA, Ultraviolet Absorption and Rotatory Dispersion of *o*-, *m*- and *p*-Chloro- and Bromophenyl-camphor- β -sulphonates, *J. Ind. Chem. Soc.* 36 (1959) 549-53.
- A. OKANO, K. HOJE, T. MIKI und A. SAKASHITA, Studies on the Constituents of *Digitalis purpurea* L., XIII: On the Diacyl Derivatives of *Digitalinum Verum*, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 627-34.
- K. MIYATAKE, A. OKANO, K. HOJE, T. MIKI und A. SAKASHITA, Studies on the Constituents of *Digitalis purpurea* L., XIV: 16-Propionyl Derivatives of *Digitalinum Verum*, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 634-40.
- K. TANABE, R. TAKASAKI, R. HAYASHI und M. SHIRASAKA, Steroid Series. I: Microbiological Oxidation of Steroids by *Sclerotinia libertiana*, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 804-10.
- K. TANABE, R. HAYASHI, R. TAKASAKI und M. SHIRASAKA, Steroid Series. II: Microbiological Oxidation of Progesterone by *Abisidia regnieri*, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 811-6.
- J. H. FREID, A. N. NUTILE und G. E. ARTH, Alkylated Adrenal Hormones. The Synthesis of 5 α -Methylated Androstanes, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5704-7.
- J. A. ZDERIC und D. C. LIMON, Steroids. CXXXI: A New Series of 6-Substituted Progesterone Analogs, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2304-8.
- E. E. VAN TAMELEN, P. E. ALDRICH und J. B. HESTER, The Stereochemistry of the Ipeca Alkaloids, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 6214-21.
- J. FISHMAN und C. DJERASSI, On the Conformation of Substituted Cyclopentanones. Rotatory Dispersion and Spectral Data of Some Steroidal α -Halocyclopentanones, *Experientia* 16 (1960) 138-9.
- B. SJÖBERG, Stereochemical Studies. X: The Relationship between Optical Rotatory Dispersion and Configuration for some Carboxylic Acids, *Ark. Kemi* 15 (1960) 451-71.
- B. SJÖBERG, Stereochemical Studies. XI: The Relationship between Optical Rotatory Dispersion and Configuration for some Ketones, *Ark. Kemi* 15 (1960) 473-80.
- B. SJÖBERG, Stereochemical Studies on Arylsubstituted Carboxylic Acids with Special Reference to the Relationship between the Optical Rotatory Dispersion and Configuration, *Ark. Kemi* 15 (1960) 481-97.
- B. SJÖBERG, Stereochemical Studies. IX: The Relationship between Optical Rotatory Dispersion and Configuration for some Carboxylic Acids, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 273-95.
- A. ZÜST, F. LOHSE und E. HARDEGGER, Die absolute Konfiguration des (-)-Epicatechins, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1274-9.
- G. F. HOLLIMAN, F. G. MANN und D. A. THORNTON, Optical Rotatory Power and Molecular Structure. Part I: The Synthesis and Optical Resolution of As-Spirobis-1,2,3,4-tetrahydro-arsinolinium Iodide, *J. Chem. Soc.* 1960, 9-16.
- H. M. FALES und W. C. WILDMAN, The Stereochemistry of Amaryllidaceae Alkaloids Derived from 5,10b-Ethanophenanthridine, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3368-73.
- W. L. CHAMBERS und M. L. WILLARD, The Formation of 1-(2,4-Dinitrophenyl)-Substituted Pyrazolines from α,β -Unsaturated 2,4-Dinitrophenylhydrazones, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3373-81.
- R. K. NESS und H. G. FLETCHER, 2-Deoxy-D-ribose. IV: A Direct Synthesis of 2'-Deoxyadenosine and its Anomer through 2-Deoxy-D-ribose Derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3434-6.
- R. BLOCH, S. RANGASWAMI und O. SCHINDLER, Die Konstitution von Cerberosid (Thevetin B), Thevetin A und Peruvosid, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 652-8.
- M. TAKAHASHI, W. KAMISAKO, Y. KOYAMA und K. MIYAMURA, Studies on the Constituents of *Aster Tataricus* L. II: The Rotatory Dispersion Curve and Reaction Products of Shionone, *J. Pharm. Soc. Japan* 80 (1960) 592-4.
- M. TAKAHASHI, T. FUJITA und Y. KOYAMA, Components of *Isodon japonicus* (BURM.) HARA und *I. Tricarpus* (MAXIM.) KUDO. III: On the Optical Rotatory Dispersion of Dihydnemine, *J. Pharm. Soc. Japan* 80 (1960) 696-7.
- M. TAKAHASHI, S. ISHIMASA und Y. KOYAMA, Components of *Sophora japonica* L. IV: On the Optical Rotatory Dispersion Curve of Sophoradiol, *J. Pharm. Soc. Japan* 80 (1960) 698-9.
- T. OKUDA, Studies on Streptomyces Antibiotic, Cycloheximide. IV: Some Observations in Stereochemical Configurations of Naramycin-A (Cycloheximide) and Naramycin-B, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 659-65.
- T. OKUDA, Studies on Streptomyces Antibiotic, Cycloheximide. V: Synthesis and Stereochemistry of Deoxycycloheximide, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 666-70.
- T. OKUDA, Studies on Streptomyces Antibiotic, Cycloheximide. VI: The Absolute Configuration of Naramycin-A (Cycloheximide) and its Isomeric Naramycin-B, *Pharm. Bull. Japan* 7 (1959) 671-9.
- M. M. BILLARDON, Polarimetrie. Dispersion rotatoire optique de quelques acides aminés, *C. R. Acad. Sci.* 251 (1960) 535-7.
- C. DJERASSI und D. HERBST, Terpenoids. XLIV: Synthetic Conformation of the Structure and Absolute Configuration of Petasin, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4337-41.
- R. A. FINNEGAN und C. DJERASSI, Terpenoids. XLV: Further Studies on the Structure and Absolute Configuration of Cafestol, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4342-4.
- R. H. CORNFORTH, K. FLETCHER, H. HELLIG und G. POPJAK, Stereospecificity of Enzymic Reactions Involving Mevalonic Acid, *Nature* 185 (1960) 923-4.
- K. MISLOW und C. DJERASSI, The Absolute Configuration of Biaryls by Rotatory Dispersion Comparison with a Sesquiterpene, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5247.
- K. TAKEDA, T. KUBOTA und H. KAWANAMI, Bile Acids and Steroids. XIII: Thiosteroids (2). Addition of Thiocyanic Acid to Steroidal α,β -Unsaturated Ketones, *Pharm. Bull. Japan* 8 (1960) 615-20.
- M. SUZUKI, Studies on Streptomyces Antibiotic, Cycloheximide. IX: Absolute Configuration of Optically Active 2,4-Dimethyl-6-(α -

- hydroxy [*p*-substituted] Cyclohexanones, *Pharm. Bull. Japan* 8 (1960) 717–26.
- T. TOMINAGA, Isomerisation of Astilbin. II, *J. Pharm. Soc. Japan* 80 (1960) 1206–12.
- M. SUZUKI, Studies on Streptomyces Antibiotic, Cycloheximide. XI: Preparation and Chemical Structure of the Oxidation Products (ψ -Cycloheximides) from Dihydrocycloheximides, *Pharm. Bull. Japan* 8 (1960) 778–87.
- W. G. DAUBEN, Stereochemistry on Polycyclic Systems, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1338–42.
- W. KLYNE, Optical Rotatory Dispersion in Structural and Stereochemical Studies, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1396–406.
- J. H. BREWSTER and S. F. OSMAN, Optical Rotatory Dispersion of Phthalimides of *p*-Substituted α -Phenylethylamines, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5754–5.
- J. FISHERMAN and C. DJERASSI, On the Conformation of Substituted Cyclopentanones. Rotatory Dispersion and Spectral Data of some Steroidal α -Halocyclopentanones, *Experientia* 16 (1960) 138–9.
- J. S. MILLS, J. BARRERA, E. OLIVARES and H. GARCIA, Steroids. CL: 10 β -Halo-Steroids, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5882–89.
- R. HANNA, J. LEVISALLES and G. OURISSON, Stéréochimie des Onocérans. Remarques sur la dispersion rotatoire des cétones triterpéniques, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1938–9.
- G. G. LYLE, Rotatory Dispersion Studies. I: Aralkylamines and Alcohols, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1779–84.
- W. KLYNE and J. DAY, Isothiocyanates. XXXVII: Rotatory Dispersion Studies of Optically Active Sulphoxides Derivable from Isothiocyanates of Natural Origin, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 215–7.
- A. K. BOSE, Absolute Configuration of Pimaric Acid and some Isomers, *Chem. & Ind.* 1960, 1104–5.
- A. K. BOSE and W. A. STRUCK, Absolute Configuration of Pimaric Acid Isomers, *Chem. & Ind.* 1960, 1628–30.
- P. M. BOURN and W. KLYNE, Two *trans*-Hexahydroindanones and Their Rotatory Dispersion Curves, *J. Chem. Soc.* 1960, 2044–6.
- C. DJERASSI, K. MISLOW, M. A. W. GLASS, R. W. O'BRIEN, P. RUTKIN and D. H. STEINBERG, Configuration and Optical Rotatory Dispersion of Atropisomeric Biaryls, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4740–2.
- K. MISLOW and C. DJERASSI, The Absolute Configuration of Biaryls by Rotatory Dispersion Comparison with a Sesquiterpene, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5247.
- J. JOSKA, J. FAJKOS and F. SORM, On Steroids. LI: Derivatives of 5 α - and 5 β -B-Norandrostane, *Coll. Czech. Chem.* 25 (1960) 2341–57.
- G. V. BADDELEY, T. G. HALSALL and E. R. H. JONES, The Chemistry of Triterpenes and Related Compounds. Part XXXVII: The Stereochemistry of the D/E Ring Function of Hydroxyhopanone, *J. Chem. Soc.* 1960, 1715–8.
- J. F. GROVE and T. P. C. MULHOLLAND, Gibberellic Acid. Part XII: The Stereochemistry of Allogibberic Acid, *J. Chem. Soc.* 1960, 3007–22.
- J. F. GROVE, J. McMILLAN and T. P. C. MULHOLLAND, Gibberellic Acid. Part XVII: The Stereochemistry of Gibberic and Epigibberic Acid, *J. Chem. Soc.* 1960, 3049–57.
- M. S. MANHAS and S. P. BANERJEE, Influence of Chemical Constitution in the Rotatory Power of Optically Active Compounds. Part VII: Rotatory Dispersion of the Quinine with Benzoic and Chloro, Iodo and Nitrobenzoic Acids (*o,m,p*), *J. Ind. Chem. Soc.* 36 (1959) 865–73.
- R. BROWN and E. L. HAZEN, Capacidin, a New Member of the Polyene Antibiotic Group, *Antibiot. Chemoth.* 10 (1960) 702–7.
- H. SCHMITZ, B. HEINEMANN, J. LEIN and I. R. HOOPER, NSC a-649, an Antitumor Antibiotic, *Antibiot. Chemoth.* 10 (1960) 740–6.
- M. GOODMAN, E. E. SCHMITT and D. IPHANTIS, Conformational Aspects of Synthetic Polypeptides. II: Critical Range for Intramolecular Hydrogen Bonding, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3438–84.
- S. M. KUPCHAN and C. J. AYRES, Veratrum Alkaloids. XXXIX: The Structures of Protoveratrine A and Protoveratrine B, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2252–7.
- R. P. MARTIN and CH. TAMM, Beitrag zur Konstitution des Anti-argenins, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 696–712.
- A. KUKSIS and J. M. R. BEVERIDGE, Preparation and Certain Physical Properties of some Plant Stearyl Esters, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1209–19.
- N. L. ALLINGER and S. GREENBERG, The Relative Stabilities of *cis* and *trans* Isomers, IX. A Study of the Importance of Conformational Transmission in Determining the Relative Stabilities of Hydrindanones in Steroidal Systems, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1399–1402.
- S. M. KUPCHAN, C. J. AYRES and R. H. HENSLEY, Veratrum Alkaloids. XLII: The Structures of Desacetylprotoveratrine A and Desacetylprotoveratrine B, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2616–20.
- P. SENGUPTA, S. N. CHOUDHURI and H. N. KHASTGIR, Terpenoids and Related Compounds. I: Constituents of the Trunk Bark of *Melia Azidichrata* LINN. and the Structure of the Ketophenol, Nimbiol, *Tetrahedron* 10 (1960) 45–54.
- H. EDELHOCH and R. E. LIPPOLDT, The Optical Rotatory and Viscometric Properties of γ -Poly-D-Glutamate, *Biochem. Biophysics* 45 (1960) 205–16.
- N. VINOT, Méthode de synthèse des N-benzylamino-1-alcyl (ou aryl)-1 diéthoxy-2,2 éthanes, *C. R. Acad. Sci.* 250 (1960) 864–5.
- M. DE BOTTON, Sur l'activité optique du chlorure de bornyle lévogyre, *C. R. Acad. Sci.* 251 (1960) 2368–70.
- M. BILLARDON, Dispersion rotatoire de quelques complexes de Werner, *C. R. Acad. Sci.* 251 (1960) 2321–8.
- F. SONDHEIMER, S. BURSTEIN and R. MECHOULAM, Synthesis in the Cardiac Aglycone Field. III: The Conversion of a 14 α - to a 14 β -Hydroxy Group in the Androstane Series. The Ultraviolet Spectra of Δ 15-Androstene-17-ones, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3209–14.
- K. HAMANOTO, Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants. XXIV: Structure of Metagenin, *Pharm. Bull. Japan* 9 (1961) 32–7.
- E. J. EISENBAUM, F. BUREAN, J. OSIECKY and D. DJERASSI, Terpenoids. XLII: The Absolute Configuration of (–)-Methyl-isopulegone, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3476–9.
- E. J. EISENBAUM, T. GEORGE, B. RINIKER and C. DJERASSI, Terpenoids. XLIII: On the Absolute Configuration of Guaiaol. Correlation with Nepetalinic Acid, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3648–52.
- W. B. NEELY, Optical Rotatory Dispersion Studies of Polysaccharides. II: Conformation of Partially Methylated Cellulose in Solution, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4354–7.
- R. HENDERSON and R. HODGES, Ketones Derived From Phyllocladene, *Tetrahedron* 11 (1960) 226–30.
- L. H. ZALKOW, F. X. MARKLEY and C. DJERASSI, Terpenoids. XLVIII: The Absolute Configuration of Eremophilone and Related Sesquiterpenes, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6354.
- D. ARICONI, D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI, C. DJERASSI, J. S. MILLS and R. E. WOLFF, The Constitutions of Dammaranolic and Nycanthic Acid, *J. Chem. Soc.* 1960, 1900–5.
- R. MAULI, H. J. RINGOLD and C. DJERASSI, Steroids. CXLV: 2-Methylandrostan Derivatives. Demonstration of Boat Form in the Bromination of 2 α -Methylandrostan-17 β -ol-3-one, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5494–500.
- V. E. SHASHOUA, Triplet States from Magneto-Optical Rotatory Dispersion Studies, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5505–6.
- C. TANFORD, K. D. PARITOSH and V. G. TAGGART, The Role of the α -Helix in the Structure of Proteins. Optical Rotatory Dispersion of β -Lactoglobulin, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6028.
- F. SONDHEIMER, Y. KLIBANSKY, I. M. HADDAD, G. H. R. SUMMERS and W. KLYNE, The Methylation of 5 α -Cholest-6-en-3-one: Further Examples of the Boat Conformation of Ring A in the Steroids, *J. Chem. Soc.* 1961, 767–72.
- D. H. R. BARTON, J. F. MCGHIE and M. ROSENBERGER, The Photoisomerisation of 3 β -Acetoxy-lanosta-5,8-dien-7-one, *J. Chem. Soc.* 1961, 1215–23.
- M. J. VERNENGO, The Anomalous Rotatory Dispersion Curves of Aporphine Alkaloids, *Experientia* 17 (1961) 420.
- W. KUHN, Rotatory Dispersion and the Vibrating Momentum of Optically Active Absorption Bands, *Tetrahedron* 13 (1961) 1–12.
- W. KLYNE, Optical Rotatory Dispersion. Some Applications to Structural and Stereochemical Problems in Organic Chemistry, *Tetrahedron* 13 (1961) 29–47.
- A. MOSCOWITZ, Some Applications of the Kronig-Kramers Theorem to Optical Activity, *Tetrahedron* 13 (1961) 48–56.
- W. KAUFMANN, F. B. CLOUGH and I. TOBIAS, The Principle of Pairwise Interactions as a Basis for an Empirical Theory of Optical Rotatory Power, *Tetrahedron* 13 (1961) 57–105.
- J. H. BREWSTER, Some Applications of the Conformational Dissymmetry Rule, *Tetrahedron* 13 (1961) 106–22.
- E. R. BLOUT, Helical Sense of Polypeptides and Proteins, *Tetrahedron* 13 (1961) 123–33.
- I. TINOCO, R. W. WOODY and K. YAMAOKA, Optical Rotation and Polypeptide Structure, *Tetrahedron* 13 (1961) 134–42.
- JEN TSI YANG, Optical Rotatory Dispersion of Polypeptides and Proteins, *Tetrahedron* 13 (1961) 143–65.
- B. JIRGENSONS, Optical Rotatory Dispersion of Globular Proteins, *Tetrahedron* 13 (1961) 143–65.

- J. STREM, S. R. KRISHNA-PRASAD und J. A. SCHELLMAN, The Rotatory Dispersion of Amino Acids, *Tetrahedron* 13 (1961) 166–75.
- J. R. FRESKO, Optical Rotatory Properties of Polynucleotides and Nucleic Acids, *Tetrahedron* 13 (1961) 185–97.
- P. O. P. TS'Ö und G. HELMKAMP, Studies on the Secondary Structure of Nucleic Acids by Means of Optical Rotation, *Tetrahedron* 13 (1961) 198–207.
- G. L. EICHORN, Rotatory Dispersion Studies of Biologically Active Metalloporphyrin Compounds, *Tetrahedron* 13 (1961) 208–18.
- CONMAR ROBINSON, Liquid-Crystalline Structures in Polypeptide Solutions, *Tetrahedron* 13 (1961) 219–34.
- L. L. JONES und H. EYRING, A Many Electron Model for Optical Rotation, *Tetrahedron* 13 (1961) 235–40.
- C. DJERASSI, J. FISHMAN und T. NAMBARA, Optical Rotatory Dispersion and Spectral Data of some Steroidal Ring D Ketol Acetates of the 14 β -Series, *Experientia* 17 (1961) 565–6.
- R. KUHN, D. WEISER und H. FISCHER, Aminozucker-Synthesen. XXIII: 3-Desoxy-D-Galactosamin und -D-Mannosamin, *Liebigs Ann. Chem.* 644 (1961) 117–21.
- D. C. AYRES und P. J. S. PAUWELS, Stereospecificity of Lithium Aluminium Hydride Reductions: Reduction of Podophyllotoxin, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 388–9.
- H. M. WALBORSKY, L. BARASH, A. E. YOUNG und F. J. IMPASTATO, Cyclopropanes. IX: The Relative and Absolute Configurations of 1-Substituted 2,2-Diphenylcyclopropanecarboxylic Acids, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2517–25.
- R. HODGES, Some Ketomanoyl Oxides, *Tetrahedron* 12 (1961) 215–8.
- J. FISHMAN und T. NAMBARA, Epimeric 3 β -Acetoxy-16-Bromo-5 α , 14 β -Androstane-17-ones, *Chem. & Ind.* 1961, 79–80.
- T. NAMBARA und J. FISHMAN, Ring D α -Halo Ketones of 14 β -Steroids, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4569–74.
- D. T. CROPP, B. B. DEWHURST und J. S. E. HOLKER, The Boat Conformation of Ring A in 2 α -Bromo-4,4-Dimethylcholest-4-en-3-one, *Chem. & Ind.* 1961, 209–10.
- J. C. JACQUESY und J. LEVISALLES, Optical Rotatory Dispersion and Halogenation of 5,6-Dihalocholestane-3-ones, *Chem. & Ind.* 1961, 1310–1.
- L. STRYER und E. R. BLOUT, Optical Rotatory Dispersion of Dyes Bound to Macromolecules. Cationic Dyes: Polyglutamic Acid Complexes, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1411–8.
- G. E. McCASLAND, S. FURUTA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, Synthesis of Two New Quercitol (Deoxyinositol) Stereoisomers. Nuclear Magnetic Resonance and Optical Rotatory Configurational Proofs, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2335–43.
- J. R. FRESKO, A. M. LESK, R. GORN und P. DOTY, Rotatory Dispersion of Nucleic Acids in the Near-Ultraviolet Region, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3155–6.
- K. HAMAMOTO, Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants. XXIV: Structure of Metagenin, *Chem. & Pharm. Bull.* 9 (1961) 32–7.
- G. NEBBIA, M. PIZZOLI und M. FAVILLI, Ricerche sulla dispersione rotatoria dell'acido ascorbico, *Acta Vitaminol.* 1961, 17–29.
- G. NEBBIA, E. M. PIZZOLI und M. FAVILLI, Ricerche sulla dispersione rotatoria. La dispersione rotatoria dell'acido isoascorbico, *Acta Vitaminol.* 1961, 103–10.
- R. U. LEMIEUX und M. HOFFER, Exceptions to Hudson's Rules of Isorotation. The Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Anomeric Pyrimidine 2-Deoxy-D-Ribonucleosides, *Canad. J. Chem.* 39 (1961) 1110–5.
- H. BRINTZINGER, Zur Struktur der ATP-Komplexe zweiwertiger Kationen. II: Fixierung des Zentral-Ions am Riboserest, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1199–203.
- J. HÄUSER, R. LOMRARD, F. LEDERER und G. OURISSON, Isolement et Structure d'un Nouveau Diterpène: L'Acide Daniellique. Stéréochimie de L'Acide Daniellique, *Tetrahedron* 12 (1961) 205.
- B. JIRGENSONS, Optical Rotation and Viscosity of Native and Denatured Proteins. XIII: Further Studies on Enzyme Proteins, *Arch. Biochem. Biophysics* 92 (1961) 216–20.
- B. JIRGENSONS, Complex Rotatory Dispersion of Proteins in the Near Ultraviolet Range, *Arch. Biochem. Biophysics* 93 (1961) 172–7.
- H. P. GERVAIS und A. RASSAT, Préparation de l'épiisofenchone. Variations anormales de dispersions rotatoires selon le solvant, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 743–7.
- M. LEGRAND, A. LACAM und R. VIENNET, Sur la dispersion rotatoire optique de quelques structures stéroïdes di- et tritétoniques, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 792–8.
- B. W. NEELY, Optical Rotatory Dispersion Studies on Polysaccharides. III: Amylose, Amylopectin and Methylcellulose, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3015–6.
- D. D. ULMER und B. L. VALLEE, Anomalous Rotatory Dispersion of Enzyme-Chelate Complexes. I: Alcohol Dehydrogenase, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 730–4.
- W. MOFFITT, R. B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE und C. DJERASSI, Structure and the Optical Rotatory Dispersion of Saturated Ketones, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4013–8.
- A. MOSCOWITZ, E. CHARNEY, U. WEISS und H. ZIFFER, Optical Activity in Skewed Dienes, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4661–3.
- A. W. BURGSTALLER, H. ZIFFER und U. WEISS, The Configurations of Levopimaric Acid and α -Phellandrene; Interpretation of Their Rotatory Dispersions, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4660–1.
- J. BRANDTS und R. LUMRY, Rotatory Dispersion Changes During the Thermal Denaturation of Chymotrypsinogen and Chymotrypsin, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4290–2.
- C. TANFORD, Effect of Solvent on the Optical Rotatory Dispersion of Unchanged Molecules Containing the Peptide Group, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1747–8.
- C. DJERASSI, B. BERKOZ und E. P. CHAVEZ, Steroids. Part CLXXII: Factors Controlling the Direction of Enol Acetylation of 3-Oxosteroids, *J. Chem. Soc.* 1962, 1323–9.
- W. B. WHALLEY, The Conformation of Cyclohexenones, *Chem. & Ind.* 1962, 1024–5.
- T. LI, D. D. ULMER und B. VALLEE, Anomalous Rotatory Dispersion of Enzyme Complexes. III: Rotatory Dispersion Titration of Liver Alcohol Dehydrogenase with Coenzyme Analogues and *p*-Chloromercuribenzoate, *Biochemistry* 1 (1962) 114–9.
- B. JIRGENSONS, Abnormal Rotatory Dispersion of Proteins in the Far Ultraviolet, *Arch. Biochem. Biophysics* 96 (1962) 314–20.
- B. JIRGENSONS, Effect of Detergents on the Conformation of Proteins. II: Optical Rotatory Dispersion by Using Ultraviolet Light, *Arch. Biochem. Biophysics* 96 (1962) 321–36.
- B. SJÖBERG, B. HANSSON und R. DAHLBOM, Determination of the Configuration of β -Amino- and β -Hydroxy Acids by means of Optical Rotatory Dispersion, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1057–9.
- B. SJÖBERG, B. KARLEN und R. DAHLBOM, Anomalous Rotatory Dispersion Curves of *N*-Thiobenzoyl and *N*-Phenylthioacetyl α -Amino Acids, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 1071–8.
- B. C. LAWES, Absolute Configuration of Cycloheximide from Thermal Degradation, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 239–44.
- B. H. HAVSTEEN und G. P. HESS, Conformational Changes Accompanying an Enzyme Catalyzed Reaction, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 491–3.
- G. E. PERLMANN und E. KATCHALSKI, Conformation of Poly-L-methionine and some of its Derivatives in Solution, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 452–7.
- K. MISLOW und J. G. BERGER, Dissymmetric Non-conjugated Chromophores. Optical Rotatory Dispersion of Bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2-one and Bicyclo [2.2.2] oct-5-en-2-one, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1956.
- J. G. BRUSHMILLER, E. L. AMMA und B. E. DOUGLAS, Rotatory Dispersion Studies of Coordination Compounds. I: Absorption Spectra and Ellipticity of Optical Active Dihedral Cobalt (III) Complexes, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 111–3.
- K. E. VAN HOLDE und S. F. SUN, Bovine Serum Albumin in Water-Dioxane Mixtures, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 66–73.

Trennverfahren (II)

Präparative Gas-Chromatographie*

Von ERNST BAYER

Chemisches Institut der Universität Tübingen (Deutschland)

Summary

Some new developments in Gas Chromatography are mentioned: Capillary Gas Chromatography, adsorption capillaries, detectors, reaction gas chromatography. Preparative Gas Chromatography is discussed in detail. A new theory explaining the velocity profiles in preparative columns is mentioned. Reproducible packing of columns under standardized conditions gives preparative columns of diameters up to 10 cm with plate heights of less than 3 mm. Some approaches to continuous gas chromatography are discussed.

In zunehmendem Maß ist die Gas-Chromatographie, welche ursprünglich als rein analytische Methode angesehen wurde, auch zur Darstellung größerer Mengen Substanzen benutzt worden.

Bevor auf die präparative Gas-Chromatographie eingegangen wird, sollen jedoch noch die neueren Entwicklungen in der analytischen Gas-Chromatographie, wie sie sich seit der letzten ILMAC** ergeben haben, gestreift werden¹.

Vor allem wäre hier auf die in den vergangenen Jahren erzielte Verbesserung der Trennwirksamkeit hinzuweisen. Eingeleitet wurden diese Arbeiten durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von SCOTT und GOLAY.

Danach läßt sich die Trennwirksamkeit einer normalen gepackten Säule sehr stark verbessern, wenn man die in der van-Deemter-Gleichung stehenden Glieder optimal wählt: Die Wirksamkeit einer Säule wird bekanntlich durch die Zahl theoretischer Böden je Säulenlänge oder durch die Bodenhöhe H (in cm) charakterisiert.

Van-Deemter-Gleichung:

$$H = 2\lambda d_p + 2 \frac{\gamma D_G}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_F} \cdot u$$

λ = statistische Unregelmäßigkeit der Packung; d_p = Partikeldurchmesser des Trägers für die Trennflüssigkeit; D_G , D_F = Diffusionskoeffizienten in Gas- bzw. Flüssigkeitsphase; u = lineare Trägergasgeschwindigkeit; γ = Labyrinth-Faktor der Porenkanäle; k' = Produkt aus Verteilungskoeffizient k und dem Verhältnis Flüssigkeitsvolumen : Gasvolumen der Trennsäule; d_f = durchschnittliche Dicke des Flüssigkeitsfilms auf der Trägersubstanz.

* Vortrag gehalten an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

** Vortrag über Gas-Chromatographie bei der ILMAC 1959 von W. SIMON, *Chimia* 14 (1960) 189.

¹ Neuere zusammenfassende Literatur vgl. z. B. E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962. R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase I-III*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1962.

Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, muß man berücksichtigen, daß es nur eine optimale Trägergasgeschwindigkeit gibt, daß der Partikeldurchmesser des Trägers möglichst klein sein soll und daß möglichst wenig Trennflüssigkeit auf dem Träger aufgebracht werden soll, um zu optimalen Trennleistungen zu gelangen. Man kommt so bei gepackten Säulen im Extremfall zu Bodenhöhen von 0,2 mm. Allerdings dauern die Trennungen bei Benutzung längerer Säulen recht lange.

Hier setzten die Arbeiten von GOLAY ein, der einen neuen Typ chromatographischer Säulen einführte, die sogenannten Kapillarsäulen. Es handelt sich hierbei um Kapillaren von 0,1 bis maximal 1,0 mm Durchmesser, deren Innenfläche mit einem dünnen Film Trennflüssigkeit überzogen ist. Solche Kapillarsäulen haben bei etwa gleicher Bodenhöhe wie eine gepackte Säule eine ungleich größere Permeabilität, so daß sehr lange Säulen benutzt werden können. Längen von mehreren hundert Metern und Bodenzahlen von mehreren Millionen sind erreicht worden. Neben der großen Trennwirksamkeit sind bei solchen Kapillarsäulen aber besonders auch die kurzen Analysenzeiten interessant. So ist es möglich, Analysen innerhalb weniger Sekunden auszuführen. Das ist bei der Betriebs-Prozeßkontrolle wichtig, um schnell in einen Prozeß eingreifen zu können. Abb. 1 zeigt die Trennfähigkeit von Kapillarsäulen am Beispiel eines Alkoholgemisches.

In neuerer Zeit haben auch Kapillaren zunehmend Verwendung gefunden, bei denen keine Trennflüssigkeit aufgebracht worden ist, sondern die Innenwand lediglich speziell vorbehandelt ist. Das ist das Analogon der Festkörper-Gas-Chromatographie in der Kapillar-Chromatographie. So haben M. MOHNKE und W. SAFFERT² mit Ammoniak vorbehandelte Glaskapillaren zur Trennung der Wasserstoffisotope benutzt. HALÁSZ und Mitarbeiter³ benutzen graphitierte Kapillaren zur Schnellanalyse von Kohlenwasserstoffen. Die modifizierten Innenflächen der Kapillaren führen auch zu einer größeren aktiven Oberfläche und damit zu einer größeren Belastbarkeit. Da dann bei gleichbleibender Empfindlichkeit mehr Substanz geimpft werden kann, wird die Spurenanalyse auf kleinere Gehalte ausgedehnt. JENTZSCH⁴ hat

² M. MOHNKE und W. SAFFERT, in M. VAN SWAAY, *Gas Chromatography 1962*, Butterworths Scientific Publ., London 1963, S. 216.

³ I. HALÁSZ, Vortrag beim Internationalen Symposium über Gas-Chromatographie, Houston, Januar 1963.

⁴ D. JENTZSCH, Privatmitteilung.

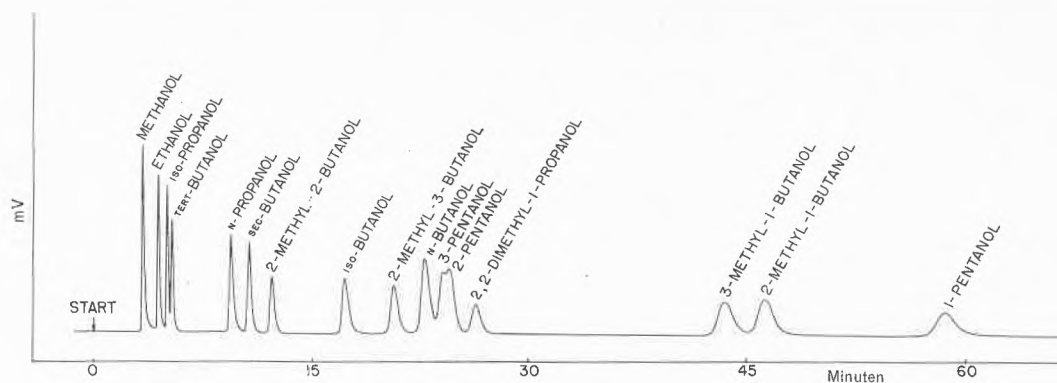


Abb. 1. Trennung von Alkoholen an einer Kapillarsäule (entnommen aus E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962): 30-m-Kapillarsäule (0,45 mm Ø), Trennflüssigkeit Armeen SD; Temperatur 65°C

Kupferkapillaren innen oxydiert und eine schwammige Kupferoxidstruktur erhalten.

Das Vordringen der Festkörperchromatographie ist nun aber nicht nur in der Kapillar-Chromatographie, sondern auch bei der konventionellen Gas-Chromatographie festzustellen. Durch spezielle Vorbehandlungen wird die Adsorptionsfähigkeit eines Adsorbens, wie Silicagel oder Kohle, auf den gewünschten Grad eingestellt und werden z.B. auch höhersiedende Stoffe der Festkörper-Gas-Chromatographie zugänglich. Eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Modifizierung von Adsorbentien ist die Imprägnierung mit kleinen Mengen Trennflüssigkeit^{5,6}. Beim Arbeiten mit diesen aktiven Trägern bewegt man sich im Gebiet zwischen der Adsorptions- und Verteilungschromatographie.

Neben der Variation der Trennsäulenfüllung und der Träger kommt vor allem der Auswahl der geeigneten Trennflüssigkeit größte Bedeutung zu. Als Beispiel einer für Aromaten und Olefine hochselektiven Trennflüssigkeit sei der Cyanoäthyläther des Äthylenglykols angeführt. Abb. 2 zeigt eine Trennung von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswert ist, daß Undecan an dieser Trennflüssigkeit vor Benzol eluiert.

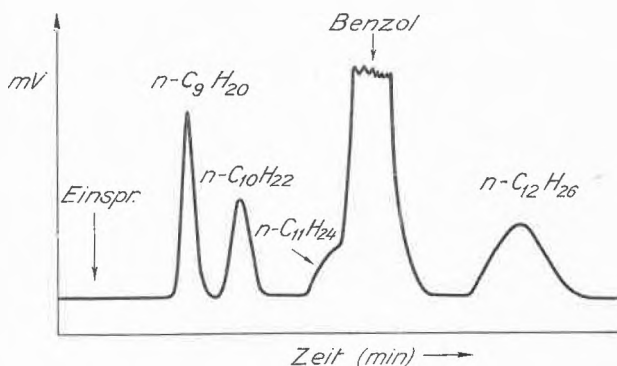


Abb. 2. Trennung von Benzol und n-Alkanen an einer 1-m-Säule mit 20% Äthylenglykol-bis-(propionitriläther) auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm), $T = 70^\circ\text{C}$

⁵ F. T. EGGERTSEN, H. S. KNIGHT und S. GROENNINGS, *Anal. Chem.* 28 (1956) 303.

⁶ I. HALÁSZ und E. E. WEGNER, *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 382.

Die Fortschritte der Gas-Chromatographie in den vergangenen Jahren äußern sich auch in der Entwicklung einer großen Anzahl von Detektoren. Wenn auch die Messung der Wärmeleitfähigkeit heute noch die gebräuchlichste Anzeigemethode ist, haben zwei Entwicklungstendenzen zunehmende Bedeutung erlangt:

1. Hochempfindliche Detektoren für die Spurenanalyse und Kombination mit Kapillarsäulen.
2. Spezifische Detektoren mit selektiver Anzeige für einige Substanzen oder Substanzgruppen.

Unter den hochempfindlichen Detektoren haben Flammenionisationsdetektor und Argon- β -Strahlendetektor die breiteste Anwendung gefunden und Spurenanalysen bis 1 p.p.b. (part per billion) ermöglicht. Wegen seiner besseren Eignung für quantitative Analysen dürfte allerdings in Zukunft der Flammenionisationsdetektor größeres Gewicht gewinnen, während der β -Strahlen-Argon-Detektor auf speziellere Anwendungen beschränkt bleiben dürfte.

So ist eine der vielen möglichen Variationen des β -Strahlendetektors, der Elektroneneinfangdetektor von LOVELOCK⁷, sehr vielversprechend. Bei dem Elektroneneinfangdetektor wird das substanzspezifische Kriterium durch die verschieden hohe Elektronenaffinität organischer Verbindungen gegeben, die z.B. bei Halogenverbindungen besonders groß ist. Ein anderer substanzspezifischer Detektor ist das Massenspektrometer. Nach den Arbeiten von HENNEBERG⁸ kann durch Einstellen auf bestimmte Massenzahlen und kontinuierliche Anzeige der aus der Säule tretenden Fraktionen eine charakteristische Selektivität erhalten werden. Bei komplizierten Gemischen, wie Aromastoffen, dürfte diese Kombination Kapillar-Gas-Chromatographie/Massenspektrometer die einzige aussichtsreiche Methode zur Aufklärung der Komponenten sein.

Denn gerade bei den Kapillarsäulen, bei denen man auf Grund der geringen Substanzmenge am Ende der Säule nicht genügend Substanz zum Auffangen und für die weitere Charakterisierung der Verbindungen mehr

⁷ J. E. LOVELOCK, *Nature* (London) 189 (1961) 729.

⁸ D. HENNEBERG in R. P. W. SCOTT, *Gas Chromatography 1960*, Butterworths Scientific Publ., London 1960, S. 129.

hat, ist die Verwendung spezifischer Detektoren zur sicheren Charakterisierung unerlässlich. Es ist fahrlässig, sich bei komplizierten Gemischen nur auf eine Identifizierung durch das Retentionsvolumen alleine zu beschränken.

Neben den Fortschritten zu immer trennwirksameren Säulen und immer empfindlicheren Detektoren möchte ich Ihr Augenmerk auch noch auf eine andere Entwicklung lenken, die bisher noch nicht den durchaus wünschenswerten Niederschlag in den kommerziell erhältlichen Gas-Chromatographen gefunden hat. Es handelt sich hierbei um die sogenannte Reaktions-Gas-Chromatographie, die von EMMETT und Mitarbeitern⁹ und JANÁK¹⁰ eingeführt worden ist. Man versteht nach DRAWERT¹¹ unter Reaktions-Gas-Chromatographie die Kombination von Reaktoren, in denen chemische Umsetzungen verlaufen, mit gas-chromatographischen Trennsäulen. Die Umsetzungen sollten hierbei im Idealfall kontinuierlich verlaufen, indem die Substanz gemäß dem Schema der Apparatur in Abb. 3 von der Einspritzstelle durch das Trägergas in den Reaktor gespült wird, dort sich kontinuierlich umsetzt, die Umsetzungsprodukte dann in die Säule treten und dort aufgetrennt werden. Der Reaktor kann im Prinzip so betrieben werden, daß bei schnellen Reaktionen die Umsetzung im strömenden Trägergasstrom oder aber bei langsamen Reaktionen im *by-pass* verläuft. Es ist verwunderlich, daß die Möglichkeit zur Reaktions-Gas-Chromatographie bei den handelsüblichen Gas-Chromatographen kaum berücksichtigt wird. An möglichen Kombinationen seien hier z. B. angeführt:

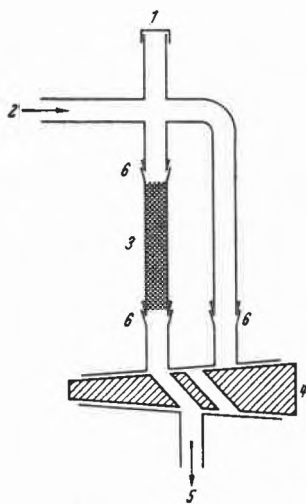


Abb. 3. Schema einer Vorschaltssäule für Reaktions-Gas-Chromatographie (entnommen aus E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962). 1 Probeneinlaß, 2 Trägergaszufuß, 3 Vorschaltkolonne, 4 Dreiweghahn, 5 zur Trennsäule, 6 Schlitze

1. Die Bestimmung von Wasser mit einem Reaktor, der mit Calciumcarbid gefüllt ist, das Wasser in Acetylen umwandelt. Das Acetylen wird gas-chromatographisch bestimmt. Bis zu zehn Analysen je Stunde können ausgeführt werden.
2. Die Analyse von Kunststoffen durch Pyrolyse, d.h. thermische Zersetzung¹⁰. Aus den Pyrolyseprodukten kann auf den Aufbau des Kunststoffes geschlossen werden.
3. Eine gas-chromatographische CH- und N-Bestimmung ist leicht möglich. Bisher hat man zwar noch nicht Verbrennung und gaschromatographische Trennung in einem Arbeitsgang ausgeführt, sondern die bei der C—H-Analyse durch normale Verbrennung entstehenden Gase CO₂ und H₂O, bzw. das aus letzterem durch Umwandlung mit Calciumcarbid entstehende Acetylen, in Kühlfallen aufgefangen, diese Kühlfallen an den Gas-Chromatographen geschlossen und dann ihren Inhalt bestimmt^{12, 13}. Bei Verwendung empfindlicherer Detektoren sollte jedoch Verbrennung und Analyse bei der dann möglichen geringeren Substanzeinwaage kontinuierlich erfolgen können. Auch bei den klassischen Elementaranalysen, die immer noch den größten Anteil der in einem organisch-analytischen Laboratorium auszuführenden Aufgaben darstellen, dürfte somit die Gas-Chromatographie altbewährte Verfahren ablösen.

Als dritte und letzte der größeren Entwicklungsrichtungen wollen wir ausführlicher die *präparative Gas-Chromatographie* behandeln. Lange Zeit war ja die Gas-Chromatographie nur als eine analytische Methode angesehen worden. Obgleich schon vor zwanzig Jahren HESSE¹⁴ unter den experimentellen Bedingungen der Gas-Chromatographie ein kompliziertes Naturstoffgemisch getrennt hat, ist eine mengenmäßige Trennung von verdampfenden Substanzen mit der Gas-Chromatographie lange Zeit als wenig aussichtsreich betrachtet worden. Auch heute streitet man sich noch, bis zu welchen Substanzmengen man fortschreiten kann. Daß aber die frühere «magische Grenze» von 0,1 g schon lange Zeit überschritten ist und man heute schon an Kilogramme denkt, zeigt den Fortschritt.

Gerade die Geschichte der Gas-Chromatographie lehrt, daß frühere Experimente das Ziel hatten, größere Mengen Substanz herzustellen. Sofern wir unsere Betrachtungen auf die am meisten verbreitete Elutionstechnik beschränken, wären zwei prinzipielle Arbeitstechniken zu unterscheiden, die wir als *diskontinuierliche* und *kontinuierliche* Verfahren bezeichnen wollen. Beide Methoden unterscheiden sich in ihrer Ausführung rein äußerlich durch die Substanzführung und die Gewinnung der getrennten Substanzen. Bei der diskontinuierlichen Methode erfolgen diese Arbeitsschritte absatzweise wie

⁹ R. J. KOKES, H. TOBIN und P. H. EMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5860.

¹⁰ J. JANÁK, *Nature* (London) 185 (1960) 684.

¹¹ F. DRAWERT, *Angew. Chem.* 72 (1960) 385.

¹² A. A. DUSWALT und W. W. BRANDT, *Anal. Chem.* 32 (1960) 272.

¹³ O. E. SUNDBERG und C. MARESH, *Anal. Chem.* 32 (1960) 274.

¹⁴ G. HESSE und B. TSCHACHOTIN, *Naturwiss.* 30 (1942) 387.

bei der analytischen Gas-Chromatographie. Beim kontinuierlichen Verfahren wird durch eine geeignete Arbeitsweise Probenaufgabe und Wiedergewinnung fortlaufend möglich.

Zunächst sollen die Möglichkeiten der sogenannten diskontinuierlichen präparativen Gas-Chromatographie aufgezeigt werden. Die am einfachsten erscheinende Möglichkeit, größere Mengen zu trennen, wäre zweifellos in einer Vergrößerung des Säulendurchmessers und aller übrigen Zusatzteile eines Gas-Chromatographen zu sehen. Gerade dieser einfach erscheinende Weg hat aber früher so große Schwierigkeiten bereitet, daß man ihn zunächst aufgegeben hat, da bei orientierenden Untersuchungen ein Ansteigen der Bodenhöhen bei Säulen größeren Durchmessers festgestellt worden ist. So haben z. B. CARLE und JOHNS¹⁵ berichtet, daß beim Übergang von Säulen mit 0,5 cm $\varnothing$ zu Säulen mit 7,5 cm $\varnothing$ die Bodenhöhe um den Faktor 20 größer wird. Auf Grund dieser Messungen hat man daher zunächst die dickeren Säulen verlassen und zwei Umwege zu den größeren Mengen eingeschlagen.

Man hat die auf einmal eingegebenen Substanzmengen auf mehrere parallel geschaltete Säulen kleineren Durchmessers verteilt. Acht Säulen von 1,5 cm Durchmesser ergeben so die Belastbarkeit einer Säule von 4,3 cm Durchmesser. Da die Aufspaltung eines Gasstromes in acht parallele Gasströme und deren Wiederausammenführung ohne Gangunterschied erfolgen muß, werden an die Konstruktion und die Stabilität eines solchen Prinzips außerordentlich große Anforderungen gestellt, die bei einem Routinebetrieb schwer erfüllbar sind. Aus diesem Grund kann man die Parallelschaltung auch nicht beliebig weit treiben und setzt schon dadurch eine obere Begrenzung.

Der zweite Weg, der die Nachteile der Parallelschaltung vermeidet, aber ebenfalls noch auf der Ansicht der geringen Trennwirksamkeit dickerer Säulen basiert, ist die wiederholte Trennung kleinerer Substanzmengen an Säulen von maximal 1,5 cm Durchmesser. Vor allem KOVÁTS, HEILBRONNER und W. SIMON¹⁶ haben dieses Prinzip ausgearbeitet und zu einer außerordentlichen Perfektion gebracht. Die wiederholte Trennung des gleichen Substanzgemisches wird hierbei durch geeignete elektronische Steuerungen programmiert und arbeitet vollautomatisch und selbsttätig. Auf diese Weise konnten durch oftmalige Aufgabe von mg-Mengen immerhin bis zu g-Mengen Reinsubstanz gewonnen werden. Die Möglichkeit zur Benutzung von Säulen mit 1,5 cm übersteigenden Durchmessern schließt gerade die Anwendung dieses Prinzips nicht aus.

Da schon aus Gründen der Zeitersparnis die Möglichkeit zur Trennung größerer Mengen in einem Arbeitsgang nützlich erschien, haben wir größere Untersu-

chungsreihen mit dickeren Säulen ausgeführt¹⁷. Denn auch die wiederholte Aufgabe von Substanz setzt eine obere Grenze, wenn man den Säulendurchmesser auf 1,5 cm beschränkt. Sollten jedoch Säulen von wesentlich größerem Durchmesser noch genügend trennwirksam sein, könnte man dadurch und durch die Kombination mit dem Prinzip der wiederholten Trennung in Mengenbereiche vorstoßen, die heute noch normalerweise der Destillation vorbehalten sind.

Zunächst waren die theoretischen Gründe zu erforschen, welche eine Benutzung dickerer Säulen verbieten würden. Hier war vor allem an den Randeffect zu denken. Prinzipiell ist bei allen Säulen in einer etwa dem halben Partikeldurchmesser des Trägers entsprechenden Schicht am Rand einer mit Füllkörpern versehenen Säule eine weniger dichte Packung vorhanden. Dies kommt durch die geringere Verzahnung der Füllkörper am Rand zustande. Folglich bildet sich am Rand ein schneller als in der Mitte der Säule wandernder Gastrom aus. Bei analytischen Säulen kleineren Durchmessers wird die unterschiedliche Strömung am Rand durch die Querdiffusion ausgeglichen. GOLAY hat darüber Berechnungen angestellt und festgestellt, daß die Trennwirksamkeit auf Grund dieses Randeffectes oberhalb des bis ungefähr 1,6 cm betragenden kritischen Durchmessers nur etwa um den Faktor 1,4 sinkt. Bei größeren Säulen über 5 cm dürfte der Beitrag des Randeffectes auf Grund des sich vergrößernden Verhältnisses Querschnitt: Umfang der Säule wieder weniger bemerkbar sein. Wie aus diesen Betrachtungen ersichtlich ist, kann der geringe Verlust an Trennwirksamkeit, der durch den Randeffect verursacht würde, in Kauf genommen werden. Eine viel größere Schwierigkeit ist jedoch von einer anderen Seite zu erwarten. Eine statistische Regelmäßigkeit (Glieder 1 der van-Deemter-Gleichung) der Packung dürfte bei größeren Säulen viel schwieriger zu erreichen sein. Eine Abschätzung und Voraussage der Parameter, welche die statistische Regelmäßigkeit einer Packung erlauben, ist schwierig, da es hierüber kaum Arbeiten gibt.

HUPE¹⁸ in unserem Arbeitskreis hat nun für das Zustandekommen von Geschwindigkeitsprofilen in gepackten Säulen eine über den Querschnitt veränderliche Porosität verantwortlich gemacht. Danach nimmt die Porosität (definiert als Verhältnis des unbelegten Volumens zum Volumen der Füllkörper) von der Rohrmitte nach außen hin zu. Diese veränderliche Porosität kann dadurch zustande kommen, daß sich beim Füllen von Säulen schräg nach unten verlaufende Schüttflächen ausbilden, auf denen die Träger zur Rohrmitte rutschen und so eine Verdichtung der Packung gegenüber den randnahen Partien bewirken. Das hierdurch zustande kommende Strömungsprofil ist in Abb. 4 dem durch den Randeffect zu erwartenden Profil gegenübergestellt.

¹⁵ D. W. CARLE und T. JOHNS, ISA Proceedings, National Symposium of Instrumental Analysis, 1958.

¹⁶ E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2410, 41 (1958) 275.

¹⁷ E. BAYER und Mitarbeiter, *Z. anal. Chem.* 170 (1959) 278, 181 (1961) 384; *Angew. Chem.* 73 (1961) 525; *Anal. Chem.* 35 (1963) 492.

¹⁸ K. P. HUPE, unveröffentlicht.

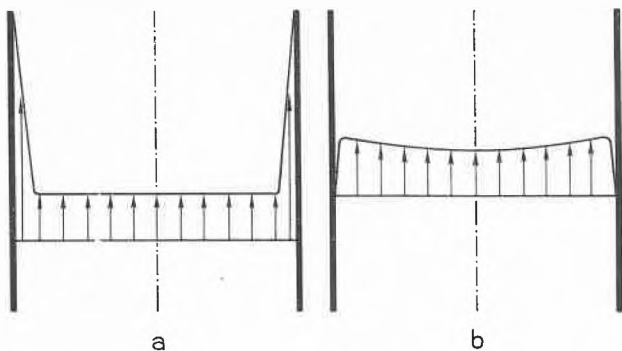


Abb. 4. Strömungsprofile beim Randeffect (a) und nach der Gleichung in dieser Arbeit (b)

Die hier nicht detailliert ausgeführte statistische Behandlung führt zu einem Zusatzglied zur van-Deemter-Gleichung für die Bodenhöhe:

$$H' = 2,835 \frac{d^{0,58}}{u^{1,886}}$$

H' ist der Betrag der Bodenhöhe auf Grund der Porosität, u die mittlere Gasgeschwindigkeit, d ist der Säulendurchmesser. Die Gleichung ist für einen mittleren Partikeldurchmesser des Trägers von 0,25 mm gültig.

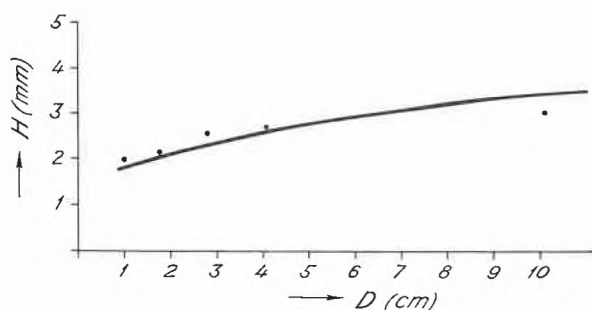


Abb. 5. Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten (Punkte) und nach der Gleichung in dieser Arbeit berechneten Kurve für die Abhängigkeit zwischen Bodenhöhe (H) und Durchmesser (D) präparativer Säulen

Die für die verschiedenen Säulendurchmesser nunmehr errechneten Bodenhöhen stimmen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein, wie Abb. 5 zeigt. Gleichzeitig wird aus dieser Abbildung ersichtlich, daß selbst bei Säulen von 10 cm Durchmesser noch die beachtliche Bodenhöhe von 3 mm theoretisch vorausgesagt und experimentell verwirklicht werden kann. Um einen Begriff von der Größe solcher Säulen zu erhalten, sei auf Abb. 6 verwiesen. Da mit zunehmendem Säulendurchmesser die Kurve in Abb. 5 weniger ansteigt, ist bei noch größerem Säulendurchmesser kaum noch ein wesentlicher Wirksamkeitsabfall zu erwarten, so daß die Herstellung von Säulen von 50 cm und mehr Durchmesser durchaus sinnvoll ist. Verschiedene Maßregeln für die richtige Säulenfüllung lassen sich aus der Hypothese von dem Porositätsgradienten schon heute ableiten. So sollte die Säulenfüllung in präparative Säulen

nicht wie üblich durch einen Trichter eingefüllt werden, da sich gerade hierbei die Schüttkegel ausbilden können. Vielmehr soll die stationäre Phase homogen über den gesamten Querschnitt eingegeben werden. Die Möglichkeit zur Herabminderung des Randeffectes durch genau berechnete Einlegeböden bedarf noch weiterer Messungen der Strömungsprofile.

Bevor an solche Fragen herangegangen werden kann, muß auch noch die reproduzierbare Füllung einer präparativen Säule möglich sein. Über die Reproduzier-

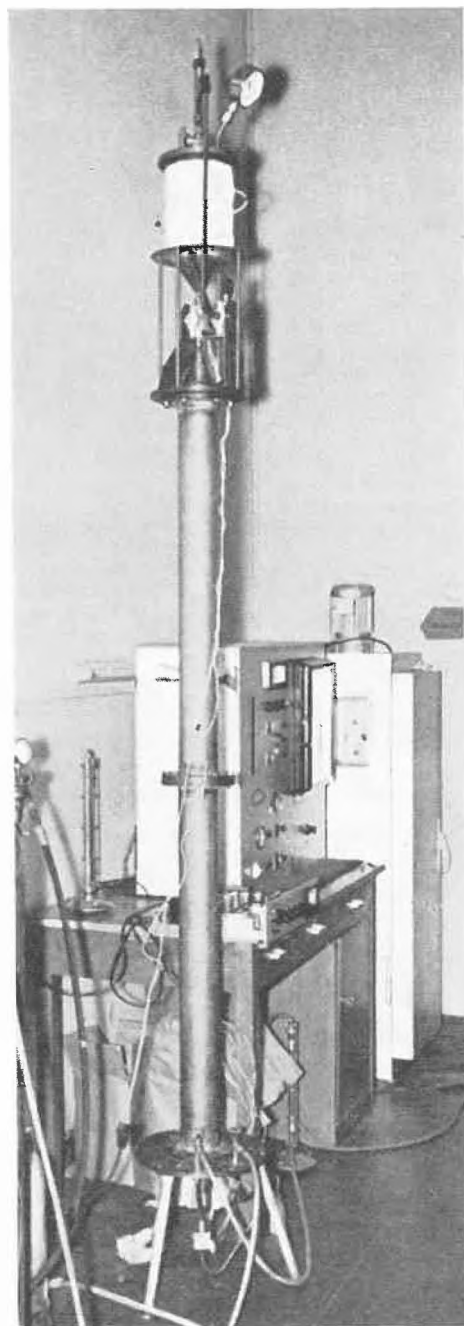


Abb. 6. Ansicht einer präparativen 10-cm-Säule mit Verdampfer-einheit, ohne Thermostat

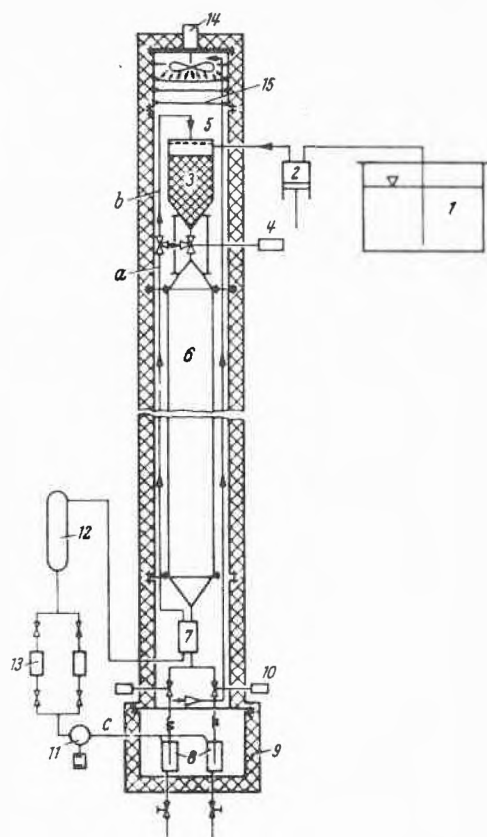


Abb. 7. Schema des präparativen Gas-Chromatographen (entnommen aus E. BAYER, Gas-Chromatographie, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962). 1 Vorratsbehälter des zu trennenden Gemisches, 2 Dosierpumpe, 3 Verdampfungskammer, 4 Dreiweghähne zum Umleiten des Trägergases um Verdampfungskammer, 5 Eintritt des Trägergases in Verdampfungskammer, 6 10-cm-Säule mit konischen Übergängen, 7 Detektor, 8 Kühlfallen, 9 Kryostat, 10 Magnetventile für Fraktionssammler, 11 Umwälzpumpe, 12 Windkessel zum Druckausgleich, 13 Ausfrieraschen mit Aktivkohle zur Reinigung des Trägergases, 14 Ventilator des Thermostaten, 15 Heizung des Thermostaten

barkeit ist schon bei analytischen Säulen sehr wenig gearbeitet worden, obgleich die Herstellung guter Säulen das tägliche Brot des mit Gas-Chromatographen Arbeitenden darstellt. Die derzeitigen Vorschriften zur Füllung von präparativen Säulen ähneln gar alchemistischen Rezepten.

Mit einem gemeinsam mit MACK¹⁹ früher beschriebenen Rütteltisch gelingt jedoch die reproduzierbare Füllung unter Standardbedingungen. Nicht nur die Bödenzahlen und Retentionsvolumina, sondern auch Glied *A* der van-Deemter-Gleichung sind reproduzierbar, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1: Reproduzierbarkeit präparativer Säulen unter standardisierten Bedingungen

Säulenlänge 2 m (1 cm Ø)
Flüssige Phase: Apiezon M auf Kieselgur (0,25 mm)
T = 100 °C
Substanz: *n*-Dekan

Säule Nr.	Packungsdichte g/cm ³	Bodenhöhe (mm)	λ
4	0,312	0,90	0,9
6	0,310	0,85	1,0
9	0,329	0,90	0,8
10	0,341	0,93	1,2
12	0,330	0,90	0,8
15	0,332	0,92	0,8
16	0,335	0,92	0,6

Selbstverständlich sind zur Verwirklichung solcher Trennleistungen auch mehrere apparative Gesichtspunkte zu berücksichtigen, über die schon früher berichtet worden ist¹⁷.

Abb. 7 zeigt das Schema eines Gas-Chromatographen, der zur Trennung von Mengen bis zu 250 g in einem

¹⁹ E. BAYER, K.P. HUPE und H. MACK, *Anal. Chem.* 35 (1963) 492.

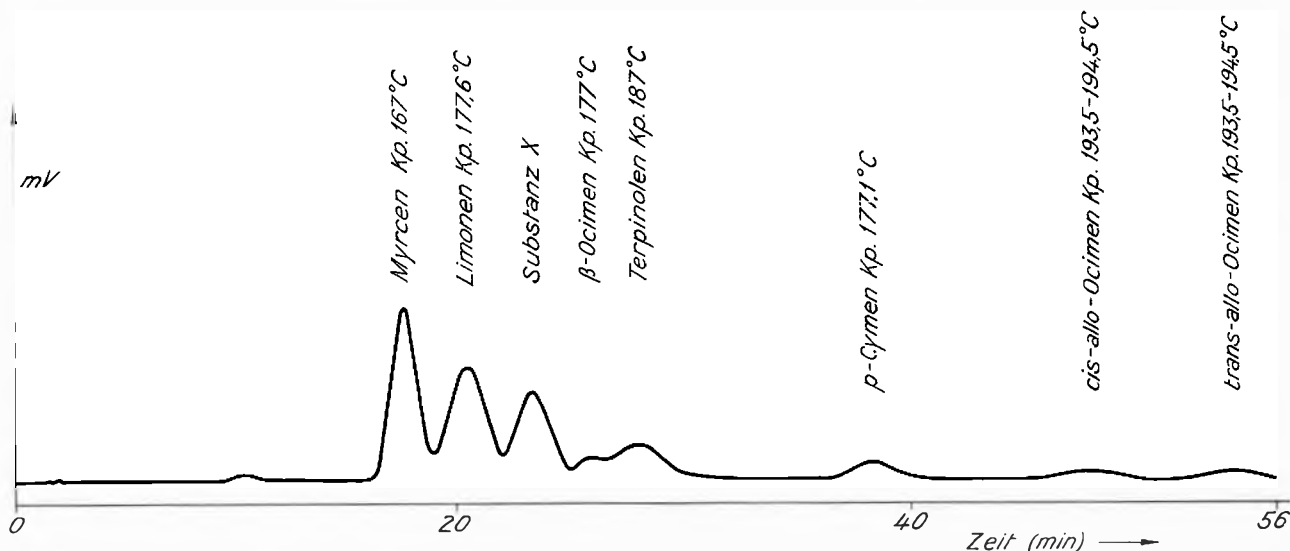


Abb. 8. Abtrennung der Substanz X aus 10 g eines Terpengemisches. Säule: hintereinandergeschaltete 1,8-m-Säule von 6,5 cm Durchmesser und 3,6-m-Säule von 4 cm Durchmesser. Säulentemperatur 134 °C. Gasdurchfluß 1,61 H₂/min. Temperatur der Verdampfungskammer: 175 °C. Stationäre Phase: 20% Äthylenglykol-bis(propionitriläther) auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm)

Arbeitsgang benutzt werden kann. Wesentlich ist, daß die Substanz in einem Pfropfen in die Säule kommt. Hierzu dient die im *by-pass* betriebene Verdampfungskammer, die erst in den Trägergasstrom eingeschaltet wird, wenn alle Substanz in die Gasphase übergeführt ist. Die Zuleitungen zu den Säulen und die Verbindungsstücke zwischen den Säulen müssen den strömungstechnischen Gegebenheiten angepaßt werden. Zur Wiedergewinnung der getrennten Fraktionen kommen neben normalen Kühlfallen auch Abscheider in Frage, die sich des Zentrifugalprinzips bedienen. Für kleinere Mengen bis 1 g sei die von KOVÁTS und WEHRLI²⁰ entwickelte Gaszentrifuge empfohlen, während sich bei größeren Substanzmengen der von BAYER, HUPE und WITSCH¹⁷ entwickelte Zentrifugalabscheider bewährt hat, bei dem durch die Eigenart der Konstruktion dem Trägergas eine kreisförmige Bewegung aufgezwungen wird.

Die Apparatur kann nun automatisiert werden, so daß Probenzuführung und Fraktionierung vollautomatisch elektronisch vom Chromatogramm gesteuert werden. Entsprechende Vorrichtungen sind von HUPE und KUHN²¹ konstruiert worden.

Bei den 10-cm-Säulen können maximal in einem Arbeitsgang 250 g Substanz in 15 bis 40 Minuten getrennt werden. Das bedeutet bei oftmaliger Wiederholung schon Tagesleistungen im kg-Maßstab. Da der Vergrößerung der Säulen bei guter Trennwirksamkeit keine theoretischen Hindernisse entgegenstehen, erscheinen noch größere Tagesleistungen erreichbar.

Abb. 8 zeigt das Chromatogramm der präparativen Trennung eines Terpengemisches und Abb. 9 die Trennung der stereoisomeren Methyläther von Glucose. Die präparative Gas-Chromatographie dürfte heute die schnellste Methode zur Trennung der α - β -Glykoside der Pyranose- und Furanose-Formen von Zuckeräthern sein.

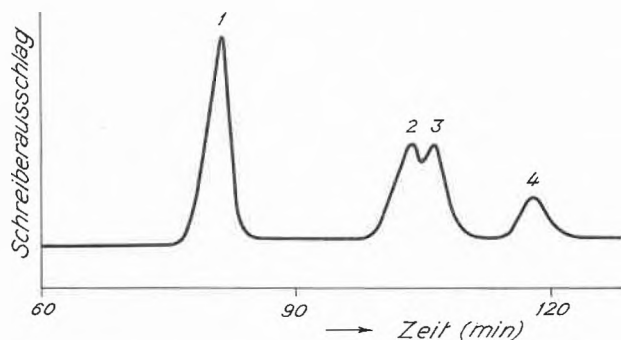


Abb. 9. Trennung der isomeren Zuckermethyläther an 4-m-Säulen (2 cm $\varnothing$) mit 20% LAC-1-R-296-Polyester auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm). $T = 220^\circ\text{C}$

1. 1-Methyl-2,3,4,6-tetramethyl- β -D-(+)-glukosid
2. 1-Methyl-2,3,4,6-tetramethyl- α -D-(+)-glukosid
3. 1-Methyl-2,3,5,6-tetramethyl- β -D-(+)-glukosid
4. 1-Methyl-2,3,5,6-tetramethyl- α -D-(+)-glukosid

²⁰ A. WEHRLI und E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.* 3 (1960) 313.

²¹ K. P. HUPE und H. KUHN, erscheint demnächst.

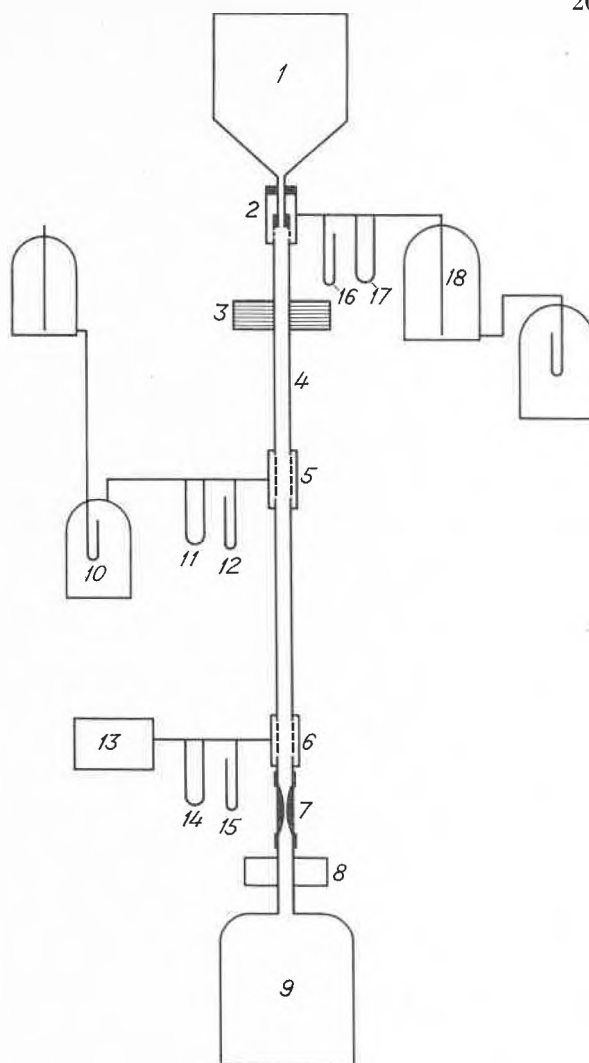


Abb. 10. Schema der kontinuierlichen Anordnung zur Gas-Chromatographie nach PICHLER und SCHULZ²² (entnommen aus der Dissertation von H. SCHULZ, Technische Hochschule, Karlsruhe 1959; vgl. hierzu auch die neuere Arbeit von H. SCHULZ in M. VAN SWAAY, *Gas Chromatographie* 1962, Butterworth, London 1963, S. 225). 1 Behälter für Säulenmaterial, 2 Ableitung von Komponente K_1 im Gemisch mit Trägergas, 3 Vibrator, 4 Säule (Länge: 1 m; Querschnitt: 0,98 cm²), 5 Gasmischzuführung, 6 Trägergaszuführung, 7 Austragdüse, 8 Probennahme von Säulenmaterial, 9 Auffanggefäß für beladenes Säulenmaterial, 10 Vorrat an Gasmisch unter konstantem Druck, 11 Strömungsmessung, Gasmisch, 12 Druckmessung Säulenmitte, 13 Trägergasvorrat unter konstantem Druck, 14 Strömungsmessung, Trägergas, Druckmessung, Säulenfuß, 16 Druckmessung, Säulenkopf, 17 Strömungsmessung, Säulenkopf, 18 Auffanggefäß für Gas vom Säulenkopf unter konstantem Druck

Abschließend soll noch über einige Versuche zur kontinuierlichen Gas-Chromatographie berichtet werden. Eine kontinuierliche Arbeitsweise, d. h. eine fortlaufende Zuführung der Substanzprobe und Abnahme der getrennten Substanzen, ist nur denkbar, wenn sich die üblicherweise (und definitionsgemäß) stationäre Phase und das Trägergas im Gegenstrom zueinander bewegen. Bei einer strengen Definition wären solche Prozesse nicht als Chromatographie, sondern eher als «Gegenstromverteilung unter Chromatographiebedingungen» zu bezeichnen. Diese Verfahren schlagen zum Teil auch eine Brücke zur extraktiven Destillation.

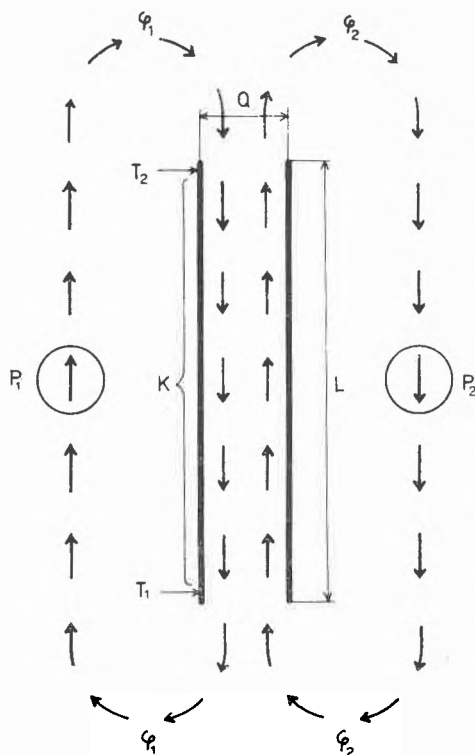


Abb. 11. Schematische Darstellung eines Gegenstromes zwischen zwei Phasen C_1 und C_2 in einem Kanal K mit der Länge L , dem Querschnitt Q und dem Temperaturgefälle $(T_1 - T_2)/L$. Die Pumpen P_1 und P_2 dienen zur Förderung der beiden Phasen. Die Strömung der beiden Phasen erfolgt in der negativen und positiven Z -Richtung (Vertikale der Figur). Entnommen der Arbeit von W. KUHN, A. NARTEN und M. THÜRKAUF²⁵

SCHULZ und PICHLER²² haben die stationäre Phase, die wie üblich aus einem mit Trennflüssigkeit imprägnierten Träger besteht, durch eine mechanische Rüttelvorrichtung entsprechend Abb. 10 im Gegenstrom zum Trägergasstrom bewegt. Durch eine der Retentionszeit angepaßte Geschwindigkeit kann man ein Substanzgemisch in ein oben ableitbares Kopfgas und ein mit der

²² H. PICHLER und H. SCHULZ, *Brennstoff-Chem.* 39 (1958) 149.

Trennflüssigkeit absinkendes Gemisch oder Reinsubstanz trennen, das dann durch thermische Behandlung desorbiert wird. Der Prozeß verläuft kreisförmig. Hingewiesen sei hier auch auf die sogenannte Hypersorption von BERG²³ sowie BENEDEK und Mitarbeitern²⁴. Hierbei handelt es sich um eine Verdrängungschromatographie an Aktivkohle ohne Zusatz von Trägergas. Diese Trennung ist auch schon industriell angewandt worden zur Gewinnung des Acetylens aus den Gasgemischen, die bei der Partialoxydation von Methan entstehen.

Als letztes kontinuierliches Verfahren wollen wir noch die von KUHN²⁵ und Mitarbeitern in Basel beschriebene Anordnung wiedergeben: Gemäß Abb. 11 bewegen sich auch hierbei zwei Phasen, zwischen denen sich die Substanzen verteilen sollen, im Gegenstrom zueinander. Längs der Säule herrscht ein Temperaturgefälle. Da der Verteilungskoeffizient temperaturabhängig ist, kann man das Gefälle so einstellen, daß der Verteilungskoeffizient am oberen Ende zugunsten der nach unten strömenden und am unteren Ende zugunsten der nach oben strömenden Phase liegt. Unter diesen Bedingungen wird die Substanz gegen die Säulenmitte transportiert, kommt bei monotonem Temperaturverlauf an einer Stelle zur Ruhe und kann dort kontinuierlich abgenommen werden.

Über all diese kontinuierlichen Verfahren sind abschließende Urteile ebensowenig möglich wie Voraus-sagen, bis zu welchen Mengenbereichen die diskontinuierliche, aber apparativ kontinuierlich gestaltete präparative Gas-Chromatographie vorstoßen wird. Wenn wir aber die in fünf Jahren geleistete Entwicklung vom mg- in den kg-Bereich betrachten, darf man auch für die kommende Zeit der breiteren Anwendung und der Weiterentwicklung optimistisch sein.

²³ C. BERG, *Chem. Eng. Progr.* 47 (1951) 585.

²⁴ P. BENEDEK, L. SZEPESY und S. SZEPE in V. J. COATES, H. J. NOEBELS und I. S. FAGERSON, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 225.

²⁵ W. KUHN, A. NARTEN und M. THÜRKAUF, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2135.

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

Le rôle des combustions spécifiques dans la régulation de la composition en acides gras des graisses de réserve*

La composition en acides gras des graisses de réserve dépend en partie de la nature des graisses ingérées, mais l'animal supérieur peut modifier la proportion des acides gras de façon à obtenir un tissu adipeux dont les propriétés correspondent à ses besoins. Nous nous sommes

* Communication présentée à la réunion de la Société suisse de Biochimie le 4 mai 1963 à Bâle.

demandé dans quelle mesure la synthèse, les interconversions ou les dégradations spécifiques intervenaient dans cette homéostasie. Nous avons montré que la synthèse préférentielle des acides gras manquant dans le régime, ou la synthèse diminuée des acides gras trop abondants n'intervenait pas comme facteurs de régulation. Bien au contraire, les souris qui ne reçoivent que

Tableau 1: Activités totales retrouvées dans le CO₂ expiratoire après administration d'acide palmitique ou stéarique 1-¹⁴C

Conditions expérimentales: voir texte. Les activités sont données en cpm. 10⁻³.
Les probabilités se rapportent aux différences entre les deux valeurs situées immédiatement au-dessus dans le tableau.

Régime préalable	Acide gras marqué administré au dernier repas	Activité retrouvée dans le CO ₂ après 2 h.	5 h.	8 h.	13 h.
Acide stéarique	Acide stéarique	82	135	148	152
Pas d'acide stéarique	Acide stéarique	29	89	117	144
		0,05 < P < 0,1	0,01 < P < 0,02	0,02 < P < 0,05	environ 1
Acide palmitique	Acide palmitique	255	427	592	617
Pas d'acide palmitique	Acide palmitique	103	168	245	290
		0,02 < P < 0,05	P < 0,001	P < 0,001	P < 0,001

de l'acide palmitique dans leur alimentation en synthétisent davantage que les souris carencées. Enfin, les interconversions d'un acide gras en un autre paraissent peu influencées par la composition du régime ou par celle des graisses de réserve. Il ne restait plus comme facteur possible important de régulation que la combustion spécifique des acides gras excédentaires dont nous allons parler maintenant.

Des souris reçoivent, pendant quatre à cinq semaines, un régime où l'acide palmitique constitue le seul acide gras. Pour d'autres souris, le régime contient tous les acides gras courants sauf le palmitique. Une expérience parallèle est réalisée au moyen d'acide stéarique. Après une période préparatoire de jeûne de 18 h., les souris reçoivent dans un dernier repas 6,8 µg de l'acide gras marqué dont elles ont reçu un excès ou au contraire dont elles ont été privées. On les introduit dans des cages métaboliques, parcourues par un courant d'air de 1,5 l/min. Le CO₂ expiré est recueilli au sortir des cages dans KOH à 10 %, précipité sous forme de BaCO₃, dont on détermine la radioactivité. Des prélèvements sont faits après 2, 5, 8 et 13 h.

Le tableau donne les moyennes des activités totales du BaCO₃ pour chacun de ces temps (tableau 1).

Les différences sont très significatives et particulièrement pour l'acide palmitique, ce qui n'étonnera pas puisque l'administration de cet acide gras correspond paradoxalement à une augmentation de sa synthèse. La régulation principale de la composition en acides gras, et surtout la concentration en acide palmitique, se fait donc grâce à l'oxydation des molécules excédentaires. On peut concevoir l'explication suivante pour rendre compte de la position particulière de l'acide palmitique: son administration en excès sollicite fortement les enzymes mitochondriaux dont certains sont impliqués dans la synthèse des acides stéarique et oléique. La synthèse de l'acide palmitique se produit principalement grâce à un autre système enzymatique qui est très différent du système mitochondrial. Comme la dégradation de l'acide palmitique ne le met pas à contribution, la synthèse n'est pas diminuée et se trouve être proportionnellement supérieure à celle des autres acides gras.

S. ROUS et P. FAVARGER

Institut de Biochimie médicale
de l'Université de Genève

Über Dischwefeldifluorid *

Dischwefeldifluorid, S₂F₂, entsteht nach Berichten von M. CENTNERSWER und C. STRENK¹, M. TRAUTZ und K. EHRMANN², L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN³ sowie J. R. B. MATUTANO und C. OTERO⁴ vorwiegend bei der bereits früher von G. GORE⁵ erwähnten Umsetzung ge-

schmolzenen Schwefels mit Silberfluorid. (Mittels AgF soll sich auch Dischwefeldichlorid in S₂F₂ überführen lassen⁶.) Es gelang uns, zunächst ein Gemisch von Dischwefeldifluorid und Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Dischwefeldichlorid-Dämpfen auf Kaliumfluorsulfinat (KSO₂F)⁷ bei 145 °C zu erhalten und schließlich auch reines S₂F₂ durch Einsatz eines besonders aktiven, hochdispersen Kaliumfluorids (Korngröße 4 µ, Schüttgewicht 340 g/l) darzustellen:

* Eingegangen am 6. Mai 1963. Vorläufige Mitteilung.

¹ M. CENTNERSWER und C. STRENK, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 56 (1923) 2249, 58 (1925) 914.

² M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. prakt. Chem.* 142 (1925) 79.

³ L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN, *J. allg. Chem. (russ.)* 17 (1947) 185.

⁴ J. R. B. MATUTANO und C. OTERO, *An. Real. Soc. Españ. Fis. Quim. (Madrid)* 51 B (1955) 223.

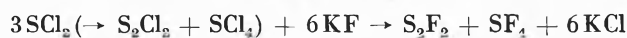
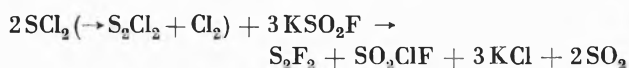
⁵ G. GORE, *Chem. News* 24 (1871) 291.

⁶ C. OTERO und J. R. BARCELO, *An. Real. Soc. Españ. Fis. Quim. (Madrid)* 53 B (1957) 195.

⁷ F. SEEL und L. RIEHL, *Z. anorg. allg. Chem.* 282 (1955) 293.



Der Dampf des Schwefeldichlorids, S_2Cl_2 , reagiert mit KSO_2F und KF wie ein Gemisch aus S_2Cl_2 und Chlor bzw. S_2Cl_2 und SCL_4 :



Bisher sehr widerspruchsvolle und zumeist irrige Literaturangaben über das nun präparativ leicht zugängliche Dischwefeldifluorid konnten überprüft und korrigiert werden. S_2F_2 ist im Gegensatz zu allen anderen Dischwefeldihalogeniden auch in dicker Flüssigkeitsschicht farblos. Flüssiges S_2F_2 siedet bei $-10,6^\circ\text{C}$ (bisherige Literaturangabe⁸: $-38,4^\circ\text{C}$). Die molare Verdampfungsentropie ist $20,8 \text{ cal/Grad}$. Der Schmelzpunkt liegt bei -165°C . Die Molekularformel S_2F_2 läßt sich analytisch und massenspektrometrisch bestätigen. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 757 (st.), 715 (mst.), 693 (st.), 417 (mst.) und 333 (mst.) cm^{-1} . (Die Angaben von MATUTANO und OTERO^{4,6} beziehen sich eindeutig auf das Thionylfluorid, das bei der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel durch Hydrolyse des neben S_2F_2 entstehenden Schwefeltetrafluorides gebildet werden kann.) Auffällig ist das Vorhandensein von drei, im Intensitätsverhältnis bei allen untersuchten Proben gleich bleibenden Banden mit ausgeprägten P,Q,R-Zweigen im NaCl-Bereich.

Dischwefeldifluorid ist mindestens bis 200° kinetisch stabil. Seine gelegentlich bereits beim Absieden der Flüssigkeit eintretende – offensichtlich katalytische – Umwandlung zeigt jedoch, daß es thermodynamisch instabil in bezug auf Schwefel und Schwefeltetrafluorid ist ($2 \text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow 3/8 \text{S}_8 + \text{SF}_4$). Im Hinblick auf die Hydrolyse, die im sauren Bereich zu Schwefel, Tetra-, Penta- und

Hexathionsäure, im alkalischen zu Schwefel und Thio-sulfat führt, und die Umwandlung in andere Schwefeldihalogenide ($\rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{S}_2\text{Br}_2, \text{S}_2\text{J}_2 \rightarrow 2 \text{S} + \text{J}_2$) durch Halogenwasserstoffe oder entsprechende Tetramethylammonium-halogenide in SO_2 -Lösung verhält sich S_2F_2 ebenso wie S_2Cl_2 ($\rightarrow \text{S}_2\text{Br}_2^9, \text{S}_2\text{J}_2^{10}$). Besonders interessant ist, daß Dischwefeldifluorid bereits bei sehr tiefen Temperaturen ($< -80^\circ\text{C}$) durch flüssigen Fluorwasserstoff in (pulvrig-kristallin anfallenden!) S_8 -Schwefel und Schwefeltetrafluorid zerlegt wird. Bortrifluorid ergibt mit S_2F_2 neben Schwefel die bereits bekannte Additionsverbindung $\text{SF}_4\text{BF}_3 (= \text{SF}_3^+\text{BF}_4^-)^{11}$, die selbst wieder in der Lage ist, S_2F_2 katalytisch in SF_4 umzuwandeln. Ein Gasstrom von S_2F_2 , der durch eine Schwefelschmelze von 200°C geleitet wird, nimmt das Element auf und gibt es gasförmig an Quecksilber und nach dem Kondensieren beim Sieden unter Abspaltung von Schwefeldifluorid, SF_2 , wieder kristallin ab. (Auf andere Weise darstellbare Difluorpolysulfane sind gelbe, temperaturbeständigere Öle.)

Nach Ansicht der Autoren ist die bei Verbindungen des Typs S_2X_2 als ungewöhnlich erachtete Struktur $\text{S}=\text{SX}_2$ bzw. S^+-SX_2^- im Falle des Dischwefeldifluorids ernstlich zu diskutieren.

Da sich S_2F_2 mit Glas und Quarz rasch unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd (nicht Thionylfluorid), Siliciumfluorid, Fluorid und Fluosilicat umsetzt, mußten sämtliche Umsetzungen in Apparaturen durchgeführt werden, die vollständig aus Polypropylen, Polytetrafluoräthylen (Hostaffon C2) und Polytetrafluoräthylen (Teflon) bestanden.

⁹ F. FEHÉR und S. RISTIC, *Z. anorg. allg. Chem.* 293 (1958) 311.

¹⁰ F. FEHÉR und H. MÜNZNER, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1150.

¹¹ F. SEEL und O. DETMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 301 (1959) 113.

F. SEEL und D. GÖLITZ

Institut für Anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Chemie-Dissertationen 1962

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

SCHILLER IGNAC: *Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung von Phtalocyanintetrasulfonsäure* (H. ERLÉNMEYER *).

Institut für organische Chemie

BERTHOLD RICHARD: *Die Cardenolide von Parquentina nigrescens* (AFZEL) Bullock (T. REICHSTEIN *).

CURTIS HANS-CHRISTOPH: *Beitrag zur Chemie des Cysteins* (M. BRENNER).

DUNCAN GERALD: I. *Die Glycoside der Wurzeln von Pachycarpus Concolor* E. Mey. – II. *Bullosid* (T. REICHSTEIN *).

* Dissertationsleiter.

FLURY ERICH: *Die Konstitution von Tanghinin* (T. REICHSTEIN *).

GOLD HELLMUT: *Untersuchungen zur säurekatalysierten Hydrolyse von Diazoketonen* (H. DAHN *).

GÖSCHKE RICHARD: *Die Cardenolide der Samen von Pachycarpus Schinzianus. Partialsynthese von Carpogenin und Carpogenol, sowie Identifizierung der Substanz HPU 28 aus Pachycarpus Schinzianus mit Cannogenin* (T. REICHSTEIN *).

HOFFER WALTER: *Aminodiacyl-hydrazin-Umlagerung* (M. BRENNER).

JANIAK PRZEMISŁAW STEFAN: I. α -, β - und γ -Anhydro-digitoxigene, ihre Epoxyde und weiteren Derivate. – II. Isolierung von Adynerin. – III. Konstitutionsaufklärung von Adynerin (T. REICHSTEIN *).

JUSLÉN CAMILLA: *Eine Untersuchung der Cardenolide aus dem Milchsaft von Antiaris toxicaria Lesch (Moraceae)* (T. REICHSTEIN *).

- KROPP ERNST: *Die Solvolyse von α -Hydroxy- und α -Aminoepoxyden* (C. GROB *).
- MEYER ALFRED: *Chemische Untersuchung zum Problem der thermischen Kontraktion des Sehnenkollagens in Abhängigkeit vom Alter* (M. BRENNER *).
- MEYER URS: *Über die Esterglycoside von Pachypodium Saundersii* (T. REICHSTEIN *).
- MOSER HANS: *Zur Kenntnis der Aminoacyleinlagerungsreaktion an aliphatischen O-Aminoacyl- β -hydroxycarbonsäure-N-substituierten Amiden* (M. BRENNER *).
- NIEDERWIESER ALOIS: *Anwendung zur Analyse von Aminosäuren und Dinitrophenylaminosäuren, Unterschiede zwischen Dünnschicht-Chromatographie und anderen Chromatographieverfahren, Entwicklung eines Durchlauf-Verfahrens* (M. BRENNER *).
- PATAKI GYÖRGY: *Dünnschichtchromatographie. I. Anwendung zur Analyse von PTH-Aminosäuren und von Peptiden. II. Theoretische Betrachtungen und praktische Folgerungen. a) Zusammenhänge zwischen beobachtetem R_f -Wert, chemischer Konstitution und Schichtbeschaffenheit. b) Anwendung der Martin-Beziehungen* (M. BRENNER *).
- WEHRLI WALTER: *Die Glycoside des Milchsafes von Antiaris toxicaria Lesch aus Malaya sowie von Antiaris africana Engl. aus Kenya* (T. REICHSTEIN *).
- ZERGENYI JANOS: *Elektrostatistische Effekte in mesomeren organischen Molekülen* (C. GROB *).

Physikalisch-Chemisches Institut

- BALMER GOTTFRIED: *Untersuchungen über die Selbstvernetzung von Polyvinylalkohol mit Terephthalaldehyd in saurem Medium* (W. KUHN *).
- TOTH ISTVAN: *Änderung von chemischen Gleichgewichten beim mechanischen Dehnen von Gelen* (W. KUHN *).

Institut für Farbenchemie

- DÖTZER JOHANNES: *Beiträge zur Inversion der Auxochrome* (R. WIZINGER *).
- ROTTA GÖTZ: *Über die Einflüsse von Äthylenoxyaddukten auf das Färben von Wolle und Nylon* (H. ZOLLINGER *).
- SENN CHRISTOPH: *Über die Hydrolyse reaktiver Zellulosefärbungen* (H. ZOLLINGER *).

Physiologisch-Chemisches Institut

- GOETSCHEL JEAN-DANIEL: *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Schlafmitteln unter Benützung von Tritium und ^{14}C -Signierungen* (K. BERNHARD *).
- HAUSHEER LISBETH: *Vorkommen und Zusammensetzung von Cerebrosiden in der normalen und arteriosklerotischen menschlichen Aorta und im menschlichen Plasma* (K. BERNHARD *).
- LEISINGER SUSANNE: *Die Abhängigkeit der Fettsäurezusammensetzung der Leber- und Depotlipide bei säugenden und mit verschiedenen Fettdiäten ernährten Ratten* (K. BERNHARD *).

Pharmazeutisches Institut

- RAGAB MOHAMMED EL SAYED: *I. Ozonolyse von Diacetylgitoxigenin. – II. 16-epi-Gitoxigenin und 3-Acetyl-17 β -H-gitoxigenin. – III. 14 β -Artebufogenin* (K. MEYER *).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- BRUNNER PAUL: *Über die Oxydation von Manganhydroxid und das Verhalten der Oxydationsprodukte* (W. FEITKNECHT *).

- LUDI ANDREAS: *Lichtabsorption und Struktur der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Kobalt, Nickel und Kupfer und von oxidischen Eisen(III)-Verbindungen* (W. FEITKNECHT *).
- KREIENBÜHL LEO: *Die Anwendung radiochemischer Analysenmethoden zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Gallium und Aluminiumoxid* (W. BUSER, W. FEITKNECHT und P. LERCH).*

Institut für organische Chemie

- DAENIKER HENRI EDUARD: *Vergleichende thermodynamische Untersuchungen an den binären Systemen Tetrahydrofuran-Wasser und Diäthyläther-Wasser* (R. SIGNER *).
- FEITKNECHT-STEINMANN URSULA: *Die Bindung verschiedener Alkalisalze durch Casein* (R. SIGNER *).
- GUNZINGER BENNO KURT: *Beiträge zur Polyphosphatfraktionierung von humanem Plasma* (Hs. NITSCHMANN *).
- ROTH BERNHARD M.: *Synthesen und stereochemische Untersuchungen an Pentantetrolen-1,2,4,5* (H. SCHALTEGGER *).
- TÜRLER HANS: *Beitrag zum Problem der gaschromatographischen Aminosäure-Analyse* (Hs. NITSCHMANN *).

Medizinisch-Chemisches Institut

- BAUMANN PETER: *Das Verhalten von Serum-Enzymen bei sportlichen Leistungen* (H. AEBI *).
- EPPENBERGER HANS-MAX: *Die Ontogenese von zytoplasmatischen Enzymen beim Hühnerembryo* (H. AEBI *).
- VON FELENBERG ROLAND: *Die glykolytischen Enzymmuster von Leber, Niere, Skelett-Muskel, Herzmuskel und Großhirn bei Ratte und Maus* (H. AEBI *).
- STOCKER FRANCO: *Die Abhängigkeit der Monoaminoxidase-Aktivität und peroxydatischer Umsetzungen von der Mitochondrienstruktur* (H. AEBI *).

Pharmazeutisches Institut

- CLAREN ALFRED: *Prüfung von Verbandgaze aus reiner Baumwolle und mit Kunstfaserbeimischung* (E. STEINEGGER *).
- HILFBIKER MICHEL: *Spasmolytica und Parsympatholytica im Rahmen der pharmazeutisch-chemischen Analyse* (A. BÜRGIN *).
- KELLER JÖRG: *Unterteilung der natronalkalischen Ätherphase in der organischen Arzneimittelanalyse am Beispiel von Chinin-Codein-Strychnin mit Hilfe der Säulenchromatographie* (A. BÜRGIN *).

Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

- NÄF ADOLF: *Über Benzofluorene und Versuche zur Darstellung von Benz-indeno-fluorenen* (L. CHARDONNENS *).
- SUNDER-PLESSMANN PAUL: *Beitrag zur Synthese von Aza-indenofluorenen* (L. CHARDONNENS *).

Institut de chimie physique

- HUWYLER SEBASTIAN: *Elektronenverteilung und Substitutionsreaktionen des Naphthalins* (O. KLEMENT *).

Université de Genève

Laboratoire de chimie analytique

- DA CUHNA ANTONIO: *Etude analytique et dosage de la vitamine B₁₂* (D. MONNIER *).

JANSTEIN WOLFGANG: *Electrophorèse sur papier de quelques métaux en présence d'agents complexons. Tentative de dosage des cations sur papier par fluorescence aux rayons X* (P. E. WENGER*).

PROD'HOM GILBERT: *Analyse des traces dans l'industrie métallurgique. Application au dosage du zinc et du cuivre dans les matières premières et les produits de l'industrie de l'aluminium* (D. MONNIER*).

SABA REDA: *Etude analytique et dosage des sels de streptomycine et de dihydrostreptomycine: applications aux produits pharmaceutiques* (D. MONNIER*).

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique

HUNKELER FELIX: *Recherches sur les monoesters phosphoriques* (E. CHERBULIEZ*).

Institut de Biochimie médicale

CHMOULIOVSKY-MOGHISSI MELAHAT: *Recherches sur le mode d'action de l'acide linolique dans l'abaissement de la cholestérolémie* (P. FAVARGER*).

Laboratoire de pharmacie galénique

PANAHANDEH MOSTAFA: *Etude de quelques formes galéniques de la pharmacopée helvétique (VI^e éd.): Soluté injectable et suppositoires de Mersalyl, comprimés de Pyridoxine* (A. MIRIMANOFF*).

RUTSCHMANN THÉRÈSE: *Etude expérimentale de quelques préparations galéniques nouvelles de la pharmacopée helvétique (Méthadone, Péthidine, Tétracycline, Chlor- et Oxytétracycline)* (A. MIRIMANOFF*).

Université de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

DU PASQUIER GÉRALD: *Contribution à l'étude du système primaire $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* (R. FLATT*).

KALO ABDEL MAGID: *Contribution à l'étude des systèmes de solubilité des nitrates doubles de terres cériques trivalentes et de cations monovalents* (R. FLATT*).

Institut de chimie organique

BASTIAN JEAN-MICHEL: *Synthèse de composés macrocycliques par l'action de l'amalgame d'aluminium sur les diimines des polyméthylènedioxy-2,2'-dibenzaldéhydes* (H. DAHN*).

GODAT JEAN-PIERRE: A. *Un nouveau réactif pour la caractérisation des aldéhydes: le d,1-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane*. B. *Contribution à l'étude des diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes et des diaryl-1,3-diphényl-4,5-imidazolidines* (H. DAHN*).

Institut de Biochimie

BLANC BERNARD: *Les protéines du lactosérum, leurs relations avec l'immunité et le métabolisme du fer* (H. ISLIKER*).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

FRIEDLI WALTER: *Radiochemisch-analytische Untersuchungen an seltenen Erden und Uranspaltprodukten mit Hilfe der Methode der elektrophoretischen Ionenfokussierung* (E. SCHUMACHER*).

SCHNELL SIDNEY PETER: *Beitrag zu Reduktionen mit Lithium-Aluminiumhydrid. - Reduktion von Carbonsäureamiden, Aziden und Hydroxylamin-Derivaten mit Lithium-Aluminiumhydrid* (E. SCHUMACHER*).

Organisch-Chemisches Institut

ALBERS-SCHÖNBERG GEORG: *Die Strukturen des Plumericins, Isoplumericins, β -Dihydroplumericins und der β -Dihydroplumericinsäure* (H. SCHMID*).

HUWYLER SIEGFRIED: *Über das 9-(β -D-Ribopyranosyl)-adenin* (M. VISCONTINI*).

WEISSMANN CHARLES: *Strychanon, ein Abbauprodukt des Strychnins und dessen Beziehungen zu den Calebassen-Alkaloiden* (P. KARRER und H. SCHMID*).

Physikalisch-Chemisches Institut

VARDE EVA: *Die Schmelzkurve und der Volumensprung am Schmelzpunkt von N_2 , NO, N_2O , CO_2 und CO. - Der Trennfaktor der Stickstoffisotope im System NO/CH_4 bei 111,2° K* (K. KLUSIUS*).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für anorganische Chemie

GEIER GERHARD: *Untersuchungen von mono- und polynuklearen Vanadaten und Wolframaten mittels einer Strömungsapparatur* (G. SCHWARZENBACH*).

MAGYAR BALAZS: *Binukleare Chromkomplexe (Rhodo- und Erythrosalze von Chrom [III])* (G. SCHWARZENBACH*).

WIDMER MICHAEL: *Über die Löslichkeit des schwarzen Quecksilbersulfids* (G. SCHWARZENBACH*).

Laboratorium für organische Chemie

BERTELE ERHARD: *Untersuchungen zur Synthese von Corrinverbindungen* (A. ESCHENMOSER*).

EBERLE MARCEL: *Zur Konstitution der Galbaresensäure* (O. JEGER*).

GERLACH HANS: *Über die Konstitution und Konfiguration der Makrotetrolide Nonactin, Monactin, Dinactin und Trinactin* (V. PRELOG*).

GUGLIELMETTI LEONARDO: *Recherches sur la biogenèse du lupéol, de la bétuline et de l'acide bétulique* (D. ARIGONI*).

IMMER HANSUELI: *Weitere Untersuchungen über die Oxydation einwertiger Steroidalkohole mit Blei(IV)-acetat* (O. JEGER*).

JAKOBER PETER: *Synthetische Versuche in der Bicyclo-[3,1,0]-hexan-Reihe* (A. ESCHENMOSER*).

KAMBER BRUNO: *Zur Oxydation einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat* (O. JEGER*).

PFIEFFNER ALBERT: *Isolierung und Konstitutionsermittlung von Marticin und Isomarticin, zwei neuen Welketoxinen aus Fusarium Martii* (E. HARDEGGER*).

RIGASSI NORBERT: *Synthese von Iso-orchinol und verwandten Verbindungen* (E. HARDEGGER*).

SCHIEFFOLD ROLF: *Aufbau eines die Ringe B und C umfassenden Zwischenproduktes zur Synthese von 1,7,7,12,12-Pentamethylcorrin* (A. ESCHENMOSER*).

SCHIEDEGGER ULRICH: *Über zwei stereoisomere Ketale aus Manool* (O. JEGER*).

SCHMIDT THOMAS: *Beiträge zur Synthese des Javanicins* (E. HARDEGGER*).

THRONSEN HANS-PETTER: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen α,β -ungesättigter Ketone* (O. JEGER*).

WEGMANN DOROTHÉE: *Untersuchung von Säure-Basen-Gleichgewichten in Essigsäure mit Hilfe der Glaselektrode* (E. HEILBRONNER*).

WEHRLI HANSULI: *Photochemische Reaktionen gesättigter Steroidketone* (O. JEGER *).

Laboratorium für physikalische Chemie

BOMMER PETER: *Beiträge zur Bestimmung von chemical shifts: A. Additivität des chemical shift. B. Doppelresonanz* (H. PRIMAS *).

ERNST RICHARD: *Kernresonanz-Spektrographie mit stochastischen Hochfrequenzfeldern. Zur Konstruktion eines optimalen Kernresonanz-Meßkopfes* (H. PRIMAS *).

Technisch-Chemisches Laboratorium

BODMER-STRAKOSCH RENÉE: *Beitrag zur Polymerisation des Äthylens* (H. HOPFF *).

BRACHER HANS: *Über die Darstellung und Polymerisation von 4,6-Di-(2'-aminoäthyl)-5,5-dimethyl-azelainsäure-lactam* (H. HOPFF *).

GHERTSOS ATHANASIOS: *Über das 1,3,5-Triphenylbenzol und seine Derivate* (H. HOPFF *).

GUYE JEAN-FRÉDÉRIC: *Zur Kenntnis der Vinylanthracene, Vinylanthrachinone und Epoxiäthylanthrachinone* (H. HOPFF *).

JAGROVIC PETAR S.: *Studien auf dem Gebiet der hydrophilen Spinnfasern* (H. HOPFF *).

Photographisches Institut

TOMAMICHEL FRANZ: *Untersuchungen über den Intensitätsumkehrereffekt* (J. EGGERT *).

TRAUTWEILER FRANZ: *Über iridiumhaltige, solarisierende Ammoniak-Emulsionen* (J. EGGERT *).

Agrikulturchemisches Institut

HEIM PETER: *Über die Einwirkung von Alkali auf Pektinstoffe* (H. DEUEL, H. NEUKOM *).

HESS ROLAND: *Abbau von Silikagel mit o-Diphenolen* (H. DEUEL, A. GUYER, H. NEUKOM *).

HUI PAUL: *Untersuchungen an Galaktomannanen* (H. DEUEL, E. HARDEGGER, H. NEUKOM *).

KÜNDIG WERNER: *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Schleimstoffe des Weizenmehls* (H. DEUEL, E. CRASEMAN, H. NEUKOM *).

Institut für Tierernährung

SCHNEEBERGER HENRI: *Über die energetische Wirkung von Na-Azetat, Na-Butyrat und Glukose beim ausgewachsenen Kaninchen* (E. CRASEMANN *).

Pharmazeutisches Institut

CORDES GÜNTER: *Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der lokalanästhetischen Wirkung bei einigen Procain-Homologen* (J. BÜCHI *).

JASPERSEN HANS-PETER: *Beitrag zum Studium pharmazeutischer Inkompatibilitäten (mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Stickstoffbasen)* (J. BÜCHI *).

MOHS MARTIN: *Synthese und Eigenschaften neuer isosterer Derivate des Procains* (J. BÜCHI *).

NABIL ABOUL-ENEIN M.: *Synthese einiger Pyrazolidin- und N-Phenylpyrazolidin-Derivate (Monoaminoxidase-Hemmer)* (J. BÜCHI *).

VON MOOS ROLF: *Die Auftrennung der Opiumhauptalkaloide mit Ionenaustauschern* (J. BÜCHI *).

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die Landwirtschaftliche Hochschule Stuttgart-Hohenheim hat den Leiter des Instituts für Tierernährung der ETH, Zürich, Prof. Dr. Dr. h. c. EDGAR CRASEMANN, in Anerkennung seiner Forschungen auf dem Gebiet der Futtermittelkonservierung und energetischen Futtermittelernährung zum Ehrendoktor ernannt.

Prof. Dr. VLADIMIR PRELOG wurde von der Universität Liverpool zum Ehrendoktor ernannt.

Die Universität Zürich verlieh anlässlich ihrer Stiftungsfeier die Würde eines Ehrendoktors an Prof. Dr. ALEXANDER VON MURALT, Bern, in Anerkennung seiner ständigen und erfolgreichen Bemühungen um die Förderung der wissenschaftlichen Forschung in der Schweiz.

Die Universität Madrid verlieh den Titel eines Ehrendoktors an Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Basel.

Prof. Dr. C. F. FREIHERR VON WEIZSÄCKER, Direktor des Philosophischen Seminars der Universität Hamburg, hat für seine naturwissenschaftlichen, philosophischen und literarischen Verdienste den Friedenspreis des deutschen Buchhandels 1963 erhalten.

Prof. Dr. F. SONDHEIMER, Leiter der Abteilung für organische Chemie am Weizman-Institut Rehovot, erhielt für seine Beiträge zur Chemie der Naturstoffe, insbesondere seiner Synthesen auf dem Gebiet der Steroide und der ungesättigten makrozyklischen Verbindungen, vom Council of the Chemical Society, London, die Corday-Morgan-Medaille.

Prof. Dr. R. S. MULLIKEN, Chicago, erhielt den Peter-Debye-Preis für physikalische Chemie der American Chemical Society für seine grundlegenden Beiträge zur Theorie der chemischen Bindung.

Universität Zürich. PD Dr. ANDRÉ DREIDING und PD Dr. CONRAD HANS EUGSTER wurden zu außerordentlichen Professoren für organische Chemie befördert. – Anstelle des wegen Erreichung der Altersgrenze zurücktretenden Prof. Dr. HANS FISCHER wurde Prof. Dr. PETER GAUDENZ WASER zum Ordinarius für Pharmakologie und Pharmako-Therapie gewählt. – Es haben sich habilitiert: Dr. WOLFGANG VON PHILIPSBORN für das Gebiet der organischen Chemie und Dr. JEAN-PIERRE SCHOBINGER für das Gebiet der Philosophie mit besonderer Berücksichtigung der Philosophie der Wissenschaften.

Eidgenössische Technische Hochschule. PD Dr. HANS-GEORG ELIAS wurde als Assistenz-Professor für organisch-chemische Technologie, insbesondere makromolekulare Chemie, gewählt. – Dr. WALTER SCHNEIDER hat sich als Privatdozent für das Gebiet der speziellen anorganischen Chemie habilitiert und Dr. MARCEL SOLIVA für das Gebiet «Spezielle Probleme der Pharmazeutischen Technologie».

Technikum Winterthur. In Winterthur wurden das neue Physikgebäude und andere Erweiterungsbauten des Technikums, für die ein Kredit von 7,8 Millionen Franken bewilligt worden war, offiziell eingeweiht. Das Physikgebäude konnte als erste Baustappe bereits im August 1960 in Betrieb genom-

men werden, während die Erweiterung des Chemiegebäudes und die neue Laboratoriumshalle für chemische Verfahrenstechnik auf das Sommersemester 1962 bezogen werden konnten.

Schweizerische Aluminium AG. Das unter der Firmabezeichnung «Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft» weltbekannte Unternehmen der Metallindustrie hat seinen Namen in «Schweizerische Aluminium AG» (Aluminium Suisse S.A., Alluminio Svizzero S.A., Swiss Aluminium Ltd.) abgeändert. Diese Änderung wird mit der Verwechslungsgefahr mit Konkurrenz-

firmen auf dem Gebiete der internationalen Tätigkeit der Firma, insbesondere in Entwicklungsländern, begründet.

Dr. A. Wander AG. Es wurden neu in den Verwaltungsrat gewählt: Dr. med. A. WANDER jun., London, und Dr. iur. M. GOSSEWEILER jun., Barcelona.

Chemie Holding Ems AG. BRUNO E. SAAGER, Mitglied der Generaldirektion der Schweizerischen Bankgesellschaft, und Dr. JOHANN GIESEN, Chef der Forschungsabteilung der Emser Werke AG, wurden neu in den Verwaltungsrat gewählt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Juni: Prof. Dr. KARL WOLF (Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen), Untersuchungen des mechanisch-thermischen Verhaltens von Copolymeren mit Hilfe der Torsionsschwingungsmethode. – 4. Juli: Prof. Dr. J. W. LINNETT (Queen's College, Oxford), A Re-Examination of the Lewis-Langmuir Octet Rule.

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Juni: Prof. Dr. OCHOA SEVERO (University College of Medicine, New York), Chemical Basis of Heredity; The Genetic Code.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 20. Juni: Dr. F. POLLAK (Research Laboratory, Kodak Ltd., Harrow), Moiré-Erscheinungen im farbigen Rasterdruck. – 4. Juli: Dr. N. SCHÄETI (Paillard S.A., Yverdon), Automatische Belichtungssteuerung in Kinaufnahmeapparaten und photographischen Kameras. – 11. Juli: K. PFISTER (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Bericht über den 6. Internationalen Kongress über Kurzzeit-Photographie und Hochfrequenz-Kinematographie.

Société chimique de Genève. 21 juin: Prof. Dr. J. D. DUNITZ (ETH, Zürich), The Conformations and Strain Energies of Medium Rings.

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft. Die 143. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft findet vom 30. August bis 1. September 1963 in Sitten statt. Es werden folgende Hauptvorträge gehalten: Prof. Dr. MARC SAUTER (Universität Genf), Aspects du Valais, il y a cinq millénaires. Dr. F. CHASTELLAIN (Lausanne), De quelques problèmes posés par l'intervention de la chimie dans la nature. Prof. Dr. M. S. WATANABE (New York), Was ist Kybernetik?

Internationale Studientagung über die industrielle Anwendung von Radioisotopen. Das Europäische Atomforum (FORATOM) und die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) veranstalten am 19./20. September 1963 im Physikgebäude-Neubau der ETH in Zürich gemeinsam eine Internationale Studientagung über die industrielle Anwendung von Radioisotopen. Diese Tagung will die in der Industrie tätigen Ingenieure und Techniker über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Radioisotopen informieren und ihnen praktische Anregungen für ihre tägliche Arbeit vermitteln. Die Anmeldeformulare und das Programm sind erhältlich bei der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 138, Bern 2, Telefon (031) 2 03 82.

Internationales Symposium für Makromolekulare Chemie. Unter Beteiligung der IUPAC findet vom 1. bis 5. Juli 1963 in Paris eine Tagung zum obgenannten Thema statt. Es werden u. a. folgende Gebiete behandelt: Kinetik der stereospezifischen Polymerisation, Polymerisationskatalyse, Polymerisation fest/flüssig, elektrische Leitfähigkeit von Polymeren und natürliche Polymere. Näheres ist zu erfahren durch das Organizing Com-

mittee, International Symposium of Macromolecular Chemistry, 11, rue Pierre-Curie, Paris 5^e.

International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. Die 14. Tagung des C. I. T. C. E. findet vom 19. bis 25. August 1963 in Moskau statt. Das Hauptthema der Tagung lautet: Grundlagen der elektrochemischen Erscheinungen an Grenzflächen (Doppelschichten, Adsorption, Halbleiter). Auskunft erteilt das C. I. T. C. E.-Generalsekretariat, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1963. Der abwasserbiologische Herbstkurs unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN findet vom 7. bis 11. Oktober 1963 an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München statt. Die Themen sind: Industrieabwässer – Neuere Behandlungsverfahren – Anforderungen an Reinigung und Entgiftung. Anmeldungen sind bis zum 25. September 1963 an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22, zu richten. Die Kursgebühren betragen einschließlich der Fahrtkosten für die Exkursion DM 70.–.

2. Internationales Symposium über Probleme der elektrochemischen Korrosion und Passivität. Die Chemische Gesellschaft der DDR veranstaltet dieses Symposium gemeinsam mit dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden vom 5. bis 7. Dezember 1963. Der Themenkreis wird Fragen der Theorie der elektrochemischen Korrosion, der anodischen Passivität, der Wirkung von Inhibitoren und der Eigenschaften von anodischen Deckschichten umfassen.

Schweizerische Gesellschaft für Feintechnik. Diese neugegründete Gesellschaft setzt sich zum Ziele, Fragen der Ausbildung auf feintechnischem Gebiet an Hochschulen, Ingenieurschulen usw. an die Hand zu nehmen, aber auch durch die Organisation von Fachtagungen, die Vermittlung wissenschaftlicher und technischer Dokumentation sowie die Behandlung von Forschungsfragen, die theoretischen und damit auch die praktischen Kenntnisse auf dem Gebiete der Feintechnik zu vertiefen. Ferner ist vorgesehen, mit ähnlich gearteten nationalen und internationalen Gesellschaften Kontakte aufzunehmen. Zum Präsidenten wurde F. PAGAN, Delegierter des Verwaltungsrates der Firma Paillard S.A. in Yverdon gewählt. Die Geschäftsstelle befindet sich beim Sitz des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller in Zürich, General-Wille-Straße 4.

Fatty Abstracts. Foster D. Snell, Inc.'s. Calkin & Bayley Division, 29 West 15th Street, New York 11 (N. Y.), hat diese neue Schrift in der Reihe der Blätter für Marktforschung herausgebracht. Sie erscheint monatlich und enthält wichtige Angaben über den Markt von Ölen, Seifen, Fetten, Wachsen usw. Das Jahresabonnement kostet \$ 36.00.

Phenol Bulletin. Die Hooker Chemical Corporation, Niagara Falls (N. Y.), hat eine 20 Seiten starke Broschüre über Phenol herausgegeben. Sie ist auf Anfrage als Bulletin Nr. 169 erhältlich.

Verzeichnis der F. W. Berk-Erzeugnisse in sechs Sprachen. Die Firma F. W. Berk & Co. Ltd., Berk House, P.O. Box 500, 8 Baker Street, London W.1, hat eine neue Broschüre herausgegeben, die ein Verzeichnis aller von dieser Firma erzeugten Produkte in englisch, französisch, deutsch, spanisch, italienisch und russisch enthält. Sie wird Interessenten auf Anfrage kostenlos zugestellt.

Light's Preisliste 1963/64. Die L. Light & Co. Ltd., Colnbrook (Bucks., England), hat für 1963/64 einen über 100 Seiten starken Katalog ihrer Produkte herausgegeben. Er umfaßt organische und biochemische Substanzen, Enzyme, Alkaloide, Steroide, Farbstoffe, Gifte usw. Interessenten erhalten ihn gratis auf Anfrage.

Neues Werk des Alfa-Laval/De-Laval-Konzerns. In Tumba (Schweden) hat die Aktiefolaget Separator Stockholm, die Muttergesellschaft der in der ganzen Welt verbreiteten Alfa-Laval/De-Laval-Organisation, eine der modernsten Fabriken in Schweden errichtet, in der ungefähr 150 verschiedene Typen von Separatoren hergestellt werden, wie Molkereiseparatoren, Marineseparatoren zur Reinigung von Dieselöl, ferner Separatoren für die Klärung von Bier und Fruchtsäften, vegetabilischen und animalischen Ölen, sowie für die chemisch-technische Industrie (Cellulose, Stärke, Petrochemie usw.). Die Kosten der Tumba-Fabrik, einschließlich des Umzuges von Stockholm, beliefen sich auf etwa 35 Millionen schwedische Kronen. In der Schweiz wird die AB Separator Stockholm vertreten durch das Ingenieurbureau Wenger & Cie, Zürich, Bahnhofstraße 77.

Neue Anlage zur Herstellung von Polyäthylen hoher Dichte. Die U.S. Industrial Chemicals Co., Division of National Distillers and Chemical Corp., hat die neueste Anlage zur Herstellung von Polyäthylen hoher Dichte in Houston (Texas, USA) in Betrieb genommen. Die Jahreskapazität beträgt 27 000 Tonnen. Das in dieser neuen Anlage nach einer Phillips-Lizenz erzeugte lineare Polyäthylen wird von der U.S.I. unter dem

Warenzeichen Petrothene auf den Markt gebracht, unter dem bisher auch das konventionelle Polyäthylen vertrieben wurde.

Neues Versuchslaboratorium für nucleare Brennstoffe. Die General Electric Company (USA) hat ein Atomlaboratorium eingerichtet, das den Forschungs- und Entwicklungsaufgaben der friedlichen Anwendung des Plutoniums als Brennstoffelement dienen soll. Das neue Institut verfügt über die modernsten Einrichtungen, die zur Herstellung von fest geformten Brennstäben für Atomreaktoren notwendig sind. Als Ausgangsmaterial wird Uran und Plutonium verwendet.

Gefahren ionisierender Strahlen. Nr. 51 der Schweizerischen Blätter für Arbeitssicherheit, die von der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt in Luzern herausgegeben werden, befaßt sich eingehend mit dem Thema des Strahlenschutzes in Industrie und Gewerbe. Angaben über die Bestimmung der Strahlendosis, die höchstzulässigen Strahlendosen und Konzentrationen radioaktiver Stoffe ergänzen die Ausführungen.

Die Ursachen von Fischvergiftungen. In den Jahren 1952 bis 1962 konnte in 2058 Fällen von Fischvergiftungen, die den zuständigen Stellen gemeldet wurden, die Ursache festgestellt werden, nämlich: 626 Fälle von Vergiftung durch Jauche, 557 durch Einleitung von Abwässern aus Industrie- und Gewerbebetrieben, 228 durch Einleitung von häuslichen Abwässern, 163 durch Mineralöle, Benzin und Teer, 87 durch Schädlingsbekämpfungs- und Unkrautvertilgungsmittel, 46 durch Gebrauch von Desinfektionsmitteln und 17 durch Zementabwässer bei Bauarbeiten.

Vorsicht beim Öffnen erhitzter Autoklaven. Beim Öffnen eines entlüfteten, heißen, mit geschmolzenem Phthalsäureanhydrid gefüllten Autoklaven spritzte plötzlich ein Teil der heißen Masse heraus, wodurch ein Arbeiter tödliche Verbrennungen erlitt. Ursache war die am nicht isolierten, kalten Deckel haftende, kristallisierte Phthalsäure, die beim Hineinfallen zu Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf verpuffte.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Berner Chemische Gesellschaft

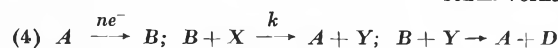
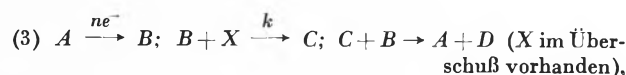
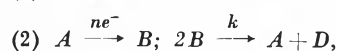
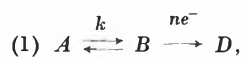
Sitzung vom 19. April 1963

Prof. Dr. W. JAENICKE (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe), *Aufklärung schneller organischer Reaktionen durch Stromimpulse*

Die elektrochemischen Methoden zur Aufklärung schneller Homogenreaktionen arbeiten nach einem Konkurrenzprinzip: An der Oberfläche einer als Indikator dienenden Elektrode wird durch elektrochemischen Umsatz Substanz verbraucht, wobei z. B. die Geschwindigkeit durch Vorgabe des Stromes in weiten Bereichen zu variieren ist. Die verbrauchte Substanz wird stets durch Diffusion, im Falle chemischer Prozesse aber gleichzeitig auch durch Reaktion nachgeliefert. Bei geeigneten Randbedingungen ist die Diffusion mit der konkurrierenden Reaktion mathematisch zu erfassen. Im wesentlichen werden drei Anordnungen praktisch benutzt:

1. Messung des stationären Stromes bei konstanter Spannung an der rotierenden Scheibe.
2. Messung des mittleren Stromes bei konstanter Spannung an der Quecksilbertropfelektrode (Polarographie).
3. Messung des Potential-Zeit-Verlaufes bei konstantem Strom an einer ruhenden Elektrode (Chronopotentiometrie).

Charakteristische Größe ist hier die «Transitionszeit», bei der die Konzentration des elektrochemisch umgesetzten Stoffes an der Elektrode gerade verschwindet, was sich durch einen Potentialsprung bemerkbar macht. Das Produkt aus Stromdichte i und Wurzel aus der Transitionszeit τ bestimmt die Konzentration, seine Abhängigkeit von der Stromdichte erlaubt die Kinetik von Homogenprozessen zu ermitteln, in die der verbrauchte Stoff A irgendwie eingreift: Je höher die Reaktionsgeschwindigkeit, desto stärker die Veränderung schon bei kurzer Transitionszeit, d. h. bei hohem Strom. Die Methode ist bis herunter zu Transitionszeiten von etwa 10^{-4} sec anwendbar. Folgende Reaktionsmechanismen sind zu erfassen (stets ist der Umsatz des elektrochemischen Schrittes mit ne^- bezeichnet, die meßbare Konstante der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion mit k):



(Arbeiten von DELAHAY, DRAČKA, FURLANI usw.).

Man erhält die Geschwindigkeitskonstanten k aus der Steigung α des linearen Teils folgender Funktionen im Gebiet kleiner Stromdichten ($\alpha < 0$):

$$(1) (3): i\tau^{1/2}(i), \quad (2): i\tau^{1/2}(i^{3/2}), \quad (4): i\tau^{1/2}(i^2).$$

$$\text{Es ist: } (1) (3): \alpha^2 \sim 1/k, \quad (2): \alpha^3 \sim 1/k, \quad (4): \alpha \sim 1/k.$$

Die Methode versagt bei Homogenprozessen, an denen der elektrochemisch verbrauchte Stoff A nicht beteiligt ist, also

bei Folgereaktionen, z. B. (5) $A \xrightarrow{ne^-} B; B + X \xrightarrow{k} D$ (X im Überschuß vorhanden). Hier ist mit einem Kunstgriff die Messung möglich, indem der während eines ersten Stromimpulses gebildete Stoff B durch einen zweiten Impuls umgekehrter Richtung wieder verbraucht wird. Je schneller B sich zersetzt, desto geringer ist die beim 2. Impuls aus $i_2\tau^{1/2}$ gefundene Menge, was zur Bestimmung von k dienen kann. Mathematisch geschlossen sind hierbei nur Folgeprozesse 1. Ordnung auszuwerten. Durch ein experimentelles Extrapolationsverfahren lassen sich aber auch Prozesse höherer Ordnung untersuchen.

Die Methode wird an einigen Beispielen erläutert (vgl. H. HOFFMANN und W. JAENICKE, *Z. Elektrochem.* 66 [1962] 7, W. JAENICKE und H. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.* 66 [1962] 803, 814).

So bildet Hydroxyhydrochinon mit Borsäure einen Komplex, der entsprechend (1) erst nach seiner Dissoziation oxydabel ist. 1-Phenyl-3-oxypyrazolin («Phenidon») wird zu einem Radikal oxydiert, das schnell nach (2) dismutiert, wobei das höher oxydierte Produkt über zwei langsame Stufen in das 1-Phenyl-3-oxypyrazol übergeht. Eine ähnliche Dismutation findet man bei der Oxydation von Pyrogallol im sauren Gebiet. Ascorbinsäure wird sehr schnell über zwei Zwischenstufen nach (5) zu Dehydroascorbinsäure oxydiert. Schließlich wird die oxydative Farbkupplung von p -Phenylendiaminen mit β -Naphtholsulfosäuren, also die photographische Farbentwicklung, diskutiert. Sie läßt sich mit Stromimpulsen völlig klären, wobei sich ergibt, daß die Reaktion je nach dem Naphtholat direkt nach (5) oder über einen Leukofarbstoff nach (3) verläuft. Die reagierenden Stoffe sind Ionen und werden über vorgelagerte Gleichgewichte gebildet (positiv geladenes Imin B, negativ geladenes Naphtholat X).

Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten betragen bis $2 \cdot 10^9 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 8 mai 1963 à Lausanne

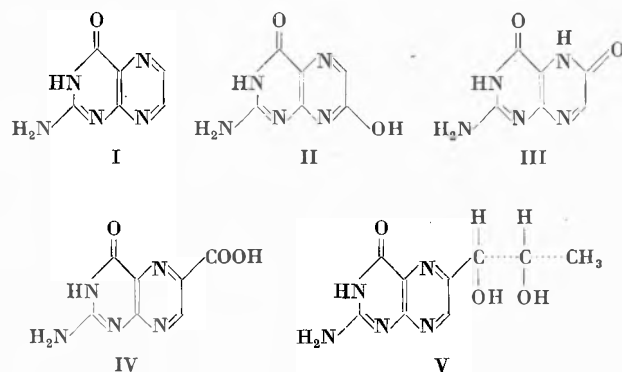
Prof. Dr. M. VISCONTINI (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Ptérines et Génétique*

Jusqu'à ces dernières années les recherches biochimiques consacrées à la génétique s'adressaient surtout aux microorganismes et à leurs mutants naturels ou provoqués. Par contre le matériel animal était peu utilisé en raison des difficultés inhérentes à l'obtention de mutants, à la longueur de leur cycle évolutif et à l'étude du métabolisme cellulaire du règne animal.

L'introduction de méthodes microchromatographiques en chimie permet maintenant de surmonter ces difficultés. Le premier être organisé qui servit d'expérience fut la drosophile, bien connue des généticiens en raison de son court cycle évolutif (trois semaines) et de ses nombreuses mutations naturelles.

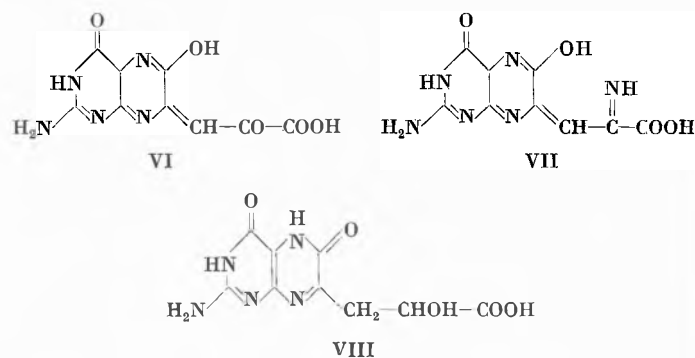
E. HADORN et H. K. MITCHELL découvrirent tout d'abord que la drosophile était riche en pigments fluorescents dont la présence et la concentration varient en fonction des divers mutants étudiés. Nous avons pu montrer ensuite que ces pigments

étaient tous des ptérines dont certaines, telles la ptérine (I), l'isoxanthoptérine (II) et l'acide ptérine-carboxylique (IV) étaient déjà connues tandis que d'autres, telles la bioptérine (V), les 2 sépiaptérines et les 3 drosoptérines ne l'étaient pas. Ces 5 dernières ptérines dérivent d'ailleurs de la bioptérine par oxydoréduction intramoléculaire.



On a pu constater que la drosophile de race sauvage possédait tous ces pigments, tandis que les drosoptérines manquaient chez le mutant *sépi* et l'isoxanthoptérine chez le mutant *rosy*. Dans ce dernier cas le mutant ne possède pas de xanthineoxydase capable de transformer la ptérine (I) en isoxanthoptérine (II).

Après avoir étudié les mutations de la drosophile nous avons abordé l'étude des mutations chez le papillon de la farine, *Ephestia kuehniella*. Ici encore nous avons pu mettre en évidence la présence de la ptérine (I), de l'isoxanthoptérine (II) et de la bioptérine (V) comme chez la drosophile. En plus nous avons réussi à isoler puis à synthétiser trois nouvelles ptérines, spécifiques du papillon, et qui sont l'érythroptérine (VI), la lépidoptérine (VII) et l'ékaptérine (VIII), toutes trois dérivant de la xanthoptérine (III).



Ici encore la race sauvage a^+ possède toutes les ptérines tandis que les mutants sont privés de l'une ou de l'autre. En particulier nous avons pu montrer que le mutant a était dépourvu d'une oxydase capable de transformer la dihydro-ékaptérine en ékaptérine et d'effectuer la synthèse des ommochromes.

Les deux exemples étudiés montrent que dans le règne animal, comme chez les organismes monocellulaires, les mutations peuvent être caractérisées par la perte héréditaire d'un enzyme ou plutôt du gène dont dépend la synthèse de l'enzyme particulier.

D'autres recherches sont nécessaires pour savoir si les mutations sont toujours liées à un tel phénomène «négatif» ou si parfois on pouvait leur rattacher un caractère «positif».

Autoreferé

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1963, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/ Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	März 1963	Total Jan.-März 1963	März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1963	Total Jan.-März 1963	März 1962	Total Jan.-März 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2071	6359	2593	6867	11525	30354	12081	32251
Organische chemische Erzeugnisse	29	46748	145576	52134	134407	33336	92122	29756	90554
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	33289	93094	36074	100389	6242	16801	5985	17454
Düngemittel	31 a	169	265	136	460	2970	6966	2443	8356
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	41461	124402	41584	118804	6794	18201	7095	19625
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	7008	17716	5707	15176	3833	11025	3181	8417
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4249	12078	3956	11163	2455	7181	2616	7080
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	838	2154	793	1956	973	2647	1146	3230
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	242	514	367	1175	162	598	208	716
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	18	49	24	39	321	643	215	704
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14532	32161	11814	30494	5865	14413	6445	15439
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	9475	26397	9421	26576	19412	50094	17885	49159
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . . .	div. e	3375	9199	3101	8051	15654	40887	16245	44159
Total		163475	469964	167704	455557	109542	291932	105301	297144

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 März 1963, kumulativ für Januar bis März 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	März 1963	Total Jan.-März 1963	März 1962	Total Jan.-März 1962	März 1963	Total Jan.-März 1963	März 1962	Total Jan.-März 1962
Maschinen und Apparate	210345	568906	180867	513448	146662	385861	141005	380560
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	49935	140044	43850	123493	47030	131008	45850	129445
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	38480	97479	33204	92385	20380	53974	18411	51650
Diverse Fahrzeuge	5842	14712	4003	19012	131818	350572	119151	417912
Diverse Metalle	43897	113572	45247	115053	143053	390719	162136	466484
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	31204	78729	25142	72308	37456	105321	25028	78497
Uhren	125523	305825	126982	312163	4037	10303	3671	9808
Chemische Erzeugnisse	163475	469964	167704	455557	109542	291932	105301	297144
Textilien*	107462	295708	105563	285926	122595	334711	105454	311513
Erzeugnisse übriger Industrien	110855	292532	103434	264900	427437	1151592	397821	1127622
Total	887018	2377471	835996	2254245	1190010	3205993	1123828	3270635

* Ohne Position 5910.01.

Uruguay

Die uruguayische Regierung hat zum Schutze der einheimischen Industrie einen neuen Importaufschlag von 20 % für alle Waren verfügt mit Ausnahme von solchen, die bereits mit höheren Aufschlägen belastet sind oder welche ausdrücklich als Ausnahmen genannt werden. Zu den Ausnahmen gehören u. a. Düngemittel und chemisch-pharmazeutische Produkte, für die der Aufschlag von bisher 40 % auf 60 % erhöht wurde.

Brasilien

Laut SUMOC-Instruktion 239 ist der Kurs des Cruzeiro am kontrollierten freien Markt in Brasilien auf 600 bzw. 620 Cruzeiros pro US \$ erhöht worden. Mitte April 1963 lag der Kurs bei 460/475 Cruzeiros je US \$.

Birma

Im Rahmen des birmanischen Außenhandels werden die im Jahre 1956 gegründeten Joint Venture Corporations, an denen der Staat mit 52 % und die Privatwirtschaft mit 48 % beteiligt ist, mit Wirkung ab 1. Oktober 1963 aufgehoben. Ab diesem Datum sollen die Funktionen der JVC durch das staatliche Civil Stores Committee No. 2 übernommen werden.

Norwegen

Norwegen hat am 27. März 1963 bei der belgischen Regierung die Ratifizierungsurkunde über den Beitritt zum Brüsseler Abkommen über den Zollwert hinterlegt.

Jugoslawien

Nach einer Mitteilung des Brüsseler Zollrats trat Jugoslawien dem Brüsseler Zollwertabkommen bei.

Marokko

Das italienische Pharma-Unternehmen Ledoga-Lepetit hat mit der marokkanischen Regierung Verhandlungen über die Errichtung einer Arzneimittelfabrik bei Casablanca aufgenommen.

Chile

Chemiefasern für die Reifenherstellung unterliegen nunmehr einem Depotsatz von 100 % und die Einfuhr von Farben in Tuben, Konzentrationsmischungen für Drogen, Antibiotika und Vitaminen einem solchen von 200 %.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Lehrbuch der Textilchemie einschließlich der textilchemischen Technologie.* Von H. RATH. Zweite, neubearbeitete Auflage. XII + 771 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 96.-.
- Water Proofing and Water Repellency.* Von J. L. MOILLIET. X + 502 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1963. Gebunden DM 56.-.
- Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl).* Vierte, völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band XII/1: *Organische Phosphorverbindungen*, Teil 1. Bearbeitet von K. SASSE. LXXII + 683 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 166.-.
- The Thermodynamics of Gasification and Gas-Synthesis Reactions.* Von N. V. LAVROV, V. V. KOROBV und V. I. FILIPPOVA. VIII + 116 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42s.
- Lattice Theories of the Liquid State.* Von J. A. BARKER. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. The Fluid State, Vol. 1. 133 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 50s.
- Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik.* Von O. KRISCHNER. Trocknungstechnik, Band I. Von O. KRISCHNER und K. KRÖLL. Zweite, erweiterte Auflage. XXIV + 491 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 69.60.
- Organische Chemie.* Von I. ERNEST. Übersetzung aus dem Tschechischen. VIII + 322 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1963. Gebunden DM 22.-.

- Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. I: *Abherents to Aluminium*. Von KIRK-OTTMER. Zweite, vollständig revidierte Ausgabe. XX + 990 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Subskriptionspreis 260 s., Einzelpreis 338 s.
- Die Photochemie der organischen Farbstoffe.* Von H. MEIER. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 7. XVI + 471 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 79.-.
- Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie.* Von E. FLUCK. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band V. VIII + 290 Seiten, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 48.-.
- Textbook of Organic Chemistry.* Von A. GERO. X + 677 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 72 s.
- Physical Methods in Heterocyclic Chemistry.* Von A. R. KATRITZKY. Academic Press, New York/London 1963. Vol. 1: *Nonspectroscopic Methods*. XII + 346 Seiten. Gebunden \$ 12.00. Vol. 2: *Spectroscopic Methods*. XII + 398 Seiten. Gebunden \$ 14.00.
- Cahiers de Synthèse Organique*, Vol. X: *Cyclisations (suite)*. Von J. MATHIEU, A. ALLAIS und J. VALLS. 560 Seiten. Masson & Cie, Paris 1962. Gebunden 180 F.
- Five- and Six-Membered Compounds with Nitrogen and Oxygen.* Von R. H. WILEY, A. QUILICO, G. SPERONI, L. C. BEHR und R. I. MCKEE. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 17. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XVIII + 493 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 260 s.
- Lehrbilsammlung Kunststofftechnik*, 1. Teil: *Kunststoff-Verarbeitung*. Von A. H. HENNING und J. ZÖHREN. Bearbeitet im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie. 101 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Kartiert DM 9.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lyoprint CF*, ein Originalprodukt der CIBA, ermöglicht im Film- und Druck die Erzielung scharfsteher Konturen beim Überdrucken mit © Cibacron-Farbstoffen (Naß-in-Naß-Drucke). *Lyoprint CF* gewährleistet tadellose Überfälle – auch beim Überdrucken mehrerer Farben –, erhöht die plastische Wirkung der Drucke und verhindert die Bildung eines Grauschimmers (graue Flecken) auf großflächigen Überfällen.

® Registrierte Marke

® *Uvitex NB hochkonz.*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optisches Aufhellmittel für Polyamidfaserstoffe zur Herstellung von blautichigen, brillanten Weißnuancen von guter Licht- und sehr guter Wasser- und Waschechtheit. Der in kaltem Wasser leicht lösliche Aufheller wird nach dem Ausziehverfahren in leicht sauren Bädern eingesetzt. Besonders günstige Resultate werden unter HT-Bedingungen erzielt. Nach dem Hydrosulfit-Verfahren kann mit *Uvitex NB hochkonz.* in HT-Apparaten Vorreinigung, Reduktionsbleiche, Aufhellung und Heißwasserfixierung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.

Ziele und Probleme der chemischen Reaktionstechnik*

Von D. W. VAN KREVELEN

Algemene Kunstzijde Unie N.V., Arnhem (Holland)

Summary

Chemical Reaction Engineering is one of the youngest branches of chemical engineering in general.

It aims at controlling the chemical conversions on a technical scale and at developing the scientific methods for successful reactor design.

The whole field of interest may be divided into two main chapters:

- the basic knowledge and
- the application thereof on the behaviour of reactors.

A survey is given of the present status of the basic knowledge. This consists of reaction dynamics on the one hand and transport dynamics on the other. Most important are the interrelations and interactions of these two.

Models play an important part:

- kinetic models on the one hand,
- transfer and residence time models on the other.

In the applications of the basic knowledge on reactor behaviour, one may distinguish: static behaviour, dynamic behaviour and economic control. In the latter field the problem of selectivity of chemical conversions is discussed. With the aid of selectivity diagrams the influence of the numerous reaction parameters is explained and illustrated with practical examples.

* Vortrag, gehalten am 13. Dezember 1962 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

Einleitung

Die chemische Reaktionstechnik ist eine der jüngsten Zweige der chemischen Verfahrenstechnik. Sie befaßt sich mit chemischen Umsetzungen im technischen Maßstab. Ihr Arbeitsgebiet könnte man in zwei Hauptkapitel unterteilen:

- A. Die Grundkenntnisse
- B. Die Anwendungen dieser Grundkenntnisse auf das Verhalten von Reaktoren.

A. DIE GRUNDKENNTNISSE

Chemische Umsetzungen im technischen Maßstab können nur aus *Zusammenhang und Wechselwirkung* zwischen *Reaktionsdynamik* einerseits, und *Transportdynamik* (d.h. Übertragung von Moment, Stoff und Wärme) andererseits, verstanden werden¹.

Die Struktur der chemischen Reaktionstechnik und deren Grundpfeiler werden in Abb. 1 dargestellt².

¹ SYLLABUS, *Chemical Reaction Engineering* (Proceedings of the First European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam 1957), London 1957.

² D. W. VAN KREVELEN, *Chem.-Ing.-Techn.* 34 (1962) 728.

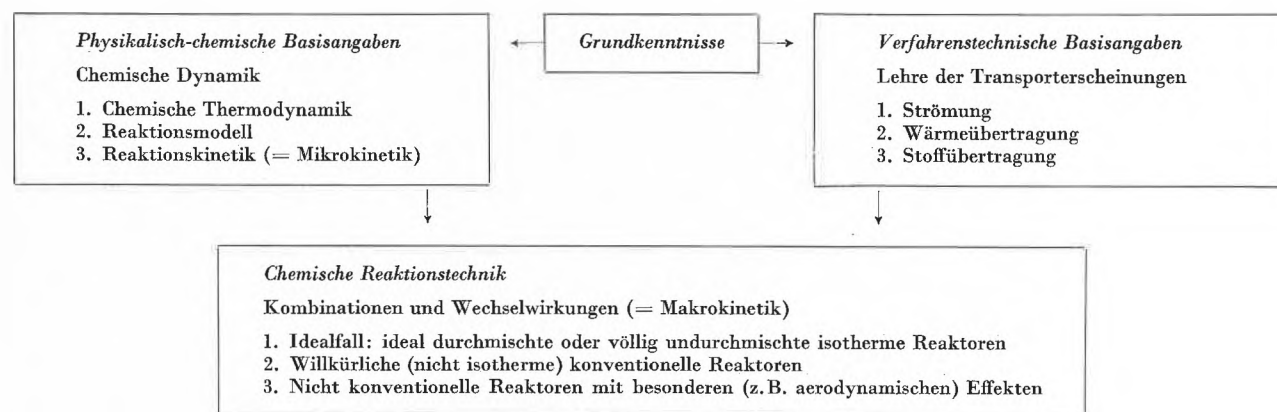


Abb. 1. Struktur der chemischen Reaktionstechnik

Überblicken wir zuerst den heutigen Stand dieser Grundkenntnisse. Wie haben diese sich indessen entwickelt?

I. Die Reaktionsdynamik

In unserem Schema umfaßt diese:

1. die chemische Thermodynamik,
2. die Reaktionsmodelle,
3. die chemische Kinetik.

Chemische Thermodynamik

Innerhalb des Bereiches der chemischen Thermodynamik ist die Lage am günstigsten. Einmal hat in den letzten zwanzig Jahren die Anzahl numerischer Angaben enorm zugenommen, zum anderen steht eine Anzahl von Näherungsmethoden zur Verfügung, auf Grund deren man beurteilen kann, ob eine Reaktion überhaupt stattfinden kann oder nicht, bzw. welchen Gleichgewichtswert sie theoretisch erreichen kann. Wir denken hierbei an die Berechnung der freien Enthalpie aus Gruppenbeiträgen³. Allerdings bestehen noch große Lücken, z. B. in den Grundkenntnissen über den Einfluß extrem hoher Drucke, extrem hoher Viskositäten und hoher Elektrolytkonzentrationen auf die Lage des chemischen Gleichgewichts.

Kinetische Modelle und Reaktionskinetik

Das Reaktionsmodell wird in unserem Schema als ein gesonderter Faktor neben der Reaktionskinetik aufgeführt. Die weitverbreitete Annahme, daß die Einsicht in den Reaktionsmechanismus aus dem Studium der Kinetik folge, ist meines Erachtens irrig. Meistens wird das Reaktionsmodell auf unabhängige Weise, z. B. durch Identifizierung von Zwischenprodukten, durch Zugabe von Markierungsstoffen, usw. ermittelt; danach wird auf Grund der nunmehr gewonnenen qualitativen Einsicht in den Mechanismus ein kinetisches Modell aufgestellt, anhand dessen die Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen interpretiert werden. In einem solchen Fall wird reaktionskinetische Einsicht somit der Einsicht in den Mechanismus entnommen und nicht umgekehrt. In einigen Fällen ist das Reaktionsmodell sogar wesentlich für die Wahl des Reaktortyps.

Ein interessantes Beispiel für ein genau erforschtes kinetisches Modell ist die Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure unter dem Einfluß eines gemischten Katalysators: Kupfernitrat-Ammoniumvanadat (Abb. 2). Diese Reaktion wurde von meinem Mitarbeiter VAN ASSELT in seiner Doktorarbeit⁴ untersucht.

Alle Einzelreaktionen dieses kinetischen Modelles wurden erforscht und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Dies konnte erst geschehen, nachdem das Reak-

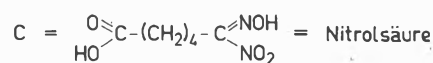
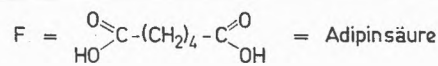
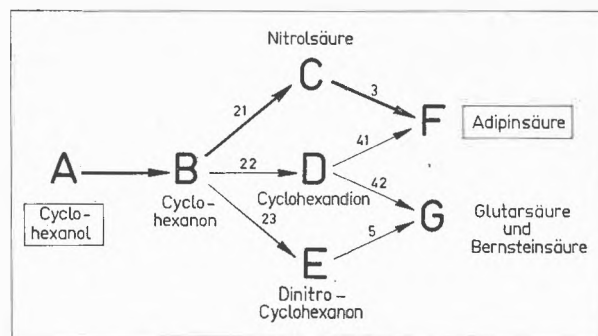


Abb. 2. Reaktionsmodell der Cyclohexanol-Oxydation mittels Salpetersäure

tionsmodell selbst durch chromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches und Versuche mit Markierungsstoffen aufgestellt worden war.

Eine rezente Klassifikation kinetischer Modelle wurde von HORN⁵ gemacht. HORN teilt die chemischen Reaktionsprozesse nach der Zahl der unabhängigen Differentialgleichungen, durch die die zu untersuchende Umsetzung beschrieben werden kann, in Klassen ein. Jede Klasse läßt sich wieder in reversible und irreversible Umsetzungen unterteilen. Abb. 3 veranschaulicht die kinetischen Modelle der Klasse II, das sind also die Um-

Type	Völlig irreversible Konversion	Teilweise reversible Konversion
Konsekutive Reaktionen		
a) Das erwünschte Produkt ist Zwischenprodukt	$R \longrightarrow P \longrightarrow S$	$R \rightleftharpoons P \longrightarrow S$ $R \longrightarrow P \rightleftharpoons S$ $R \rightleftharpoons P \rightleftharpoons S$
b) Das erwünschte Produkt ist Endprodukt	$R \longrightarrow S \longrightarrow P$	$R \rightleftharpoons S \longrightarrow P$ $R \longrightarrow S \rightleftharpoons P$ $R \rightleftharpoons S \rightleftharpoons P$
Konkurrenzreaktionen (Nebenreaktionen)		
	$R \begin{array}{l} \longrightarrow P \\ \longrightarrow S \end{array}$	$R \rightleftharpoons P$ $R \rightleftharpoons S$ $R \rightleftharpoons P$ $R \rightleftharpoons S$
Parallelreaktionen		
	$\begin{cases} R \longrightarrow P \\ R' \longrightarrow S \end{cases}$	$\begin{cases} R \rightleftharpoons P \\ R' \rightleftharpoons S \end{cases}$ $\begin{cases} R \longrightarrow P \\ R' \rightleftharpoons S \end{cases}$ $\begin{cases} R \rightleftharpoons P \\ R' \rightleftharpoons S \end{cases}$

Abb. 3. Reaktionsprozesse der Klasse II (nach HORN)

³ D. W. VAN KREVELEN und H. A. G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sci.* 1 (1951) 66.

⁴ W. J. VAN ASSELT, Doktorarbeit, Delft 1960.

⁵ F. HORN, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 242.

setzungen, die durch zwei unabhängige Differentialgleichungen beschrieben werden können. In diesem Fall kann unterschieden werden zwischen Folge-, Konkurrenz- und Parallel-Teilreaktionen. Bei allen drei Reaktionsarten stellt R das Ausgangsmaterial, P das erwünschte Produkt und S das Nebenprodukt dar. Jede Teilreaktion kann der Ordnung 0 bis einschließlich 2 sein, und auch die stöchiometrischen Koeffizienten können verschiedene Werte haben. Je höher die Klasse, desto komplizierter die Durchrechnung der Gesamtkinetik des Prozesses.

II. Transport- und Strömungsmodelle

Auch für die Transporterscheinungen und die Verweilzeitprobleme spielen Modelle eine wichtige Rolle. Abb. 4 gibt eine Übersicht der verwendeten Modelle. Sowohl bei den *Verweilzeitmodellen* als auch bei den *Transportmodellen* kann man unterscheiden zwischen

Man kann auch, die idealen Grenztypen als Schaltelemente benutzend, die Realfälle durch Schaltungen diesen Bauelementen (jedes mit seiner eigenen charakteristischen mittleren Verweilzeit) annähern, in ähnlicher Weise, wie man das rheologische Verhalten viskoelastischer Materialien durch Schaltungen aus Federn und Dämpfungskolben simuliert.

Diese Modelle sind sehr nützlich, weil sich auf diese Weise die Probleme zur Berechnung eignen. Heute sind sie mit Hilfe moderner elektronischer Rechanlagen der Untersuchung zugänglich. Kombinationen von kinetischen und Transportmodellen lassen sich insbesondere mit Hilfe von Analogrechnern simulieren.

B. DAS VERHALTEN DER REAKTOREN

Die übrigen Aspekte der Struktur der chemischen Reaktionstechnik werden in Abb. 5 unter dem Titel «Verhalten der Reaktoren» dargestellt².

	Verweilzeitmodelle ⁶	Phasentransportmodelle
<i>Ideale Grenztypen</i>	1. Idealer Mischer 2. Ideales Strömungsrohr	1. Bodenmodell (theoretischer Boden) 2. Diffusions (Penetrations)-Modell (HIGBIE) ¹¹
<i>Annäherungsmodelle für Realfälle</i>	1. Kanalmodell ⁷ 2. Turbulenzdiffusionsmodell (TAYLOR) ⁸ 3. Zellen (bzw. Element)-Modell (KRAMERS-ALBERDA) ⁹ 4. Vermischungs-Segregationsmodell (ZWIETERING) ¹⁰	1. «Film»-Modell (WHITMAN-LEWIS-HATTA) ¹² 2. Turbulenzfilmmodell (SHERWOOD-RYAN; KISHINEVSKY) ¹³ 3. Oberflächenaustauschmodell (DANCKWERTS) ¹⁴ 4. Film-Penetrationsmodell (TOOR-MARCHELLO) ¹⁵

Abb. 4. Modelle in der chemischen Reaktionstechnik

den idealen Grenzmodellen (gekennzeichnet durch vollständige Durchmischung bzw. durch völliges Fehlen makroskopischer Durchmischung) und den Annäherungsmodellen für Realfälle. In letztgenannter Gruppe kann man deutliche Analogien zwischen den Verweilzeit- und den Transportmodellen feststellen: man kann den Reaktionsraum unterteilen in einzelne Zonen, einen «Turbulenzdiffusions»-Koeffizienten einführen, diffusive und konvektive Vermischung nacheinander stattfinden lassen; man kann auch eine kompliziertere «Synthese» der einfachen Grenzfälle einführen.

Der Begriff Verhalten der Reaktoren umfaßt alle mit Prozeßbeherrschung in Zusammenhang zu bringenden Aspekte. Abb. 5 enthält eine Detaillierung dieser Aspekte.

Unter *statischem Verhalten* kann man all dasjenige zusammenfassen, was erforderlich ist, um den Reaktor in seinem stationären Zustand beschreiben zu können.

Was das statische Verhalten betrifft, sind – abhängig von der Verfügbarkeit von Basisangaben – ziemlich genaue Berechnungen möglich. Bis jetzt wurden all diese Berechnungen jedoch ausgehend von numerischen Angaben der genannten Größen ausgeführt. Es besteht zur-

⁶ H. HOFMANN, *Chem. Eng. Sci.* 14 (1961) 193.

⁷ R. B. McMULLIN und M. WEBER, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 31 (1935) 409; G. JOSSELYN DE JONG, *Trans. Geophys. Univ.* 39 (1958) 67; P. G. SAFFMAN, *Chem. Eng. Sci.* 11 (1957) 125; *Fluid Mech.* 6 (1959) 321 und 7 (1960) 194.

⁸ G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.* 1953, Ser. A 219, 186, und 1954, A 223, 446.

⁹ H. KRAMERS und G. ALBERDA, *Chem. Eng. Sci.* 2 (1953) 173.

¹⁰ TH. N. ZWIETERING, *Chem. Eng. Sci.* 11 (1959) 1; P. V. DANCKWERTS, *Chem. Eng. Sci.* 8 (1958) 93.

¹¹ R. HIGBIE, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 31 (1935) 365.

¹² W. K. LEWIS und W. G. WHITMAN, *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1215; S. HATTA, *Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 10 (1932) 119.

¹³ T. K. SHERWOOD und J. M. RYAN, *Chem. Eng. Sci.* 11 (1959) 81; M. KISHINEVSKY, *J. Appl. Chem.* (Moskau) 22 (1949) 1173 und 27 (1954) 359.

¹⁴ P. V. DANCKWERTS, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1460.

¹⁵ H. L. TOOR und J. M. MARCHELLO, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 4 (1958) 97.

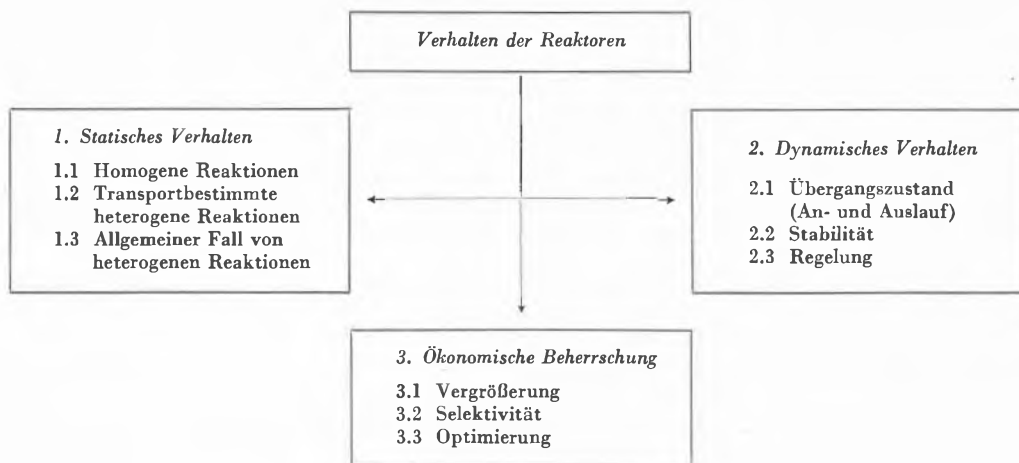


Abb. 5

zeit das Bedürfnis nach Berechnungen, die uns über den Einfluß von Ungleichmäßigkeiten in den Prozeßparametern informieren, d. h. nach Berechnungen, die nicht von numerischen Werten, sondern von Verteilungsfunktionen ausgehen, wie z. B. die Verteilungsfunktionen der Konzentration, Temperatur, Verweilzeit, Korngrößen, Poren, Berührungsflächen, Grenzflächenspannung, Molekulargewichte.

Das *dynamische Verhalten* umfaßt den Übergangszustand (An- und Auslaufperioden), die Stabilitätsaspekte und – als wichtigsten Faktor – die Regelung.

Die *ökonomische Beherrschung* umfaßt endlich alle Probleme, die mit Vergrößerung, Erhöhung der Selektivität und Optimierung zusammenhängen.

Beide Gebiete stehen zurzeit im Mittelpunkt des Interesses. Die Zahl der Veröffentlichungen nimmt sehr schnell zu; sie nehmen einen immer mehr spezialisierten und mathematischen Charakter an. Das große Interesse für diese Themen hängt selbstverständlich eng mit den in den letzten Jahren gemachten Fortschritten auf dem Gebiet der Automatisierung zusammen.

Mit einem Thema aus diesem Arbeitsbereich, nämlich der Selektivität chemischer Umsetzungen und der dazugehörigen Optimierung der Selektivität, möchte ich mich in dem weiteren Teil meines Vortrages speziell befassen.

Selektivität

In der heutigen Zeit wird dem Problem der Selektivität chemischer Reaktionen große Bedeutung beigemessen. Als Problem erhebt es sich bei solchen Umsetzungen, bei denen außer der erwünschten Reaktion eine oder mehrere störende Nebenreaktionen stattfinden. Letztere sollen durch selektive Verfahren soweit wie möglich vermieden werden, denn heutzutage werden ja immer höhere Anforderungen an die Reinheit und Homogenität des Rohstoffes und der Endprodukte gestellt. Dies trifft ganz besonders für bestimmte neue Zweige der Technologie, wie etwa die Synthesefaserindustrie, zu. Um ein

hochwertiges Endprodukt herstellen zu können, muß der Ausgangsstoff einen manchmal kaum vorstellbar hohen Reinheitsgrad aufweisen. Demzufolge kommt man ohne hohe Selektivität im Produktionsverfahren nicht aus. In bestimmten Fällen ist dies der Technologie recht gut gelungen.

Es muß allerdings zugegeben werden, daß die Natur unsere technischen Fähigkeiten bei weitem übertrifft. Keine andere Synthese verläuft selektiver als die biochemischen Prozesse. Besonders sind dabei die Biosynthesen der Proteine zu erwähnen. Es ist eine außerordentliche Leistung, daß ein Reaktionsgemisch, das mehr als zwanzig Aminosäuren enthält, ein Reaktionsprodukt ergibt, dessen einzelne Moleküle aus vielen Einheiten bestehen, die ausnahmslos nach einem festen Schema angeordnet sind; nicht nur das Schema, sondern auch die Zahl der Einheiten ist immer identisch. Diese besondere Eigenschaft ist es, der jedes Protein seine vollkommene Individualität verdankt.

Die Fähigkeit der Natur, einen derart vollkommen selektiven Prozeß bewirken zu können, rührt vom Vorhandensein von Molekülmatrizen (den Nucleinsäuren im Zellkern) her sowie auch von der Selektivwirkung sehr spezieller Katalysatoren. Es zeigt sich, daß ein derartiger biochemischer Prozeß alle hinsichtlich der Selektivität zu stellenden Anforderungen erfüllt, die später noch besprochen werden.

Nun wollen wir uns aber mit den technischen Prozessen befassen, um die Selektivität als technologisches Problem zu studieren. Dieses Problem entsteht also bei komplizierteren chemischen Reaktionen.

In der Literatur findet man zwei einschlägige Diagramme, die die Selektivität eines Umwandlungsprozesses darstellen. Das erste stammt von WHEELER¹⁶ und gibt die funktionelle Beziehung zwischen dem Umsatz in das erwünschte Produkt (y -Achse) und dem Gesamtumsatz (x -Achse) wieder (s. Abb. 6).

¹⁶ A. WHEELER, *Advances in Catalysis III* (1951) 249.

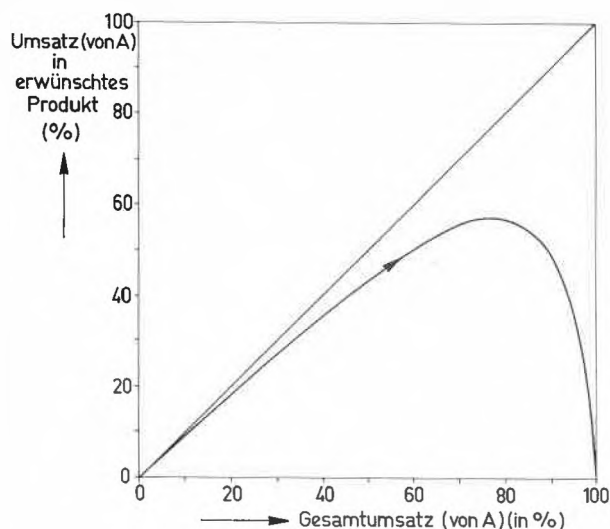


Abb. 6. Selektivitätsdiagramm nach WHEELER

Das zweite Diagramm wurde von WEBER¹⁷ aufgestellt; es stellt den Umsatz in das erwünschte Produkt (y-Achse) als Funktion des Umsatzes in das unerwünschte Produkt (x-Achse) dar (s. Abb. 7).

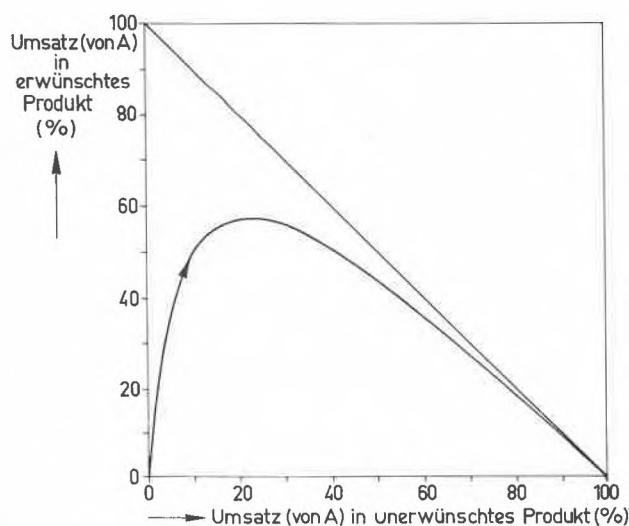


Abb. 7. Selektivitätsdiagramm nach WEBER

In diesen beiden Diagrammen wird der Verlauf der Reaktion durch Kurven dargestellt. Je ausgeprägter die «Spitze» der Kurve, desto selektiver der Prozeß. Eine der Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik ist es, diesen Kurven die bestmögliche Form zu erteilen, ihren Verlauf zu beherrschen und deshalb den Verlauf zu erklären und eventuell vorzuberechnen.

Abb. 8 gibt als Beispiel das Selektivitätsdiagramm für eine einfache Folgereaktion.

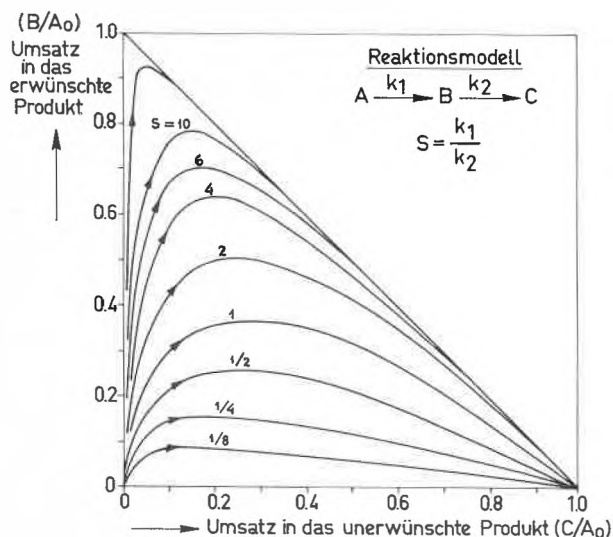


Abb. 8. Konsekutive Reaktionen der ersten Ordnung

BEHERRSCHUNG UND OPTIMIERUNG DER SELEKTIVITÄT

Eines der Ziele der chemischen Reaktionstechnik ist die Ermittlung oder Vorausberechnung der optimalen Verhältnisse. Die Geschwindigkeit aller chemischen Reaktionen hängt von einer großen Zahl von Parametern ab: der Konzentration der Reaktionskomponenten, der Reaktionszeit und der Temperatur; wenn es sich um heterogene Reaktionen handelt, spielt auch noch die Art und Struktur der Berührungsfläche eine Rolle. Bei jedem Parameter kann zwischen dem «Niveau» und der «Verteilungsfunktion» unterschieden werden (s. Tabelle 1). Die Selektivitätsbeherrschung beruht auf genauer Regulierung der genannten Parameter.

Tabelle 1: Parameter, welche die Selektivität beherrschen

Parameter	Niveau	Verteilungsfunktion
Natur des Katalysators	Anfangs- } Aktivität Mittlere }	Verteilung der Aktivität (auch zeitabhängig)
Konzentrationen	Anfangs- } Konzen- Mittlere } tration	Konzentrationsverteilung
Reaktionszeit	Mittlere Verweilzeit	Verweilzeitspektrum
Temperatur	Anfangs- } Temperatur Mittlere }	Temperaturprofil
Aktivität der festen Phase (des festen Katalysators)	Mittlere Aktivität	Aktivitätsspektrum
Struktur der festen Phase (des festen Katalysators)	Mittlere Abmessung der Poren	Porenverteilung
Kontaktfläche Gas – fest	Mittlere Korngröße	Verteilung der Korngrößen
Kontaktfläche Gas – flüssig	Mittlere Kontaktfläche	Flüssigkeitsverteilung über die Füllkörper
		Tropfengröße-verteilung
		Blasengröße-verteilung

¹⁷ A. B. R. WEBER, Doktorarbeit, Delft 1957.

I. Art des Katalysators

Kein anderer Parameter ist so wichtig wie die Art des Katalysators. Nie wurde der überragende Einfluß der Katalysatoren auf die Selektivität besser erläutert als durch NATTAS¹⁸ Arbeiten über die Synthese der isotaktischen Polymere.

Mit seinen Katalysatoren ist es zum erstenmal gelungen, eine Selektivität zu erreichen, die etwa mit der der biochemischen Prozesse vergleichbar ist (s. Abbildungen 9 und 10).

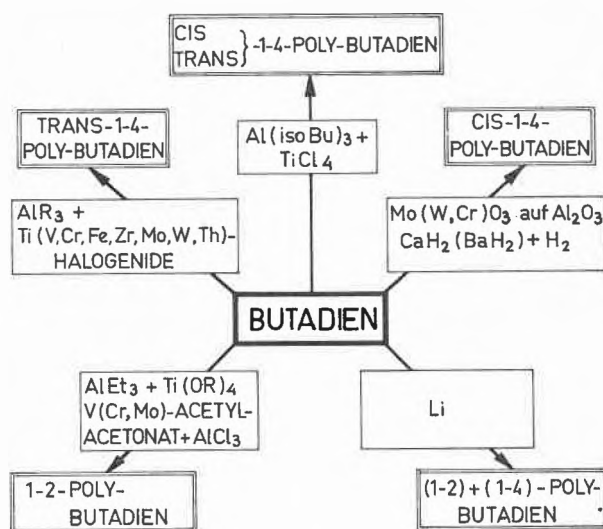


Abb. 9. Möglichkeiten der selektiven Butadien-Polymerisation

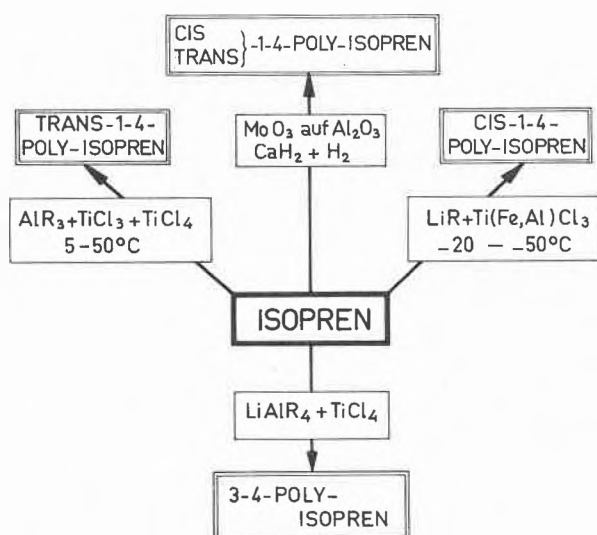


Abb. 10. Möglichkeiten der selektiven Isopren-Polymerisation

Jedoch gibt es sehr gute Beispiele für selektive Wirkungen, die schon früher bekannt waren. Abb. 11 ist eine bereits klassische Darstellung der chemischen Synthesen, die von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgehen.

Die Wahl des Katalysators, die Temperatur und der Druck geben uns hier die Mittel in die Hand, eine Reihe verschiedener Produkte zu erzeugen, die in ihrer Gesamtheit ein weites Gebiet der aliphatischen Chemie erschließen.

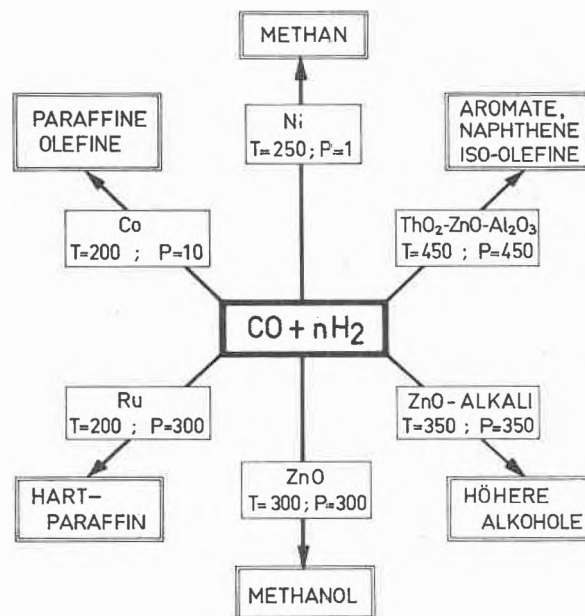


Abb. 11. Selektive katalytische Synthesen auf Kohlenoxyd-Wasserstoff-Basis

Ein weiteres interessantes Beispiel ist das bereits erwähnte kinetische Modell der Cyclohexanol-Oxydation (Abb. 2). Ohne einen Vanadatkatalysator ist Reaktion 41 unmöglich und findet nur Reaktion 42 statt; mit Katalysator kann 41 mehr als zehnmal schneller als 42 verlaufen.

Allerdings besitzt kein Katalysator ewiges Leben; alle Katalysatoren verlieren allmählich ihre Wirkung und können vergiftet werden. Deshalb ist ihre Aktivität keine konstante, sondern eine veränderliche Größe, der besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

II. Die Konzentrationen

a) Es gibt folgende Möglichkeiten, um durch Einstellung der Konzentrationsniveaus die Selektivität zu steigern:

1. Die Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe können durch Steigerung (oder Verringerung) des Druckes oder Zugabe von Lösungsmitteln selektiv eingestellt werden. In diesem Zusammenhang haben CHERMIN und VAN KREVELEN¹⁹ gezeigt, daß zur Erzielung guter Selektivität bei den Folgereaktionen die Konzentrationen oder Anfangsdrucke so niedrig wie möglich sein müssen, wenn die erste Teilreaktion einer niedrigeren Ordnung als die zweite angehört; umgekehrt

¹⁸ G. NATTA, *Angew. Chem.* 68 (1956) 393.

¹⁹ H. A. G. CHERMIN und D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sci.* 14 (1961) 58.

müssen möglichst hohe Drucke oder Konzentrationen gewählt werden, wenn die zweite Reaktion einer niedrigeren Ordnung als die erste angehört.

2. Die Konzentration des erwünschten Produktes kann man sehr gering halten, wenn man es ständig aus dem Reaktionsmilieu entfernt. Dann ist das Produkt vor unerwünschten Nebenreaktionen sicher. Zu diesem Zweck können folgende Methoden angewandt werden: selektive Extraktion, Verdampfung, Sublimation und Ausfällung des erwünschten Produktes.

Ein gutes Beispiel für eine selektive Extraktion dieser Art ist die Umwandlung von Xylose in Furfurol (unter Verwendung von Tetralin als Extraktionsmittel), die von SCHOENEMANN²⁰ untersucht wurde.

Abb. 12 zeigt die Selektivität dieser Umwandlung als Funktion des Extraktionsparameters (w).

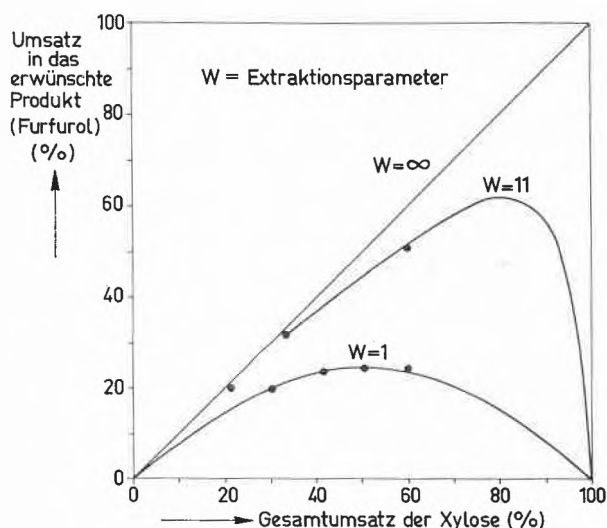


Abb. 12. Umsatz von Xylose in Furfurol mit gleichzeitiger selektiver Extraktion

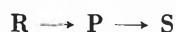
b) Die Konzentrationsverteilungsfunktion kann beherrscht werden durch die Einstellung des Homogenitätsgrades, indem man entweder das ideale Strömungsröhr oder den idealen Rührkessel verwendet.

Abb. 13 zeigt den Einfluß des Verteilungsschemas der Konzentrationen auf die Selektivität für ein System von Folgereaktionen. Je stärker die Homogenisierung, desto geringer die Selektivität.

Man kann auch einen der Reaktionskomponenten an verschiedenen Stellen einführen.

III. Reaktionszeit

a) Im allgemeinen gibt es einen Optimalwert für die Reaktionszeit. Bei Folgereaktionen vom Typ



²⁰ K. SCHOENEMANN, *Chem. Eng. Sci.* 14 (1961) 39.

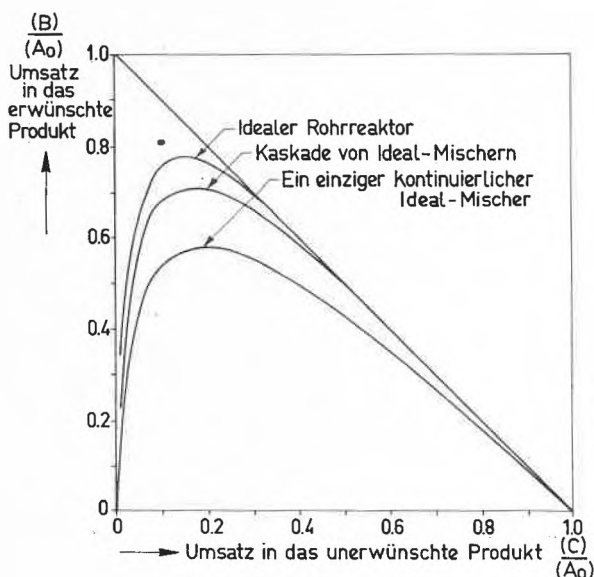


Abb. 13. Einfluß der Konzentrations-Verteilungsfunktion auf die Selektivität konsekutiver Reaktionen

ist oft eine relativ kurze Reaktionszeit günstig. Ein extremes Beispiel für diesen Fall ist die Herstellung von Acetylen durch partielle Verbrennung, wie von SACHSSE und BARTHOLOMÉ²¹ ausgearbeitet. Hier wird die Reaktion plötzlich unterbrochen, um eine brauchbare Ausbeute zu erhalten. Jedoch kann die Regulierung der Reaktionszeit nicht unabhängig von der Temperatursteuerung gesehen werden.

IV. Temperatur

Auch hier kann sehr genau unterschieden werden zwischen solchen Faktoren, die das Niveau und solchen, die das Verteilungsspektrum beeinflussen.

a) Temperatur-Niveau. Die Höhe der Durchschnittstemperatur ist bei den stark exothermen Reaktionen besonders wichtig. Als Beispiel können bestimmte schnelle organische Reaktionen angeführt werden, die bei Überhitzung zur Verharzung führen. Man muß bei solchen Umsetzungen für außerordentlich schnelle Durchmischung und wirksame Wärmeabfuhr sorgen.

CHERMIN und VAN KREVELEN¹⁹ haben darauf hingewiesen, daß zur Erhaltung optimaler Selektivität bei den Folgereaktionen das Temperaturniveau so niedrig wie möglich gewählt werden muß, wenn die Aktivierungsenergie der ersten Reaktion geringer als die der zweiten, jedoch so hoch wie möglich, wenn sie höher als die der zweiten Reaktion ist.

b) Temperatur-Verlauf. Durch genaue Steuerung des Temperaturverlaufs im Reaktor kann die Selektivität beträchtlich verbessert werden. Dieses Problem wurde von BILOUS und AMUNDSON²² für einfache Folgereak-

²¹ H. SACHSSE und E. BARTHOLOMÉ, *Chem.-Ing.-Techn.* 21 (1949) 129 und 26 (1954) 245, 253.

²² O. BILOUS und N. R. AMUNDSON, *Chem. Eng. Sci.* 5 (1956) 81, 115.

tionen eingehend studiert. Diese Forscher haben nachgewiesen, daß die Reaktionen immer bei genügend hoher Temperatur beginnen müssen; beim Fortschreiten der Reaktion soll die Temperatur dann gesenkt werden.

Wenn bei konsekutiven Reaktionen die Aktivierungsenergie der ersten Reaktion höher als die der zweiten ist, wirkt sich eine möglichst kurze Reaktionszeit bei möglichst hoher Temperatur günstig aus; wenn die Aktivierungsenergie der zweiten Reaktion größer als die der ersten ist, braucht man eine möglichst lange Reaktionszeit bei möglichst niedriger Temperatur.

Die Bedingungen für optimale Selektivität einer Folge-reaktion zweier irreversibler Teilreaktionen können somit in nachstehender Weise zusammengefaßt werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Optimierung von Temperaturprofil und Verweilzeit bei konsekutiven Reaktionsprozessen

Parameter	$E_1 - E_2 > 0$	$E_1 - E_2 < 0$
Anfangstemperatur	möglichst hoch	möglichst niedrig
Reaktionszeit	möglichst kurz	möglichst lang
Optimales Temperaturprofil	abnehmende Temperatur bei fortschreitender Reaktion	abnehmende Temperatur bei fortschreitender Reaktion

V. Art und Struktur der festen Phase

Die Beschaffenheit der festen Phase spielt bei heterogenen Reaktionen eine wichtige Rolle. Auch bei nicht-katalytischen Reaktionen ist die Beschaffenheit der Oberfläche sehr wesentlich. Gute Beispiele sind die Vergasung von Koks und die Gewinnung von Metallen aus Erzen.

Ich möchte diesen Vortrag mit einigen Bemerkungen über den Effekt der Porenverteilung in der festen Phase auf die Selektivität von Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen beschließen.

Die Porenverteilung in der festen Phase z.B. in Katalysatoren

Nach der Theorie der Kombination von Diffusion und chemischer Reaktion ist der nach THIELE²³ benannte Parameter

$$\varphi = \frac{L}{d^{1/2}} \left(\frac{k}{D} \right)^{1/2}$$

L = Länge der Poren
 d = Durchmesser der Poren

bestimmend dafür, ob eine Reaktion im wesentlichen an der Oberfläche oder vielmehr im Innern der Katalysatorkörner stattfindet. Wenn $\varphi < 1$, findet die Reaktion im

ganzen Korn statt, ist $\varphi > 1$, dann wird nur eine dünne Schicht ausgenutzt.

Der Wert φ ist klein, wenn die Poren kurz und weit sind; er ist groß, wenn die Poren lang und schmal sind.

Außerdem lehrt die Theorie, daß die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit selbst ebenfalls durch den Wert φ bedingt wird.

$$\text{für } \varphi < 1, r \sim k; \quad \text{also} \quad r_1/r_2 \sim k_1/k_2$$

$$\text{für } \varphi > 1, r \sim \sqrt{k D}; \quad \text{also} \quad r_1/r_2 \sim \sqrt{k_1/k_2}$$

Folglich wird die größte Selektivität erreicht, wenn φ klein ist, m.a.W. wenn die Poren kurz und weit sind. Das bedeutet im allgemeinen geringe Korngröße des Katalysators. Dies wird in Abb. 14 erläutert.

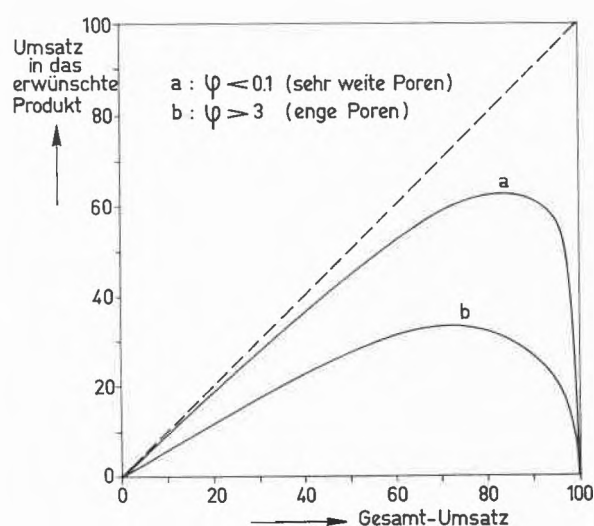


Abb. 14. Selektivität im Falle konsekutiver Reaktionen mit porigen Katalysatoren

Ein technisches Beispiel liefert die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die Oxydation von Naphthalin. Diese Reaktion kann in einem Festbettreaktor oder einem Wirbelschichtreaktor erfolgen.

Im letzteren Fall ist tatsächlich feinkörniges Katalysatormaterial vorhanden und eine genaue Temperatursteuerung möglich, aber gleichzeitig erfolgt eine innige Durchmischung. Im erstgenannten Fall können Rohrreaktoren verwendet werden, aber dann soll der Katalysator auch grobkörniger sein. Um trotzdem gute Selektivität zu erzielen, werden Körner mit massiven inerten Kernen verwendet, die mit aktivem Material mit kurzen, weiten Poren beschichtet sind.

Schlußbemerkung

Obwohl diese systematische Beschreibung der Selektivitätsbeherrschung keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, möchte ich meinen Vortrag an dieser Stelle beenden. Ich glaube, die Möglichkeiten der Selektivitätsbeherrschung ausreichend umrissen zu haben. In vielen

²³ E. W. THIELE, *Ind. Eng. Chem.* 31 (1939) 916.

Fällen wird sich nur mit einer Kombination dieser Möglichkeiten eine optimale Beherrschung ermöglichen lassen.

Es ist eine Tatsache, daß die wissenschaftliche Steuerung chemischer Prozesse ständig an Bedeutung zunimmt. Für die Herstellung von Polymeren zum Beispiel wird die Untersuchung des Problems der opti-

malen Verteilung der Molekulargewichte und der optimalen taktischen Beschaffenheit noch sehr viel Zeit in Anspruch nehmen.

Die chemische Reaktionstechnik wird eine wichtige Rolle bei der Lösung dieser und ähnlicher Probleme sowie bei der Durchführung von chemischen Verfahren im technischen Maßstab spielen.

Über chemische Probleme in der Lebensmitteltechnologie *

Von H. NEUKOM

Agrikulturchemisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Einleitung

Unsere Ernährungsweise und Lebensmittelversorgung hat sich im Zeichen der zunehmenden Industrialisierung, der Verstädterung und der Hebung des Lebensstandards grundlegend geändert. Die Distanz zwischen dem Produzenten landwirtschaftlicher Produkte, dem Bauern und dem Konsumenten hat sich dabei ständig vergrößert, so daß heute ein großer Anteil unserer Nahrung in bereits verarbeiteter, haltbarer und möglichst gebrauchsfertiger Form gekauft wird. Noch nie war das Angebot an Lebensmittelprodukten aller Arten dermaßen mannigfaltig wie heute, und ständig erscheinen neue Produkte. Diese Entwicklung ist einerseits bedingt durch eine gesteigerte Nachfrage und erhöhte Absatzmöglichkeiten dieser Produkte und andererseits durch eine sich mächtig entwickelnde Lebensmittelindustrie, die unter großem Einsatz neue Verfahren zur Verarbeitung landwirtschaftlicher Rohstoffe in alte und neue Lebensmittelprodukte entwickelt. Ein immer größer werdender Anteil der häuslichen Küchenarbeit wird dadurch in die Betriebe der Nahrungsmittelindustrie verlegt.

Diese Entwicklung schafft auch eine steigende Nachfrage nach Fachkräften, welche imstande sind, die vielseitigen Probleme der Lebensmittelindustrie zu bearbeiten und neue Prozesse und Produkte zu entwickeln. Früher waren es Chemiker, Mikrobiologen, Agronomen, Ingenieure usw., welche sich durch langjährige, praktische Beschäftigung mit den speziellen Problemen dieser Industrie die nötigen Kenntnisse und Erfahrungen aneignen mußten. Heute erfolgt eine gewisse Spezialisierung vielfach bereits an der Hochschule durch Ausbildung von Lebensmitteltechnologen und -chemikern oder allgemein gesagt von Nahrungsmittelwissenschaftlern (*food scientists*). An der ETH ist bekanntlich dieser Entwick-

lung bereits seit geraumer Zeit durch Schaffung der Spezialrichtung Argotechnologie innerhalb der Abteilung für Landwirtschaft Rechnung getragen worden.

Die Probleme, denen sich der im Betrieb oder in der Forschung und Entwicklung tätige Lebensmitteltechnologe gegenüber sieht, sind enorm vielseitig. Im folgenden soll versucht werden, lediglich einige der grundlegenden chemischen Probleme zu skizzieren.

Bekannte und unbekannte Stoffe in Nahrungsmitteln

Der Lebensmitteltechnologe muß sich zunächst mit seinen Rohstoffen, den pflanzlichen und tierischen Produkten, befassen, welche ihm die landwirtschaftliche Produktion liefert. Das wichtigste chemische Problem auf dem Gebiet der Rohstoffe ist zunächst sicher die Ermittlung möglichst sämtlicher Inhaltsstoffe sowie deren Lokalisation und Wechselwirkungen im tierischen und pflanzlichen Gewebe. Diese Stoffe müssen dann in Beziehung gebracht werden zu den für den Lebensmitteltechnologen wichtigen Eigenschaften, wie Geruch und Geschmack, Konsistenz, Farbe sowie Nährwert und Bekömmlichkeit des Rohstoffes und des daraus hergestellten Produktes.

Von den meisten Rohstoffen kennen wir die nach Standardvorschriften leicht zu ermittelnden Analysen, wie Protein-, Fett- und Kohlenhydratgehalt, Aschebestandteile und Gehalt an Vitaminen. Auch die Bestimmung der Zusammensetzung der Protein-, Fett- und Kohlenhydratanteile bereitet heute keine Schwierigkeiten mehr. Wir müssen uns aber stets im klaren sein, daß neben diesen sozusagen traditionellen Hauptkomponenten meist in geringen Mengen noch eine große Anzahl weiterer, vielfach unbekannter Stoffe vorkommen, denn Nahrungsmittel sind als pflanzliche und tierische Produkte äußerst kompliziert aufgebaut und zusammengesetzt. Es sind besonders diese weniger bekannten Stoffe, denen vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt wer-

* Antrittsvorlesung vom 12. Januar 1963 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

den muß. Für eine genaue Kenntnis des Verhaltens der Rohstoffe bei der Verarbeitung sollten möglichst sämtliche Inhaltsstoffe genau bekannt sein, ein Ziel, das noch bei keinem einzigen unserer Rohstoffe oder Nahrungsmittel erreicht worden ist. Diese Informationen sind natürlich von allgemein wissenschaftlicher Bedeutung, zu deren Erarbeitung die Mitwirkung der Chemiker und Biologen unentbehrlich ist.

Es ist immer wieder erstaunlich und faszinierend, was für Stoffe in gebräuchlichen Nahrungsmitteln in den letzten Jahren gefunden worden sind. Diese Substanzen sind speziell dann interessant und wichtig, wenn sie physiologisch aktiv sind oder wenn sie bei der Verarbeitung irgendwelche auffallenden Veränderungen, wie Bildung von Aromastoffen oder Verfärbungen, verursachen.

Es ist besonders reizvoll, etwas bei den bekannten und unbekannten physiologisch wirksamen Verbindungen zu verweilen, welche in Nahrungsmitteln vorkommen können und die in steigender Zahl gefunden werden. Bleiben wir vorläufig bei den unverarbeiteten Rohstoffen.

Vielen Nahrungsmitteln werden ja, meist gefühlsmäßig, günstige oder schädliche Wirkungen auf unsere Gesundheit zugeschrieben. Eine Anzahl der günstigen Effekte lassen sich heute als Wirkungen von Vitaminen oder Spurenelementen erklären. Daneben gibt es aber sicher eine Reihe weiterer, zum Teil noch unbekannter Faktoren, auf deren Vorkommen in der Nahrung oft lediglich auf Grund einer bestimmten physiologischen Wirkung geschlossen wird. Die oft behaupteten gesundheitsfördernden Wirkungen, z. B. des Honigs oder von Getreidekeimlingen, lassen sich gerade infolge Fehlens exakter Daten über möglichst sämtliche Inhaltsstoffe und deren Wirkungsweise schwer beurteilen. Solchen und ähnlichen Nahrungsmitteln begegnen viele Leute rein gefühlsmäßig und oft noch von Kinheit her mit besonderem Respekt.

Anderen Nahrungsmitteln werden ganz spezifische Wirkungen zugeschrieben, die bestimmten physiologisch wirksamen Inhaltsstoffen zugeordnet werden können. So enthalten etwa Petersilie, Wacholderbeeren, Fruchtsäfte usw. diuretisch wirksame Stoffe, während Zwiebeln, Knoblauch, Senf antibiotisch wirkende Substanzen enthalten, deren Natur weitgehend bekannt ist¹. Erdnüsse sollen einen noch unbekannten hämostatisch wirkenden², Fleischextrakt einen sekretionsfördernden Faktor enthalten³. Bestimmte Nahrungsmittel, wie Kohl oder Joghurt, zeigen in Tierversuchen eine deutliche Schutzwirkung gegen γ -Strahlen⁴ usw. Die Liste der Nahrungsmittel, denen irgendwelche therapeutische Werte zugeschrieben werden, ließe sich beliebig verlängern. Auch diese Beispiele mögen zeigen, daß in der

vollständigen Erfassung der Inhaltsstoffe von Nahrungsmitteln noch große Lücken zu schließen sind.

Den erwähnten günstigen Wirkungen verschiedener Nahrungsmittel sind aber auch eine Reihe von Rohstoffen mit nachteiligem Einfluß auf unsere Gesundheit gegenüberzustellen. Von der riesigen Anzahl von Pflanzen, die wir kennen, eignen sich nur wenige für die Ernährung von Mensch und Tier. Für diese Selektion ist auch die Anwesenheit von toxischen Substanzen in vielen Pflanzen ausschlaggebend. Es sind jedoch vielfach auch in geläufigen Nahrungsmitteln toxisch wirkende Substanzen anwesend, die aber infolge ihrer geringen Konzentration (außer in Extremfällen) nicht zu befürchten sind. Es sei etwa an die giftigen Solanine erinnert, das sind Steroidalkaloide, die in sämtlichen Teilen der Kartoffelpflanze (also auch in der Knolle) in unterschiedlichen Mengen vorkommen; oder an die giftige Oxalsäure, die wir vor allem im Spinat und Rhabarber in relativ großer Menge vorfinden (beim Spinat etwa 10 % der T.S.) und welche vor allem die Resorption des Calciums aus der Nahrung erschwert⁵. Einige Pflanzen, welche zur Ernährung von Mensch und Tier verwendet werden, enthalten auch sogenannte cyanogene Glykoside, die bei der Hydrolyse Blausäure abspalten und in seltenen Fällen zu Vergiftungserscheinungen führen können⁶. Zu erwähnen ist das gut bekannte Amygdalin der bitteren Mandeln, das auch in den Samen vieler Früchte vorkommt und bei der Spaltung neben Blausäure Benzaldehyd bildet. Das Linamarin oder Phaseolunatin findet sich in der Mond- oder Limabohne, in der Tapiokawurzel und in den Leinsamen, es bildet bei der Spaltung HCN und Aceton. Baumwollsaamen, welche in steigendem Maße als Proteinquelle benützt werden, enthalten das toxische Gossypol, einen komplizierten Phenolkörper⁷. Auch unter den Proteinen gibt es eine Reihe von Vertretern mit ausgesprochen schädlicher Wirkung, deren Inaktivierung ebenfalls eine Reihe von Problemen aufwirft. Es gibt Proteine, welche die Eigenschaft haben, bestimmte Enzyme zu inaktivieren. Die wichtigsten dieser Inhibitoren sind die Trypsininhibitoren, welche besonders in der Soyabohne und anderen Bohnen⁸, in geringerer Menge im Weizenmehl⁹ und im Ei vorkommen. Diese Faktoren werden zum Teil für die schlechte Bekömmlichkeit dieser Produkte im rohen Zustand verantwortlich gemacht. Als Proteine werden sie durch Erhitzen inaktiviert. Das Ei enthält noch eine Reihe weiterer interessanter Proteine, wobei in diesem Zusammenhang lediglich zwei erwähnt werden sollen. Das Avidin,

¹ A. I. VIRTANEN, *Angew. Chem.* 74 (1962) 374.

² H. B. BOUDREAUX und V. L. FRAMPTON, *Nature* 185 (1960) 469.

³ T. WOOD, E. P. ADAMS und A. E. BENDER, *Nature* 195 (1962) 1207.

⁴ z. B. R. HILF, R. ADACHI und G. ECKFELDT, *Radiation Res.* 15 (1961) 86.

⁵ J. F. EHEART und P. H. MASSEY JR., *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 325.

⁶ z. B. R. V. WERZ, *Münchener med. Wschr.* 103 (1961) Nr. 37.

⁷ *Proceedings of the Conference on the Chemical Structure and Reactions of Gossypol and Nongossypol Pigments of Cottonseed*, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans (USA) 1959.

⁸ I. E. LIENER, *Amer. J. Clin. Nutr.* 11 (1962) 281.

⁹ E. M. LEARMONTH und J. C. WOOD, *Chem. & Ind.* 51 (1960) 569. G. SHYAMALA, B. H. KENNEDY und R. L. LYMAN, *Nature* 192 (1961) 360.

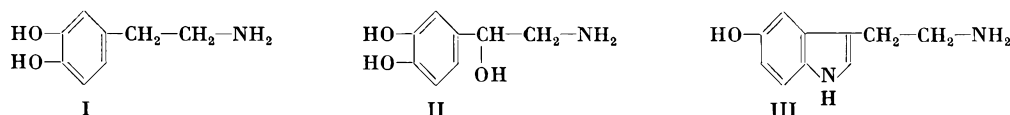


Abb. 1. Catecholamine und Serotonin in pflanzlichen Nahrungsmitteln

das sich im Eiklar findet, vermag das Biotin, ein Vitamin der B-Gruppe, so stark zu binden, daß es seine Funktion als Coferment nicht mehr ausüben kann. Die Bindung erfolgt dabei an die Tryptophanreste des Avidins¹⁰. Das Avidin des rohen Eiklars kann daher Biotinmangelsymptome hervorrufen. Ein anderes Protein des Eiklars, das Conalbumin, bildet mit Fe rot gefärbte Komplexe ähnlich wie das Transferrin des Serums¹¹. Diese Fe-Komplexe spielen bei gewissen Verfärbungen der Eier bei der Kühlagerung eine Rolle¹².

Ein kristallines, antibiotisch wirkendes Polypeptid wurde vor einiger Zeit aus Weizenmehl isoliert und als Purothionin bezeichnet¹³. Es besitzt einen außergewöhnlich hohen Gehalt an Cystin, Arginin und Tyrosin und ist besonders gegen Hefepilze wirksam. Diese interessante Substanz ist leider in der Zwischenzeit nicht weiter untersucht worden.

Ausgesprochen toxisch wirkende Proteine, sogenannte Hämagglutinine oder Toxalbumine, finden sich in einer Reihe von Bohnen und anderen Hülsenfrüchten^{8, 14}. Die besonders in Sardinien und Süditalien bekannte Bohnenkrankheit, der sogenannte Fabismus, wird durch den Genuß von *Vicia faba* bewirkt und hat eine hohe Sterbeziffer¹⁵. Ganz andere Krankheitserscheinungen bei Mensch und Tier werden durch verschiedene Arten der Platterbse (*Lathyrus*) verursacht und als Lathyrismus bezeichnet¹⁶. Nach neueren Untersuchungen sind hierfür toxische Aminosäuren und Aminosäurederivate (besonders β -Aminopropionitril und α, γ -Diaminobuttersäure) verantwortlich¹⁷.

In den letzten Jahren sind aus einer Reihe von Nahrungsmitteln weitere recht interessante Verbindungen isoliert worden, von denen im folgenden wenigstens einige erwähnt werden sollen. Recht unerwartet war das Auffinden von Serotonin sowie nahen Verwandten des Adrenalins in einer Reihe von Früchten und Gemüsen. Serotin (Abb. 1, III), ein biogenes Amin des Warmblüterorganismus mit vielfältigen physiologischen und pharmakologischen Wirkungen, wurde in Bananen, Ananas, Tomaten

und Pflaumen¹⁸ und in besonders großer Menge in der Walnuß¹⁹ gefunden. Dopamin (Abb. 1, I) und Noradrenalin (Abb. 1, II) finden sich in der Banane und in der Kartoffel^{18, 20, 21}. Das Dopamin ist verantwortlich für das Dunkelwerden des Fleisches und der Schalen der Bananen²¹. Es steht noch nicht fest, ob diesen Aminen irgendeine ernährungsphysiologische Bedeutung zuzumessen ist, ihr Vorkommen in der Nahrung ist vorderhand für den klinischen Chemiker wichtig, der die Bestimmung von Serotoninabbauprodukten im Urin zur Diagnose bestimmter Tumoren verwendet. Es sei beiläufig auch erwähnt, daß Serotonin eine hervorragende Wirkung gegen γ -Strahlen in zahlreichen Strahlenschutzversuchen mit Mäusen und Ratten zeigte²². Es müßte untersucht werden, ob auch das Serotonin in den erwähnten Nahrungsmitteln eine gewisse Schutzwirkung gewähren würde.

Auch bei Aminosäuren wurde eine ganze Reihe neuer Vertreter isoliert. Man kennt heute neben den rund 20 Aminosäuren, die am Aufbau der Proteine beteiligt sind, gegen die 100 weitere Aminosäuren, die in meist freier Form vorkommen und deren Anzahl ständig ansteigt. Die Pflanzen haben sich dabei als besonders lohnenden Jagdgrund nach neuen Aminosäuren erwiesen. Einzelne dieser Aminosäuren sind infolge ihres ungewöhnlichen Aufbaus oder ihrer physiologischen Aktivität besonders interessant. In Abb. 2 sind drei Aminosäuren angegeben, die den sonst seltenen Cyclopropanring enthalten. Neben dem in Birnen und Äpfeln vorkommenden 1-Carboxy-1-aminocyclopropan (Abb. 2, I)²³ sind besonders das Hypoglycin A (Abb. 2, III)²⁴ und das α -(Methylcyclopropyl)-glykokoll (Abb. 2, II)²⁵ erwähnenswert. Hypoglycin A kommt in einer auf Jamaika und in Westafrika gegessenen tropischen Frucht (*Blighia sapida*) vor, besonders im unreifen Zustand, und dürfte die Ursache einer lokal bekannten Erkrankung sein, die offenbar auf den Genuß von unreifen Exemplaren dieser Früchte zurückgeführt werden muß²⁶. Die physiologischen Wirkungen von Hypoglycin und auch des niederen Homologen sind höchst interessant, denn sie bewirken eine

¹⁰ N. M. GREEN, *Biochim. Biophys. Acta* 59 (1962) 244.

¹¹ P. R. AZARI und R. E. FEENEY, *Arch. Biochem. Biophys.* 92 (1961) 44.

¹² V. L. FRAMPTON, F. L. CARTER, B. PICCOLO und B. W. HEYWANG, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 46.

¹³ A. K. BALLS, W. S. HALE und T. H. HARRIS, *Cereal Chem.* 19 (1942) 279.

¹⁴ W. G. JAFFÉ, *Experientia* 18 (1962) 76.

¹⁵ A. FRANCESCHETTI, *Triangle* (Sandoz) 5 (1962) 271.

¹⁶ H. SELYE, *Rev. Can. Biol.* 16 (1957) 3. W. NEUGEBAUER, *Arch. Toxikol.* 19 (1961) 223.

¹⁷ Z. B. E. A. BELL, *Nature* 193 (1962) 1078. D. J. SMITH und R. C. SHUSTER, *Arch. Biochem. Biophys.* 98 (1962) 498.

¹⁸ S. UDENFRIEND, W. LOVENBERG und A. SJOERDSMA, *Arch. Biochem. Biophys.* 85 (1959) 487.

¹⁹ E. KIRBERGER und L. BRAUN, *Biochim. Biophys. Acta* 49 (1961) 391.

²⁰ S. BYGDEMANN, *Ark. Kemi* 16 (1960) 247.

²¹ L. A. GRIFFITHS, *Nature* 184 (1958) 58, 192 (1961) 84.

²² H. J. MELCHING, *Dtsch. med. Wschr.* 85 (1960) 2284.

²³ L. F. BURROUGHS, *Nature* 179 (1957) 360.

²⁴ Vgl. z. B. P. EDMAN, *Ann. Rev. Biochem.* 28 (1959) 69.

²⁵ D. O. GRAY und L. FOWDEN, *Biochem. J.* 82 (1962) 385.

²⁶ C. H. HASSALL und K. REYLE, *Biochem. J.* 60 (1955) 334.

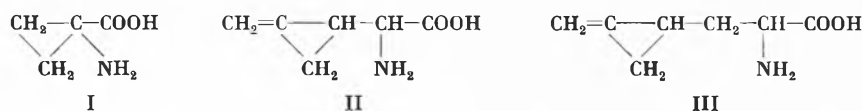
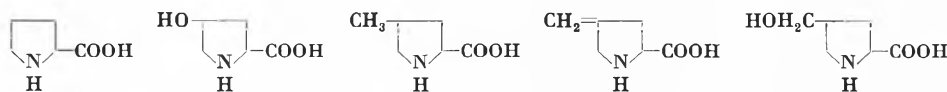


Abb. 2. Aminosäuren, die den Cyclopropanring enthalten

Abb. 3. C₄-substituierte Prolinderivate

drastische Reduktion des Blutzuckerspiegels und des Leberglykogens, haben also eine insulinähnliche Wirkung²⁵. Abb. 3 zeigt das kürzlich in *Eriobotrya japonica* gefundene 4-Methylenprolin, das ebenfalls eine Methylen-Gruppe enthält und offenbar zu einer Reihe von 4-substituierten Prolinen gehört²⁷, von denen das 4-Methylprolin und 4-Hydroxymethylprolin in Äpfeln und Birnen gefunden wurden²⁷. Ähnliche Zusammenhänge findet man übrigens auch bei den γ -substituierten Glutaminsäuren²⁸, welche mit den Prolinderivaten biogenetisch verknüpft sind.

Auch die Anzahl der schwefelhaltigen Aminosäuren hat in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen. Diese Verbindungen sowie ihre flüchtigen Abbauprodukte (H₂S, Mercaptane, Sulfide) sind wichtige Geruchskomponenten und sind daher für den Lebensmitteltechnologen von besonderer Bedeutung. Einige dieser Aminosäuren sind in Abb. 4 dargestellt. S-Methyl-L-cysteinsulfoxyd (Abb. 4, I) aus Kohl und Methylsulfonium-L-Methionin (Abb. 4, II)²⁹ aus Spargeln zerfallen beim Kochen zum Teil in flüchtige Schwefelverbindungen (besonders Dimethyldisulfid), welche für den typischen Geruch von gekochtem Kohl verantwortlich sind. Alliin (Abb. 4, III) und S-Propenyl-L-cysteinsulfoxyd (Abb. 4, V)¹ finden sich im Knoblauch bzw. in der Zwiebel und sind die Vorstufen, aus denen sich durch enzymatische Vorgänge die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe bilden. Die Propenylsulfensäure (Abb. 4, VI) soll nach VIRTANEN und SPARE³⁰ das tränenreizende Prinzip der Zwiebeln darstellen, während die instabile Allylsulfensäure des Knoblauchs das Allicin (Abb. 4, IV) bildet¹.

Eine Gruppe von Verbindungen, die neuerdings auch in einigen gebräuchlichen Nahrungsmitteln nachgewiesen wurde und die interessante Eigenschaften zeigen, sind die Furocumarine, von denen die drei wichtigsten in Abb. 5 angegeben sind³¹. Diese Verbindungen wurden

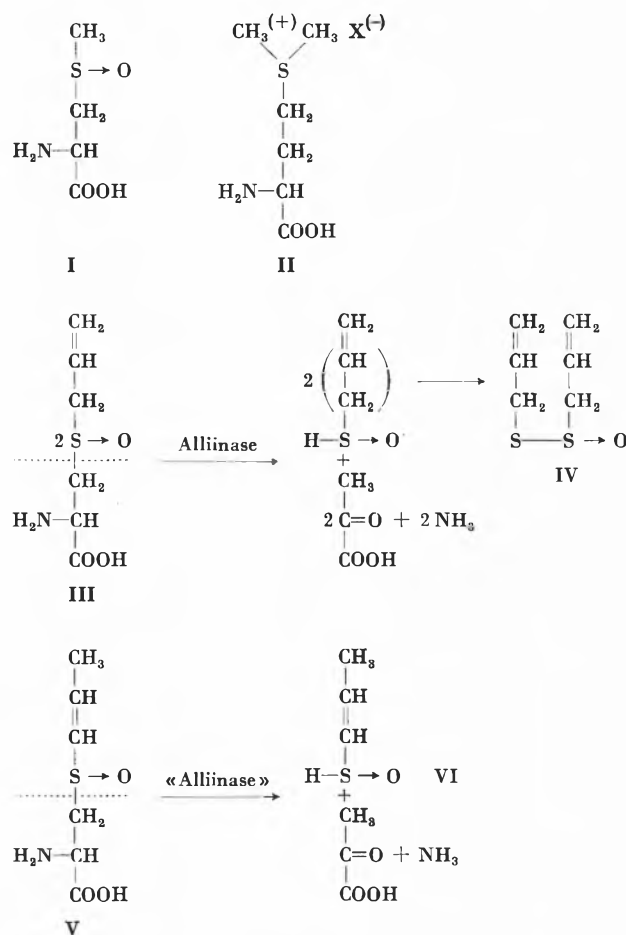


Abb. 4. Einige S-haltige Aminosäuren in pflanzlichen Nahrungsmitteln

u. a. in Sellerie, Petersilie und Feigen gefunden³¹. Sie sind photodynamisch wirksam und erzeugen, wenn sie äußerlich auf die Haut oder intern appliziert werden, eine sogenannte Photodermatitis, d. h. wenn die Haut dem Licht ausgesetzt wird, entsteht an der belichteten Stelle eine Dermatitis. Diese Erscheinung erklärt das schon wiederholt beschriebene Auftreten von Ekzemen bei Landarbeitern während der Sellerie-Ernte³¹. Die am

²⁷ D. O. GRAY und L. FOWDEN, *Nature* 193 (1962) 1285.²⁸ A. I. VIRTANEN, *Festschrift A. Stoll*, Basel 1957, S. 565.²⁹ Vgl. z. B. bei F. CHALLENGER, *Aspects of the Organic Chemistry of Sulfur*, London 1959.³⁰ A. I. VIRTANEN und C. G. SPARE, *Suomen Kemistilehti B* 35 (1962) 28.³¹ L. MUSAJO und G. RODIGHIERO, *Experientia* 18 (1962) 153.

besten bekannten photodynamisch wirksamen Stoffe sind das Hypericin des Johanniskrautes und das Fagopyrin der Buchweizenblätter. Diese Stoffe können besonders bei Tieren mit hellem Fell schwere Hautentzündungen verursachen³².

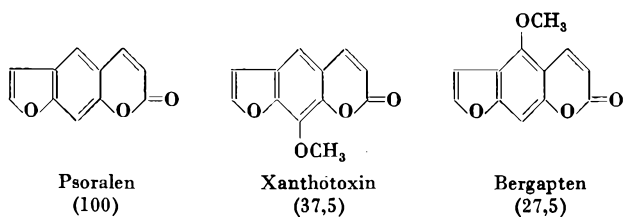


Abb. 5. Furocoumarine in Nahrungsmitteln (relative photodynamische Aktivität)

Auch bei den Fettsäuren sind neue und interessante Vertreter gefunden worden. Lediglich zwei sollen erwähnt werden. Im Butterfett wurden vor kurzem neben verzweigten Fettsäuren geringe Mengen von geradkettigen δ -Oxyfettsäuren gefunden, die beim Erhitzen abgespalten werden und in die entsprechenden δ -Laktone übergehen, welche ein typisch kokosnußähnliches Aroma besitzen sollen³³. Diese Substanzen sind wahrscheinlich beteiligt bei gewünschten oder unerwünschten Aromabildungen einer Reihe von Milchprodukten (z. B. für das Aroma der braunen Butter). – Eine lang bekannte nachteilige Erscheinung bei der Kühlagerung gewisser Eier konnte ebenfalls wenigstens zum Teil ungewöhnlichen Fettsäuren aus gewissen Futtermitteln zugeschrieben werden. Eier von Hühnern, welche mit Baumwollsamemehl gefüttert werden, eignen sich nicht für die Kühlagerung, denn das Eiklar färbt sich nach einiger Zeit rosarot und der Eidotter rot-bräunlich. Für dieses vielbearbeitete Phänomen scheinen einerseits das in Baumwollsamemehl vorhandene toxische Gossypol⁷ und andererseits gewisse Fettsäuren verantwortlich zu sein, welche den ungewöhnlichen Cyclopropenring enthalten. Stercul- und Malvasäure wurden in verschiedenen Ölen von Malvaceen gefunden und auch im Baumwollsamemehl nachgewiesen³⁴, sie bewirken offenbar eine Schwächung der Vitellinmembran, wodurch Eisenionen aus dem Eidotter in das Eiklar diffundieren können. Die Verfärbungen werden durch Gossypol-Eisenkomplexe sowie durch den bereits erwähnten Eisen-Conalbumin-Komplex gebildet¹².

Eine andere Gruppe von pflanzlichen Verbindungen, welche in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt hat und noch sehr viele offene Probleme bietet, sind die phenolischen Verbindungen³⁵. Dazu gehören

etwa die sehr verbreiteten Hydroxyderivate der Zimtsäure, wie die Kaffeesäure, die Ferulasäure, die Cumar-säuren und ihre Derivate, oder die außergewöhnlich vielseitige Gruppe der Flavonoide³⁶. Es sind insbesondere drei Eigenschaften dieser Verbindungen, welche für den Lebensmitteltechnologien von Bedeutung sind und eine Reihe von Problemen aufwerfen:

1. *Die Farbe.* Unter den Flavonoiden sind insbesondere die Anthocyane intensiv gefärbte Verbindungen, die nicht nur für die Farbe vieler Blumen verantwortlich sind, sondern vor allem auch die Farbstoffe der meisten Beeren (Erdbeeren, Trauben usw.) darstellen. Unerwünschte Farbänderungen – wie Farbverlust – bei diesen Produkten treten daher in erster Linie durch Reaktionen der Anthocyane ein. Phenolische Verbindungen sind aber auch verantwortlich für das meist unerwünschte enzymatische Braunwerden von Früchten und Gemüse, etwa bei angeschnittenem Obst oder Kartoffeln. Farbänderungen können schließlich auch durch Komplexbildung der Polyphenole mit Metallen eintreten, wie wir sie gelegentlich bei *gekochten* Kartoffeln³⁷ oder bei konservierten Spargelspitzen³⁸ beobachten. Auch die blaue Farbe der Kornblume wird neuerdings übrigens einem Eisenkomplex des Cyanins zugeschrieben und nicht der Eigenfarbe dieses Anthocyan selbst³⁹.

2. *Der Geschmack.* Unter den Polyphenolen haben die *kondensierten Gerbstoffe*, welche sich durch Kondensation gewisser Flavanole (besonders der Catechine und Leukoanthocyane) bilden, je nach Kondensationsgrad einen ausgesprochen adstringierenden Geschmack, was sich etwa bei unreifen Früchten unangenehm bemerkbar macht. Andererseits ist gerade die Bildung von kondensierten Gerbstoffen bei der Fermentation von Tee und Kakao für die Bildung des charakteristischen Geschmacks dieser Produkte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Reaktion dieser Gerbstoffe mit Proteinen, welche ja verantwortlich ist für den adstringierenden Geschmack, ist noch weitgehend ungeklärt und ist von vielseitiger Bedeutung etwa bei der Bildung von Kälte-trübungen im Bier oder für die Inaktivierung vieler Enzymsysteme. Einzelne Flavonoide, wie das Naringin der Grapefruit, schmecken übrigens ausgesprochen bitter.

3. *Komplexbildung mit Metallen.* Diese kann wie bereits erwähnt zu Verfärbungen führen, es können sich aber auch unlösliche Metallkomplexe bilden, welche etwa in Dosen unerwünschte Sedimente bilden.

Die fettlöslichen Polyphenole können auch als Antioxydanzmittel wirken. Die seit langem bekannten antioxydativen Eigenschaften des Hafermehls z. B. werden neuerdings bisher unbekannten Derivaten der Kaffeesäure zugeschrieben, die sich in den Haferlipoiden fin-

³² H. BROCKMANN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 14 (1957) 141.

³³ L. R. MATTICK, S. PATTON und P. G. KEENEY, *J. Dairy Sci.* 42 (1959) 791. J. BOLDINGH und R. J. TAYLOR, *Nature* 194 (1962) 909.

³⁴ F. S. SHENSTONE und J. R. VICKERY, *Poultry Sci.* 38 (1959) 1055.

³⁵ J. B. PRIDHAM, *Phenolics in Plants in Health and Disease*, London 1960. W. D. OLLIS, *Chemistry of Natural Phenolic Compounds*, London 1961.

³⁶ T. A. GEISSMANN, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, London 1962.

³⁷ J. C. HUGHES und T. SWAIN, *J. Sci. Food Agric.* 13 (1962) 229, 358.

³⁸ C. O. CHICHESTER, *Food Preserv. Quart.* 22 (1962) 25.

³⁹ E. BAYER, *Chimia* 16 (1962) 333.

den⁴⁰. Daß gewissen Flavonoiden auch eine physiologische Wirkung zukommt, ist schon seit langem bekannt⁴¹. Rutin extrahiert aus Buchweizenblättern oder Hesperidin aus Orangenschalen werden als Vitamin-P-Komplex vor allem zur Steigerung der Resistenz der feinen Blutkapillaren verwendet. Die Vitaminnatur dieser Verbindungen ist aber umstritten. Eine kleine Gruppe von Flavonoiden schließlich, die Isoflavone, die vor allem in verschiedenen Kleearten vorkommen, besitzen eine deutliche östrogene Wirkung und können bei Tieren Störungen bei der Reproduktion verursachen^{35, 42}.

Als weitere interessante Stoffgruppe, die in den letzten Jahren stark bearbeitet worden ist, sollen die Senfölglykoside noch kurz erwähnt werden⁴³. Ihr Vorkommen ist vor allem auf die Cruciferen (Kreuzblütler) beschränkt, von denen einzelne ebenfalls für die Ernährung von Mensch und Tier wichtig sind. Neben den eigentlichen Senfpflanzen, deren Samen für die Senfherstellung verwendet werden, sind es besonders die verschiedenen Kohllarten, die Wasserkresse, Meerrettiche und der Raps, welche diese S- und N-haltigen Glykoside enthalten. Die Senfölglykoside werden enzymatisch in die Senföle gespalten, das sind Isothiocyanate, chemisch sehr reaktionsfähige Substanzen mit ausgesprochen scharfem Geschmack. Es sollen lediglich zwei Senfölglykoside erwähnt werden, die ernährungsphysiologisch interessant sind, weil deren Zersetzungsprodukte kropfbildende Eigenschaften haben, also die Schilddrüsenfunktion beeinflussen können: das eine ist das kürzlich in verschiedenen Kohllarten gefundene Glucobrassicin (Abb. 6, I)⁴⁴, ein Indolderivat, das bei der

enzymatischen Spaltung ein instabiles Senföle bildet, welches sich in eine Reihe von Verbindungen zersetzt, u. a. Ascorbigen, eine interessante Vitamin-C-haltige Verbindung, und Thiocyanat-Ionen. Diese letzteren verhindern die Anreicherung des Jods in der Schilddrüse und führen bei knapper Jodversorgung zur Kropfbildung⁴⁵. Bei übermäßigem Kohlgenuß steigt deshalb der Thiocyanatspiegel des Blutes und der Jodbedarf. Das zweite erwähnenswerte Senfölglykosid ist das Progoitrin (Abb. 6, II), das besonders in den Rapssamen vorkommt und bei der enzymatischen Hydrolyse, ebenfalls über ein instabiles Senföle, L-5-Vinyl-2-thiooxazolidon (Goitrin) gibt⁴³ (Abb. 6, III). Diese Substanz verhindert die Hormonsynthese der Schilddrüse, die durch Jodzugabe nicht ausgeglichen wird und daher ebenfalls zur Kropfbildung führen kann. Die Befürchtungen, daß das Goitrin bei rapsfressenden Kühen in die Milch gelangt und diese dadurch kropfbildende Eigenschaften erhält, haben sich zum Glück nicht bewahrheitet⁴⁵.

Die hier in fragmentarischer Weise genannten Stoffe und Stoffgruppen stellen nur eine kleine Auswahl von Substanzen dar, die in den letzten Jahren in landwirtschaftlichen Produkten gefunden worden sind und welche für den Lebensmitteltechnologien wichtig sind. Sie sollen einmal mehr zeigen, daß wir mit unserer Nahrung nicht nur Proteine, Fette, Kohlenhydrate, Vitamine und Mineralstoffe einnehmen, sondern eine ganze Reihe anderer, vielfach noch unbekannter Stoffe, über deren Wirkung auf unseren Organismus wir noch weitgehend im unklaren sind⁴⁶. Diese Stoffe haben zudem meist auch mannigfaltige Bedeutung bei der Verarbeitung vieler Produkte.

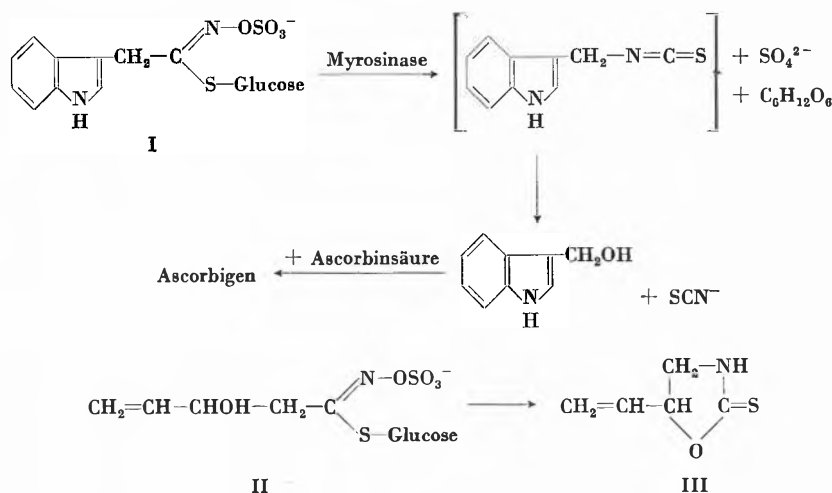


Abb. 6. Anormale Spaltprodukte von Senfölglykosiden

⁴⁰ D. G. H. DANIELS und H. F. MARTIN, *Nature* 191 (1961) 1302.

⁴¹ K. BÖHM, *Arzneimittel-Forsch.* 10 (1960) 547.

⁴² E. M. BICKHOFF, A. L. LIVINGSTON, A. P. HENDRICKSON und A. N. BOOTH, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 410.

⁴³ A. KJÆR, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 18 (1960) 122.

⁴⁴ R. GMELIN und A. I. VIRTANEN, *Ann. Acad. Sci. Fennicae A II* (1961) No. 107.

⁴⁵ A. I. VIRTANEN, *Experientia* 17 (1961) 241.

⁴⁶ F. DEEDS, *J. Amer. Dietetic Assoc.* 35 (1959) 19.

Veränderungen während der Verarbeitung der Rohstoffe

Die bisher diskutierte Ermittlung möglichst sämtlicher Inhaltsstoffe der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe sowie das Studium ihrer verschiedenen Eigenschaften sind aber nur eine Seite der chemischen Probleme, deren Lösung dem Lebensmitteltechnologen helfen soll, qualitativ hochwertige Produkte zu erzeugen.

Das Wesentliche ist ja nun die Verarbeitung dieser Rohstoffe durch geeignete Prozesse in gebrauchsfertige, schmackhafte und bekömmliche Produkte, denn nur ein kleiner Teil der Rohstoffe wird direkt konsumiert. Die Verarbeitung der Rohstoffe bezweckt demnach die Erzielung gewünschter Qualitätseigenschaften.

Die Hauptprobleme gruppieren sich hier also um die vier bereits früher erwähnten wichtigsten Qualitätsbegriffe der Nahrungsmittel: a) Geschmack und Geruch, b) Farbe, c) Konsistenz und d) Nährwert und Bekömmlichkeit.

Die Standardisierung und Erhaltung dieser Eigenschaften, die Qualitätskontrolle, sowie deren Verbesserung ist eine der Hauptaufgaben des Lebensmitteltechnologen und werfen für jedes Produkt mannigfaltige Probleme auf, von denen einige lediglich gestreift werden können.

Daß es außerordentlich schwierig ist, für die einzelnen Nahrungsmittel Qualitätsnormen aufzustellen, sei nur am Beispiel der Konsistenz von Fleisch erwähnt. Nach unserem Begriff soll Fleisch möglichst weich sein, viele Afrikaner taxieren solches Fleisch hingegen als minderwertig. Für sie ist möglichst zähes Fleisch qualitativ hochwertig, denn diese Leute finden Vergnügen daran und haben auch Zeit, zähes Fleisch ausgiebig zu kauen. Die Qualitätsbegriffe sind daher außerordentlich variabel, und der Amerikaner sagt daher mit Recht ganz einfach: «Quality is what the consumer wants.»

Die erwähnten Qualitätseigenschaften werden nun zum Teil durch die in den Rohstoffen enthaltenen Inhaltsstoffe bedingt, wie bereits früher diskutiert; sie werden aber auch – und das ist nun wichtig – vor allem durch chemische und physikalische Veränderungen während der Verarbeitung gebildet. Die Rohprodukte werden gekocht, gebraten, grilliert, gebacken usw., um die gewünschten Veränderungen im Aroma, in der Farbe, Konsistenz oder Bekömmlichkeit zu erzielen. Die sich dabei abspielenden äußerst komplexen Reaktionen sind schwer zu überblicken und noch weitgehend unabgeklärt. Manchmal genügt auch schon bloßes Zerreiben von Pflanzengewebe, um die gewünschten Reaktionen, in diesem Falle enzymatische, in Gang zu setzen. Maßgebenden Einfluß auf die Qualität haben aber auch die komplizierten, meist noch nicht abgeklärten chemischen Vorgänge, die sich bei der Lagerung vieler Rohstoffe abspielen. Etwa bei den Reifeprozessen in Früchten⁴⁷, die

bei einigen auch *nach* dem Pflücken weiterlaufen und für die Aroma- und Farbbildung und das Weichwerden verantwortlich sind; oder beim Fleisch, die nach dem Tode des Tieres auftretenden chemischen Reaktionen, die für die Qualität des Fleisches von größter Wichtigkeit sind. Hier ist es vor allem das Glykogen und Adenosintriphosphat (ATP) in den Muskeln, welches während der Totenstarre abgebaut wird⁴⁸. Man nimmt heute an, daß gerade die Abbauprodukte des ATPs, insbesondere das Inosinmonophosphat, für den Fleischgeschmack wesentlich sind⁴⁹. Gleichzeitig erfolgt bei der Fleischlagerung auch eine geringe Proteolyse der Muskeleiweiße, wobei das Fleisch weicher wird. Dieser Vorgang kann beschleunigt werden durch Injektion von proteolytischen Fermenten in das Tier, kurz bevor es geschlachtet wird.

Die folgenden kurzen Bemerkungen zu den einzelnen Qualitätseigenschaften mögen genügen, um auch hier einige der wichtigsten Probleme anzudeuten. Die Erforschung der *Aromastoffe* hat durch die Einführung der Gas-Chromatographie einen mächtigen Auftrieb erhalten, wobei sich besonders zwei Schwierigkeiten ergeben: 1. kommen die aromaaktiven Substanzen nur in winzigen Mengen, dafür meist in großer Anzahl vor, und 2. handelt es sich öfters um instabile, leicht zersetzliche Substanzen⁵⁰. Es gilt hier vor allem, die einzelnen Stoffe, die für Geruch und Geschmack verantwortlich sind, zu identifizieren und ihre Bildungsweise aufzuklären. Praktisch von Bedeutung ist natürlich die Erhaltung und Stabilisierung der gewünschten Aromastoffe sowie die Verhinderung der Bildung unerwünschter Geruchs- und Geschmacksstoffe, wie sie etwa besonders leicht durch Zersetzung der Fette auftreten. Erwünschte und unerwünschte Veränderungen während der Verarbeitung treten auch in der *Farbe* auf. Hier sind es vor allem zwei Reaktionstypen, die wichtig sind: 1. die Reaktionen zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren oder Proteinen, die zum sogenannten nichtenzymatischen Braunwerden führen (Maillard-Reaktion), und 2. das enzymatische Braunwerden, verursacht durch enzymatische Oxydation von Polyphenolen. Beide Reaktionen sind insbesondere in ihren Endstufen noch nicht abgeklärt und bedürfen weiterer Untersuchungen. Bei Problemen, welche die *Konsistenz* von Nahrungsmitteln betreffen, müssen in erster Linie die hochmolekulare und die Kolloid-Chemie zu Hilfe gezogen werden, denn es sind vor allem Polysaccharide und Proteine, welche für die Konsistenz und deren Beeinflussung wichtig sind⁵¹.

Auch der *Nährwert und die Bekömmlichkeit* von Nahrungsmitteln können durch die Verarbeitung entscheidend beeinflußt werden. Neben erwünschten physikalischen Veränderungen, wie etwa der Verkleisterung von

⁴⁷ J.B. BIALE und R.E. YOUNG, *Endeavour* 21 (1962) 164. J.B. BIALE, *Advances Food Res.* 10 (1960) 293.

⁴⁸ R.A. LAWRIE in J. HAWTHORN und J.M. LEITCH, *Recent Advances in Food Science* (2 Bände), London 1962, Band I, S. 68.

⁴⁹ N.R. JONES und J. MURRAY, *J. Sci. Food Agric.* 13 (1962) 475.

⁵⁰ *Proceedings Flavour Chemistry Symposium*, Campell Soup Co., Camden (N.J., USA) 1961.

⁵¹ Soc. Chem. Ind. Monograph No. 7, *Texture in Foods*, London 1960.

Stärke beim Kochen und Backen, der Koagulation von Eiweiß, des Weichkochens von Gemüse usw., können während der Verarbeitung und Zubereitung der Nahrung auch Verluste im Nährwert oder gar Bildung von toxischen Produkten eintreten. Die Vitaminverluste durch Erhitzen, Auslaugen, Einwirkung von Licht oder Metallen, oder bei der Vermahlung von Getreide sind zu gut bekannt, um weiter diskutiert werden zu müssen. Weniger bekannt dürfte sein, daß es auch Prozesse gibt, durch welche eine Erhöhung des Vitamingehaltes erzielt wird. Beim Rösten von Kaffee wird eine etwa 20fache Steigerung des Niacingehaltes erzielt, der Antipellagrafaktor entsteht dabei durch thermische Zersetzung des Trigonellins der grünen Kaffeebohnen⁵². Eine Zunahme des Niacingehaltes wird auch durch alkalische Behandlung von Mais und anderen Cerealien erzielt, wobei das Niacin aus einer noch unbekannten gebundenen Form freigesetzt wird⁵³. Dünne, rohe Kartoffelscheiben zeigen nach einem bis zwei Tagen Lagerung einen um etwa das Dreifache erhöhten Gehalt an Vitamin C, wahrscheinlich bewirkt durch Vorgänge im Zusammenhang mit der Wundheilung⁵⁴. Vitaminreiche Getreidemehle können dadurch gewonnen werden, daß das Getreidekorn vor der Vermahlung befeuchtet und erhitzt wird, wodurch sich die Vitamine durch Diffusion über das ganze Korn verteilen⁵⁵.

Nährstoffverluste können auch eintreten durch Zerstörung essentieller Aminosäuren durch zu starke Erhitzung. Bekannt sind Verluste an Lysin bei unsachgemäßer Trocknung von Milch⁵⁶, Methioninverluste bei zu starker Erhitzung von Soyaeiweiß⁵⁷ usw.

Wenn zur Bearbeitung von Rohstoffen Chemikalien verwendet werden, ist stets daran zu denken, daß diese

unerwünschte und unerwartete Reaktionen mit einzelnen Inhaltsstoffen eingehen können. In der Vergangenheit mußten auf diesem Gebiete viele bittere Erfahrungen gemacht werden, weil in gewissen Fällen durch diese Reaktionen direkt toxische Produkte gebildet wurden. Lediglich die folgenden zwei Beispiele sollen erwähnt werden: Lange Zeit wurde in vielen Ländern (besonders in den USA und in England) das Weizenmehl mit gasförmigem Stickstofftrichlorid (NCl_3) gebleicht, um ein völlig weißes Mehl zu erhalten. Es zeigte sich dann, daß das NCl_3 nicht nur die Mehlpigmente zerstörte, sondern auch mit den Kleberproteinen reagierte und daß so behandelte Proteine bei Versuchstieren schwere psychische Störungen verursachten. Die sehr intensiven Untersuchungen in England ergaben schließlich, daß das NCl_3 mit den Methioninresten der Proteine (Abb. 7, II) reagierte⁵⁸. Bei der Verdauung der Proteine wurde dann nicht Methionin, sondern das toxische Methioninsulfoximin (Abb. 7, III) freigesetzt⁵⁹, welches wahrscheinlich als Antagonist des Glutamins wirkt⁶⁰. Die Mehlebleichung mit NCl_3 wurde sofort aufgegeben. Eine ähnliche Situation haben wir bei der Extraktion von Soya-
bohnen mit Trichloräthylen, einem bekannten Fettextraktionsmittel. Das zurückbleibende Soyaprotein, ein wichtiges Futtermittel, war für Kühe und Pferde toxisch, so daß das Trichloräthylen schon lange durch das harmlose Hexan ersetzt wurde. Erst in den letzten Jahren hat man gefunden, daß das Trichloräthylen offenbar mit dem Cystein des Soyaproteins reagiert (Abb. 7, V), bei der Hydrolyse bildet sich wiederum eine toxische Substanz, das Dichlorvinylcystein⁶¹ (Abb. 7, VI).

Diese Beispiele zeigen, wie leicht insbesondere Proteine mit reaktionsfähigen Chemikalien reagieren können und

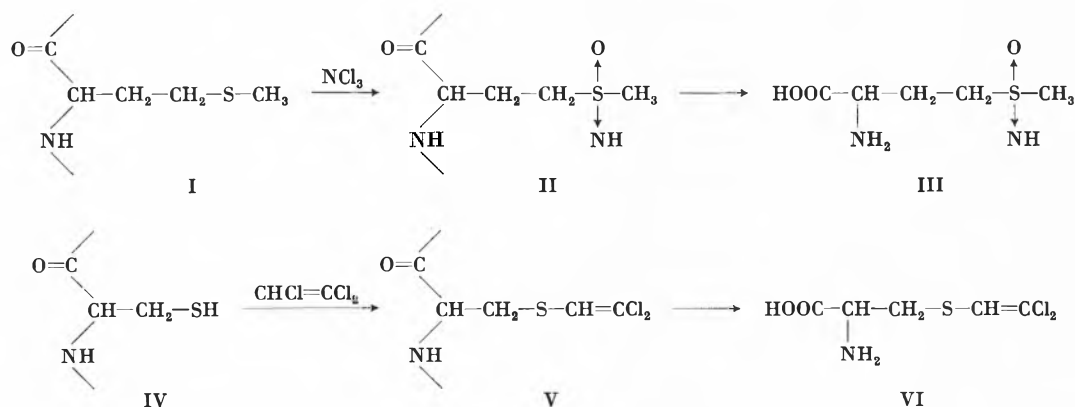


Abb. 7. Bildung von toxischen Produkten (III und VI) durch Reaktionen von Proteinen (I und IV) mit NCl_3 und Trichloräthylen

⁵² R. BRESSANI, D. FIESTER, D. A. NAVARRETE und N. S. SCRIMSHAW, *Food Technol.* 15 (1961) 306.

⁵³ R. BRESSANI, R. GOMEZ-BRENES und N. S. SCRIMSHAW, *Food Technol.* 15 (1961) 450.

⁵⁴ W. FRANKE, *Z. Lebensm. Forsch.* 112 (1960) 11.

⁵⁵ W. ROHRICH und V. HOPP, *Z. Lebensm. Forsch.* 114 (1961) 269.

⁵⁶ J. MAURON, E. BUJARD und R. H. EGLI, *Arch. Biochem. Biophys.* 59 (1955) 433.

⁵⁷ R. J. EVANS, S. L. BANDEMER und D. H. BAUER, *J. Agric. Food Chem.* 10 (1962) 416.

⁵⁸ H. R. BENTLEY, E. E. McDERMOTT, J. PACE, J. K. WHITEHEAD und T. MORAN, *Nature* 165 (1950) 50.

⁵⁹ H. R. BENTLEY, E. E. McDERMOTT und J. K. WHITEHEAD, *Nature* 165 (1950) 735.

⁶⁰ J. PACE und E. E. McDERMOTT, *Nature* 169 (1952) 415.

⁶¹ L. L. MCKINNEY, F. B. WEAKLEY, A. C. ELDRIDGE, R. E. CAMPBELL, J. C. COWAN, J. C. PICKEN jr. und H. E. BIESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3932. M. O. SCHULTZE, P. KLUBES, V. PERMAN, N. S. BATES und J. H. SAUTER, *Blood* 14 (1959) 1015.

welch große Vorsicht bei der Verwendung von Chemikalien am Platze ist, selbst dann, wenn diese im behandelten Produkt nicht mehr nachgewiesen werden können.

Die diskutierten Probleme sollen zeigen, daß die genaue Erforschung der Zusammensetzung sowohl der Rohstoffe als auch der verarbeiteten Nahrungsmittel, die Zusammenhänge zwischen dem Chemismus der Inhaltsstoffe und den Qualitätseigenschaften und die man-

nigfaltigen Veränderungen während der Verarbeitung noch eine Unzahl offener Probleme bietet. Um diese zu lösen, ist die lebensmitteltechnologische Forschung aber entscheidend auf die Fortschritte der chemischen, biochemischen und biologischen Disziplinen angewiesen, diese richtig zu interpretieren und anzuwenden, ist wohl die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Forschung.

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*

Analytische Kriterien für den Nachweis von Lebensmittelfälschungen in mathematischer Fassung

I. Einleitung

Lebensmittel sind zumeist komplizierte Gemenge einer endlichen Anzahl verschiedenartiger chemisch reiner bzw. methodisch definierbarer Stoffe. Nach ihrer Herkunft, nach dem Stand der Verarbeitung und nach besonderen Bestimmungszwecken werden die Lebensmittel in verschiedene Gattungen unterteilt. Wesentlich ist für uns hier, daß die Unterteilung und damit die gegenseitige Abgrenzung der verschiedenen Gattungen nicht nach der chemischen Zusammensetzung geschieht. Immerhin ist die normale (echte) chemische Zusammensetzung vieler Gattungen durch bestimmte analytische Grenzwerte, «Anforderungen», mit charakterisiert.

Nach Artikeln 1, 4 und 8 der Schweizerischen Lebensmittelverordnung (LMV) sind verfälschte Lebensmittel nicht verkehrsfähig. Was als «verfälscht» zu betrachten ist, wird dort allerdings nirgends festgelegt. Doch sind verschiedene Maßnahmen bekannt, wodurch eine Verfälschung stattfinden kann (s. u., vgl.^{1,2}). Es ist das Ziel vorliegender Arbeit, die analytischen Eigenarten verfälschter Lebensmittel aufzusuchen und zusammenzufassen.

Als Modell für die qualitativen Eigenschaften eines echten oder verfälschten Lebensmittels verwenden wir die mathematische Menge³.

II. Definitionen und Symbole

L_v sei ein echtes Lebensmittel einer gegebenen Lebensmittelgattung L ($v = 1, 2, 3 \dots n$ verschiedene echte Vertreter derselben Gattung, z. B. verschiedenartige Proben von «Milchschokolade»). Es enthalte eine endliche Zahl (m_v) bekannter oder unbekannter Inhaltsstoffe. Dem betreffenden Lebensmittel ordnen wir eine solche endliche Menge M_v zu, daß jedem Element der Menge genau ein Inhaltsstoff zugeordnet ist:

$$L_v \rightarrow M_v = \{x_1, x_2, \dots, x_{m_v}\}$$

$$\bigcup_{v=1}^n M_v = M_v, \quad \bigcap_{v=1}^n M_v = M_D.$$

Es entsprechen die Vereinigungsmenge M_v der Gesamtheit aller möglichen Inhaltsstoffe, der Durchschnitt M_D der Gesamtheit aller charakteristischen Stoffe der betreffenden Gattung. Wo es nötig ist, ein Element von M_D ausdrücklich als solches zu bezeichnen, setzen wir $x \in M_D \equiv {}^D x$.

Ähnlich setzen wir fest:

für ein auf Echtheit zu prüfendes Lebensmittel der gegebenen Gattung

$$L' \rightarrow M' = \{x'_1, x'_2, \dots, x'_k\},$$

für einen allfälligen fremden Zusatz

$$Z \rightarrow M_Z.$$

Für alle $x, x', {}^D x$ gilt, daß

$$x' \in M', {}^D x \in M_D; x_i \equiv x'_i \equiv {}^D x_i.$$

¹ Codex Alimentarius Europaeus, Allgemeine Leitsätze, § 14, Bern 1963.

² W. HEIMANN, *Einführung in die Lebensmittelchemie*, 5. Auflage, Steinkopff, Dresden 1961, S. 449.

³ B. L. VAN DER WAERDEN, *Algebra I*, Springer, 1960.

- p_x : Prozentgehalt eines gegebenen Inhaltsstoffes x in einem echten Lebensmittel*.
 $\bar{p}_x$: Mittelwert, σ : Streuung von p_x .
 Die Angabe von p_x und σ ist nur sinnvoll für $x \in M_D$ und für $x \notin M_V$, in letzterem Fall sind p_x , $\bar{p}_x$ und $\sigma = 0$.
 p_x' : Prozentgehalt desselben Inhaltsstoffes x in der Untersuchungsprobe.
 G_u, G_o : Unterer bzw. oberer Grenzwert; speziell $p_{x \min}, p_{x \max}$.

Es wird vorausgesetzt, daß diese Werte völlig genau, d.h. die Analysenmethoden richtig und scharf sind. Die Berücksichtigung systematischer und zufälliger Analysenfehler würde die folgende Darstellung lediglich komplizieren und belasten, aber nicht prinzipiell ändern.

$G_o > G_u$; $G_o < m < G_u$ (in dieser Form widersinnig) bedeutet « $G_o < m$ oder $m < G_u$ ».

Die Daten M_D , M_V und p_x seien an einer einwandfreien, großen ($\sigma \approx s$) Stichprobe ermittelt worden. Die Grundgesamtheit bilden alle Vertreter der gegebenen Lebensmittelgattung. Wir nehmen vorläufig an, daß p_x normal verteilt sei.

Der Begriff «Stoff» umschließt sowohl definierte Gemische wie auch chemisch reine Substanzen. – Der Begriff «Element» wird ausschließlich im mathematischen Sinne verwendet.

- $Q = 0$ bedeute: «das Lebensmittel gilt als gefälscht»,
 $Q = 1$ bedeute: «das Lebensmittel ist echt»,
 $\exists x$: «für mindestens ein x ...»,
 $\forall x$: «für alle x ...»,
 $\dots \vee \dots$: «... oder ... oder beide.»

III. Nachweis von Verfälschungen

Eine Verfälschung von Lebensmitteln kann stattfinden:

1. Durch Zusatz fremder Stoffe**. (Eine solche Verfälschung ist vom analytischen Standpunkt aus einer Verunreinigung gleichwertig.) – Wir unterscheiden dabei zwei Möglichkeiten:

* Prinzipiell bleibt zu prüfen, ob für statistische Berechnungen der Prozentgehalt eines Inhaltsstoffes x in üblicher Weise (auf das Total) berechnet werden darf, oder ob er nicht besser auf den x -freien Rest bezogen werden sollte. Im ersten Fall führt eine Veränderung von p_x stets auch zu einer Veränderung des Prozentgehaltes der übrigen Inhaltsstoffe und täuscht so eine Korrelation vor, die nicht vorhanden ist. Unübersichtlich werden die Verhältnisse, wenn eine Korrelation im Gehalt verschiedener Stoffe tatsächlich besteht.

** «Fremdstoff» heißen wir hier jeden Stoff, der nicht selbst der gegebenen Lebensmittelkategorie angehört: $Z \neq L$. «Hilfsstoffe» sind Fremdstoffe im obigen Sinn, deren beschränkter Zusatz zur gegebenen Lebensmittelgattung erlaubt ist und die Gattung nicht ändert. Beispiel: Gattung «Weizenmehl». In der Schweiz ist ein Zusatz von 5% Bohnenmehl (Hilfsstoff) erlaubt, die resultierende Mischung gehört immer noch zur Gattung Weizenmehl.

- A. Der Zusatz enthält Inhaltsstoffe, die die betreffende Gattung nicht besitzt: $M_Z \not\subseteq M_V$ (Beispiel: Zusatz von Mehl zu Wurst). Der Nachweis einer solchen Verfälschung stützt sich auf den Nachweis eines oder mehrerer fremder chemischer Stoffe im untersuchten Lebensmittel: $x \notin M_V$.
- B. Der Zusatz enthält ausschließlich Inhaltsstoffe, die auch der betreffenden Gattung eigen sind: $M_Z \subseteq M_V$ (Beispiel: Zusatz von Magermilch zu Vollmilch).

Der chemische Nachweis dieser Verfälschung gelingt nur, falls für ein beliebiges Element x $|p_x' - \bar{p}_x| \geq 0$, genauer, wenn $|p_x' - \bar{p}_x| > u\sigma$; wobei mit steigendem u das Risiko erster Art, einen Fehler zu begehen, sinkt, das Risiko zweiter Art steigt. Vereinfacht, für festes u (z.B. $u = 2$; entsprechend $P = 0,025$): $p_{x \max} < p_x < p_{x \min}$.

Eine schärfere Beurteilung ist vielfach möglich durch Kombination mehrerer Analysendaten, z.B. durch Prüfung, ob $\frac{p_{x_1}'}{p_{x_2}'} - \frac{\bar{p}_{x_1}}{\bar{p}_{x_2}}$ von Null gesichert abweicht (Beispiel: Federsche Zahl von Fleisch), oder allgemeiner durch die Anwendung von Trennverfahren⁴ (Beispiel: Unterscheidung von Blütenhonig und Tauhonig⁵). Die anzustellenden Überlegungen bleiben sich prinzipiell gleich. Für den allgemeinen Fall formulieren wir:

$$G_o < f(p_{x_1}', p_{x_2}', \dots, p_{x_i}') < G_u.$$

2. Durch übermäßigen* Zusatz von Hilfsstoffen** (Beispiel: Schwefeldioxyd in Wein). Ein allfälliger Zusatz darf eine festgesetzte Höchstgrenze nicht überschreiten.
 Der Nachweis einer solchen Verfälschung ist erbracht, wenn die analytisch ermittelte Menge des fraglichen Hilfsstoffes das festgelegte Maximum übersteigt: $p_x' > p_{x \max}$.
3. Durch Entzug wertvoller Stoffe (Beispiel: Abrahmen von Milch). Der Nachweis der Fälschung stützt sich auf den Nachweis, daß $p_x' < \bar{p}_x - u\sigma$ bzw. $p_x' < p_{x \min}$.
 Ein Entzug wertvoller Stoffe innerhalb der natürlichen Variationsbreite kann nur in Ausnahmefällen entdeckt werden (Beispiel: Vergleich einer des Abrahmens verdächtigen Probe mit einer Stallprobe).
4. Durch Nichtentzug wertloser Stoffe (Beispiel: Übermäßiger Schälengehalt in gebrochenem Kakaokern, übermäßiger Wassergehalt in ungenügend ausgebackenem Brot). Der Nachweis dieser Fälschung stützt sich auf den Nachweis, daß $p_x' > p_{x \max}$.

⁴ A. LINDER, *Statistische Methoden*, 3. Auflage, Birkhäuser, Basel 1960.

⁵ K. C. KIRKWOOD et al., *Analyst* 85 (1960) 412 und 86 (1961) 164.

* «Übermäßig» heißen wir einen Zusatz, der die festgesetzte Höchstgrenze überschreitet.

5. Durch Mangel oder Übermaß einzelner Komponenten in Mischnahrungsmitteln (Beispiel: Mangel an Eisubstanz in Eierteigwaren, Übermaß an Kochsalz in Bouillonpräparaten), s. u.

Übersicht

Verfälschung durch	Analytisches Kriterium Es gibt mindestens ein x , wofür
1. Zusatz fremder Stoffe	
A. $M_Z \not\subseteq M_V \rightarrow M' \not\subseteq M_V$	$x' \notin M_V$
B. $M_Z \subseteq M_V \rightarrow M' \subseteq M_V$	$G_o < f(p_{x'_1}, p_{x'_2} \dots p_{x'_i}) < G_u$
2. Entzug wertvoller Stoffe	$p_{x'} < p_{x \min}$
A. Teilentzug	$0 < p_{x'} < p_{x \min}$
B. Totalentzug $M_D \not\subseteq M'$	$0 = p_{x'} < p_{x \min}$
gleichbedeutend mit	$D_x \notin M'$
3. Nichtentzug wertloser Stoffe	$p_{x'} > p_{x \max}$
4. Übermäßiger Zusatz von Hilfsstoffen	$p_{x'} > p_{x \max}$
5. Mangel oder Übermaß einzelner Komponenten in Mischnahrungsmitteln	$p_{x \max} < p_{x'} < p_{x \min}$

Allgemein: Das untersuchte Lebensmittel gilt im Rahmen der statistischen Risiken als verfälscht,

falls	$x' \notin M_V$	Qualitativer
oder	$D_x \notin M'$	Nachweis
oder	$G_o < f(p_{x'_1}, p_{x'_2} \dots p_{x'_i}) < G_u$	Quantitative
		Bestimmung
speziell	$p_{x \max} < p_{x'} < p_{x \min}$	
	(einfachster und häufigster Fall)	

Das erste Kriterium kann im (speziellen) zweiten eingeschlossen werden, da für

$$\begin{array}{ll} x' \notin M_V & p_{x \min} = p_{x \max} = 0 \\ D_x \notin M' & p_{x'} = 0, p_{x \min} > 0 \end{array}$$

Es gilt dann:

$$\text{Falls } \mathcal{I}x, p_{x \max} < p_{x'} < p_{x \min}, \text{ dann } Q = 0. \quad (\text{I})$$

Es ist durchaus nicht nötig, sämtliche Elemente von $M' - (M_V \cap M')$ (Fremdstoffe) und von $M_D - (M_D \cap M')$ (fehlende charakteristische Stoffe) nachzuweisen; ein einziges genügt für den Nachweis der Fälschung. Ähnliches gilt für den Nachweis, daß der Gehalt an einem bestimmten Bestandteil außerhalb der Toleranzgrenzen liegt.

Vorbehalt: Während ein Mangel an wertvollen Stoffen, ein Übermaß an wertlosen Stoffen, ein Übermaß an Hilfsstoffen oder ein Mangel oder Übermaß an einzelnen Komponenten in Mischnahrungsmitteln in jedem Fall auf eine Verfälschung schließen läßt, so gilt dies nur beschränkt für einen Gehalt an fremden Stoffen $x' \notin M_V$ oder

$p_{x \max} < p_{x'} < p_{x \min}$; ein solcher Gehalt kann auch von einer Verunreinigung, einem Verderb, einem verbotenen Zusatz, der nicht als Fälschung gewertet wird, oder einem verbotenen Behandlungsverfahren herkommen. Oft läßt sich aus der Natur der Fremdstoffe beurteilen, ob Verfälschung, Verdorbenheit, Verunreinigung oder anderes vorliegt.

Wir vermeiden diesen Vorbehalt, wenn wir « $Q = 0$ » interpretieren als «nicht verkehrsfähig»: auch verunreinigte, verdorbene, mit verbotenen Zusätzen versetzte und unzulässig behandelte Lebensmittel sind alle nicht verkehrsfähig.

Das analytische Kriterium für Lebensmittelfälschungen (Bedingung I), welches hier abgeleitet wurde, stützt sich ausschließlich auf die chemische Zusammensetzung der Lebensmittel. Es läßt sich jedoch leicht erweitern auf andere Merkmale von Lebensmitteln: morphologische (Beispiel: Pollenkörner ausländischer Pflanzen in Schweizer Honig), physikalische (Beispiel: Gefrierpunkt von Milch), chemische (Beispiel: Fettkennzahlen) Eigenschaften. Nicht selten werden Lebensmittelfälschungen an solchen Merkmalen erkannt.

$$\text{Es gilt dann } \mathcal{I}e, G_o < m_e' < G_u \rightarrow Q = 0. \quad (\text{Ia})$$

e : eine quantitative oder kollektivbildende* qualitative Eigenschaft,

m_e : Maßzahl dieser Eigenschaft, wobei für qualitative kollektivbildende Eigenschaften durch Definition $m_e = 1$, wenn sie vorhanden sind, $m_e = 0$, wenn sie fehlen.

Falls $e \notin E_V$, dann ist immer $m_e = 0$, also $G_o = G_u = 0$;
falls $e \in E_D (= {}^D e)$, ist immer $m_e = 1$, also $G_o = G_u = 1$.

$E_v(E', E_V, E_D, E_Z)$ und e, m_e, m_e' für beliebige Eigenschaften entsprechen $M_v(M', M_V, M_D, M_Z)$ und x, p_x, p_x' für chemische Inhaltsstoffe; vgl. oben: Definitionen und Symbole.

IV. Grenzen der Nachweismöglichkeit

$$\text{Falls } Q = 1, \text{ dann } \forall e, G_u \leq m_e' \leq G_o. \quad (\text{II})$$

Dieser Satz ist nicht umkehrbar: selbst wenn sämtliche Maßzahlen innerhalb der Toleranzen liegen, so folgt daraus nicht, daß das untersuchte Lebensmittel notwendigerweise echt ist; $\forall e, G_u \leq m_e' \leq G_o$ ist dafür eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Der Tatbestand der Fälschung ist weniger durch eine bestimmte Beschaffenheit des Lebensmittels charakterisiert als durch den unerlaubten Eingriff, der zur vorliegenden Beschaffenheit geführt hat. (Hingegen folgt aus Bedingung II: $\mathcal{I}e, G_o < m_e' < G_u \rightarrow Q = 0$, womit sich also die Bedingung Ia deduktiv ableiten läßt.)

* Eine kollektivbildende Eigenschaft ist eine Eigenschaft, die entweder vorhanden ist oder fehlt und deren Vorhandensein oder Fehlen eindeutig festgestellt werden kann. Beispiele: Pollenkörner vorhanden/... nicht vorhanden; Reaktion mit Bellier-Reagens positiv/... nicht positiv.

Eine Fälschung ist nicht mehr nachweisbar,

$$\text{falls } E_D \subseteq E_Z \subseteq E_V$$

$$\text{und } \forall e', G_u < m_{e'} < G_o.$$

Solche Möglichkeiten treten ein bei Verfälschung mit eng verwandten Zusätzen (Verschnitte von Wein und Spirituosen, von Schweizer Honig mit Honig aus dem benachbarten Ausland, von Rohmilch mit pasteurisierter Milch) oder bei unterschwelligem Veränderungen (Abrahmen von Milch von 5 % Fett auf 4 % Fett, unterschwelliges Wässern von Milch, Wein u. a.).

V. Wahl der Untersuchungsmethoden

Für alle $x \in M_D$, insbesondere für die wertvollen und die wertlosen Stoffe, für die Hilfsstoffe und Mischnahrungsmittelkomponenten, sind prinzipiell sowohl x wie auch G_u und G_o bekannt; letztere Werte sind es eben, die in der LMV als «Anforderungen» ausdrücklich festgelegt sind; alle $x' \notin M_V$ dagegen sind vor der Untersuchung unbekannt.

Die Lebensmittelkontrolle muß sich immer wieder die Frage vorlegen, ob eine allfällige Verletzung gesetzlicher Vorschriften möglich, wahrscheinlich, eventuell vom Standpunkt eines Fälschers aus sogar als wünschbar erscheint. Man verhütet damit, Kraft und Zeit in mühsamen, aber unnützen Jagden auf vermeintliche Fälschungen zu verschwenden. Je enger jemand mit Produktion und Handel einer gegebenen Lebensmittelgattung vertraut ist, desto besser kann er die Möglichkeit einer Fälschung abschätzen. Zur Ergänzung dieser Kenntnisse mögen statistische Überlegungen begleitend sein:

Wir betrachten die Gesamtheit der bisher entdeckten verfälschten Proben einer gegebenen Lebensmittelgattung. Für jede dieser Proben gilt Bedingung I bzw. Ia. Es sei h_i die Häufigkeit, womit für eine bestimmte Eigenschaft e_i $G_o < m_{e_i} < G_u$. Je größer h_i , desto wahrscheinlicher, daß bei einer neuen Fälschung gerade m_{e_i} außerhalb der Grenzwerte liegt (Vernachlässigung zeitlicher Trends), desto höher der Informationsgehalt der Bestimmung von m_{e_i} . Der Zeitaufwand für die einzelnen Bestimmungsmethoden wirkt sich aus auf den Informationsfluß.

Die Überlegungen können beliebig verfeinert werden durch Einführung von Gewichten für unterschiedliche Schweregrade der verschiedenen Verfälschungen, Berücksichtigung des Prozentsatzes von Fälschungen für die betreffende Lebensmittelgattung, Festsetzen des Risikos, daß eine Verfälschung der Kontrolle entgeht, u. a. m.

Aufgrund solcher Unterlagen können Art, Zahl und Reihenfolge der angewandten Untersuchungsmethoden so gewählt werden, daß ein optimaler Wirkungsgrad der Lebensmittelkontrolle resultiert.

VI. Grundlagen

Der Begriff der Verfälschung wird erst sinnvoll in bezug auf eine Norm. Diese Norm ist vielfach das einzelne echte Lebensmittel z. B. vor allfälliger Verfälschung durch Zusatz von Fremdstoffen oder Entzug wertvoller Stoffe. Bei Verfälschungen durch Nichtentzug wertloser Stoffe ist die Norm je nach Auslegung die *Einzelprobe* («von Schalen möglichst befreit» – was heißt hier «möglichst»?) oder die betreffende *Lebensmittelgattung* («Schalengehalt darf 5 % nicht übersteigen»).

Die analytische Untersuchung vermag niemals eine allfällige Abweichung der Analysendaten von den echten Einzelwerten zu ermitteln, da diese unbekannt sind; sie muß sich mit den Abweichungen von den Mittelwerten der betreffenden Lebensmittelgattungen begnügen.

Zahlreiche Lebensmittelgattungen sind in der LMV umschrieben, doch gibt es keinerlei allgemeine Richtlinien für ihre Definition. Mengen als Modelle könnten für eine Diskussion nützlich sein. Ohne definierte Grundgesamtheit (Lebensmittelgattung) ist die Entnahme einer einwandfreien Stichprobe zur Bestimmung statistischer Maßzahlen (Normen) nicht möglich.

Über die Häufigkeitsverteilung von Prozentgehalten oder anderen quantitativen Eigenschaften innerhalb einer gegebenen Lebensmittelgattung ist so gut wie gar nichts bekannt. Nur wenn die Art der Verteilung bekannt ist, können zusammen mit Grenzwerten auch die zugehörigen Risiken angegeben werden.

Herrn PD Dr. A. KRISZTEN, Universität Zürich, danke ich für seine wertvollen Ratschläge zur mathematischen Fassung und für die Durchsicht des Manuskripts.

Zusammenfassung

1. Ein Lebensmittel gilt im Rahmen der statistischen Risiken als nicht verkehrsfähig (Spezialfall: gefälscht), wenn es mindestens eine Eigenschaft besitzt, die jedem echten Lebensmittel seiner Gattung fehlt, wenn ihm mindestens eine Eigenschaft fehlt, die jedes echte Lebensmittel besitzt, oder wenn die Maßzahl mindestens einer quantitativen Eigenschaft außerhalb der für jedes echte Lebensmittel der betreffenden Gattung gültigen Normen liegt. In symbolischer Form: $\exists e, G_o < m_{e'} \vee m_{e'} < G_u \rightarrow Q = 0$.
2. Die Wahl der zu kontrollierenden Eigenschaften richtet sich nach der Wahrscheinlichkeit, womit diese Bedingungen erfüllt werden. Zur Erzielung eines optimalen Wirkungsgrades der Lebensmittelkontrolle sind statistische Überlegungen unerlässlich.
3. Bisherige Normen bedürfen der Überprüfung unter Berücksichtigung statistischer Methoden.

H. STREULI

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. Jakob Büchi zum 60. Geburtstag

Prof. Dr. sc.nat. und Dr. med. h.c. JAKOB BÜCHI, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, feiert am 25. Juli 1963 seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar, Bürger von Bischofszell TG, absolvierte nach Abschluß der Mittelschule in St. Gallen sein Pharmaziestudium an der ETH und promovierte 1929 daselbst über *Merkaptole und Disulfone hydroaromatischer Merkaptane*. Schon drei Jahre später habilitierte er sich und wurde im Frühjahr 1936 vom Schweizerischen Bundesrat zum a. o. Professor für Arzneiformenlehre und Arzneidrogenpräparate ernannt und erhielt damit die erste Professur für pharmazeutische Technologie in der Schweiz. Während Jahren bearbeitete er auf dem Gebiete der galenischen Pharmazie grundlegende Probleme. Bis heute hat er sich nie ganz von der Galenik trennen können, und zum 1959 erschienenen Lehrbuch *Galenisches Praktikum* hat er noch Wesentliches beigetragen.

Im Juli 1944 erhielt er die ehrenvolle Berufung, die Nachfolge seines verstorbenen hoch verehrten Lehrers und Freundes Professor EDER als Vorsteher des Pharmazeutischen Institutes und als Dozent für pharmazeutische Chemie anzutreten. Von Anfang an galt sein Interesse vor allem analytischen und arzneimittelsynthetischen Problemen. Seine zahlreichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen zeichnen sich durch Gewissenhaftigkeit, klare Darstellung und unbestechliches Streben nach Wahrheit aus. Sie zeugen von großer Vielseitigkeit und befassen sich mit Drogenaufarbeitungen, synthetischen Arzneisubstanzen und Naturstoffen.

Die arzneimittelsynthetischen Untersuchungen umfassen die Herstellung und pharmakodynamische Überprüfung neuer chemischer Verbindungen verschiedener Wirkstoffgruppen, wie Analgetika, Antihistaminika, Antipyretika, Chemotherapeutika, Hypnotika, Lokalanästhetika und Spasmolytika.

Die Forschungen auf dem Gebiete der Naturstoffe befassen sich vor allem mit der Isolierung und Konstitutionsaufklärung bei *Aloe*, *Filix*, *Petasites* und *Piscidia*.

Seinem eigentlichen Spezialgebiet, dem Studium der Beziehungen und Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, physikalisch-chemischen Eigenschaften und pharmakodynamischer Wirkung, welchem wir bereits in den ersten arzneimittelsynthetischen Arbeiten begegnen, blieb er bis zum heutigen Tage treu. Als Krönung seiner langjährigen Forschungstätigkeit sei nur auf das kürzlich erschienene wegleitende Werk *Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel* hingewiesen.

Ehrende Anerkennung fanden die vielen in schweizerischen und ausländischen Fachzeitschriften erschienenen Arbeiten u. a. in der Ernennung zum Ehrendoktor der Medizin durch die Universität Gent, der Verleihung der Høst-Madsen-Medaille durch die Fédération Internationale Pharmaceutique und in der Ernennung zum Ehrenmitglied und korrespondierenden Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften.

Eine kurze Lebensskizze wäre unvollständig, bliebe der akademische Lehrer und Mensch JAKOB BÜCHI ungenannt. Seine eiserne Arbeitsenergie und seine Härte in der Erziehung zu Exaktheit – nicht zuletzt seinen außerordentlichen soldatischen Qualifikationen als ehemaliger Brigadekommandant zuzuschreiben – sowie seine Gewissenhaftigkeit und Strenge des wissenschaftlichen Denkens werden überstrahlt von der Wärme eines väterlichen Herzens, das den Nöten und Sorgen der akademischen Jugend jederzeit weit geöffnet ist.

Die zahlreichen Schüler, Mitarbeiter, Kollegen und Freunde aus nah und fern gratulieren JAKOB BÜCHI zum 60. Geburtstag auf das herzlichste und wünschen ihm ungebrochene

Schaffensfreude, weiterhin guten Erfolg in seinem beruflichen Wirken und viele Jahre eines mit bester Gesundheit gesegneten Lebens gemeinsam mit seiner überaus verehrten Gattin.

P. S.

Ehrungen

Die vom *International Journal of Analytical Chemistry* für außergewöhnliche Arbeiten auf dem Gebiete der analytischen Chemie gestiftete Talanta-Medaille wurde an Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, ETH Zürich, verliehen.

Die World Academy of Art and Science ernannte Dr. ALBERT HOFMANN, stellvertretender Direktor der chemisch-pharmazeutischen Abteilung der Sandoz AG in Basel in Würdigung seiner grundlegenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Psychopharmaka zu ihrem Mitglied.

Dr. PAUL MÜLLER, J. R. Geigy AG, Basel, der 1948 für seine Entdeckung des DDT den Nobelpreis für Medizin erhielt, wurde von der Universität Saloniki zum Ehrendoktor ernannt, da er entscheidend zur Bekämpfung der Malaria in Griechenland beigetragen hat.

Den Enrico-Fermi-Preis für 1963 (Goldmedaille und \$ 50 000) erhielt Prof. Dr. J. R. OPPENHEIMER, Direktor des Institute for Advanced Study an der Princeton University, Kalifornien, für außergewöhnlich verdienstvolle Beiträge zur Entwicklung, Anwendung und Kontrolle atomarer Energie.

An der Physikertagung im September dieses Jahres wird Prof. Dr. R. E. PEIERLS, Universität Birmingham, die Max-Planck-Medaille des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften erhalten.

Dr. LOUIS F. FIESER, Professor für organische Chemie an der Harvard University, wurde von der American Chemical Society, New York Section, mit der William-H.-Nichols-Medaille ausgezeichnet, in Anerkennung seiner vielseitigen Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie und als Lehrer und Verfasser von Lehrbüchern.

Anlässlich der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie wurde der Haber-Preis 1963 an Dr. H. G. WAGNER, Privatdozent am Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, verliehen für seine Messungen an Detonationen, Stoßwellen und Flammen.

Hartmann-Müller-Fonds für Textilforschung an der ETH. Mit letztwilliger Verfügung vom 27. Januar 1961 hat der Zürcher Textilindustrielle HARTMANN MÜLLER (1880–1961) der Eidgenössischen Technischen Hochschule einen Vermögensanteil von beinahe drei Millionen Franken vermacht. Nach Genehmigung durch den Schweizerischen Bundesrat wurde daraus ein Sonderfonds der ETH errichtet, der zur apparativen und instrumentellen Ausstattung aller Institute, Laboratorien und Werkstätten der ETH, die auf dem Gebiete der Textilindustrie (einschließlich Textilchemie) tätig sind, verwendet wird. Es dürfen sowohl Beiträge für Anschaffungen als auch zur Ausführung von Forschungsarbeiten, womit auch die Anstellung von zusätzlichen Mitarbeitern verbunden ist, und für die Drucklegung wissenschaftlicher, aus der ETH hervorgegangener Arbeiten (Dissertationen usw.) bewilligt werden.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat Professor ALFRED TISSIÈRES, zurzeit am Pasteur-Institut in Paris tätig, zum Ordinarius für genetische Biochemie und zum Laboratoriumsdirektor ernannt. – PD Dr. DANIEL MAEDER, CERN, Genf, wurde zum außerordentlichen Professor für nukleare Elektronik ernannt.

Universität Lausanne. Der waadtländische Staatsrat ernannte Dr. JACQUES MATHYER als Nachfolger von Professor MARC BISCHOFF, der aus Altersgründen zurücktritt, zum Direktor des Polizeiwissenschaftlichen und Kriminologischen Instituts.

Universität Zürich. Prof. Dr. ERNST BRUN wurde zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat ein neues Regulativ für die Aufnahme von Studierenden und Fachhörern an der ETH gutgeheißen. Es ersetzt dasjenige von 1961. – Es haben sich auf Beginn des Wintersemesters 1963 habilitiert: Dr. sc. nat. WALTER KELLER-SCHIERLEIN für das Gebiet der Chemie von Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen und verwandter Naturstoffe und Dr. sc. nat. FRITZ K. KNEUBÜHL für Experimentalphysik.

Eidgenössische Pharmakopöekommission. Der Bundesrat hat Dr. KARL BUCHER, ordentlicher Professor für Pharmakologie an der Universität Basel, für den Rest der laufenden Amtsdauer als Mitglied der Eidgenössischen Pharmakopöekommission gewählt.

Lonza AG. Ständerat CHRISTIAN CLAVADETSCHER, Dagmersellen, wurde als neues Mitglied in den Verwaltungsrat gewählt.

Verstorben

† Prof. Klaus Clusius. Am 28. Mai 1963 ist Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS, Inhaber des Lehrstuhls für physikalische Chemie an der Universität Zürich, kurz nach Vollendung seines 60. Lebensjahres gestorben. Die großen Verdienste und die Persönlichkeit des Verstorbenen wurden im Märzheft der *Chimia* in einer Geburtstagsadresse gewürdigt (*Chimia* 17 [1963] 92).

† Fritz Schnorf. In Zürich starb im Alter von 70 Jahren FRITZ SCHNORF, Präsident des Verwaltungsrates der Schweizerischen Aluminium AG. Der Verstorbene diente diesem Unternehmen zuerst als Finanzvorsteher, dann als Generaldirektor und seit vielen Jahren als Präsident des Verwaltungsrates. Daneben widmete er seine Arbeitskraft auch verschiedenen andern Unternehmen: so war er u. a. Mitglied des Bankrates der Schweizerischen Nationalbank und der Verwaltungsräte der Schweizerischen Kreditanstalt, der Nestlé Alimentia und der Motor-Columbus AG. Ferner gehörte er längere Zeit der Zürcher und der Schweizerischen Handelskammer an.

Informations Informationen Notizie

Internationaler Kongreß für Chemotherapie. In Verbindung mit der ersten Generalversammlung der Internationalen Gesellschaft für Chemotherapie findet vom 22. bis 27. Juli 1963 in Stuttgart ein Kongreß mit folgenden Hauptthemen statt: Grundlagenforschung; Chemotherapie der Tuberkulose; Chemotherapie bakterieller Infektionen; Chemotherapie der Virus-erkrankungen; Chemotherapie von Neoplasmen; Chemotherapie von Tropenkrankheiten; neue Chemotherapeutika; Chemoprophylaxe und Chemotherapie von Strahlenschäden; Chemotherapie autoimmunologisch bedingter Krankheiten. Näheres ist zu erfahren durch das Generalsekretariat des III. Internationalen Kongresses für Chemotherapie, Dr. H. P. KUEMMERLE, Stuttgart 1, Postfach 3030.

Internationale Ferienkurse über theoretische Chemie. Die Internationalen Ferienkurse für theoretische Chemie, die unter dem Patronat des Science Committee der NATO stehen, sollen Studenten und jungen Wissenschaftlern mit schon abgeschlossenem Studium die Möglichkeit bieten, die Methoden der theoretischen Chemie und deren Anwendungen kennenzulernen. Seminare in kleinen Gruppen dienen dazu, die in den Vorträgen behandelten Methoden praktisch zu erproben. Im nächsten Kurs, der vom 2. bis 20. September 1963 im Staatstechnikum der Stadt Konstanz am Bodensee unter der Leitung von Prof. Dr. H. HARTMANN, Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main, stattfindet, wird die Theorie der π -Elektronensysteme mit ihren Anwendungen behandelt werden. Anfragen sind zu richten an das Institut für physikalische Chemie, 6 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11.

III. Internationaler Katalyse-Kongreß. Die Königliche Niederländische chemische Gesellschaft hat zu einem Internationalen Katalyse-Kongreß vom 20. bis 25. Juli 1964 nach Amsterdam eingeladen. Das Hauptthema der Tagung lautet: Mechanismus der heteroeogenen Katalyse. Näheres ist zu erfahren durch Dt. D. M. BROUWER, Secretary, Third International Congress on Catalysis, P.O. Box 3003, Amsterdam.

V. Internationales Symposium über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Dieses Symposium, veranstaltet von der Deutschen

Bunsengesellschaft für physikalische Chemie und der Sektion für physikalische Chemie der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, findet vom 2. bis 8. August 1964 in München statt. Hauptthemen sind: Chemische Reaktion zwischen festen Körpern, Anlauf-, Reduktions-, Abbauvorgänge, Phasenumwandlungen, Ausscheidungen, normale und anomale Mischkristallbildung, photographische Prozesse. Anfragen sind zu richten an Prof. Dr. B. STUKE, Physikalisch-Chemisches Institut, 8000 München 2, Sophienstraße 11.

IV. Internationaler Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe. Mit dem zweiten Rundschreiben lädt das Organisationskomitee zur Teilnahme am IV. Internationalen Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe ein, der von den nationalen europäischen Komitees des Comité International de la Détergence vom 7. bis 12. September 1964 in Brüssel organisiert wird. Das Vortragsprogramm wird in den Sektionen A–C Probleme aus der Chemie, Physik und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe umfassen und in 17 Gruppen in die neuesten Entwicklungen auf diesem weiten Arbeitsgebiet Einblick vermitteln. Autoren, die einen Vortrag anmelden wollen, möchten dies bis zum 1. Oktober 1963 tun. Die dazu notwendigen Anmeldeformulare liegen dem zweiten Kongreßrundschreiben bei, das entweder auf dem Sekretariat des CSD, Gottfried-Keller-Straße 7, Zürich, oder direkt beim Kongreßsekretariat, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4, bezogen werden kann.

Interkama 1965. Der Termin der dritten Interkama, die wiederum in Düsseldorf stattfinden wird, ist nunmehr auf die Zeit vom 13. bis 19. Oktober 1965 endgültig festgelegt worden. Der Interkama-Kongreß, in Verbindung mit einer Ausstellung, wird den neuesten Stand der Meßtechnik und der Regelungstechnik widerspiegeln und die zu erwartende Weiterentwicklung aufzeigen. Die Durchführung liegt in den Händen der Nordwestdeutschen Ausstellungs- und Messegesellschaft mbH (NOWEA), Düsseldorf.

Internationale Zeitschrift für Gaswärme. Die seit 1952 erscheinende Zeitschrift *Gaswärme* (Organ des Gaswärme-Instituts in Essen) trägt seit September 1962 den neuen Titel *Internationale Zeitschrift für Gaswärme*. Mit dieser Titellände-

rung ist eine verstärkte internationale Aktivität der Zeitschrift verbunden. Französische und englische Aufsätze werden nun in der Originalsprache veröffentlicht, Bildunterschriften sind nun dreisprachig.

Organobleichemie. Im Rahmen des Forschungsprogrammes der Lead Industries Association, Inc., in New York, das von einem großen Teil der Bleiproduzenten aller Länder unterstützt wird, werden seit vier Jahren im Institut für organische Chemie der T.N.O. in Utrecht (Niederlande) Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Organobleichemie durchgeführt. Einige der synthetisierten Verbindungen weisen interessante Eigenschaften auf. Damit die Forschungs- und Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte weiter gefördert werden können, sind die folgenden wenig bekannten Organobleiverbindungen jetzt für Industrie und Forschungslaboratorien zu Forschungszwecken erhältlich:



Die Abgabe weiterer Verbindungen wird demnächst ebenfalls möglich sein und bekanntgegeben werden. Vorläufige Prüfungen lassen die Möglichkeit von Anwendungen als Zusätze zu Petroleumprodukten, als Stabilisatoren für polymere Systeme und als Farbzusätze, vor allem für die Anwendung im Schiffsbau, vermuten. Proben dieser Verbindungen werden auf Anfrage kostenlos abgegeben mit Angaben über chemische und physikalische Eigenschaften und den möglichen Anwendungsbereichen. Im Hinblick auf die beschränkten Vorräte sollten für die ersten Versuche nur möglichst kleine Mengen angefordert werden. Anfragen sind zu richten an Professor G.J.M. VAN DER KERK, Direktor des Instituts für organische Chemie, T.N.O., 79 Croesestraat, Utrecht (Holland). Sie müssen einen kurzen Überblick oder zumindest einige Angaben über die geplanten Untersuchungen enthalten.

Potasse et Produits chimiques S.A. Die Firma Potasse et Produits chimiques S.A. in Thann (Haut-Rhin) ist im Begriff, eine Anlage für die Herstellung von flüssigem wasserfreiem Bromwasserstoff zu erstellen, der in Metallflaschen mit ungefähr 50 kg Inhalt demnächst in den Handel kommen soll. HBr findet vor allem Verwendung in der Fabrikation zahlreicher synthetischer organischer Verbindungen, bei der Herstellung von Zwischenprodukten von Barbituraten und von synthetischen Hormonen sowie als Katalysator in verschiedenen Oxydationsprozessen und bei der Alkylierung und Aufbereitung von Petroleumprodukten. Bis jetzt wurde der europäische Markt von den USA aus mit Bromwasserstoffsäure beliefert.

Ciba AG. Die Ciba teilt mit, daß sie mit der englischen Firma Ilford Limited in ein Vertragsverhältnis für die gemeinsame Entwicklung der Interessen der beiden Firmen auf dem photochemischen Gebiet eingetreten ist. – In Marly bei Freiburg ist mit dem Bau des photochemischen Forschungszentrums der Ciba begonnen worden. Auf einem Terrain von 446 000 m² werden in einer ersten Ausbaustufe, die Investitionen von 80 Millionen Franken erfordert, fünf Forschungsgebäude und fünf Bauten für Hilfsbetriebe erstellt. In diesen Laboratorien sollen rund 300 Personen, davon etwa 40 mit Hochschulbildung, beschäftigt werden. Marly ist als Forschungszentrum Hauptelement der von der Ciba neugegründeten photochemischen Gruppe «Tellko-Lumière-Faber-Gretag» geplant, deren Fabriken sich in Lyon, Frankfurt, Zürich und Freiburg befinden.

Projekt einer Farbstoff-Fabrik in Indien. Humphreys & Glasgow (Overseas) Limited in Bombay hat mit der Sandoz AG einen Vertrag abgeschlossen, wonach in Kolshet in der Nähe von Bombay, wo die Sandoz AG eine Fabrik besitzt, ein Werk für Farbstoffe mit einem Aufwand von £ 900 000 errichtet werden soll. Die volle Produktion soll im Januar 1965 aufgenommen werden.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie

Diese Tagung wird am Freitag/Samstag, den 25./26. Oktober 1963, in der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich durchgeführt. Das vollständige Programm wird in einem späteren Heft bekanntgegeben.

Neue Mitglieder

Meier Werner, stud. chem., Obstgartenstraße 14, Zürich 6
Hofmann Walter Dr., Kummelenstraße 22, Oberwil BL
Weil K. Dr., Liestalerstraße 64, Basel
Woitsch Frederick Dr., 110 W. Hillcrest Boulevard, Monrovia (California, USA)

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

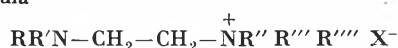
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 24. April 1963

Professor P. PRATESI (Istituto Chimico Farmaceutico, Università di Pavia), *Structural Properties and Anti-cholinergic Activity of some Compounds with both a Tertiary Amine and Quaternary Ammonium Functions*

In order to obtain informations relative to the molecular properties governing anticholinergic activity, we have prepared and studied some series of compounds with tertiary amine and quaternary ammonium function, possessing the following general formula



where R and R' are phenyl or cyclohexyl, while R'', R''' and R'''' are alkyl groups or R'' is alkyl (methyl) and R''' R''''

represent a bivalent polymethylene chain, which may contain an oxygen atom (tetramethylene, pentamethylene, ethyleneoxyethylene).

These substances proved to be particularly useful for the study of structure-activity relationships due to the presence of the tertiary N atom.

In all these substances by far the most predominant activity is the atropine-similar action.

Informations relative to the electronic distribution, obtainable from the pK_a value and from the U.V. absorption spectra, enables to draw conclusions as to the nature and, approximately, as to the intensity of the forces which may enter into play in the interaction of these molecules with the receptor.

Apart from the positive charge of the cationic head and from its distribution, these forces may descend from the capacity of the tertiary nitrogen atom to give up electrons and from the interaction capacity of the aromatic ring with an electron-poor site.

The importance of the steric engagement around the centres of adhesion of the molecule to the receptor and of the conformation is examined.

It may be assumed that in these compounds the tertiary N atom fulfills the function of a centre of adhesion of the drug molecule to the receptor, which in the muscarine molecule is the role of the ethereal oxygen.

Some differences in behaviour between the di-tertiary bases and the corresponding quaternary ammonium salts are described and discussed.

Summarized by the author

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 25. April 1963

Dr. E. A. BARNARD (King's College, London W. C. 2), *Studies on the Active Centre of Ribonuclease*

Virtually the only group in an enzyme active centre that can be fully identified and located, with reasonable confidence, at present is histidine residue 119 in pancreatic ribonuclease. Proof that a group is a direct participant in an active centre, and not essential due to some other, protein structural role, is difficult; the convergence of evidence is relied upon here:

- (1) A reaction with bromoacetate gives specific, complete inactivation when one carboxymethyl group is introduced¹.
- (2) This group has a unique location, at histidine -119².
- (3) We have obtained the pure derivative by ion-exchange chromatography; it closely resembles native ribonuclease in physical properties, e.g. S_{20} , spectrum, etc.
- (4) The reaction is much faster than at a free histidine, and shows an anomalous pH dependence (optimum pH 5.6).
- (5) A similar reaction with iodoacetate³ proceeds similarly, and is not shown with iodoacetamide⁴.
- (6) The reaction requires the native enzyme, and is not given by oxidised or reduced ribonuclease. It can occur to some extent in urea⁵ but not in all preparations⁴, a point requiring further investigation.
- (7) The strong competitive inhibitors cytidine 2'- or 3'-phosphate greatly protect ribonuclease from bromoacetate.
- (8) Photooxidation independently shows histidine is essential⁶.

The pH dependence of ribonuclease kinetics^{7,8}, as well as of the halogenoacetate reaction, suggests two histidine residues are involved. That the second basic group is not an $-NH_2$ of low pK is shown by our reaction of guanidinated⁹ ribonuclease with bromoacetate, when the reaction proceeds, with the same pH profile as in ribonuclease. Recently, direct evidence for histidine -12 also being involved has been reported¹⁰.

Carboxymethyl-119-ribonuclease has lost almost all binding affinity for cytidine 2'-phosphate, confirmed by a direct ultra-centrifugal method¹¹, suggesting histidine-119 is at the substrate binding site. The kinetics of each of the two steps of the substrate reaction have been determined on a series of

substrates, and support the involvement of two histidines in binding.

Bromoacetate is thus the simplest case of a substrate-like reagent, binding as the $-P-O^-$ of the substrates, to alkylate a nucleophilic component at the binding site. In contrast, for lysozyme, having uncharged substrates (and probably involving a histidine in activity¹²) we find no comparable inactivation by bromoacetate (0.18M, pH 4 to 8.5).

Other groups also must be concerned in the ribonuclease active centre. Recent studies (SHALL and BARNARD, in preparation) show the acylation of a specific lysine, and are allowing its relation to the imidazole system to be explored.

¹² H. FRAENKEL-CONRAT, *Arch. Biochem.* 27 (1950) 109.

Summarized by the author

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie Société Suisse de Biochimie

Frühjahrstagung, Samstag, den 4. Mai 1963, im Hörsaal 18 des Kollegiengebäudes der Universität, Petersplatz, Basel

Die Mitgliederversammlung wählte als neuen Vorstand die Herren Professor P. FAVARGER, Präsident; Professor C. MARTIUS, Vizepräsident; Professor M. BRENNER, Sekretär; Dr. J. KEBRLE, Quästor; Professor O. WISS, Beisitzer, und ernannte Herrn Prof. Dr. O. WESTPHAL zum korrespondierenden Mitglied.

Wissenschaftliche Sitzung

Hauptvortrag

Prof. Dr. O. WESTPHAL (Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau), *Immunchemie und Biochemie der Polysaccharide bakterieller Zellwände*.

Einzelvorträge

W. LEUZINGER und C. MARTIUS (Biochemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Untersuchungen über den Stoffwechsel fettlöslicher Vitamine bei Mikroorganismen*

Am Mikroorganismus *Fusiformis nigrescens*, welcher K-Vitamine als Wachstumsfaktoren benötigt, wurde der Stoffwechsel fettlöslicher Vitamine, hauptsächlich von Vitamin K, studiert. Es konnte gezeigt werden, daß von Methylnaphthochinon ausgehend ein Vitamin der K₂-Reihe, das K₂(45), synthetisiert wird. Dieses wird auch aus Phyllochinon durch Austausch der Phytylseitenkette gegen eine Solanesylkette gebildet. Beim Vitamin E sind die Untersuchungen noch im Gange. Aus Trimethylisopentenylbenzochinon wird ein stark lipophiler Körper gebildet. Es scheint, daß auch α -Tocopherol zum Teil in diesen Stoff umgebaut wird. Im Gegensatz zum Umbau von Phyllochinon wird beim α -Tocopherol die Seitenkette nicht bis zum Chinonkern abgebaut.

Autoreferat

F. WEBER und O. WISS (Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Über Metaboliten des Vitamins E in der Ratte*

Im Rahmen unserer Untersuchungen¹ über die Beeinflussung des Vitamin-E-Gehaltes im Organismus durch essentielle Fettsäuren wurde auch geprüft, ob die Verfütterung von Linolsäure den Stoffwechsel des Vitamins E beeinflusst. Dabei konnten in der Leber und im Gehirn von Ratten, die ohne oder mit Linolsäure gefüttert wurden, keine Metaboliten des Vitamins E nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu diesen Organen zeigte sich jedoch, daß im Depotfett der Ratten Tocopherylchinon neben unverändertem Tocopherol vorkommt. Die Menge des Tocopherylchinons scheint von dem Gehalt des Depotfettes an polyungesättigten Fettsäuren abhängig zu sein, indem bei

¹ E. A. BARNARD and W. D. STEIN, *J. Molec. Biol.* 1 (1959) 339.

² W. D. STEIN and E. A. BARNARD, *J. Molec. Biol.* 1 (1959) 350.

³ H. G. GUNDLACH, W. H. STEIN and S. MOORE, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 1754.

⁴ G. R. STARK, W. H. STEIN and S. MOORE, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 436.

⁵ E. A. BARNARD and W. D. STEIN, *Biochim. Biophys. Acta* 37 (1960) 371.

⁶ L. WEIL and T. S. SEIBLES, *Arch. Biochem. Biophys.* 54 (1955) 368.

⁷ D. G. HERRIES, A. P. MATHIAS and B. R. RABIN, *Biochem. J.* 85 (1962) 127.

⁸ H. WITZEL and E. A. BARNARD, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 7 (1962) 289 and 295.

⁹ W. A. KLEE and F. M. RICHARDS, *J. Biol. Chem.* 229 (1957) 489.

¹⁰ A. M. CRESTFIELD, *Federation Proc.* 22 (1963) 419.

¹¹ E. A. BARNARD and A. RAMEL, *Nature* 195 (1962) 243.

den Ratten mit Linolsäurefütterung deutlich mehr Tocopherylchinon als Vitamin E vorliegt, während bei den Kontrolltieren die Menge des Vitamins E um ein Mehrfaches die Konzentration des Tocopherylchinons übersteigt. Im Gegensatz zu Befunden von CSALLANY und DRAPER², wonach sich in der Leber von Vitamin-E-Mangelratten ein Metabolit anreichert, der mit dem Kaliumferriocyanid-Oxydationsprodukt des α -Tocopherols³ identifiziert wurde, ergaben sich in unseren Untersuchungen⁴ keine Anhaltspunkte dafür, daß dieses Oxydationsprodukt als Metabolit des Vitamins E vorkommt.

¹ F. WEBER, U. GLOOR und O. WISS, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 64 (1962) 1149.

² A. S. CSALLANY und H. H. DRAPER, *Arch. Biochem. Biophys.* 100 (1963) 335.

³ D. R. NELAN und C. D. ROBESON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2963; P. SCHUDEL, H. MAYER, J. METZGER, R. RÜEGG und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 636.

⁴ F. WEBER und O. WISS, *Helv. Physiol. Pharmac. Acta*, im Druck. *Autoreferat*

W. BOLLIGER, M. BILLETER und C. MARTIUS (Biochemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Über die biologische Umwandlung des Phyllochinons im Tier*

Wie von MARTIUS und BILLETER gezeigt worden war, wird oral verabreichtes Phyllochinon, im Gegensatz zu parenteral appliziertem, im Organismus von Vögeln durch Austausch der Phytylseitenkette gegen einen Geranyl-geranyl-Rest in das Vitamin K₂(₂₀) umgewandelt. Die in 1,2-Stellung mit C14 markierte Seitenkette wird als Phytansäureester wiedergefunden.

Mit Hilfe von kurzfristigen Versuchen an Tauben konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung der Seitenkette im Darm erfolgen muß. In Versuchen mit anaerob gezüchteten Taubendarmbakterien konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung der Seitenkette des Phyllochinon ein bakterieller Vorgang ist. Aus dem Überstand der Bakterien konnte mit Hilfe von Gegenstromverteilung und Dünnschichtchromatographie freies Methyl-naphthochinon nachgewiesen werden. *Autoreferat*

H.-P. BOSSHARDT und C. MARTIUS (Biochemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Untersuchungen über die Biosynthese der Seitenkette von Ubichinonen*

Ubichinone bestimmter Seitenkettenlänge werden bei intravenöser Injektion von Hühnchen in Ubichinone mit doppelter Seitenkettenlänge umgewandelt, was mit Hilfe der Gegenstromverteilung nach CRAIG, Dünnschicht- und Papierchromatographie nachgewiesen werden konnte:

Ubichinon (20) wird zu Ubichinon (40), Ubichinon (25) zu Ubichinon (50) und Ubichinon (30) wahrscheinlich zu Ubichinon (60).

Durch die Markierung in Stellung 1', 2' der Seitenkette mit Tritium konnte als Reaktionsmechanismus ein Ersatz der kurzen durch eine lange Seitenkette ausgeschlossen werden. *Autoreferat*

K. H. BERNEIS, M. KOFLER, P. ZELLER, W. BOLLAG, A. KAISER und A. LANGEMANN (Wissenschaftliche Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Zum Chemischen Wirkungsmechanismus einer neuen Klasse von Cytostatika: Methylhydrazinverbindungen*

Cytostatisch wirksame Methylhydrazinderivate, wie z. B. 1-Methyl-2-p-(isopropylcarbamoyl)-benzyl-hydrazin-hydrochlorid, bewirken unter aeroben Bedingungen einen Viskositätsabfall wässriger Lösungen von Desoxyribonucleinsäure. Durch Bestimmung der Sedimentationskonstanten wird gezeigt, daß der Viskositätsabfall durch einen Abbau der Desoxyribonucleinsäure verursacht ist. Dieser Effekt wird auf die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Autoxydation der Methylhydrazin-Verbindungen zurückgeführt. Bei der Autoxydation der oben-

erwähnten Methylhydrazin-Verbindung in wässriger Lösung bei 37°C können nach 130 Stunden ungefähr 75% der stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Katalase und Peroxydase hemmen den Abbau von Desoxyribonucleinsäure durch die Methylhydrazin-Verbindungen. Bei genügend hoher Katalasekonzentration oder bei Abwesenheit von Luftsauerstoff wird die Desoxyribonucleinsäure durch die Methylhydrazin-Verbindungen überhaupt nicht angegriffen. Die Doppelhelixstruktur der Desoxyribonucleinsäure bleibt beim Abbau durch die Methylhydrazin-Verbindungen zum größten Teil erhalten. Die experimentellen Beobachtungen deuten darauf hin, daß ausgeprägte Analogien in der Wirkungsweise der Methylhydrazin-Verbindungen und dem indirekten Effekt von Röntgenstrahlen im *In-vitro*-System bestehen.

Autoreferat

J. H. R. KÄGI (Howard Hughes Medical Institute; Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen, Dänemark)*, *Nachweis von spezifischen Veränderungen der Sekundärstruktur von Hefe-Alkoholdehydrogenase bei der Bildung von Enzymcoenym-Komplexen*

Frühere Arbeiten aus diesem Laboratorium haben gezeigt, daß sich Veränderungen in der dreidimensionalen Proteinstruktur durch Änderungen der Austauschbarkeit von Wasserstoffatomen der Peptidgruppen des Proteins gegen Deuterium im Lösungsmittel nachweisen lassen. Eine empfindliche infrarot-spektrographische Methode, in der die Austauschreaktion zwischen Protein und D₂O durch die Abnahme der für NH-Gruppen spezifischen Amid-II-Bande bei 1550 cm⁻¹ quantitativ verfolgt wird¹, wurde deshalb angewandt, um den Einfluß von NAD-Coenzymen auf die Enzymstruktur von Hefe-Alkoholdehydrogenase (ADH) zu untersuchen.

Experimente, in denen fünfmal kristallisierte, wasserfreie ADH in gepuffertem D₂O (pD 8, 21°C) gelöst wurde, zeigten einen raschen Austausch von 80% aller Peptidwasserstoffatome innerhalb der ersten 10 Minuten. Weitere 9% tauschten langsam zwischen 10 und 180 Minuten aus, während die restlichen 11% unter den gewählten Bedingungen unaustauschbar blieben. Die Bindung von Coenzymen an ADH verursachte eine deutliche Hemmung der Austauschreaktion. Sättigungskonzentrationen von NAD⁺ wie von NADH verhielten den raschen Austausch von etwa 4% oder etwa 56 Peptidwasserstoffatomen des Enzymmoleküls². Unterschiede zwischen beiden Coenzymen zeigten sich jedoch in der Nachhaltigkeit der Hemmwirkung. Während 0,05 m NAD⁺ den Austausch aller 56 Wasserstoffatome blockierte, schützten äquivalente Konzentrationen von NADH nur etwa 36 Peptidwasserstoffatome vollständig. Die restlichen 20 tauschten im Laufe von drei Stunden langsam gegen Deuterium aus.

Hinweise auf die Lokalisation der durch die Coenzyme geschützten Peptidgruppen im Enzymmolekül wurden aus der Form der Amid-II-Absorptionsbande dieser Gruppen abgeleitet. Die breite Absorptionsbande, die als Differenzspektrum durch Subtraktion von in Gegenwart und Abwesenheit von Coenzymen registrierten Spektren von ADH in D₂O erhalten wurde, zeigte zwei Komponenten unterschiedlicher Absorptionsfrequenz, die vermutlich auf verschiedene Polypeptidkonfigurationen innerhalb des Moleküls zurückzuführen sind³. Die durch NADH nur teilweise geschützten Peptidwasserstoffatome stammten aus Peptidgruppen, die bei 1544 cm⁻¹ absorbieren, während die vollständig am Austausch gehemmten Wasserstoffatome einer bei 1525⁻¹ absorbierenden Struktur zugeordnet werden konnten.

Die spezifische Wirkung der beiden Coenzyme auf den Wasserstoff-Deuterium-Austausch von ADH wurde nur an kataly-

* Zurzeit im Institut de Biochimie, Université de Lausanne.

¹ A. HVIDT, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, im Druck.

² K. WALLENFELS und A. ARENS, *Biochem. Z.* 332 (1960) 217.

³ T. MIYAZAWA und E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 712.

tisch aktivem Enzym beobachtet und wurde als Nachweis dafür gewertet, daß bei der Bildung des aktiven Enzym-coenzym-Komplexes strukturelle Änderungen der Proteinkomponente eintreten. Die mögliche Bedeutung einer solchen Konfigurationsänderung für die Reihenfolge der Bindung von Coenzym und Substrat wurde diskutiert.

Autoreferat

J.-P. FELBER (Laboratoire de Biochimie de la Clinique Médicale Universitaire, Lausanne), *Détermination radioimmunologique de l'ACTH*

La méthode décrite précédemment¹ permet la mesure de quantités très faibles d'ACTH (50 µg). Elle est basée sur la dilution isotopique de l'ACTH-I¹³¹ par de l'ACTH non marquée en présence d'anticorps anti-ACTH.

L'étude du phénomène de liaison ACTH-anticorps démontre que la liaison dépend du temps et qu'elle est réversible.

La chaîne synthétique des 24 premiers acides aminés de l'ACTH (don du Professeur R. SCHWYZER, Ciba, Bâle), qui possède une activité ACTH, se lie aux anticorps et entre en compétition avec l'ACTH marquée de façon similaire à l'ACTH A₁ naturelle. En revanche l'alpha et la bêta-MSH, dont la séquence des acides aminés reproduit celle de la partie C-terminale de la chaîne de l'ACTH, ne se lie que très faiblement aux anticorps anti-ACTH.

¹ *Experientia* 19 (1963) 227.

Autoréfé

K. SCHERRER, S. PENMAN, Y. BECKER und J. E. DARNELL (Biology Department of the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.), *Nachweis von Messenger-Ribonucleinsäure (M-RNS) und proteinsynthetisierenden Ribosomkomplexen (Polysomen) in der Tierzelle*

Nach den modernen Vorstellungen über den Mechanismus der Proteinsynthese wird auf der Desoxyribonucleinsäure (DNS) der Zelle eine M-RNS aufgebaut, die die genetische Information für ein Protein übernimmt und sie zum Ribosom trägt. Dort bestimmt sie die sequentielle Auslese der die aktivierte Aminoacyl-Gruppe tragenden Transfers-RNS (T-RNS) und damit die Reihenfolge der zur Kondensation gelangenden Aminosäuren¹. Auf Grund dieser durch Experimente an bakteriellen Systemen erhärteten Theorie² versuchten die Autoren, der RNS und Proteinsynthese der Tierzelle nachzugehen mit der Absicht, die Mechanismen in vergleichbarer Weise abzuklären. Im Vordergrund stand die Suche nach einer M-RNS, d.h. nach ihrer Synthese und Bestimmung.

Als Substrat dienten in Suspensionskultur in einem synthetischen Medium gezüchtete menschliche Hela-Zellen³. (Generationszeit 18 bis 24 Stunden.) Die Makromoleküle wurden mit den entsprechenden radioaktiven Vorläufern markiert und die DNS und RNS mit Phenol von Protein und anderen Zellbestandteilen gereinigt⁴. Zur Charakterisierung der RNS-Arten diente in erster Linie die Sucrosegradiententechnik, die eine Auftrennung nach Molekulargewicht, d.h. Sedimentationskonstanten (S), in der Ultrazentrifuge ermöglichte⁵. RNS und DNS wurden nach ihrer Dichte im Caesiumchloridgradienten⁶ getrennt. Die Autoren machten ebenfalls Gebrauch von der Hybridisierungstechnik zur Erfassung von komplementären RNS-Strängen⁷. Die Zusammensetzung der RNS

wurde nach Hydrolyse und Elektrophorese⁴ spektralphotometrisch oder mittels ³²P-Einbau⁸ bestimmt.

Die Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. *Ribosomen RNS*⁹. Es wurde festgestellt, daß die Ribosomen RNS, die 90 % der RNS der Zelle umfaßt und in zwei Arten mit Sedimentationskonstanten von 28 S und 16 S gefunden wird, aus Vorläufern mit wesentlich höherem Molekulargewicht entsteht. Wurden die Zellen für 5 bis 30 Minuten mit Uridin-¹⁴C versetzt, so fand sich im Sucrosegradienten nur eine radioaktive RNS von 45 S, bei 60 Minuten trat eine solche von 35 S auf. Die 28 S und 16 S Ribosomen RNS wurden erst bei Markierungszeiten über 60 Minuten radioaktiv. Wurde nach einer alleinigen Markierung der 45 S RNS jede weitere Synthese mit Actinomycin unterbunden, so wanderte die Aktivität im Verlauf von 30 Minuten in die 35 S RNS unter Verlust von 30 % des säurefällbaren Materials (Halbzeit des Zerfalls 15 Minuten). Nach weiteren 30 Minuten wurde die Aktivität in die 28 S und 16 S Ribosomen RNS transferiert. Es muß also angenommen werden, daß die Ribosomen RNS auf der DNS in längeren Strängen synthetisiert wird, welche dann durch einen neu vorzuschlagenden Mechanismus in die definitive Länge zerschritten werden.

2. *Messenger RNS*⁹. Als Beweis für die Existenz der M-RNS führen die Autoren folgende Punkte an: a) Die aus Helazellen extrahierte RNS hat die Fähigkeit, ein *E. coli* Ribosomensystem nach NIERENBERG⁹ zur Proteinsynthese anzuregen. Dabei erweisen sich die Fraktionen von 45 S und 35 S spezifisch aktiver als die totale RNS. – b) Der Zerfall von 30 % der RNS nach einer Markierungsdauer von 30 Minuten weist auf die Existenz einer instabilen RNS hin, da die Ribosomen RNS über lange Zeit stabil bleibt. – c) Aus der totalen RNS sowie der 45 S und 35 S RNS kann durch Hybridisierung an DNS eine Fraktion erfaßt werden, die in ihrem Basenverhältnis mit 46 bis 50 % Guanosen + Cytidin dem der DNS (44 % G + C) nähersteht als dem der totalen RNS (60 % G + C). Diese RNS, die 1 bis 3 % der totalen RNS umfaßt, kann somit als Informationsträger in Betracht gezogen werden.

3. *Polysomen*¹⁰. Im Cytoplasma konnten Komplexe aus 5 bis 15 Ribosomen gefunden werden, die alleinige Träger der Proteinsynthese sind, während die einzelnen Ribosomen inaktiv sind. Diese Polysomen konnten durch kurzfristige Behandlung mit kleinsten Dosen Ribonuclease in Ribosomen zerlegt werden. Wurde die RNS-Synthese mit Actinomycin vollständig unterbunden, so zerfielen die Polysomen mit einer Halbzeit von 3 Stunden. Nach einer Markierung der Zelle mit Uridin oder ³²P während 30 Minuten konnte aus den Polysomen eine radioaktive RNS isoliert werden, die von der Ribosomen RNS abweichende Eigenschaften aufwies. Ihre Sedimentationskonstante variierte von 8 bis 22 S, und ihr Basenverhältnis von 46 bis 48 % G + C stimmte mit dem früher gefundenen der Messenger-RNS überein. Die Autoren glauben auf Grund dieses Ergebnisses, im proteinsynthetisierenden Komplex den Informationsträger erfaßt zu haben.

4. *Verhalten der Polysomen nach Infektion der Zelle mit Poliovirus*. Nach Infektion der Helazelle mit Poliovirus brechen die Polysomen mit einer Halbzeit von etwa 1½ Stunden zusammen. An ihre Stelle tritt nach einer Infektionsdauer von etwa 3 Stunden ein Ribosomkomplex, der bis 35 Ribosomen umfaßt und höchstwahrscheinlich die Virus-RNS als Ligand enthält. Damit konnte gezeigt werden, wie ein vom Virus eingeführter Mechanismus die Proteinsynthese der normalen Zelle unterbindet und ermöglicht, seine eigenen Proteine herzustellen.

¹ F. JACOB und J. MONOD, *J. Molec. Biol.* 3 (1961) 318.

² F. GROS, W. GILBERT, H. HIATT, G. ATTARDI, P. SPAHR und J. WATSON, *Cold Spring Harbour Symposium on Quantitative Biology* 26 (1961) 111.

³ H. EAGLE, *Science* 130 (1959) 432.

⁴ K. SCHERRER und J. E. DARNELL, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 7 (1962) 486.

⁵ R. BRITTEN und R. ROBERTS, *Science* 130 (1960) 32.

⁶ M. MESSELSOHN, F. STAHL und J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 43 (1957) 581.

⁷ B. HALL und S. SPIEGELMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 47 (1961) 137.

⁸ S. SPIEGELMAN, *Cold Spring Harbour Symposium on Quantitative Biology* 26 (1961) 75.

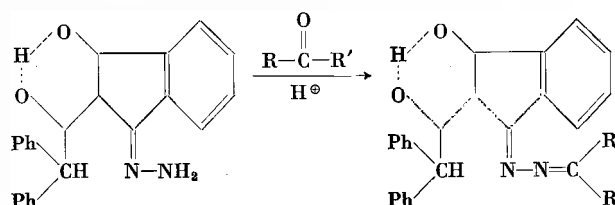
⁹ K. SCHERRER, H. LATHAM und J. E. DARNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 49 (1963) 240.

¹⁰ S. PENMAN, K. SCHERRER, Y. BECKER und J. E. DARNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 49, in Press.

Autoreferat

H. THOMMEN (Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Die Isolierung von Apocarotinolen aus Luzernemehl*

Gras- und Luzernemehl sind allgemein gebräuchliche Futterkomponenten, die vor allem in der Geflügelhaltung eine große Rolle spielen. Unter den reichlich vorhandenen Carotinoiden sind einige Vertreter, welche die Pigmentierung von Ei und Tier wesentlich beeinflussen, so vor allem die Xanthophylle und, wie neuerdings gezeigt werden konnte, auch eine Reihe von Carotin-Aldehyden, die Carotinale (Abb. 1). Die Apocarotinale besitzen zusätzlich Provitamin-A-Eigenschaft, so daß ihnen eine interessante Zwischenstellung beim Übergang



Ph = Phenylgruppe, R' = H bei Aldehyden

Abb. 2

Tabelle 1

Indandionhydrazone von	Farbe	Smp.	UV-Absorption/mμ Petroläther	UV-Absorption/mμ CS ₂	R _f *-Wert
β-Apo-6'-carotinal (C ₃₂) (Referenzderivat)	—	—	560,528	558	0,8
β-Apo-8'-carotinal (C ₃₀)	Tiefviolett, metallischer Glanz	214°	555,520	550	0,78
β-Apo-10'-carotinal (C ₂₇)	Tiefviolett, metallischer Glanz	170°	540,506	540	0,76
β-Apo-12'-carotinal (C ₂₅) (Referenzderivat)	—	—	530,497	520	0,7
Vitamin-A-Aldehyd (C ₂₀) (Referenzderivat)	Rostrot	222°	510,475	494	0,64

* Laufmittel: Benzol (85): Äther (10): Methanol (5). — Laufzeit: 30 Minuten.

von β-Carotin in Vitamin A zukommt. Die Isolierung der nur in Spuren auftretenden Apocarotinalen stieß auf erhebliche technische Schwierigkeiten. Durch Verteilung an Aluminiumoxid- und Hostalensäulen sowie Abtrennung auf der Kieselgelplatte waren wir jedoch in der Lage, aus 100 kg Luzernemehl 400 mg β-Apo-10'-carotinal und 90 mg β-Apo-8'-carotinal zu isolieren. Durch Umsetzung mit 2-Diphenylacetyl-1,3-indandion-1-hydrazone (Abb. 2)¹ erhielten wir kristallisierbare Derivate, die an Aluminiumoxid leicht zu reinigen sind und typische UV-Absorption zeigen (Tabelle 1). Es ist interessant,

festzustellen, daß β-Apo-10'-carotinal in einer fünfmal größeren Menge vorhanden ist als β-Apo-8'-carotinal. Dasselbe Verhältnis fanden wir auch bei der Isolierung von Carotinolen aus Zitrusfrüchten. β-Apo-8'-carotinal besitzt eine höhere Provitamin-A-Aktivität als der entsprechende C₂₇-Aldehyd und kann aus diesem Grunde vielleicht leichter abgebaut werden, wobei allerdings der scheinbar stabilere C₂₇-Aldehyd als Intermediärverbindung² auszuschließen wäre.

² J. GLOVER, *Vitamins & Hormones* 18 (1962) 371. Autoreferat

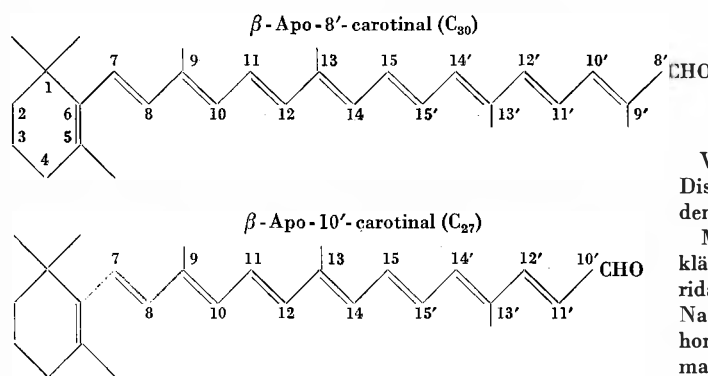


Abb. 1

G. SEMENZA, S. AURICCHIO, A. DAHLQVIST und A. PRADER (Biochemisches Institut und Kinderspital der Universität Zürich und Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Lund), *Die Disaccharidasen der menschlichen Darmschleimhaut*

Vor kurzem sind zwei kongenitale Formen von spezifischer Disaccharid-Intoleranz oder -Malabsorption beschrieben worden: die Saccharose- und die Lactose-Malabsorption^{1,2}.

Mit dem Ziel, die Enzymdefekte dieser Anomalien aufzuklären, haben wir untersucht, wie viele und welche Disaccharidasen in der normalen menschlichen Mucosa vorkommen. Nach Solubilisierung durch Papain-Verdauung der Mucosahomogenate, sind diese Hydrolasen auf Sephadex G-200 chromatographisch partiell getrennt worden. Eine weitere Unter-

¹ R. A. BRAUN und W. A. MOSHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2749.

² A. PRADER, S. AURICCHIO und G. MÜRSET, *Schweiz. med. Wschr.* 91 (1961) 465.

² S. AURICCHIO, A. RUBINO, M. LANDOLT, G. SEMENZA und A. PRADER, *Lancet*, (1963) im Druck.

teilung erfolgte durch Hitze-Inaktivierung der verschiedenen Fraktionen. Auf Grund der so erhaltenen Resultate und der kompetitiven Hemmung einiger Enzym-Aktivitäten durch andere Substrate sind wir zum Schluß gekommen, daß in der menschlichen Darmschleimhaut fünf Maltasen existieren. Von diesen Maltasen besitzen zwei auch Saccharase-Aktivität, eine auch Isomaltase- und Palatinase-Aktivität. Außerdem sind zwei Lactasen vorhanden, die beide auch Cellobiase-Aktivität aufweisen.

In der Lactose-Malabsorption² fehlt sehr wahrscheinlich die Lactase-1. Die Tatsache, daß bei der Saccharose-Malabsorption¹ weder Saccharose noch Isomaltose vertragen werden (zwei Disaccharide, die durch verschiedene Enzyme gespalten werden), läßt vermuten, daß eine gemeinsame Kontrolle der Saccharase- und der Isomaltase-Aktivitäten existiert. Dies könnte auch erklären, warum die Verhältnisse zwischen den verschiedenen α -Disaccharidasen in etwa 30 normalen Dünndarmstücken eine bemerkenswert kleine Streuung aufweisen. Die Streuung der Verhältnisse zwischen α - und β -Disaccharidasen ist dagegen recht groß. Diese und weitere Untersuchungen über die Disaccharidasen der menschlichen Darmschleimhaut werden bald erscheinen³.

³ A. DAHLQVIST, *J. Clin. Invest.* 41 (1962) 463; G. SEMENZA und S. AURICCHIO, *Biochim. Biophys. Acta* 65 (1962) 173 und in Vorbereitung; S. AURICCHIO, A. DAHLQVIST und G. SEMENZA, *Biochim. Biophys. Acta*, (1963) im Druck; A. DAHLQVIST, S. AURICCHIO, G. SEMENZA und A. PRADER, *J. Clin. Invest.* 42 (1963) 556; S. AURICCHIO, A. RUBINO, R. TOSI, G. SEMENZA, M. LANDOLT, H. KISTLER und A. PRADER, *J. Clin. Invest.* (1963) im Druck.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 8. Mai 1963

Dr. LARS MELANDER (Nobel Institute of Chemistry, Stockholm 50, Sweden), *Some Recent Work on the Kinetic Hydrogen Isotope Effect in Aromatic Substitution*

The general principles of the electronic structure of simple aromatic molecules were reviewed. The continuous change in the electronic ground state during a substitution reaction can probably be interpreted in terms of rehybridizing orbitals at the carbon atom concerned. It seems natural that two energy maxima and one energy minimum will be passed in the course of the reaction, i.e., it consists of two consecutive steps.

Kinetic hydrogen isotope effects are useful tools in the search for the rate-determining step in hydrogen replacements. Generally there is no primary isotope effect, which fact indicates that the first step is rate-determining. In ordinary nitration there is also no measurable secondary isotope effect, but some recently studied reactions have been found to involve appreciable secondary effects in the first step. Their origin is still unclear.

ZOLLINGER's study of the azo coupling in 1955, which showed that steric crowding might make the second step rate-determining, has inspired much subsequent work. MYHRE found in 1960 that there is a strong isotope effect in the bromination of 1,3,5-tri-*t*-butylbenzene, indicating that the second step has become kinetically significant. Recent results from substitutions between two methoxy groups indicate that the effective hindering is considerably less in that case.

Several years' work on electrophilic aromatic hydrogen exchange has shown that there is a general trend of the isotope effect with the reactivity of the aromatic position concerned. This result and other pieces of experimental evidence have led to the suggestion of a fairly detailed model for the transition state, which involves a combined bending motion for the two exchanging hydrogens in the case of low reactivity.

In order to shed some light on the model proposed by BARTELL for sterically induced secondary isotope effects, experiments with a sterically hindered biphenyl, 2,2'-dibromo-4,4'-dicarboxybiphenyl and its 6,6'-*d*₂ derivative, have been started. The preliminary results were compared with the theoretical predictions.

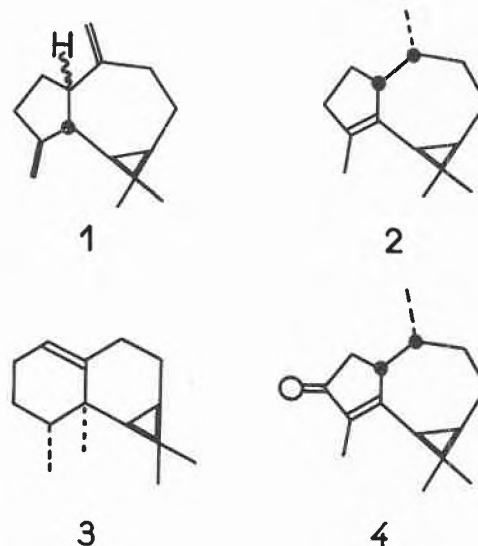
Summarised by the Author

Société chimique de Genève

Séance du 10 mai 1963

GUY OURISSON (Professeur à l'Université de Strasbourg), *Progress récents dans la chimie des Polyterpènes. Les Gurjunènes*

L'étude du baume de gurjun (de *Dipterocarpus* sp.) a conduit à distinguer deux groupes d'espèces selon la nature des sesquiterpènes prédominants. Dans un premier groupe d'espèces, ces sesquiterpènes sont le caryophyllène et l'humulène, de structure connue. Dans le second groupe, ces sesquiterpènes sont les aromadendrènes 1, de structure connue, et l' α - et le β -gurjunène, pour lesquels nous avons démontré les structures 2 et 3. L'exposé a été surtout consacré à la discussion des dégradations de l' α -gurjunène, qui mettent en jeu la conjugaison de la double-liaison et du noyau cyclopropanique;



ces dégradations ont permis de rattacher l' α -gurjunène à l' α (+) terpinéol, démontrant ainsi sa structure et, partiellement, sa stéréochimie. Une corrélation avec la cyclo-colorénone 4 a été réalisée, déterminant complètement la stéréochimie de l' α -gurjunène. Le β -gurjunène a été identifié, malgré la divergence des constantes physiques rapportées, avec le calarène 3. Des considérations biogénétiques permettent de rattacher l' α -gurjunène et ses compagnons au *trans*-2(3)-farnésol cependant que le caryophyllène et l'humulène peuvent dériver du *cis*-2(3) farnésol.

Autoreferé

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1963, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1963	Total Jan.-April 1963	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1963	Total Jan.-April 1963	April 1962	Total Jan.-April 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2005	8364	1956	8823	12342	42696	9672	41923
Organische chemische Erzeugnisse	29	57253	202829	42865	177272	30679	122801	29071	119625
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	33701	126795	32216	132605	6107	22908	4899	22353
Düngemittel	31 a	94	359	147	607	2089	9055	366	8722
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	40243	164645	38135	156939	6531	24732	6934	26559
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5793	23509	5404	20580	3623	14648	3457	11874
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4083	16161	4046	15209	3056	10237	2202	9282
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	680	2834	573	2529	1267	3914	1092	4322
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	148	662	79	1254	396	994	206	922
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	11	60	4	43	365	1008	261	965
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10701	42862	13038	43532	5638	20051	4707	20146
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	8833	35230	7904	34480	19255	69349	16132	65291
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. e	3869	13068	2480	10531	16239	57126	13163	57322
Total		167414	637378	148847	604404	107587	399519	92162	389306

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 12,47 % + 5,45 % + 13,18 % + 10,80 % + 16,74 % + 2,62 % + 3,71 % + 8,32 %

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 April 1963, kumulativ für Januar bis April 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	April 1963	Total Jan.-April 1963	April 1962	Total Jan.-April 1962	April 1963	Total Jan.-April 1963	April 1962	Total Jan.-April 1962
Maschinen und Apparate	194199	763105	182111	695559	146706	532567	135788	516348
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	43593	183637	36832	160325	46759	177767	40945	170390
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	33403	130882	30629	123014	19332	73306	16284	67934
Diverse Fahrzeuge	5231	19943	8536	27548	123625	474197	111242	529154
Diverse Metalle	40095	153667	36531	151584	146120	536839	137828	604312
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	28280	107009	18548	90856	29367	134688	25146	103643
Uhren	111992	417817	102993	415156	3610	13913	4112	13920
Chemische Erzeugnisse	167414	637378	148847	604404	107587	399519	92162	389306
Textilien*	90097	385805	82615	368541	111367	446078	85635	397148
Erzeugnisse übriger Industrien	91976	384508	83512	348412	459723	1611315	347278	1474900
Total	806280	3183751	731154	2985399	1194196	4400189	996420	4267055

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 10,27 % + 6,64 % + 8,74 % + 9,39 % + 19,85 % + 3,12 % + 9,59 % + 15,68 %

* Ohne Position 5910.01.

Syrien

Mit Wirkung ab 1. Januar 1963 ist in Syrien ein neuer Zolltarif nach dem Brüsseler Tarifschema in Kraft getreten.

Türkei

Laut Gesetz Nr. 185 vom 15. Februar 1963 ist auf allen eingeführten Waren eine Stempelgebühr von 5 % vom Zollwert zu entrichten. Das Gesetz soll bis Ende 1967 in Kraft bleiben.

Neuseeland

Die neuseeländische Regierung soll beabsichtigen, die Münzwährung im Jahre 1967 auf das Dezimalsystem umzustellen.

Jemen

Laut einer Stellungnahme der jemenitischen Regierung über die neue Regelung der ausländischen Handelsvertretungen können in Aden oder im Gebiet der Südarabischen Föderation geborene Ausländer als Handelsvertreter in Jemen arbeiten, sofern sie einen jemenitischen Paß erwerben und wenn sie innerhalb des jemenitischen Staatsgebietes niedergelassen sind.

Dominikanische Republik

Gemäß Dekret vom 15. Mai 1963 wurde die seit dem 5. Januar 1961 für Einfuhren in die Dominikanische Republik bestehende Einfuhrlicenzpflicht aufgehoben.

Island

Am 1. Mai 1963 ist der neue isländische Zolltarif, in welchen die Brüsseler Zollnomenklatur übernommen wurde, in Kraft getreten. Die Zölle wurden dabei teilweise gesenkt, so beispielsweise die Ansätze für Medikamente von bisher 16 bis 34 % auf 15 % und jene für Futtermittel auf 0 %.

Indonesien

West-Irian, das seit dem 1. Mai 1963 indonesische Provinz ist, wurde gemäß einer Bekanntmachung der Regierung in Djakarta nicht an das indonesische Währungsgebiet angeschlossen. Währungseinheit ist die I. B. Rupiah (West-Irian Rupiah). Sie soll nach Ablauf einer Übergangszeit von sieben Monaten ausschließliches Zahlungsmittel für die neue Provinz Indonesiens sein.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Forschung und Lehre in der Chemie. Von W. FEITKNECHT. Berner Rektoratsreden. 20 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1963. Broschiert Fr. 3.-. – Die wohlabgewogene Schrift kann allen denen zur Lektüre empfohlen werden, die an der Diskussion interessiert sind, die unlängst um die Struktur unserer Universitäten und ihre Leistungsfähigkeit in der akademischen Ausbildung und in der Forschung neu aufgenommen worden ist.

Red.

Allgemeine Chemie. Von H. R. CHRISTEN. Herausgegeben im Auftrag der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer. 200 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1963. Schulpreis Fr. 9.80. – Vor einem Jahr erschien vom gleichen Verfasser der doppelt so umfangreiche Band *Chemie*, welcher eine reiche Stoffsammlung für den aus gesprochen neuzeitlich orientierten Unterricht bietet. Eine methodisch geschlossene Anordnung des Stoffes ist darin nicht angestrebt. – Die *Allgemeine Chemie* ist eine gekürzte Ausgabe, welche durch ihre Beschränkung auf die wesentlichen Gegenstände, wie auch durch einen lückenlos methodischen Aufbau zu einer Klarheit der Übersicht gelangt, wie sie wohl noch kaum in einem Lehrbuch dieser Stufe erreicht worden ist. Nach einer kurzen «klassischen» Einführung wird die Lehre vom Atom und vom Bau der Atomverbände entwickelt, die dann strikte als Grundlage für alle weiteren Kapitel dient. Es folgt eine Darstellung der Typen anorganischer Reaktionen, gegliedert in Säure-Basen-, Redox- und Komplexreaktionen, ein Kapitel über das chemische Gleichgewicht und schließlich – etwa ein Drittel des Buches umfassend – ein erstaunlich reiches Kapitel über organische Chemie. Gerade dieser letzte Abschnitt scheint beim ersten Überschlagen dem Titel des Buches zu widersprechen. Genauere Durchsicht zeigt aber, daß auch hier das oberste Ziel darin besteht, die Mannigfaltigkeit der Stoffe und ihres Verhaltens auf die zuvor behandelten strukturellen Ursachen zurückzuführen. So gesehen, wird die organische Chemie tatsächlich zu einem prächtigen Anwendungs- und Vertiefungsgebiet der allgemeinen Chemie. Mitten in höchst aktuelle Stoffe hinein bleibt sich die Darstellungsart von den allgemeinen Grundlagen her gleich. Damit wird endlich auf der Ebene der einführenden Werke das verwirrende Durcheinander von isolierter Gesetzmäßigkeit und bloßer Empirie durch ein zusammenhängendes Bild abgelöst. – Das Buch wird auf der Oberstufe unserer Mittelschulen ausgezeichnete Dienste leisten, wobei natürlich der Lehrer die notwendigen, zahlreichen Demonstrationsexperimente einzufügen hat. Besonders empfohlen sei das Werk aber dem Fortgeschrittenen und dem Berufsmann, die bei ihrer Spezialisierung auf engem Raum die Entwicklung der allgemeinen Grundlagen kaum ausreichend verfolgen konnten und dies gelegentlich nachholen möchten. – In der Formulierung stößt man da und dort noch auf gewisse Ecken und

Kanten. Bei der ersten Auflage eines echten Pionierwerkes kann das kaum verwundern; der ausgezeichnete Gesamteindruck leidet darunter nicht.

K. Grob

Zerstäubungstrocknen und Instantisieren. Von M. E. SCHULZ. 124 Seiten. Verlag Carl, Nürnberg 1963. Gebunden DM 18.50. – Das von einem Milch-Wissenschaftler geschriebene Buch vermittelt einen Überblick über Verfahren zur Herstellung von leicht benetzbaren und rasch sich wiederauflösenden getrockneten Milchprodukten. Obgleich die Grundprinzipien für die Fabrikation von Instantmilchpulvern seit Jahren bekannt sind, bleibt doch die technische Durchführung mit Schwierigkeiten verbunden. Den einfachen Grundgedanken stellen sich bei der Verwirklichung zahlreiche Hindernisse entgegen, die darauf beruhen, daß die Beschaffenheit und das Verhalten der gewonnenen Produkte von der primären Zerstäubungstrocknung und dem anschließenden Wiederbefeuchten und Nach-trocknen abhängen. Erfolge beim Zerstäubungstrocknen stehen auch Fehlschläge gegenüber. – Am Beispiel von getrockneten Milchprodukten werden die Grundprinzipien für die Herstellung von Instant-trocknenmilch-Erzeugnissen besprochen und die Verfahren zur Erzielung von Instanteigenschaften näher erläutert. In einem Bildbericht sind mehrere Versuchstrockner abgebildet, ein besonderes Patentverzeichnis ordnet nach Ländern und Inhabern die zahlreichen Patente der verschiedenen Verfahren. Es wird Aufgabe der Fabrikationsbetriebe sein, die für die eigene Zielsetzung geeigneten Verfahren herauszusuchen und durch eigene Entwicklungsarbeit auszubauen. – Das sich vor allem an Lebensmitteltechnologien und -chemiker wendende Werk vermittelt neben dem Gesamtüberblick wertvolle Anregungen zu weiteren Studien. Die an Milchpulver gewonnenen Einblicke und Erfahrungen sind auch für andere Produkte aufschlußreich und lassen sich sinngemäß auf diese übertragen.

H. Hostettler

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Von O. KRISCHER. Trocknungstechnik, Band I, von O. KRISCHER und K. KRÖLL. Zweite, erweiterte Auflage. XXIV + 491 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 69.60. – Das zuerst 1956 erschienene und ursprünglich 400 Seiten umfassende Werk ist in diesem Jahr in stark erweiterter Auflage neu herausgegeben worden. Das Thema ist in elf Kapitel aufgeteilt, in welchen alle wichtigen Teilvorgänge der thermischen Trocknung einzeln besprochen werden. Dazu gehören in erster Linie der Wärme- und Stoffaustausch zwischen Gut und Trockenmittel, ferner alle Arten der Wärmeübertragung und Stoffbewegung innerhalb der verschiedenen Phasen des Systems sowie ihre Beeinflussung durch äußere

Faktoren und durch die Natur des Trockengutes. Mehrere Kapitel sind der Besprechung praktischer Trocknungsprozesse gewidmet, in welchen sich all diese Einzelvorgänge neben- und nacheinander in verschiedenen Kombinationen abspielen können. Das Buch fängt an mit der Erklärung der Stoff- und Energieumsetzungen beim Trocknen anhand des *i, x*-Diagrammes und schließt mit einem Kapitel über die Bestimmung der Gleichgewichtswassergehalte von Gut und Trockenmittel. Der ersten Auflage gegenüber weist das Buch in der neuen Form wesentliche Erweiterungen auf bezüglich der Wärme- und Dampfübergangs- sowie Stoffbewegungsphänomene, ferner betreffend die Zahl der mitgeteilten Sorptionsisothermen und die Sublimationstrocknung. – Kurz gesagt enthält dieses Buch in sehr exakter Darstellung alles, was der Fachmann zur Bedienung und Entwicklung von Trocknungsvorrichtungen über die betreffenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten und deren praktische Anwendung zu wissen braucht. Besonders hervorzuheben ist das Bestreben des Autors, die jüngsten Ergebnisse der weltweiten Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Bestimmung und Vorausberechnung der Temperatur- und Feuchtigkeitsverteilung im Gutsinnern in den behandelten Stoff einzubauen. – Somit stellt das Buch von Professor KRISCHER sowohl für diejenigen, die sich in dieses komplizierte Kapitel der Verfahrenstechnik erst einarbeiten wollen, als auch für alle, die auf diesem Gebiet schon tätig sind, ein äußerst nützliches Lehr-, Hilfs- und Nachschlagewerk dar, welches auch dort nicht fehlen sollte, wo die erste Auflage bereits vorhanden ist. S.Gál

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Textile Chemistry*, Vol. I. Von R.H.PETERS. XIV + 477 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York. Gebunden DM 42.–.
- Elemente des Apparatebaues*. Grundlagen, Bauelemente, Apparate. Von H.TITZE. XVI + 302 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 49.50.
- Reaction Kinetics*. Von K.J.LAIDLER. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Vol. I: *Homogeneous Gas Reactions*. 232 Seiten. Broschiert 21s. Vol. II: *Reactions in Solution*. 136 Seiten. Broschiert 17s 6d.
- Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Von K.NAKAMOTO. XII + 328 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 72s.
- Organic Functional Group Analysis*. Von F.E.CRITCHFIELD. VIII + 187 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42s.

- Nouveau traité de chimie minérale*. Publié sous la direction de P.PASCAL. Tome XX/2. L + 1154 Seiten. Masson & Cie, Paris 1963. Gebunden 212 F.
- Molekularakustik*. Eine Einführung in die Zusammenhänge zwischen Ultraschall und Molekülstruktur in Flüssigkeiten und Gasen. Von W.SCHAAFFS. XVI + 497 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 78.–.
- Kleine Technologie des Erdöls*. Von H.RUF. Zweite, neubearbeitete Auflage. 312 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963. Gebunden Fr. 42.–.
- Handbook of Analytical Chemistry*. Von L.MEITES. 1778 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/Toronto/London 1963. Gebunden £18 8s.
- Volatile Silicon Compounds*. Von E.A.V.EBSWORTH. International Series of Monographs on Inorganic Chemistry, Vol. 4. 179 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42s.
- Matrices and Tensors*. Von G.G.HALL. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 1: *Mathematical Techniques*, Vol. 4. XII + 106 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42s.
- Grundriß der chemischen Technik*. Von F.A.HENGLEIN. Elfte, völlig neu bearbeitete Auflage. XII + 821 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 79.–.
- Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Vol. 6. Von R.T.HOLMAN, W.O.LUNDBERG und T.MALKIN. XIV + 364 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 5.
- Proceedings 1961 – International Symposium on Microchemical Techniques*. Herausgegeben von N.D.CHERONIS. Microchemical Journal Symposium Series, Vol. 2. XVIII + 1181 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 300s.
- Applications of Computers to Nuclear and Radiochemistry*. Proceedings of a Symposium at Gatlinburg, Tennessee 1962. Herausgegeben von G.D.O'KELLEY. Nuclear Science Series, Radiochemical Techniques Nr. 3107. Verlag National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 1963. Broschiert \$ 2.50.
- Constantes sélectionnées, rendements radiolytiques*. Etabli sous la direction de M.HAÏSSINSKY et M.MAGAT. Tables de constantes et données numériques, Nr. 13. 217 pages. Pergamon Press, Oxford/Paris/London/New York/Los Angeles/Frankfurt 1961. Cartoné.
- Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle*. Wissenschaftliche Konferenz der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Rottach-Egern 1962. IV + 253 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Broschiert DM 36.–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Chromechtgrau 3BL färbt Wolle in blautichigen Grautönen von hoher Lichtechtheit und guten Allgemeinechtheiten. Der Farbstoff wird vornehmlich nach dem Nachchromier-Verfahren gefärbt, kann aber auch – in Gegenwart von ®Neovadin AL – nach dem ®Synchromat-Verfahren angewendet werden. Er eignet sich zum Färben der Wolle in allen Verarbeitungsstadien sowie für den Vigoureuxdruck. Chromechtgrau 3BL wird besonders zum Färben von hochlichtechten Nuancen empfohlen.

®*Sapamin NP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein waschbeständiger, nichtionogener Weichmacher für Cellulose- und Synthefasern, der sich besonders für die einbadige Applikation mit thermohärtbaren Kunstharzen – allein oder in Kombination mit Aufhellern – eignet. Sapamin NP ergibt einen vollen, permanenten Weichgriff, ohne Angilben des Textilmaterials. Der Weichmacher verbessert die Weiterreiß- und Scheuerfestigkeit sowie die Nähbarkeit von mit Kunstharzen ausgerüsteten Geweben und beeinflusst die Wash-and-Wear-Eigenschaften günstig. Er ist mit Säuren, Basen und Salzen verträglich.

®*Terasil-/®Cibacetmarineblau GRL mikrodispers Granulat* ist ein Dispersionsfarbstoff, der zum Färben von Polyesterfasern und deren

® Registrierte Marke.

Mischungen mit Wolle bzw. Cellulosefasern sowie für den Druck von Polyesterfasern und Triacetatkunstseide empfohlen wird. Der Farbstoff ergibt interessante Marineblautöne von sehr guter Lichtechtheit, sehr guter Sublimierechtheit und sehr guten Allgemeinechtheiten. Er ist überall dort der Farbstoff der Wahl, wo Marineblautöne mit höchsten Echtheiten – insbesondere Sublimierechtheit – hergestellt werden sollen. Terasilmarineblau GRL mikrodispers Granulat läßt sich nach dem HT-Verfahren, dem Carrier- oder Thermofixier-Verfahren färben und im Druck durch Thermofixierung oder Dämpfen bei mindestens 1,5 atü fixieren.

Ultradisperse ®*Artisilfarbstoffe im Druck auf Acetat- und Triacetatfasern*. In der neuen Artisil-Druckkarte hat die SANDOZ AG, Basel, das Sortiment ihrer Dispersionsfarbstoffe für Acetat- und Triacetat illustriert und eine Reihe der wichtigsten Echtheitseigenschaften bewertet.

Im Textteil sind die Druck- und Fixierverfahren für Acetat und Triacetat eingehend beschrieben; spezielle Abschnitte geben Hinweise über das Dispergieren der Artisilfarbstoffe und den Ansatz der Druckpasten. Als geeignete Verdickungsmittel werden niedrigviskose Alginatmarken sowie Kristallgummi oder veredelte Carubinprodukte empfohlen. Durch Verwendung eines Carriers, wie ®Dilatin DPA, kann die Ausbeute der Artisilfarbstoffe auf Triacetat wesent-

lich erhöht werden; die hierzu geeigneten Artisil- und ®Foronfarbstoffe sind namentlich aufgeführt. Drucke können sowohl nach dem Dämpf- als auch nach dem Thermofixierverfahren fixiert werden, für das letztere steht eine reichhaltige Palette sublimierender Dispersionsfarbstoffe zur Verfügung. In den Tabellen des Musterteils sind die wichtigsten Gebrauchsechtheiten, deren Durchführung genau beschrieben ist, für Acetat und Triacetat angegeben. Im Musterteil finden sich ebenfalls beide Faserarten; Stammsatz und Coupure sind sowohl auf Acetat als auch auf Triacetat illustriert. Das gezeigte Sortiment der Artisilfarbstoffe umfaßt eine vollständige Reihe gut licht- und naßechter Dispersionsfarbstoffe, die im Braungebiet durch zwei für den Acetat- und Triacetatdruck geeignete Foronfarbstoffe vervollständigt wurde. Musterkarte 1394.

®Foron- und ®Sandothrenfarbstoffe auf Polyester/Baumwolle-Mischungen. In ihrer Musterkarte zeigt die SANDOZ AG, Basel, neue Einsatzmöglichkeiten für ihre Foronfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe für Polyester und ihre Sandothrenfarbstoffe. Die Musterkarte beschreibt und illustriert das Ausziehverfahren, zum anderen halbkontinuierliche Färbemethoden, wie das Thermofixier-, Pad-Jig- und Pad-Steam-Verfahren.

Nach dem Ausziehverfahren läßt sich der Polyesteranteil sowohl ohne Druck, jedoch unter Zusatz eines Carriers, wie ®Dilatin DB oder TC, als auch bei Hochtemperatur färben. Bei beiden Methoden empfiehlt sich die Stabilisierung des Färbekoches mittels Ammonsulfat/Ameisensäure, um eventuellen Reduktionserscheinungen vorzubeugen.

Der Baumwollanteil wird darauf nach den bekannten Verfahren mit Sandothrenfarbstoffen nachgedeckt.

Als weitere Färbemethode hat sich das Thermofixierverfahren bewährt. Dabei werden Foron- und Sandothrenfarbstoffe zusammen auf das Färbegut geklotzt, auf einem geeigneten Trocknungsaggregat sorgfältig getrocknet und während 45 bis 75 sec bei 200 bis 210°C thermofixiert. Zur Entwicklung der Küpenfarbstoffe stehen dann zwei Methoden zur Verfügung: Einmal die Behandlung des Gewebes in einer Blindküpe auf dem Jigger, wobei die Sandothrene reduziert und anschließend oxydiert werden. Zum anderen kann der Celluloseanteil – wenn es sich um größere Metragen handelt – nach dem Pad-Steam-Verfahren gefärbt werden. Dazu wird die thermofixierte Ware im Chemikalienfoulard imprägniert, gedämpft und schließlich auf Rollenkufen oxydiert und ausgewaschen.

Die Musterkarte weist einen reichhaltigen Text- und Tabellenteil auf und zeigt jeweils zwei Färbungen nach dem Ausziehverfahren, die auch mit den angeführten Rezepturen des Thermofixierverfahrens eingestellt werden können. Sie wird ergänzt durch Angaben über die wichtigsten Echtheiten der illustrierten Färbungen. Musterkarte 1441.

®Drimaren-Z-Farbstoffe im Pad-Steam-Verfahren. Zum Färben größerer Metragen von Geweben aus natürlichen und regenerierten Cellulosefasern eignet sich besonders das ursprünglich für Küpenfarbstoffe entwickelte Pad-Steam-Verfahren. Auch ausgewählte Drimaren-Z-Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe für kontinuierliche Färbung und Druck der SANDOZ AG, Basel, lassen sich nun nach diesem etwas abgewandelten Verfahren mit verschiedenen applikationstechnischen Vorteilen auf Baumwolle und Zellwolle einsetzen.

Dank der guten Beständigkeit der Drimarene in alkalischen Klotzflotten kann auf ein Chemikalienfoulard verzichtet und das Gewebe in nur einem Klotzgang mit der alkalischen Färbeflotte foulardiert werden. Die Fixierung der Farbstoffe läßt sich grundsätzlich nach zwei Methoden durchführen, wobei einmal mit Dämpfzeiten über 30 sec, zum anderen mit solchen unter 30 sec gearbeitet wird. Dabei ist für die letztgenannten Bedingungen die Fixierung eines Teils des Farbstoffes bereits während der Zwischentrocknung, die vorzugsweise auf Hot-Flues oder Düsenwebetrocknern durchgeführt wird, von Vorteil.

Der Dämpfprozeß soll in luft- und wassertropfenfreiem Sattdampf von 102 bis 106°C abgewickelt werden.

Die gute Auswaschbarkeit der Drimaren-Z-Farbstoffe erlaubt es, die Färbungen kontinuierlich auf einer Rollenkufen-Anlage auszuwaschen und zu seifen, wobei der nichtfixierte Farbstoffanteil leicht und schnell zu entfernen ist.

Färbungen mit ausgewählten Drimaren-Z-Farbstoffen nach dem Pad-Steam-Verfahren weisen eine gute Durchfärbung und ein ruhiges Warenbild auf. Außerdem sind sie seiten- und endengleich und besitzen das bekannte Echtheitsniveau der Drimaren-Z-Farbstoffe.

Im eingangs erwähnten Zirkular sind die in der Praxis gesammelten Erfahrungen zusammengefaßt, die Färbverfahren eingehend be-

schrieben und eine Reihe von Praxisfärbungen illustriert. Für jeden Farbstoff angeführte Diagramme geben über sein Verhalten während des Foulardierens Auskunft. Zirkular 4197 zu Musterkarte 1400, Drimaren-Z.

Diazamin- und Diazaminlichtfarbstoffe. Die Diazamin- und Diazaminlichtfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, besitzen nach wie vor ein breites Anwendungsgebiet, das sich auf Ätzfonds für Oberkleiderstoffe, Tricotagen, Garne für Uni- und Bundgewebe oder -gewirke sowie Nähgarne usw. aus Baumwolle und Zellwolle erstreckt. Die Farbstoffe zeigen besonders in mittleren bis dunklen Tönen eine hohe Ausgiebigkeit, besitzen gute Naßechtheiten und eignen sich ausgezeichnet für Ätzartikel und knitterfest auszurüstende Materialien.

In der neuen Musterkarte sind zunächst das Auszieh-Färbverfahren auf Jiggern, Haspelkufen und Apparaten sowie Foulard-Färbverfahren, wie Pad-Jig-, Pad-Steam- und Pad-Roll-Verfahren, beschrieben. Der zweite Teil der Musterkarte besteht aus reichhaltigen Tabellen, denen die Eigenschaften und Echtheiten der Farbstoffe entnommen werden können.

Im Musterteil schließlich findet sich jeder Farbstoff in zwei Farbtiefen auf mercerisierter Baumwolle sowie neutral und alkalisch geätzt auf Zellwolle.

Die Musterkarte wird dem Färber und Ausrüster willkommenes Dokumentationsmaterial liefern, das ihm die Auswahl und Applikation der Diazamin- und Diazaminlichtfarbstoffe wesentlich zu erleichtern vermag. Musterkarte 1452.

®Foronfarbstoffe im Druck auf Polyesterfasern. Die ultradispersen Foronfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, eignen sich sehr gut zum Bedrucken von Polyesterfasern und deren Anteil in Fasermischungen. Die neue Musterkarte ist dem Druck reiner Polyesterfasern gewidmet und beschreibt im Textteil zunächst die Vorbehandlung des Materials sowie die Zubereitung der Druckpasten und die Druckverfahren selbst.

Die Druckpasten besitzen unter normalen Verhältnissen eine sehr gute Beständigkeit und können, z.B. mit Kristallgummi angesetzt, während mehrerer Wochen aufbewahrt werden. Die Fixierung der Drucke kann nach dem Trocknen entweder durch Dämpfen bei Normal- oder Überdruck oder mittels Heißluft vorgenommen werden. Durch Zusatz eines Carriers, wie ®Dilatin DPA, kann die Ausbeute einiger Foronfarbstoffe besonders dann gesteigert werden, wenn ohne oder nur mit ungenügendem Überdruck gedämpft wird.

Die Heißluftfixierung erfolgt während 45 bis 60 sec bei 190 bis 200°C, wobei bei Verwendung von Kristallgummi vorteilhaft ®Ekalin F als Fixierbeschleuniger der Druckpaste zugesetzt wird. Für diese Fixiermethode eignen sich vor allem ausgesuchte sublimierbare Foronfarbstoffe.

Der Musterteil zeigt Drucke auf Polyestergerewebe mit Stammsatz und Verschnitt 1:4 bzw. 1:6 und gibt über die Echtheiten der Drucke Auskunft. Zudem ist der Druckausfall in Abhängigkeit der verschiedenen Fixierverfahren bewertet und angegeben worden. Musterkarte 1395.

Errata

Die Ciba teilt mit, daß es in *Chimia* 17 (1963) 163 unter «Giftige Abwässer stören die biologische Reinigung in den Kläranlagen» richtig heißen sollte: «Als Beispiel hierfür sei die Ciba erwähnt, die ihre Maßnahmen zum Schutze der Gewässer dadurch kontrolliert, daß ein geringer Teilstrom des gesamten Abwassers über Fischbassins geleitet wird. Diese im Zusammenhang mit der EAWAG getroffene Maßnahme hat sich in der Zwischenzeit sehr gut bewährt.»

Chemie-Dissertationen 1962, *Chimia* 17 (1963) 210: Die Dissertation von SCHNELL SYDNEY PETER, *Beitrag zu Reduktionen mit Lithium-Aluminiumhydrid. – Reduktion von Carbonsäureamiden, Aziden und Hydroxylamin-Derivaten mit Lithium-Aluminiumhydrid* wurde am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich unter der Leitung von Professor P. KARRER ausgeführt.

Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie

Die drei nachstehend abgedruckten Vorträge wurden an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 2. Februar 1963 gehalten

Forensische Chemie heute

Von HANS BRANDENBERGER *

Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich
(Direktor: Prof. Dr. F. SCHWARZ)

Summary

Scope and importance of forensic chemistry are discussed, especially its role in the detection of intentional or accidental cases of poisoning. The number of potential poisons has greatly increased, due to our modern way of life, the development of industry and the availability of modern drugs. To cope with the rapidly increasing demand in regard to number of poisoning cases to be solved, diversity of poisons to be searched for and request for quantitative results even at very low concentrations, forensic chemistry has received powerful help by the introduction of modern analytical techniques such as thin layer chromatography and electrophoresis, gas chromatography, emission and absorption spectrophotometry, enzymatic analytical tests, isotope dilution methods and neutron activation analysis.

Examples of analytical investigations using such methods are discussed, including determination of chloral hydrate by gas chromatography, spectrophotometric control of carbon monoxide intoxication and forensic analysis of blood alcohol.

Der griechische Arzt und Naturalist DIOSKORIDES¹ schrieb vor fast zweitausend Jahren: «Die Vorbeugung gegen Gifte ist schwierig, weil die, welche heimlich Gift geben, es so anstellen, daß auch die Erfahrensten getäuscht werden. Die Bitterkeit nehmen sie den Giften dadurch, daß sie Süßes hinzufügen, und den schlechten Geruch decken sie durch Duftmittel. Sie mischen Gifte auch Arzneimitteln hinzu, die zu Gesundheitszwecken gegeben werden. Sie tun sie in Getränke, in Wein, Suppen, in Honigwasser, in Linsengerichte und anderes, was eßbar ist.»

Welch eigentümliche Aktualität besitzen doch diese Sätze, besonders dann, wenn wir ihren Sinn etwas erweitern und nicht nur vom Menschen sprechen, der in böser Absicht heimlich Gift verabreicht, sondern allgemein von den Umständen, die dazu führen können, daß Mensch oder Tier mit Giftstoffen in Kontakt kommen, durch Gifte geschädigt, eventuell getötet werden.

Wie aktuell lauten doch die Sätze von DIOSKORIDES in der leicht modernisierten Form: «Die Bitterkeit wird den Giften genommen durch Zusatz von Süßem, der schlechte Geruch durch Duftmittel. Gifte werden eingenommen als Arzneimittel zum Zwecke der Gesundheit, sie können enthalten sein in der Luft, die wir atmen, in Nahrung und Getränk, an denen wir uns erlaben.»

Von der Verwendung von Giften zu kriminellen Zwecken sprechen alle Epochen unserer Geschichtsschreibung. Die Art und Weise, wie sich die Justiz mit dem Problem auseinandersetzt, zeugt von der Unheimlichkeit dieses Verbrechens. Die schrecklichen Strafen, mit denen Giftmörder im Altertum oder im Mittelalter bedacht werden konnten, sind ein Beweis für die Angst, die man vor diesem Delikt empfand, sowie auch für den geringen Erfolg in dessen Bekämpfung. In gewissen Epochen wurden nicht nur diejenigen mit grausamen Todesstrafen bedacht, die mit Gift mordeten oder zu morden versuchten, sondern auch alle, die durch Herstellung, Verkauf oder auch nur Besitz von Giftstoffen die Vorbedingungen für solche Taten schufen.

Im *Schweizerischen Strafgesetzbuch* nimmt heute das Giftdelikt keine Sonderstellung mehr ein. Lediglich die vorsätzliche einfache Körperverletzung, ein Antragsdelikt, wird, falls mittels Gift verübt, zum Officialdelikt.

Noch um die letzte Jahrhundertwende war die Zahl in Verwendung stehender Giftstoffe relativ beschränkt und leicht zu überblicken. So schrieb JULES OGIER 1899², daß die meisten Giftverbrechen mit Phosphor, Arsenik, Sublimat oder Strychnin begangen würden, während suizidale oder zufällige Vergiftungen in der Regel zurückzuführen seien auf Kaliumcyanid, Kohlenmonoxyd oder Opium.

In den sechs Jahrzehnten, die seit der Herausgabe des Werkes von OGIER vergangen sind, hat sich die Situation jedoch von Grund auf geändert. Die Entwicklung von Gewerbe, Industrie und insbesondere der

* Vorgetragen als einleitendes Referat an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über das Thema «Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie» am 2. Februar 1963 in Zürich.

¹ Zitiert nach L. LEWIN, *Die Gifte in der Weltgeschichte*, 1920.

² J. OGIER, Einleitung zu *Traité de Chimie Toxicologique*, 1899.

modernen Pharmazeutik, die technischen Errungenschaften sowie die steigende Dichte der Besiedelung und des modernen Verkehrs bringen den Menschen ständig mit neuen Stoffen in Kontakt, schaffen ständig neue Gefahrenquellen, neue Vergiftungsherde. Substanzen, die in kleinen Konzentrationen vollständig unschädlich sein können, die sogar als Heil- oder Linderungsmittel in ständigem Gebrauche stehen, vermögen bei erhöhter Konzentration oder unter bestimmten Bedingungen plötzlich ihre fatalen Kräfte zur Entfaltung zu bringen.

Die heutige Rechtsprechung hat es nicht leicht. Sie muß sich nicht nur mit den absichtlichen Vergiftungen befassen, die auf einer viel breiteren Basis fußen können als noch vor wenigen Jahren, sondern auch mit mehr zufälligen Vergiftungsschäden, seien solche nun verursacht aus Fahrlässigkeit, im Zusammenhang mit rücksichtsloser Gewinnsucht, infolge Unkenntnis der Gefahr oder durch ausgesprochene Unfälle.

Vergiftungsarten und ihre Erkennung

Im Hinblick auf die Erkennung und den Nachweis von Vergiftungsschäden, die ja Voraussetzungen sind für deren Bekämpfung und eventuelle Behebung, schrieb der schon eingangs zitierte DIOSKORIDES¹: Eine solche werde erschwert durch die Tatsache, daß verschiedene Giftstoffe in ihren Wirkungen oft ähnlich seien, daß ferner gewisse Giftsymptome auch durch natürliche Krankheiten hervorgerufen werden könnten. Trotz der relativ beschränkten Anzahl in Verwendung stehender Giftstoffe bestanden demnach schon damals in ihrer diagnostischen Erfassung ernsthafte Schwierigkeiten. Diese konnten natürlich mit der exponential ansteigenden Zahl der in Frage kommenden potentiellen Gifte nur anwachsen.

Schon früh hat der Mensch erkannt, daß die langsam sich ausbildende sogenannte chronische Vergiftung unauffälliger und schwerer diagnostizierbar ist als eine jäh ablaufende akute Intoxikation, da die erstere viel eher den Charakter einer natürlichen Krankheit besitzt. Eine solche ist ja im Grunde genommen auch nichts anderes als eine örtliche oder allgemeine Vergiftung und daher mit einer von außen induzierten oft zum Verwechseln ähnlich. Dies hat der Mensch denn auch benutzt: Zum Mord durch Erzeugung einer akuten Vergiftung gesellten sich Mord und Mordversuch durch Hervorrufen eines langsam einsetzenden chronischen Leidens, bei welchem ein Verdacht auf Vorliegen einer äußeren Vergiftung oft überhaupt nicht rege wird. Intentionelle chronische Vergiftungen mittels Thallium oder Arsen sind besonders aktuell.

Auch gewerbliche und industrielle Vergiftungen sind meist chronischer Art, entstehen sie doch durch fortgesetzten, teils lange andauernden Kontakt mit Konzentrationen von potentiellen Giftstoffen, die bei einer einmaligen Einwirkung bedeutungslos wären. Gewerb-

liche Vergiftungen sind heute außerordentlich häufig und werden absolut nicht immer als solche erkannt. Als Beispiele sei an dieser Stelle nur hingewiesen auf die chronischen Bleivergiftungen bei Arbeitern in Akkumulatorenfabriken oder im Malergewerbe, auf die chronischen Quecksilberintoxikationen im Zusammenhang mit einer Tätigkeit mit Quecksilberdiffusionspumpen und Gleichrichtern sowie bei der Filzverarbeitung. Bezeichnend für die Verbreitung solcher Übel in bestimmten Berufskategorien sind die im englischen Sprachgebrauch vom Volksmund geprägten Ausdrücke *«painters' colic»* und *«hater's shake»* für die durch Blei- bzw. Quecksilberaufnahme hervorgerufenen Krankheitssymptome.

Um Recht sprechen zu können, muß sich der Richter auf die Expertise des Fachmannes stützen. Handelt es sich um Krankheit oder Tod, so ist der erste Experte natürlich der Mediziner. In Europa sind es hauptsächlich die Professoren und Ärzte an den gerichtlich-medizinischen Universitätsinstituten, die sich mit solchen Expertisen befassen. In Vergiftungsfällen reichen die medizinischen Daten jedoch vielfach nicht aus für eine eindeutige Diagnose, nicht nur infolge der Ähnlichkeit vieler Giftwirkungen mit natürlichen Krankheitsbildern, sondern auch, weil viele Alkaloide sowie auch manche der künstlich hergestellten Verbindungen, welche Atmung oder Herztätigkeit lähmen, nicht anhand pathologisch-anatomischer Veränderungen erkannt werden können.

So haben die forensisch tätigen Ärzte denn auch früh die Chemie zu Hilfe gerufen. Sie begannen, mit chemischen Methoden nach Gift zu suchen, beim Lebenden im Blut, Haar, Urin oder Stuhl, beim Toten in dessen Sektionsmaterialien, wie Magen, Darm, Leber, Niere oder Gehirn. Die Analysenmethoden waren vorerst einfach und wenig zahlreich: Feststellung von größeren Konzentrationen von Kohlenmonoxyd im Blut, Nachweis von Cyanid und Arsen im Leichenmaterial. Diese meist qualitativen Analysen mußten wohl oder übel vom Gerichtsarzt bzw. dessen Hilfskräften ausgeführt werden.

In den letzten Jahrzehnten hat sich dieses Bild jedoch ganz grundlegend geändert. Das enorme Anwachsen von Art und Zahl potentieller Giftstoffe, die Erkenntnis, daß quantitative Bestimmungen notwendig sind, weil viele der in Frage kommenden gefährlichen Substanzen in kleinen Mengen auch im Organismus des Gesunden vorkommen können, der Ruf nach Präzision, hauptsächlich im Zusammenhang mit gewerblichen oder anderen chronischen Vergiftungen auf der einen Seite, sowie die enorme Entwicklung der chemischen Analytik auf der anderen Seite haben dazu geführt, daß die chemisch-toxikologische Expertise heute in den Händen von Chemikern liegt. So sind den meisten forensisch-medizinischen Instituten forensisch-chemische Laboratorien angegliedert worden, und Gerichtsmediziner und forensischer Chemiker arbeiten heute Hand in Hand im Dienste des Rechts.

Chemie in der Kriminalistik

Wissenschaftliche chemische Methoden spielen heute jedoch nicht nur in der toxikologischen Forensik eine Rolle, sondern auch in der Kriminalistik. Neben dem toxikologischen Chemiker steht sein Kollege, der sich im Dienste der Staatsanwaltschaft oder der Kriminalpolizei der Aufdeckung und Bekämpfung von Verbrechen widmet. Bei der Untersuchung von Spuren aller Art, bei der Aufklärung von Bränden und Explosionsursachen, beim Nachweis von Fälschungen und bei der Untersuchung von Unfällen und Verbrechen mit Schusswaffen spielen heute neben der Mikroskopie die modernen physikalischen und chemischen Analysemethoden eine immer größere Rolle. Der Verbrecher, so hat ein erfahrener Kriminalist gesagt, geht oft wissenschaftlich vor, er soll daher auch mit wissenschaftlichen Methoden bekämpft werden. Das vorliegende Referat geht auf diesen Zweig der chemischen Forensik nicht näher ein; es beschränkt sich auf das Gebiet der toxikologischen Chemie.

Häufigkeit der verschiedenen Vergiftungsfälle

Toxikologisch-forensische Chemie ist heute noch vorwiegend angewandte Analytik. Die in Tabelle 1 zusammengestellte Übersicht über die Analysenaufträge einiger Jahre, am Beispiel des Chemischen Laboratoriums am Gerichtlich-Medizinischen Institut der Universität Zürich, mag zeigen, wie ein solches Jahrespensum etwa aussehen kann. Sie gibt gleichzeitig auch einen Überblick über die zahlenmäßige Bedeutung der einzelnen Giftstoffgruppen.

Tabelle 1: Übersicht über die Analysenaufträge an das Chemische Laboratorium am Gerichtlich-Medizinischen Institut der Universität Zürich in den Jahren 1942, 1952, 1961 und 1962

Bestimmung	1942	1952	1961	1962
Äthanol				
– in Blut	253	2215	4122	3999
– in Organen	58	70	141	141
– total	311	2285	4263	4140
Kohlenoxyd	50	32	77	135
Blei	46	172	115	114
Quecksilber	67	172	102	39
Schlafmittel	12	21	65	81
Alkaloide und Psychopharmaka	11	8	45	67
Flüchtige organische Gifte	2	16	21	28
Thallium	2	2	17	21
Arsen	zusammen		19	17
Cyanid	etwa 20	etwa 20	7	9

An der Spitze steht der Äthylalkohol. Über 4000 biologische Materialien, meist Blutproben, mußten 1961 und 1962 jährlich auf ihren Alkoholgehalt geprüft werden. Die meisten Proben stammten von Verkehrsdelinquenten, unter denen viele Unfälle verursacht hatten, bei welchen Verletzte oder Tote zu beklagen waren. Dabei umfaßt das Einzugsgebiet des Zürcher Institutes nur

etwa ein Drittel der Schweiz, so daß im ganzen Lande mit einer jährlichen Zahl von über 10000 auf Alkohol zu prüfende Proben gerechnet werden kann. Die Zahl der Alkoholanalysen in Sektionsmaterialien mag ein Bild geben, wie viele Todesfälle im Zusammenhang stehen mit Angetrunkenheit, meist mit dem Führen eines Motorfahrzeuges in alkoholisiertem Zustand. Der Äthylalkohol ist also heute sicherlich dasjenige Gift, welches die größte Zahl Todesopfer fordert, wenn auch meist durch indirekte Wirkung.

Wenn die Kohlenmonoxydbestimmung im Blut in Tabelle 1 zahlenmäßig an zweiter Stelle folgt, so ist das hauptsächlich durch gewerbetoxikologische Untersuchungen bedingt, teilweise aber auch durch Todesfälle infolge Selbstmord oder Unfall. Giftquellen sind hier am häufigsten das Kochgas, rückschlagende Kamine oder Automobilabgase, was dem Kohlenmonoxyd die Bezeichnung Zivilisationsgift eingetragen hat.

Blei und Quecksilber sind heute, wie schon erwähnt, als typische Gewerbegifte anzusprechen. Ihre Bedeutung ist glücklicherweise eher im Absinken begriffen.

Hingegen erfolgte in den letzten Jahren ein starkes Ansteigen der Vergiftungen mit organischen Verbindungen, nämlich durch Schlafmittel, wobei die Barbiturate dominieren, durch Alkaloide und die neueren Psychopharmaka, wobei der Anstieg in dieser Gruppe durch die letzteren bedingt ist, sowie durch flüchtige organische Gifte, unter die wir die Chlorkohlenwasserstoffe und andere Lösungsmittel aus Industrie und Gewerbe sowie gewisse flüchtige Insektizide eingereicht haben.

Beim Vorliegen von Thallium oder Arsen handelt es sich meist um Mord oder Mordversuch, bei Anwesenheit von Kaliumcyanid um Selbstmordfälle.

Tabelle 2: Einige Beispiele für die zu erfassenden Giftmengen und die dabei zu erwartende Genauigkeit

Bestimmung und Methode	Verfügbares Organmaterial	Kritischer toxischer Giftgehalt	Analysengenauigkeit
Äthanol (nach verschiedenen Methoden)	Blut 5 g oder 1 g	1‰ = 5 mg 1‰ = 1 mg	± 5% oder besser
Quecksilber (nach Stöck)	Urin 1000 g Blut 100 g	10 γ 1 γ	± 5% ± 20%
Thallium (Flammenphotometrie)	Urin 1000 g Haar 1 g	unter 1 γ unter 1 γ	± 0,1 γ
Trichloräthylen (Gaschromatographie)	Blut 50 g	bei Narkose um 5 mg	1–5%
Phenobarbital (Spektrophotometrie)	Blut 50 g	um 1 bis 3 mg	abhängig vom Material

Anforderungen an die chemische Analytik

Über die zu erfassenden Giftstoffmengen und die Anforderungen an die Genauigkeit der verwendeten Analysemethoden gibt Tabelle 2 Auskunft. Bei einem Teil

der Bestimmungen – als Beispiel ist hier die Erfassung des Äthylalkohols im Blut aufgeführt – handelt es sich um Substanzmengen in der Größenordnung von 1 mg, die mit einer Genauigkeit und Empfindlichkeit von 5 % erfaßt werden müssen. Die meisten Giftstoffe brauchen jedoch nicht in so hohen Dosen vorhanden zu sein, um toxisch, eventuell sogar tödlich zu wirken. So gilt z.B. beim Quecksilber als toxische Grenzkonzentration ein Gehalt von 10 γ pro 1000 g Blut oder Urin, während im Falle von Thallium sogar ein Gehalt von 1 γ pro kg biologisches Material von vielen Seiten noch als Intoxikation angesprochen wird. Bei der Erfassung von solch geringen Giftmengen wird im allgemeinen eine Genauigkeit von 5 % nicht mehr erreicht werden können; man muß sich mit weniger zufrieden geben. Wichtig ist, daß dieses Element der Unsicherheit im Untersuchungsbericht zum Ausdruck kommt. Das Resultat einer quantitativen Analyse sollte nicht nur als Zahl bekanntgegeben werden, sondern auch eine Angabe über die Grenzen der benutzten Methode umfassen, da der Laie deren Genauigkeit meist falsch einschätzt.

Ein forensischer Chemiker kann den Anforderungen, die an ihn gestellt werden, am besten gerecht werden, wenn ihm möglichst vielseitige Analysenverfahren zur Verfügung stehen. Die Entwicklung der chemischen Instrumentalanalyse in den letzten zwei Jahrzehnten hat hier außerordentlich schöne Möglichkeiten geschaffen. Methoden wie Dünnschichtchromatographie und -elektrophorese, Gaschromatographie unter Verwendung verschiedenartiger Detektoren, Spektrophotometrie im Ultravioletten, Sichtbaren und Infrarot, Flammenemissionsspektrophotometrie oder Funkenspektrographie, instrumentell kontrollierbare enzymatische Tests sowie Isotopenverdünnungsmethoden inklusive Neutronenaktivierungsanalyse sind heute in den forensischen Laboratorien zu Hause oder fassen darin Fuß. Sie ersetzen langsam die klassischen forensischen Analysenverfahren vom Typus des Arsentestes nach MARSH³ oder der Quecksilberanalyse nach STOCK⁴, bei denen der gesuchte Giftstoff in Substanz isoliert wird, das Arsen als metallischer Spiegel, das Quecksilber in Form von winzigen Kügelchen, die unter dem Mikroskop ausgemessen werden können.

Allerdings besitzen die erwähnten klassischen Verfahren den großen Vorteil, daß sie als eindrucklichstes Beweisobjekt den Giftstoff selber liefern, ein Beweisstück, das auch dem Laien vorgelegt werden kann und anhand dessen alle Zweifel über die Identität des Giftes beseitigt werden können. Da die modernen Verfahren meist nicht den Giftstoff als solchen isolieren, sondern ihn nur anhand seiner Eigenschaften nachweisen, ist es vorteilhaft, diese Nachweismethoden selbstregistrierend zu gestalten. Das von einem Potentiometerschreiber aufgenommene Absorptionsspektrum, der Registrierstreifen

bei einer Serie von Kolorimeterablesungen, das Gaschromatogramm oder der selbsttätig aufgezeichnete Energie-Peak eines durch Neutronenbeschuß aktivierten Metalles sind als Beweisstücke für das Vorliegen eines bestimmten Giftstoffes ebenso eindrucklich und eindeutig wie die isolierte Substanzspur an sich. Die folgenden Beispiele mögen das illustrieren.

Gaschromatographische Bestimmung von Chloralhydrat

Chloralhydrat fand früher als Schlafmittel ausgedehnte Verwendung und wird auch heute noch dank seiner beruhigenden Eigenschaften verabreicht. Noch vor kurzem war man gezwungen, es mit Hilfe wenig spezifischer Farbreaktionen, meist in Form seines Abbauproduktes Chloroform, zu erfassen. Mit Hilfe der Gaschromatographie ist es nun möglich geworden, die Erfassung von Chloralhydrat in einfacher Weise streng spezifisch und zugleich quantitativ auswertbar zu gestalten⁵. Das zu untersuchende Blut oder das wässrige Destillat eines zu prüfenden Organes wird in Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels mit Äther oder einem Kohlenwasserstoff extrahiert und der organische Extrakt direkt gaschromatographiert. Verwendet man als wasserbindendes Mittel ein neutrales Salz wie Calciumchlorid, so liefert das Gaschromatogramm (Abb. 1,

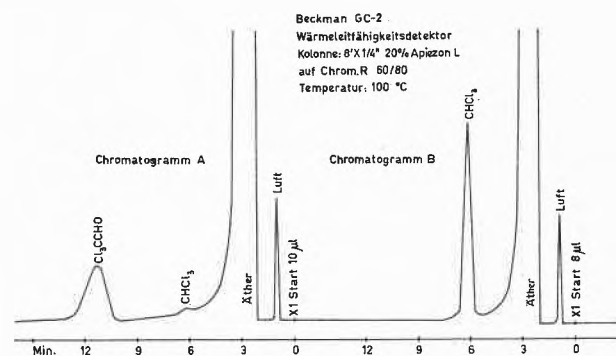


Abb. 1. Gaschromatographische Identifikation und quantitative Bestimmung von Chloral mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. 5 ml des 0,05 % Chloralhydrat enthaltenden wässrigen Destillates wurden mit 1 ml Äthyläther extrahiert, für Chromatogramm A in Gegenwart von 5 g Calciumchlorid, für Chromatogramm B in Gegenwart von 5 g Natriumhydroxyd

Chromatogramm A) einen Chloral-Peak neben etwas Chloroform. Verwendet man hingegen als wasserentziehendes Mittel für die Extraktion Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wird alles Chloral in Chloroform übergeführt (Abb. 1, Chromatogramm B) und kann in dieser Form leicht quantitativ bestimmt werden. Chromatogramm A dient hauptsächlich der qualitativen sicheren Identifizierung, Chromatogramm B der Sicherung des qualitativen Befundes sowie der quantitativen Bestimmung, wozu man vorteilhaft mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor arbeitet. Kann das quantitative Moment

³ J. MARSH, *Liebigs Ann. Chem.* 23 (1837) 207.

⁴ A. STOCK und N. NEUENSCHWANDER-LEMMER, *Chem. Ber.* 71 (1938) 550. Siehe hier für ältere Zitate.

⁵ Versuche mit Herrn S. MÜLLER (unveröffentlicht).

etwas vernachlässigt werden, so bedient man sich besser eines Chromatographen mit Elektroneneinfangdetektor, der auf chlorierte Verbindungen besonders stark anspricht und das organische Lösungsmittel in den Hintergrund treten läßt (Abb. 2). Eine Anreicherung des Giftstoffes bei der Extraktion erübrigt sich dann. Bei Verwendung von Kaliumcarbonat als Trockenmittel kann

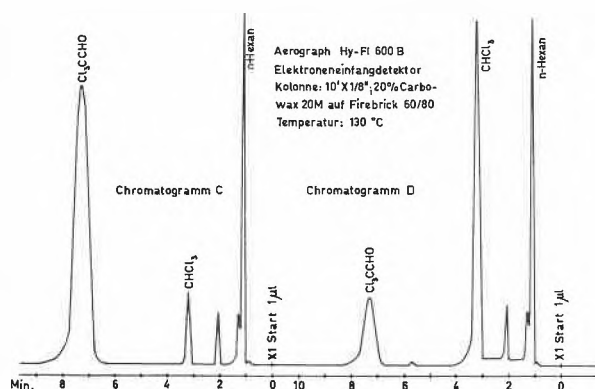


Abb. 2. Gaschromatographischer Nachweis von Chloral mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors. 3 ml des 0,01% Chloralhydrat enthaltenden wässrigen Destillates wurden mit 1 ml Hexan extrahiert, für Chromatogramm C in Gegenwart von 3 g Calciumchlorid, für Chromatogramm D in Gegenwart von 3 g Kaliumcarbonat

diese auch so geleitet werden, daß im Gaschromatogramm sowohl Chloral als auch Chloroform in der gleichen Größenordnung zu finden sind (Chromatogramm D, Abb. 2). Will man die organische Extraktion umgehen, so verwendet man einen Flammenionisationsdetektor und arbeitet direkt mit dem wässrigen Destillat. Auch das biologische Hauptumwandlungsprodukt von Chloralhydrat, das Trichloräthanol, läßt sich mit Hilfe der gleichen Trennkolonne erfassen; es besitzt allerdings eine bedeutend längere Verweilzeit.

Spektrophotometrische Bestimmung von Carboxyhämoglobin

Ein sehr schönes Beispiel für die Bedeutung moderner spektrophotometrischer Methoden in der forensischen Chemie bildet die Messung des Kohlenmonoxydgehaltes im Blut. Dieser wird meist als Sättigungswert ausgedrückt, d.h. als Prozentgehalt des Hämoglobins, das mit Kohlenmonoxyd in Verbindung getreten ist und daher für den Sauerstofftransport nicht mehr zur Verfügung steht. Die Absorptionsspektren von nur Oxyhämoglobin und nur Carboxyhämoglobin enthaltendem Blut sind in Abb. 3 dargestellt. Das Minimum zwischen 555 und 560 $m\mu$ ist in letzterem bedeutend schwächer ausgeprägt. Wichtig ist das Verhalten gegen Reduktionsmittel, welche nur Oxyhämoglobin, nicht aber Carboxyhämoglobin zu spalten vermögen. So macht beim Zusatz von Dithionit zur Blutprobe das Spektrum A dem Spektrum C (Abb. 3) Platz, während Spektrum B sich nicht verändert. A. MAEHLY⁶ hat nun in eleganter Weise

⁶ A. C. MAEHLY, *Dtsch. Z. ger. Med.* 52 (1962) 369.

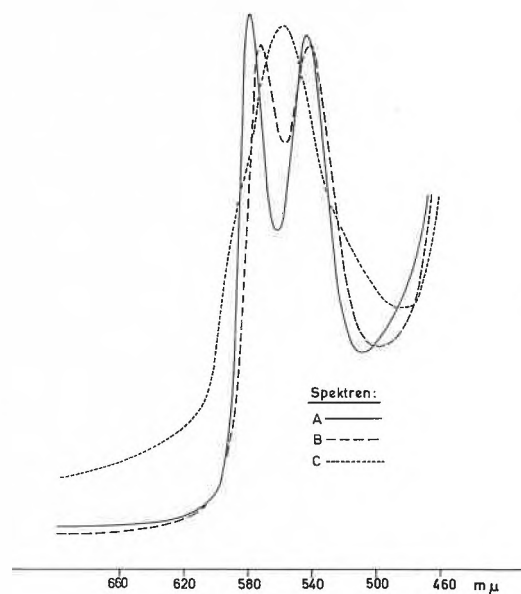


Abb. 3. Absorptionsspektren von mit Boratpuffer pH 9 verdünnten Blutlösungen: A nach Sauerstoffsättigung, B nach Kohlenmonoxydsättigung, C nach Sauerstoffsättigung und Reduktion

die schon bei den Grundspektren bestehenden Unterschiede mit der durch Reduktion bewirkten Veränderung zu einer quantitativen Schnellbestimmung des Carboxyhämoglobins im Blut kombiniert:

Das Spektrum einer hämolysierten und mit Puffer pH 9 verdünnten Blutprobe wird gegen die Pufferlösung aufgenommen (Abb. 4, Spektrum D), und die Extinktionsdifferenz zwischen dem Minimum und dem Wert 620 $m\mu$ (um den Einfluß von Trübungen zu verringern, wird nicht von der Grundlinie aus gemessen) bestimmt. Diese Größe A ist abhängig von der Konzentration des Blutes und seiner Beschaffenheit (Hämoglobingehalt), aber auch proportional seinem Kohlenmonoxydgehalt, da ein solcher das Minimum abflacht. Anschließend wird ein Anteil der Blutlösung reduziert und ein Differenzspektrum (Spektrum E, Abb. 4) der reduzierten gegen die ursprüngliche Lösung aufgenommen. Die Extinktionswerte dieses Differenzspektrums (um Störungen auszuschalten, werden ein Minimum und ein Maximum zur absoluten Summe ΔA addiert) sind nun umgekehrt proportional dem Kohlenmonoxydgehalt, ferner wiederum abhängig von Blutkonzentration und Blutbeschaffenheit. Durch Kombination der Meßwerte aus Grundspektrum und Differenzspektrum in einem Quotienten läßt sich die Abhängigkeit von Blutkonzentration und Blutbeschaffenheit eliminieren. Der Quotient $A/\Delta A$ wird zum direkten Maß für den Kohlenmonoxyd-Sättigungswert des Blutes.

Eine solche Bestimmung läßt sich schon mit wenigen Tropfen Blut durchführen und dauert, sofern ein selbstregistrierendes Spektrophotometer zur Verfügung steht, eine halbe Stunde. Sie eignet sich deshalb besonders für gewerbetoxikologische Untersuchungen. Wir haben sie verwendet, um im Auftrage des Gesundheitsinspektorates der Stadt Zürich mehr als 70 verkehrsleitende Polizei-

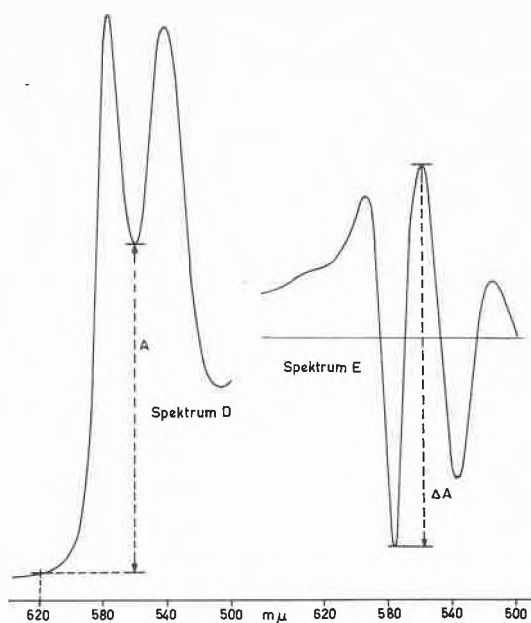


Abb. 4. Bestimmung des Kohlenmonoxyd-Sättigungsgrades einer Blutlösung anhand der Aufnahmen von Grundspektrum (mit Boratpuffer verdünntes Blut gegen Pufferlösung, Spektrum D) und Differenzspektrum nach Reduktion (reduzierte Blutlösung gegen ursprüngliche Blutlösung, Spektrum E). Spektrophotometer Beckman DB mit logarithmisch registrierendem Photovoltzschreiber Varicord

beamte auf die Gefahr einer Kohlenmonoxydintoxikation durch die Verkehrsabgase zu überprüfen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß in dieser Hinsicht die Verhältnisse in Zürich noch nicht zu Befürchtungen Anlaß geben. Die höchsten Carboxyhämoglobingehalte fanden sich meist bei Rauchern, und zwar vor Dienstantritt.

Identifikation durch Absorptionsspektrophotometrie

Für die Identifikation organischer Giftstoffe sind auch in der forensischen Chemie UV- und IR-Spektren von hohem Wert. Leider kann die Infrarotanalyse nicht immer durchgeführt werden, da der aus einem Organ isolierte Giftstoff oft nicht in genügender Menge oder Reinheit zur Verfügung steht. Ist dies jedoch der Fall, so lassen sich oft sehr erfreuliche Resultate erzielen.

UV-spektrophotometrische Messungen werden in unserem Laboratorium bei fast jeder Suche nach einem organischen Gift oder dessen Identifikation herangezogen. Allerdings ist bei der Interpretation der Spektren Vorsicht am Platze, wie das folgende Beispiel zeigt:

Ein Alkaloid, das in einer Tasse Kaffee verabreicht wurde, besaß das in Abb. 5, Kurve A, dargestellte UV-Spektrum. Dieses deutete auf Anwesenheit eines Pethidin-Derivates wie Nisentil (α -Prodin, Kurve B) oder 3-Äthylpethidin⁷, welche wie die zu identifizierende Substanz drei scharf ausgeprägte Maxima bei 262,5, 256,5 und 250,5 m μ sowie ein flacheres Maximum bei 245,5 m μ besitzen. Die IR-Spektren (Abb. 6) bewahrten uns vor einer Fehldiagnose und halfen, das unbekannte Alkaloid als Scopolamin zu identifizieren.

⁷ P.M. OESTREICHER *et al.*, *Bull. Narcotics* 7 (1954) 51.

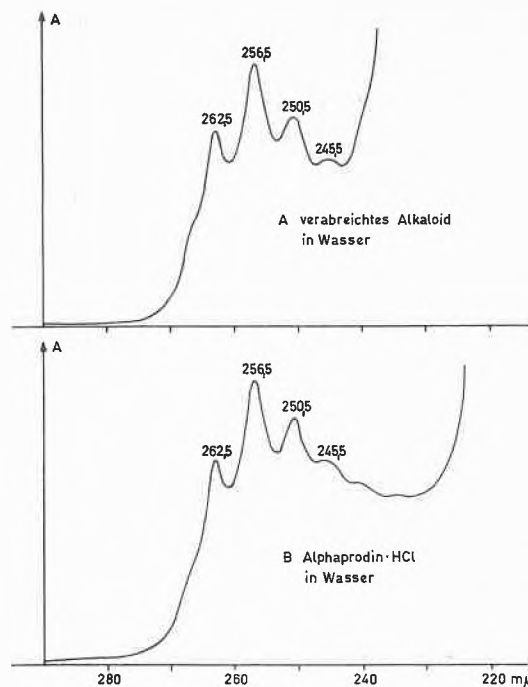


Abb. 5. Ultravioletspektren von A: verabreichtes Alkaloid, als Hydrobromid in Wasser, B: Nisentil-Roche (α -Prodin), als Hydrochlorid in Wasser

Forensische Bestimmung von Äthylalkohol

Ein schönes Beispiel für das Zusammenspiel verschiedenartiger Analysenmethoden zur Lösung einer Aufgabe bietet die Dosierung des Äthanol im Blut oder in Sektionsmaterialien. Die Anforderungen, die in diesem Zusammenhang gestellt werden, sind für ein forensisches Laboratorium allerdings etwas speziell:

1. Eine große Anzahl von Bestimmungen muß bewältigt werden können, hauptsächlich in den Sommermonaten, um das Monatsende, nach dem Wochenende und anderen Festtagen.
2. Die Resultate müssen schnell verfügbar sein, damit die zuständige Behörde über Entzug der Fahrbewilligung oder eventuelle Haft entscheiden kann.
3. In der Schweiz müssen die Resultate nach zwei wesensverschiedenen Methoden gewonnen werden und sich im Rahmen der Fehlergrenzen decken, um eine Fälschung durch eine eventuelle Anwesenheit von Fremdstoffen ausschließen zu können.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die wichtigsten vier forensischen Äthanolbestimmungsmethoden. In der Schweiz verwendet man als Routineverfahren meist die Methoden 1 und 3, wobei der Äthylalkohol zuerst durch Destillation aus dem vorgängig homogenisierten organischen Material isoliert wird. Dabei verhindert ein Säurezusatz, daß flüchtige basische Substanzen in das Destillat gelangen. Dieses wird anschließend an die Destillation interferometrisch ausgemessen⁸.

⁸ H.A. LEASON, *J. Amer. Chem. Soc.* 37 (1915) 1181; H. KIONKA und P. HIRSCH, *Arch. exper. Pathol. Pharmacol.* 103 (1924) 282; F. SCHWARZ, *Dtsch. Z. ger. Med.* 10 (1927) 377. Siehe letztes Zitat für vollständige Übersicht über ältere Literatur.

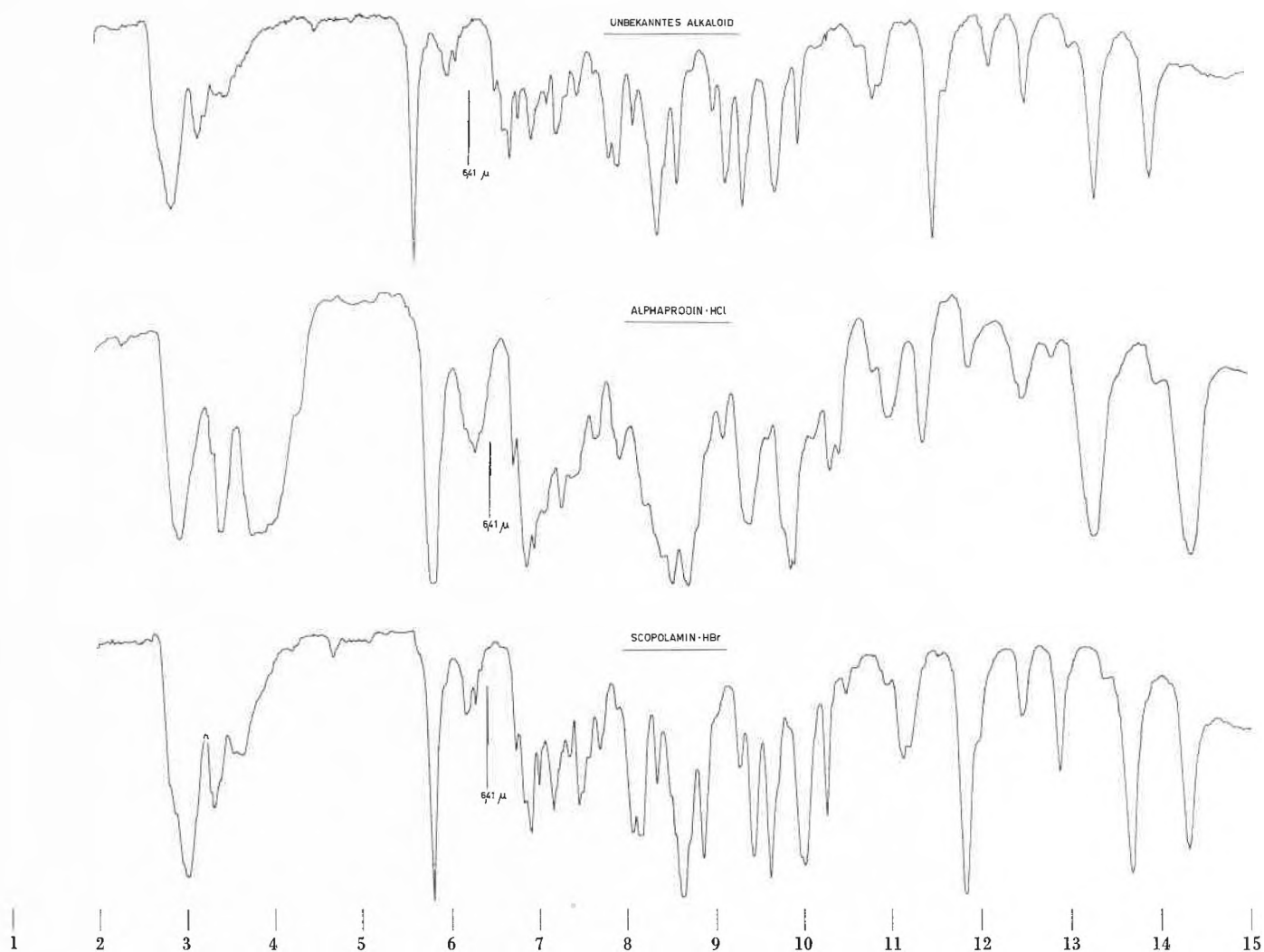


Abb. 6. Infrarot-Spektren in Kaliumbromid. Oben: unbekanntes Alkaloid als Hydrobromid. Mitte: Nisentil-Roche (α -Prodin-hydrochlorid), kommerzielles Produkt. Unten: Scopolamin-hydrobromid, kommerzielles Produkt

Die Oxydation von Destillataliquoten führen wir jeweils mit einer Tagesserie von Analysen gleichzeitig

Tabelle 3
Wichtigste Methoden zur Bestimmung von Äthanol im Blut

Analytisches Prinzip	Quantitative Erfassung	Notwendige Trennoperation
1. Chemische Oxydation mit Bichromat	Titrimetrisch oder kolorimetrisch bei 450 m μ oder 600 m μ	Destillation oder Diffusion
2. Enzymatische Oxydation mit ADH + DPN	Kolorimetrisch bei 340 m μ (eventuell bis 370 m μ)	Deproteinisierung oder Destillation
3. Bestimmung der Lichtbrechung	Interferometrisch	Destillation
4. Gaschromatographie	Mit Wärmeleitfähigkeits- oder Flammenionisationsdetektor (mittels Peak-Höhe oder Integration)	Extraktion oder Destillation oder Destillation + Extraktion oder direkt

durch. Der Alkohol reduziert dabei eine äquivalente Menge Bichromat, welches in schwefelsaurer Lösung im Überschuß zugesetzt wird, zu Chrom-III-salz. Die dabei entstehende Grünfärbung wird bei 600 m μ kolorimetrisch erfaßt. In dieser Modifikation ist die Methode zwar weniger empfindlich als bei einer Verfolgung der Abnahme der Bichromatfärbung um 450 m μ , dafür jedoch unabhängig von der Titer-Unbeständigkeit des Bichromat-Schwefelsäure-Gemisches. Zu Kontrollzwecken und um ein alle Tagesresultate umfassendes Analysendokument zu besitzen, werden die Kolorimeterablesungen mit Hilfe eines Potentiometerschreibers registriert (Abb. 7).

Sowohl Interferometermessung als auch Bichromat-oxydation sind natürlich wenig spezifische Methoden für die Bestimmung von Äthanol. Andere eventuell in das Destillat übergetretene Reduktionsmittel können die Oxydationswerte erhöhen; bei der interferometrischen Bestimmung verursachen die meisten Fremd-

substanzen Störungen. Beide Bestimmungen sind jedoch auf Äthanol geeicht und sprechen auf Anwesenheit anderer Substanzen verschieden an. Fremdstoffen führen daher unweigerlich zu einer Diskrepanz der zwei Resultate. In solchen Fällen greifen wir nach spezifischeren Methoden, nämlich der enzymatischen Oxydation von Äthanol mit Alkohol-dehydrogenase (ADH), die höchstens bei Anwesenheit höherer Alkohole versagt⁹, und/oder der gaschromatographischen Analyse, bei der alle Fremdstoffen abgetrennt und unter Umständen auch erkannt werden können.

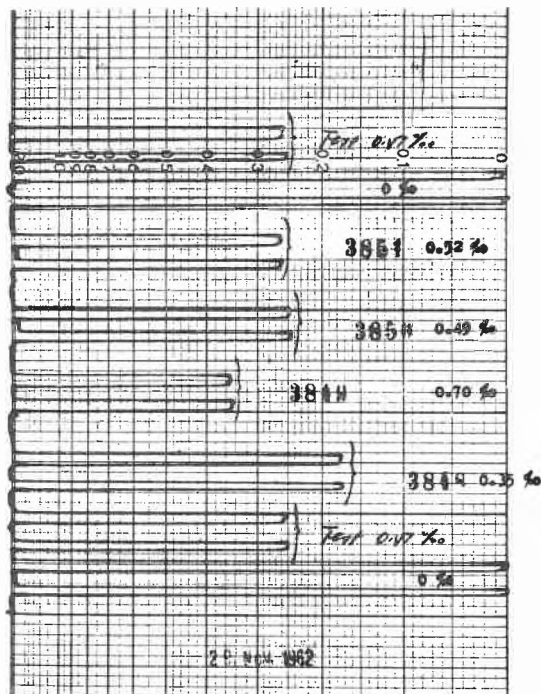


Abb. 7. Registrierstreifen der kolorimetrischen Auswertung einer Serie von oxydativen Äthanolbestimmungen

Der große Anfall an Alkoholanalysen kann mit der vorliegenden Methodik einfacher und schneller bewältigt werden, als wenn jede Probe sofort gaschromatographisch und enzymatisch untersucht würde. Das rührt davon her, daß Fremdstoffen in unseren wässrigen Destillaten selten vorkommen, in weniger als 1 % der Fälle bei den Blutproben, etwas häufiger bei den Sektionsmaterialien (meist bedingt durch Zersetzungserscheinungen).

Für die gaschromatographische Äthanolbestimmung verwenden wir mit Rücksicht auf die geforderte Genauigkeit einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor¹⁰. Die Blutprobe oder ein wässriges Destillat wird, in Gegenwart von Pottasche, mit Butylacetat extrahiert und 40 µl des organischen Extraktes gaschromatographiert. Nach-

dem das Äthanol und eventuell andere vorhandene leichtflüchtige Komponenten ausgetreten sind, wird das schwererflüchtige Lösungsmittel und die Feuchtigkeit, um Zeit zu gewinnen, durch Inversion des Trägergasstromes zurückgespült. Die Genauigkeit dieses Verfahrens entspricht derjenigen der konventionellen Methoden, sie liegt um 5 % des Äthanolgehaltes bei der Direktextraktion von Blut, um 2 %, wenn man den Umweg über die Destillation beschreitet (konstantere Extraktionsbedingungen).

Analysen mit Hilfe radioaktiver Markierung

In neuester Zeit greift der forensische Chemiker auch zu den Methoden der Markierung mit radioaktiven Isotopen. Das Verfahren der Radioaktivierung von Substanzproben durch Neutronenbeschuß hat es erlaubt, einige historisch interessante Todesfälle, die schon beträchtliche Zeit zurückliegen, in die Reihe der Vergiftungen einzugliedern. Anhand der Resultate der Aktivierungsanalysen von Leichenteilen des im 16. Jahrhundert lebenden Schwedenkönigs Erik XIV. glaubt man, dessen Tod einer Quecksilbervergiftung zuschreiben zu können. Kürzlich ist ferner eine Meldung durch die Zeitungen gegangen, wonach eine mittels Neutronenaktivierung durchgeführte Analyse einer Haarlocke des Kaisers Napoleon I. Anhaltspunkte dafür geliefert haben soll, daß dieser auf St. Helena einer Arsenvergiftung zum Opfer gefallen sei.

Neutronenaktivierungsanalysen können sich durch absolute Spezifität und hohe Empfindlichkeit auszeichnen. In Abb. 8 sind die Grenzen einiger Analysemethoden bei der Erfassung von Arsen, Antimon und Blei einander gegenübergestellt¹¹. Man wird also wohl in den ersten zwei Beispielen, nicht aber beim Blei, mit Vorteil nach dem Verfahren der Radioaktivierung greifen.

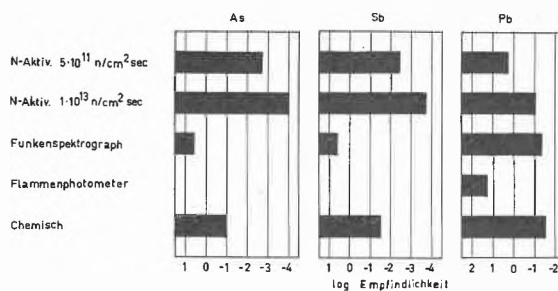


Abb. 8. Vergleich der Nachweisempfindlichkeit der Neutronenaktivierungsanalyse für die Erfassung von Arsen, Antimon und Blei mit derjenigen anderer Analyseverfahren, nach W. W. MEINKE¹¹ (unter chemisch sind die Nachweisempfindlichkeitsgrenzen von Farbreaktionen angeführt)

Für die Erfassung von kleinsten Mengen organischer Giftstoffe wird sich sicherlich auch in der chemischen Forensik bald die Methode der inversen Isotopenverdünnung (Radioderivatverfahren) einbürgern. C. E.

⁹ J. BERNHEIM et al., *Dtsch. Z. ger. Med.* 53 (1962) 28. Siehe hier für ältere Zitate.

¹⁰ W. J. CADMAN und T. JOHNS, *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*, March 1958.

¹¹ W. W. MEINKE, *Science* 121 (1955) 177.

BRECKINRIDGE hat dieses elegante Verfahren bereits angewendet zum Nachweis von Salicylsäure¹² und von Chlortetracyclin¹³ in Submikrogramm-Mengen, allerdings nicht für Bestimmungen in biologischem Material.

Die Salicylsäurespuren wurden mit ¹³¹I-markiertem Iodchlorid umgesetzt, die entstehende 3,5-Diiodo-salicylsäure mit nichtradioaktivem Trägermaterial verdünnt, ein Anteil davon isoliert, gereinigt und ausgezählt. Das Chlortetracyclin wurde mit ¹⁴C-markiertem Methyljodid quaternisiert; die Isolierung und Auszählung erfolgte auch hier nach Zusatz von nichtmarkiertem Trägerderivat. Für die Bestimmung von Mengen in der Größenordnung von 1 γ rechnet der Autor mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$.

Schlußbemerkungen

Die Aufgabe eines forensisch-chemischen Laboratoriums ist, wie in diesem Referat dargelegt, vorwiegend

¹² C. E. BRECKINRIDGE und J. E. CHRISTIAN, *J. Amer. Pharmac. Assoc.* 49 (1960) 330.

¹³ C. E. BRECKINRIDGE und J. E. CHRISTIAN, *J. Pharmac. Sci.* 50 (1961) 777.

analytischer Art. Ein großer Teil der verfügbaren Zeit muß verwendet werden zur Identifizierung und quantitativen Erfassung von Giftstoffen, zur Abklärung von Vergiftungsfällen oder zur Ausarbeitung von diesen Zwecken dienenden Methoden. Die toxikologische Chemie darf jedoch hier nicht stehenbleiben. Das Untersuchungsmaterial, welches zur Verfügung steht, liefert die Grundlage, auf der sich ein Studium des chemischen Verhaltens der Giftstoffe im Körper aufbauen läßt. Verteilung im Körper, chemischer und enzymatischer Abbau, Entgiftungsmechanismen, Struktur und Verhalten von Umwandlungsprodukten und andere Probleme warten der Bearbeitung. Um solche Aufgaben lösen zu können, sollte ein toxikologischer Chemiker nicht nur analytisch, sondern auch biochemisch geschult oder interessiert sein.

Der Giftnachweis, die Aufklärung von Vergiftungsfällen in Zusammenarbeit mit dem Mediziner, das ist das tägliche Brot; doch sollte auch der Wein in einem toxikologischen Laboratorium nicht fehlen. Letzteres ist selbstverständlich bildlich gemeint, ist er doch in Substanz in der großen Zahl der auf Alkohol zu prüfenden Blutproben in genügender Menge vorhanden.

Psychopharmaka und deren Nachweis bei Mißbrauch *

Von JAMES BÄUMLER

Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Basel

Summary

A survey on the pharmacological action and the chemical structure of psychopharmaca. Forensic meaning of these drugs in cases of suicides or accidental poisoning as well as in traffic accidents. For the detection of psychopharmaca thin-layer-chromatography, UV- and IR-spectrophotometry are applied. Mentions some details on detection of stimulating drugs (psychotonica) in cases of horse-doping.

In den ersten Nachkriegsjahren wurde bei einzelnen Phenothiazinverbindungen eine starke Antihistaminwirkung festgestellt, was den Anstoß zur Herstellung zahlreicher am Stickstoff substituierter Phenothiazinderivate gab. Die pharmakologische Prüfung eines dieser Präparate, des Chlorpromazins, zeigte eine zunächst verblüffende antipsychotische Wirkung. Unter dem Firmennamen *Largactil*® hat dieses Phenothiazinderivat vor zehn Jahren Eingang in die Behandlung psychisch Kranker gefunden.

Damit war der Grundstein gelegt für eine neue Arzneimittelklasse, die Psychopharmaka, deren Verbreitung und Anwendungsbereich unerwartet rasch gewachsen ist. Dazu hat die heutige Lebensweise des Menschen bei-

getragen, welche, gekennzeichnet durch Hast, Unzufriedenheit und Angst, immer häufiger zu einer Störung des psychischen Gleichgewichtes führt. Die erschreckende Zunahme der Patientenzahlen der psychiatrischen Kliniken zeigt dies mit aller Deutlichkeit. Es ist daher verständlich, daß sich das Interesse der chemischen Industrie der Erforschung und Herstellung von beruhigenden, entspannenden oder aber stimmungshebenden und psychisch anregenden Arzneimitteln zuwandte. Innerhalb von zehn Jahren ist es ihr gelungen, diesem Bedürfnis der modernen Zeit nach Psychopharmaka durch ein sehr großes Angebot verschiedenster Medikamente nachzukommen.

Übersicht über die Psychopharmaka

Bevor der Nachweis und die forensische Bedeutung der Psychopharmaka erläutert wird, sei eine kurze Zusammenfassung über die pharmakologische Wirkung und und die Chemie dieser Arzneimittelgruppe gegeben. Eine Einteilung psychotroper Pharmaka je nach Wirkungsweise ist in Abb. 1 wiedergegeben¹.

* Vortrag, gehalten anlässlich der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 2. Februar 1963 in Zürich.

¹ F. LABHARDT, *Schweiz. med. Wschr.* 89 (1959) 75, 105.

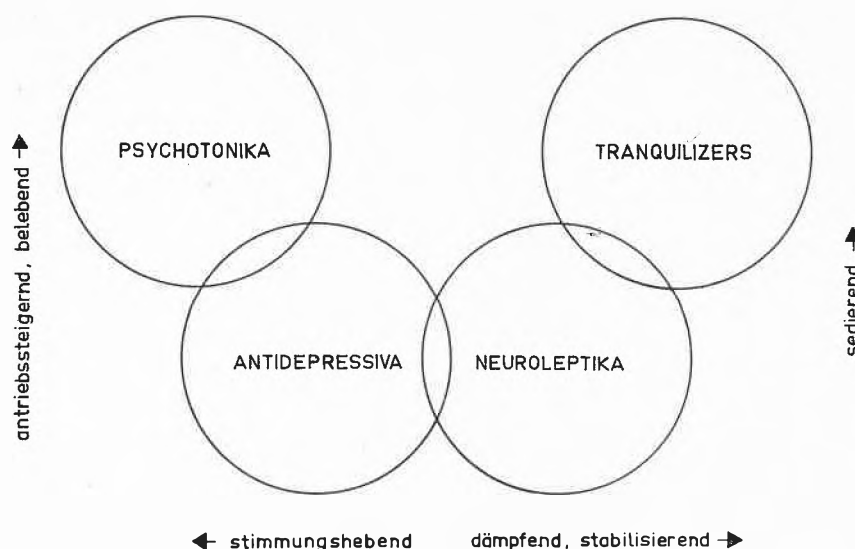


Abb. 1. Einteilung der Psychopharmaka

Neben den mehr oder weniger dämpfenden, stabilisierenden *Neuroleptika* zeigen die *Tranquilizers* einen stark sedierenden Effekt. Die *Antidepressiva* sind stimmungshebende Medikamente, man zählt die Thymoleptika und die sogenannten Monoaminoxidasehemmer zu ihnen. Die *Psychotonika* wirken stark anregend und belebend. Präparate dieser Gruppe sind schon länger bekannt, wie z.B. die Weckamine.

Die Wirkungsweise einzelner Vertreter dieser Arzneimittel ist übrigens nicht streng gegeneinander abgrenzbar, sondern überschneidet sich oft. So besitzt beispielsweise *Librium*® einen Wirkungsbereich, der zwischen dem der Neuroleptika und demjenigen der Tranquilizers liegt.

In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der bei uns gegenwärtig gebräuchlichsten Psychopharmaka wiedergegeben.

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger bei uns gebräuchlicher Psychopharmaka

<i>Neuroleptika</i> (<i>major tranquilizers</i>)	Phenothiazinderivate	Chlorpromazin (Largactil®, Megaphen®) Nozinan® Phenergan® Melleril®
		Rauwolfia-Alkaloide
		Reserpin (Serpasil®)
		Suavitil® Atarax® Meprobamat (Miltown®) Librium®
<i>Tranquilizers</i> (<i>minor tranquilizers</i>)		
<i>Antidepressiva</i>	Thymoleptika	Tofranil® Amitryptilin (Laroxyl®)
	Monoaminoxydase- hemmer	Hydrazine (Marplan®, Nialamid®)
<i>Psychotonika</i>		Amphetamin (Dexedrin®, Benzedrin®) Metamphetamin (Pervitin®) Ritalin® Coffein

Unter den Neuroleptika – auch *major tranquilizers* genannt – finden wir die Phenothiazine und die Rauwolfia-Alkaloide. Von den eigentlichen Tranquilizern, den *minor tranquilizers*, sind einige Vertreter angegeben. Die Antidepressiva lassen sich unterteilen in die Thymoleptika und in die etwas antriebssteigernden Monoaminoxidasehemmer. Schließlich sind noch die Psychotonika angeführt, deren bekannteste Vertreter Amphetamin, Dexedrin® und Pervitin® sind. Eine mißbräuchliche Anwendung dieser stimulierenden Mittel wird im Sport als Doping bezeichnet; daher sei am Schluß noch kurz der Nachweis von Doping erwähnt.

Chemie der Psychopharmaka

Aus welchen chemischen Stoffklassen stammen nun diese Psychopharmaka? Eine der wichtigsten Gruppen bilden die schon erwähnten *Phenothiazine*. Die chemische Struktur des Phenothiazingerüsts, der Substituenten und der Seitenkette wurden in mannigfacher Weise variiert.

Der Ersatz des Stickstoffes im Phenothiazin durch Kohlenstoff führte zu den Thioxanthenderivaten (z.B. Truxal®, Taractan®). Durch die Einführung eines Stickstoffes in einen Benzolring gelangte man zu den Azaphenothiazinen (z.B. Dominal®).

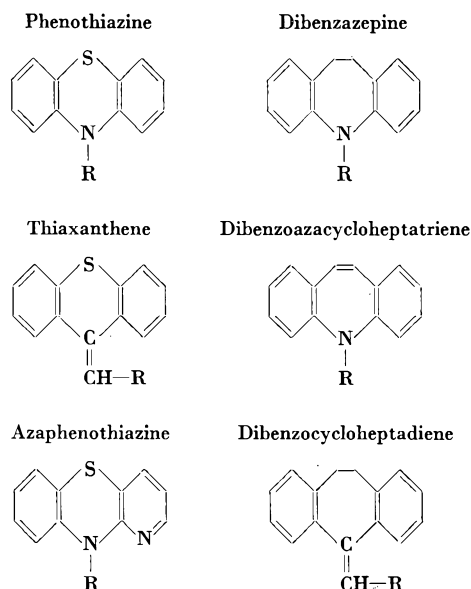
Die Substitution des Schwefels durch die Äthylgruppe (z.B. im Tofranil®) oder durch die Äthynylgruppe (z.B. im Insidon®) ergab Derivate mit ausgesprochen stimmungshebenden, thymoleptischen Eigenschaften.

Wird das Schwefelatom und das Stickstoffatom ersetzt, so entstehen die Dibenzocycloheptadiene, die ebenfalls hervorragende psychotrope Wirkungen besitzen (z.B. Tryptizol®, Amitryptilin®, Elavil®).

Für den Substituenten in 3-Stellung kommen in Frage: Wasserstoff, die Methoxy- und Trifluoromethyl-

² Übersichten siehe bei: E. JUCKER, *Chimia* 15 (1961) 267, und M. TAESCHLER und E. SCHLAGER, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 99 (1961) 683 und 100 (1962) 61.

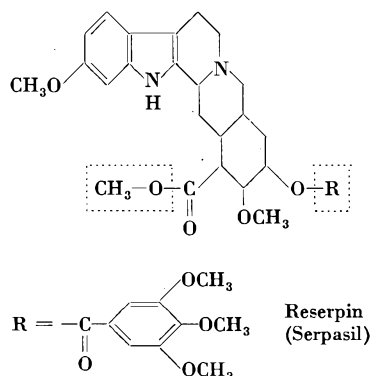
Tabelle 2: Phenothiazinähnliche Verbindungen



Gruppe. Als Seitenkette ist am häufigsten Dimethylaminopropyl und Piperazinylaminopropyl anzutreffen.

Eine weitere Gruppe, ebenfalls mit vorwiegend neuroleptischen Eigenschaften, bilden die *Rauwolfia-Alkaloide*. Das Hauptalkaloid Reserpin wurde 1952–1954 von SCHLITTLER und seinen Mitarbeitern isoliert und rein dargestellt. Es handelt sich um Indolderivate mit zwei Estergruppierungen. Bei der Verseifung der beiden Estergruppen entsteht die Reserpsäure.

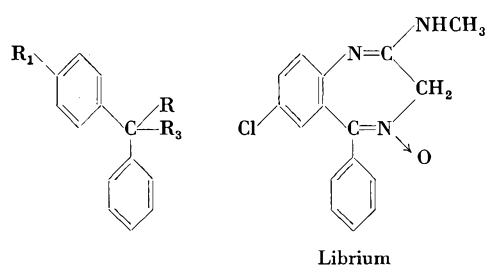
Tabelle 3: Rauwolfia-Alkaloide



Ebenfalls größere Bedeutung haben die *Diphenylmethanderivate* erlangt, wobei interessanterweise einzelne Vertreter dieser Gruppe als Antihistaminika, andere als Psychopharmaka Verwendung finden, wie wir es bei den Phenothiazinen ebenfalls gesehen haben. Hierzu gehören die Tranquilizers Atarax®, Benactycin® und Azacyclonol.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Struktur dieser Diphenylmethanderivate besitzt auch Librium®, das einen siebengliedrigen Zwischenring aufweist, wie wir ihn ähnlich schon beim Tofranil® oder Insidon® angetroffen haben.

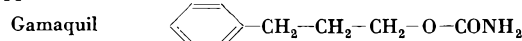
Tabelle 4: Diphenylmethanderivate



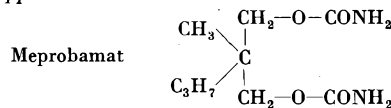
Auch Derivate *aliphatischer Alkohole* haben als Tranquilizers Bedeutung erlangt. Hier gibt es eine sehr große Anzahl ähnlicher Verbindungen, die in unserem Arzneischatz Aufnahme gefunden haben.

Tabelle 5: Aliphatische Alkoholderivate

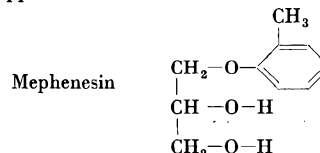
1 OH-Gruppe



2 OH-Gruppen



3 OH-Gruppen



Forensische Bedeutung

Warum nun muß sich die forensische Chemie mit dem Nachweis dieser Verbindungen befassen?

1. Von fast allen Psychopharmaka sind in der neueren Literatur *Suicide* oder Suicidversuche beschrieben³. Der Hauptanteil der suicidalen Vergiftungen betrifft zwar Schlafmittel der Barbitursäurereihe oder barbitursäureähnliche Verbindungen, doch sind absichtliche Überdosierungen von Psychopharmaka mit zunehmender Häufigkeit zu beobachten. Es sind ja gerade psychisch geschädigte, oft depressive Patienten, die in Kontakt mit den Psychopharmaka kommen, also Menschen, bei denen eine erhöhte Suicidgefahr besteht.
2. Außerdem können auch *akzidentelle Vergiftungen* mit Psychopharmaka vorkommen. Besonders gefährdet sind Kleinkinder⁴, die alles, was sie finden, in den Mund nehmen. Meistens sind die Dragées noch mit einem Zuckerguß schön gefärbt und wirken so direkt anziehend auf Kinder. Zudem liegen solche Tabletten infolge Dauermedikation lange Zeit in der Wohnung herum.

³ J. IM OBERSTEG und J. BÄUMLER, *Acta Med. Leg.*, im Druck.

⁴ G. FANCONI, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 100 (1962) 665.

3. Weiter spielen Psychopharmaka eine Rolle als Unfallursache bei *Verkehrsunfällen*. Neben der sedierenden, einschläfernden Wirkung, besonders der Tranquilizers, bewirken sie eine Potenzierung des Einflusses von Alkohol. LAVES⁵ hat schon 1959 darauf hingewiesen, daß die Tranquilizers einerseits zu einer gewissen Gleichgültigkeit führen, andererseits eine euphorische Wirkung entfalten, was für den Verkehrsteilnehmer gefährliche Folgen haben kann. Versuche von BURGER⁶, der Studenten Psychopharmaka verschiedenster chemischer Gruppen neben wenig Alkohol verabreichte, zeigten, daß unter der Einwirkung von gewissen Psychopharmaka schon geringe Blutalkoholwerte zu einer Fahruntüchtigkeit führen können.

Wenn wir bedenken, wie häufig diese Arzneimittel ohne strenge ärztliche Indikation oder ärztliche Verordnung von vielen Tausenden von Menschen eingenommen werden, so erkennen wir, daß in ihnen eine große Gefahr für den Straßenverkehr liegt. Es ist ebenso gefährlich und strafbar, im Alkoholrausch Auto zu fahren wie unter dem Einfluß von Psychopharmaka oder, was vielen nicht bekannt ist, unter der Einwirkung von Antihistaminika⁷. Eine Alkoholeinwirkung ist durch Untersuchung einer Blutprobe leicht festzustellen. Der Nachweis von Arzneimitteln hingegen ist in einer Blutprobe von wenigen Kubikzentimetern zurzeit noch nicht mit genügender Sicherheit möglich. Allein schon die qualitative Prüfung ist bei der täglich anwachsenden Anzahl von Pharmaka ein schwieriges Problem, außerdem sollte die Analyse aber noch quantitative Anhaltspunkte liefern.

In einer Urinprobe ist es leichter möglich, Arzneimittel nachzuweisen, da mengenmäßig viel mehr Material zur Verfügung steht. Aber das Untersuchungsergebnis⁸ einer Urinprobe ist allein forensisch nicht verwertbar, da es nur anzeigt, daß ein bestimmtes Medikament eingenommen wurde, nicht aber, ob der Beschuldigte auch tatsächlich zurzeit des kritischen Ereignisses unter Medikamenteneinwirkung gestanden hat. Der eindeutige Beweis könnte hier nur in einer Blutprobe erbracht werden.

4. Ein weiteres Arbeitsgebiet der forensischen Chemie, bei dem der Nachweis von Psychopharmaka eine Rolle spielt, ist die Kontrolle von *Süchtigen*. Zu einer echten Sucht, im Sinne der Definition der Weltgesundheitsorganisation, können neben den Morphinderivaten und synthetischen Analgetika auch die Psychotonika führen. Doch besteht auch bei den anderen Psychopharmaka, vor allem bei den Tranquilizern, die Möglichkeit einer Gewöhnung und die Gefahr der Toxikomanie. Eingehender hat vor kurzem

der Zürcher Pharmakologe Professor WASER⁹ auf die Ursachen und Folgen des Mißbrauches von Arzneimitteln, unter anderem auch von Psychopharmaka, hingewiesen.

In zunehmendem Maße müssen nicht nur Morphinsüchtige, sondern auch Analgetikasüchtige in psychiatrischen Kliniken einer Entziehungskur unterworfen werden. Um sich des Erfolges der Behandlung zu vergewissern, ist es wichtig, anhand von Urinuntersuchungen zu kontrollieren, ob der Patient die betreffenden Medikamente auch tatsächlich nicht mehr zu sich nimmt. Diese Kontrollen werden vor allem nach kurzen Beurlaubungen oder anlässlich ambulanter Untersuchung ausgetretener Patienten durchgeführt. Während früher zur Überbrückung der Entziehungssymptome kleine Insulindosen verabreicht wurden, ist diese Medikation heute weitgehend durch Neuroleptika ersetzt oder ergänzt worden¹⁰. Deshalb finden sich in den Urinkontrollen, die wir für die Psychiatrische Klinik durchführen, immer größere Mengen ärztlich verordneter Arzneimittel. Es ist nun außerordentlich schwierig zu ermitteln, ob neben zwei bis drei Phenothiazinderivaten oder ähnlichen Verbindungen und deren Metaboliten außerdem noch Analgetika vorhanden sind (siehe Abb.2).

Nachweismethodik

Zum Nachweis der Psychopharmaka in Körperflüssigkeiten benützen wir die Dünnschichtchromatographie und zur Sicherung des chromatographischen Befundes die UV- und IR-Spektrophotometrie¹¹.

Die Dünnschichtchromatographie erweist sich in der chemischen Toxikologie allen anderen Verfahren gegenüber als überlegen¹². Wir verwenden in unserem Institut ausschließlich die Dünnschichtchromatographie, gleichgültig, ob es sich um organische oder anorganische Analysen handelt. Neben dem Zeitgewinn, der insbesondere bei akuten Vergiftungsfällen sogar lebensrettend sein kann, ist die gute Anfärbbarkeit und Trennschärfe hervorzuheben. Außerdem gelingt es ohne Mühe, die Substanzen aus dem Chromatogramm zu eluieren und sie dann spektrophotometrisch auszumessen. Als Fließmittel für die basischen Substanzen benützen wir ein Gemisch von Methanol, Aceton und Triäthanolamin (1:1:0,03). Die geringen Mengen des basischen Zusatzes verhindern eine Schwanzbildung, welche in anderen Fließmittelgemischen besonders bei den Psychophar-

⁵ W. LAVES, *Münchener med. Wschr.* 35 (1959) 1427.

⁶ E. BURGER, *Hefte der Unfallheilkunde* 66 (1960) 99.

⁷ H. J. WAGNER, *Arzneimittelforsch.* 12 (1962) 1065.

⁸ E. OSTERHAUS, *Arzneimittel-Forsch.* 12 (1962) 1079. H. J. WAGNER, *Arzneimittel-Forsch.* 11 (1961) 992.

⁹ P. G. WASER, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 100 (1962) 933.

¹⁰ P. KIELHOLZ in *Sucht und Mißbrauch*, Verlag Thieme, Stuttgart, im Druck.

¹¹ A. R. ALHA, V. TAMMINEN, A.-L. MUKULA, E. LEVONEN, A. RUOHONEN und E. SALOMAA, *Arch. Toxikol.* 18 (1960) 347. F. EIDEN und H. STACKEL, *Pharmaz. Ztg.* 105 (1960) 1330 und *Dtsch. Apotheker-Ztg.* 100 (1960) 1369.

¹² J. BÄUMLER und S. RIPPSTEIN, *Pharmac. Acta Helv.* 36 (1961) 382. J. BÄUMLER, *Praxis* 50 (1961) 841. G. MACHATA, *Mikrochim. Acta* 1960, 79. G. MACHATA, *Wiener klin. Wschr.* 71 (1959) 301. M. MARIGO, *Arch. Krim.* 128 (1961) 99.

maka auftritt. Durch den Triäthanolaminzusatz entsteht wohl eine β -Front (etwa bei einem R_f -Wert von 0,7), doch ergibt sich eine gute Auftrennung über die ganze Laufstrecke. Neuerdings hat VIDIC¹³ ein Methanol-Ammoniak-Gemisch vorgeschlagen, das eine ähnliche Verteilung ergibt, jedoch etwas höhere R_f -Werte zeigt.

1. Phenothiazine

Selten haben wir es bei toxikologischen Analysen mit den Reinsubstanzen der Arzneimittel zu tun. Neben den Metaboliten, deren chemische Struktur meistens unbekannt ist, treten oft Oxydationsprodukte auf. So finden wir bei den Phenothiazinderivaten bereits im Mageninhalt, oft schon in der Tablette selbst, erste Oxydationsprodukte. Ferner ist bei der Analyse auf peroxidfreien Äther zu achten, da sonst in den Extrakten die entsprechenden Sulfoxide¹⁴ erhalten werden.

Bereits beim Betrachten der Chromatogramme im UV-Licht sind die zahlreichen Metaboliten der Phenothiazine im Urin erkennbar. Zur Sichtbarmachung verwenden wir das Reagens nach Dragendorff und Palladiumchloridlösung¹⁵. Palladiumchlorid bildet mit schwefelhaltigen Verbindungen violette oder gelb gefärbte Komplexe. Tofranil, das kein Schwefelatom mehr besitzt, wird dabei nicht angefärbt.

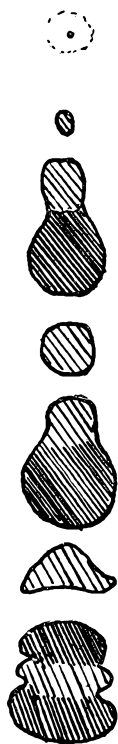


Abb. 2. Chromatogramm des Urinextraktes eines Analgetikasüchtigen während der Entziehungskur

Das in Abb. 2 gezeichnete Chromatogramm stammt aus dem Urinextrakt eines Analgetikasüchtigen während der Entziehungskur. Auf Anordnung des Arztes erhielt der Patient Nozinan®, Phenergan® und Taractan®. Die zahlreichen Flecken der Metaboliten dieser Neuroleptika erschweren eine Beurteilung. Hier ist es nötig, neben verschiedenen Sprühreagentien auch verschiedene Fließmittel anzuwenden, damit die Anwesenheit von größeren Mengen eines Analgetikums mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

2. Tofranil®

Der Nachweis von Tofranil® sei am Beispiel¹⁶ des Selbstmordes einer 20jährigen Studentin erläutert. Die wegen eines depressiven Zustandsbildes seit Monaten in ambulanter Behandlung stehende Patientin nahm völlig unerwartet in suicidalen Absicht eine Klinikpackung von 200 Dragées (etwa 5 g) Tofranil® ein. Das Tentamen wurde erst 4 Stunden später entdeckt, und der eintreffende Arzt fand die Patientin bereits *in extremis* vor. Bei der anschließenden toxikologischen Untersuchung ließ sich eindeutig in den Organen und Körperflüssigkeiten eine Überdosis von Tofranil® nachweisen. Selbst im Urin konnten wir unverändertes Tofranil® finden, während in Urinproben von Patienten mit normaler Dosierung nur Metaboliten nachweisbar sind. Der intermediäre Stoffwechsel von Tofranil¹⁷ verläuft sehr rasch, so überwiegen bereits 30 Minuten nach Einnahme des Medikamentes seine Abbauprodukte in den Organen und Körperflüssigkeiten.

Im Dünnschichtchromatogramm wird Tofranil® bei einem R_f -Wert von 0,45 gefunden. Die Flecken erscheinen bei Extrakten von Körperflüssigkeiten oder Organen etwas langgezogen, da sich unterhalb R_f 0,45 noch zwei anfärbbare Metaboliten befinden. Die Tofranil-Flecken haben wir aus dem Chromatogramm abgekratzt, mit Chloroform eluiert und im Extrakt die UV-Absorption gemessen.

3. Reserpin

Wir haben auch den Nachweis des Rauwolfia-Alkaloides Reserpin in Blut und Urin geführt¹⁸. Im Dünnschichtchromatogramm findet sich bei Verwendung unseres Standardfließmittels bei einem R_f -Wert von 0,9 das Reserpin und bei den R_f -Werten 0,6 der Reserpinsäuremethylester, von 0,3 die Reserpinsäure.

Der Methylester ist ein steter Begleiter des Reserpins; selbst in den Tabletten kann er immer nachgewiesen werden, da er sich sehr leicht durch Verseifung des Reserpins bildet. Es gelang uns, selbst 8 Stunden nach einer einmaligen Gabe von 0,75 mg Reserpin, in Blut und Urin die Substanz bzw. ihre Stoffwechselprodukte noch nachzuweisen.

¹³ E. VIDIC und J. SCHÜTTE, *Arch. Pharmaz.* 295 (1962) 342.

¹⁴ W. BLOCK, *Arzneimittel-Forsch.* 11 (1961) 266.

¹⁵ E. BURGER und H. BERNINGER, *Arch. Toxikol.* 17 (1958) 77.

¹⁶ J. IM OBERSTEG und J. BÄUMLER, *Arch. Toxikol.* 19 (1962) 339.

¹⁷ R. PULVER, B. EXER und B. HERRMANN, *Arzneimittel-Forsch.* 10 (1960) 530.

¹⁸ J. OETIKER, *Med. Diss.*, Basel 1962.

4. Librium®

Etwas mehr Mühe hat uns der Nachweis von Librium® bereitet, und doch waren wir daran sehr interessiert, da gerade dieses Arzneimittel eine große Verbreitung gefunden hat. Auch in der zahnärztlichen Praxis wird das Medikament verwendet, und sogar die Veterinärmedizin bedient sich seiner zur Dämpfung der Aggressionstrieb der Tiere.

Der von uns zuerst eingeschlagene Weg einer Ätherextraktion aus Blut und Urin hat nicht zum Ziel geführt, da die Librium-Metaboliten in wasserlöslicher Form vorliegen. Aus den zurzeit noch nicht bekannten Librium-Metaboliten bildet sich durch die Hydrolyse mit Salzsäure 2-Amino-5-chlorbenzophenon¹⁹. Dieser gelb gefärbte Stoff entsteht auch direkt aus Librium bei der Hydrolyse mit Säuren. Der Nachweis dieses Amins durch Diazotierung und Kupplung ist außerordentlich empfindlich. Es lassen sich im Dünnschichtchromatogramm noch Mengen von 0,02 γ nachweisen. Selbst bei kleinster Dosierung von 1×10 mg Librium® pro Tag ist es möglich, die Einnahme von Librium in Blut und Urin festzustellen. Auch bei der Untersuchung einer Speichelprobe eines Pferdes ist es uns gelungen, Librium nachzuweisen.

Doping

Wie bereits erwähnt, hat Librium® auch in die Veterinärmedizin Eingang gefunden. So wird es, wie im oben beschriebenen Beispiel, zur Dämpfung unruhiger Pferde bei Rennen und Prüfungen verwendet. Für den Schweizerischen Rennverein führen wir sämtliche Kontrolluntersuchungen auf Doping bei Pferderennen durch. In Frage kommen hier die Psychotonika, wie Amphetamin, Dexedrin®, Pervitin® oder allgemeine Stimulantien, wie Coffein oder Coramin®. Im Ausland sind außer-

dem Fälle bekannt, bei denen mit Hilfe von Tranquilizern versucht wurde, die Pferde der Konkurrenz zu dämpfen.

Im allgemeinen ist es üblich, bei Dopingverdacht eine Urinprobe zu untersuchen. Bei Pferden ist jedoch die Art und Weise der Fassung einer Urinprobe umständlich und zeitraubend. Das Umbinden eines Kessels, das Warten und gleichzeitige Bewachen des Pferdes bedingen einen großen Zeit- und Arbeitsaufwand. Bedeutend einfacher ist es daher, eine Speichelprobe zu entnehmen.

Ein speziell ausgebildeter Veterinär beobachtet die Pferde auf dem Rennplatz und im Führing. Bei Verdacht auf Doping oder bei einzelnen Siegerpferden ordnet er eine Probeentnahme an. Sofort nach dem Rennen wird dem Pferd mit einem Handschuh sowie mit einer langen Kornzange und Wattetampons Speichel entnommen. Die in einer Flasche aufbewahrte Speichelprobe wird plombiert und eindeutig beschriftet.

Zum Nachweis von stimulierenden Dopingmitteln extrahieren wir die Probe mit verdünnter Essigsäure und kochen anschließend in ammoniakalischer Lösung mit Chloroform aus. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms erhaltene Extrakt wird mittels der Dünnschichtchromatographie und der UV- bzw. IR-Spektrophotometrie untersucht. Zur Überprüfung unserer Methode haben wir selbst einige Pferde gedopt und anschließend ihren Speichel untersucht.

Abschließend sei zusammenfassend nochmals auf die zunehmende forensisch-toxikologische Bedeutung der Psychopharmaka hingewiesen, die neben den Barbitursäurederivaten und den sogenannten barbitursäurefreien Sedativa bei Fällen von Toxikomanie, bei Verkehrsunfällen, bei akzidentellen Vergiftungen und schließlich beim Suicid immer mehr in den Vordergrund unseres Interesses rücken. Das in kurzer Zeit so umfangreich gewordene Gebiet der Psychopharmaka stellt den Toxikologen vor zahlreiche Probleme, zu deren Lösung noch große Anstrengungen nötig sind.

Herrn Professor J. IM OBERSTEC danke ich bestens für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskriptes.

¹⁹ J. BÄUMLER und S. RIPPSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1162. J. BÄUMLER, V. GANDER und J. IM OBERSTEC, *Beitr. gerichtl. Med.* (Wien), XXII (1963), 10.

Die Bedeutung der Emissionsspektrographie in der Kriminalistik *

Von E. MARTIN

Leiter der Kriminaltechnischen Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt

Summary

The importance of the emission spectrography in the trace investigation with the elucidation of crimes is demonstrated by some practical cases.

This physico-chemical analysis method which is well known for its extremely high sensibility is especially suited to analyse

microscopically small traces. This is a great advantage in view of the more and more refined action methods of criminals.

A new preparation technique was developed by which the trace-material can be tabletted by an especially constructed pressingtool. A short colour film has been turned at the Laboratory of Criminal Technique at the Prosecutor's Office Basle-City, demonstrating the principle of the emission spectrography and the preparation-technique.

In connexion with other micro-methods as: microscopy, microcrystallization, paper and thin-layer chromatography,

* Vortrag, gehalten anlässlich der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 2. Februar 1963 in Zürich.

microfluorescence and infrared photography, the emission spectrography is valuable method which should not be missed at an analytically working police laboratory.

Die Tatsache, daß heute an den Tatorten immer weniger auswertbare makroskopische Spuren, wie Finger-, Handballenabdrücke, Werkzeug- und Schuhspuren, auffindbar sind, beweist, daß die Rechtsbrecher ihre Arbeitsweise und ihr Vorgehen nach Möglichkeit den Untersuchungsmethoden der Kriminaltechnik anpassen, indem sie bei der Durchführung einer Straftat peinlich darauf achten, verursachte Spuren zu verwischen, am besten aber möglichst keine zu hinterlassen.

Damit nun aber der Kampf gegen das Verbrechen fernerhin wirksam weitergeführt werden kann, war in unserem Arbeitsbereich die Einführung neuer, verfeinerter Methoden der Spurensicherung und -auswertung unumgänglich. Dies sowohl auf dem Gebiet der Tatortspuren als auch in den Bereichen der Urkundenuntersuchung.

Neue Methoden der Sicherung und Auswertung unsichtbarer Spuren wurden gesucht, gefunden und eingeführt. Diese Entwicklung veranlaßte uns u. a. zur Anschaffung einer leistungsfähigen spektrographischen Einrichtung, welche für die Analyse von Spuren, für die vergleichende Materialprüfung und zusätzlich für die Grundlagenforschung eingesetzt wird.

Ausschlaggebend für die Anschaffung war vor allem die Erkenntnis, daß die Spektrographie, insbesondere die Emissionsspektrographie, hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Untersuchungsbefunde und ihrer mathematischen Genauigkeit für die Bearbeitung kriminalistischer Probleme geradezu prädestiniert ist.

Ihre Eignung für kriminalistische Probleme darf insofern hoch bewertet werden, weil diese Analysenmethode nicht nur für makroskopische, sondern auch für mikroskopische Spuren eingesetzt werden kann.

Weitere in unserem Labor zur Anwendung gelangende Mikromethoden sind:

1. Mikroskopie

Zur Analyse der mikroskopisch kleinen Spuren, die an einem Tatort oder bei einem Verkehrsunfall sowie bei Sachbeschädigungen auffindbar sind. Es betrifft dies: Textilfasern, Farbstoffe, Lacksplinter, Staubpartikelchen, Feil- und Sägespäne sowie Glasspuren usw.

Methode: Auf- und Durchlicht, Untersuchungen im polarisierten Licht und mit Hilfe der Blaulichtfluoreszenz. Je nach Art der Spuren, vor allem bei Glas- und Staubanaysen, bestimmen und vergleichen wir mit Hilfe des Polarisationsmikroskops und des Monochromators Doppelbrechungen und allfällige Lichtbrechungsexponenten.

2. Mikrokristallisation unter Verwendung des Polarisationsmikroskops.

3. Papier- und Dünnschichtchromatographie. Zur Untersuchung und Vergleichung von Schreibstoffen, Sten-

pelfarben, Lacken und anderweitigen organischen und anorganischen Stoffen.

4. Mikrofluoreszenz und Infrarotphotographie.

5. Mikrophotographie sowie neuerdings die

6. Emissionsspektrographie und im Bedarfsfalle die Absorptionsspektrographie.

Als Gerät verwenden wir den Gitterspektrographen Jarell Ash Wadsworth mit Brennweite 1,5 m. Ferner das RSV-Anregungsgerät mit den Anregungsmöglichkeiten für Wechselstrombogen, Wechselstromabreißbogen, Gleichstrombogen und Gleichstromabreißbogen.

Im Hinblick auf die bestehenden Schwierigkeiten bei der Präparation mikroskopisch kleiner Spuren haben wir zusammen mit Herrn Dr. SCHWANDER vom Mineralogischen Institut der Universität Basel ein neues Preßgesenk entwickelt, welches vor allem eine absolut sterile, kontrollierbare Präparation und Tablettierung mikroskopisch kleiner Spurenelemente in spektralreinem Graphitpulver ermöglicht.

Da das Preßwerkzeug und die Präparationstechnik anhand eines Farbtonfilms demonstriert wurden, soll das von SCHWANDER und MARTIN entwickelte Preßwerkzeug anschließend kurz beschrieben werden.

Das aus reinem Kohlenstoffstahl gefertigte Preßwerkzeug besteht aus fünf Teilen, nämlich aus einem Preßunterteil (Fig. 1, a), einem Preßkörper (Fig. 1, b), einem Preßstift (Fig. 1, c), einer Preßhülse (Fig. 1, d) und einem Ausstoßring (Fig. 4, e).

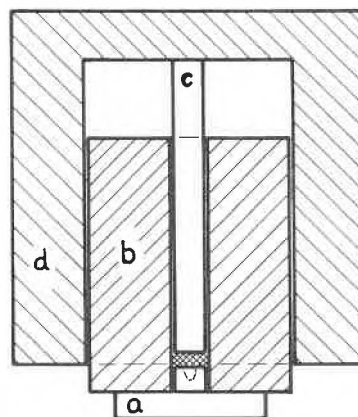


Fig. 1. Preßwerkzeug bestehend aus: a) Preßunterteil, b) Preßkörper, c) Preßstift, d) Preßhülse

Ist eine winzig kleine Probe zu untersuchen, wird der Boden der Aussparung des Preßunterteils (Fig. 2, a) zuerst mit etwas Graphitpulver – am besten mit RW-A – zugedeckt und alsdann die Probe hineingelegt.

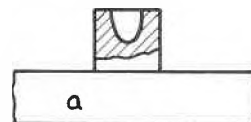


Fig. 2. Preßunterteil (a)

Hierauf wird der zylinderförmige Preßkörper (Fig. 3, b) auf das Preßunterteil (Fig. 1, a) gesetzt und die Bohrung des Preßkörpers mit etwa 200 mg Graphitpulver RW-A gefüllt (Fig. 3). Das Füllen der Kuppe des Preßlings erfordert etwa 30 mg der Graphitmischung.

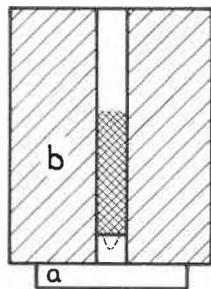


Fig. 3. Preßkörper (b) aufgesetzt auf Preßunterteil, teilweise aufgefüllt mit spektralreinem Graphitpulver

Jetzt wird der Preßstift (Fig. 4, c) in die Bohrung des Preßkörpers (Fig. 1, d) eingeführt und das Graphitpulver von Hand leicht angepreßt. Hierauf wird die Preßhülse (Fig. 1, d) über den Preßkörper und den darin steckenden Preßstift gestülpt, wonach unter Verwendung einer hydraulischen Spindelpresse tablettiert werden kann. Der erforderliche Preßdruck beträgt etwa 5 t/cm².

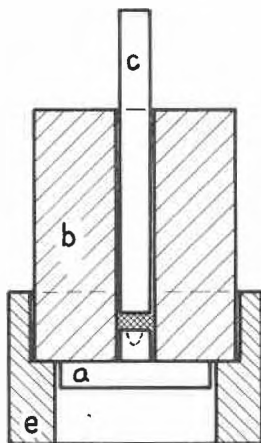


Fig. 4. Preßgesenk (a-c) ohne Preßhülse auf Ausstoßring (e)

Um den im Preßwerkzeug festsitzenden Preßling aus der Preßform auszustoßen, wird das Preßgesenk ohne Preßhülse auf einen Auspreßring (Fig. 4, e) gesetzt, wonach mit Hilfe der Presse der Preßling ausgestoßen werden kann.

Der mit einem Preßsitz versehene Preßling wird nun in einen Metallhalter aus Messing gespannt (siehe Abb. 1 bis 3). Der so fixierte Preßling darf nicht mehr berührt werden und kann nun im Funken- und Bogenstativ des Spektrographen befestigt werden, wo der Preßling bzw. das darin eingebettete Spurenmaterial in freier Luft oder in einer CO₂-Atmosphäre angeregt wird.

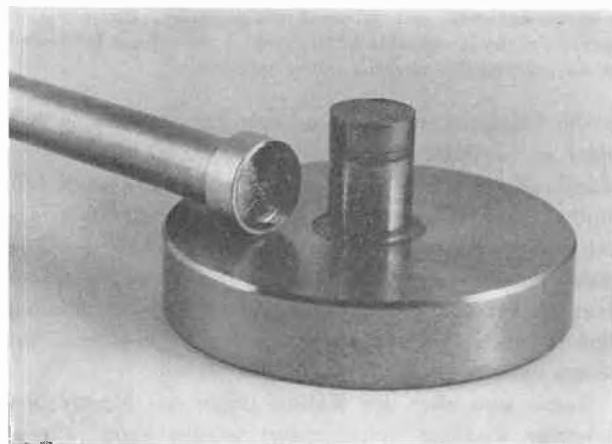


Abb. 1. Preßunterteil mit Preßling und Preßlinghalter

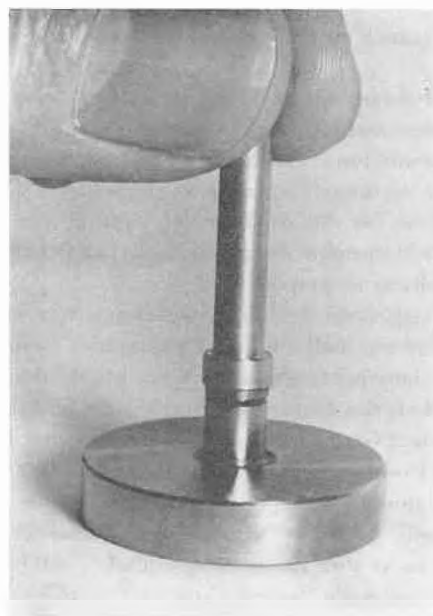


Abb. 2. Der Preßlinghalter wird über den Preßsitz des Preßlings gestülpt

Für die Anregung in einer CO₂-Atmosphäre verwenden wir den von B. J. STALLWOOD¹ entwickelten Air Jet, welcher inzwischen von Herrn Dr. H. SCHWANDER wesentlich verbessert worden ist. Herr Dr. SCHWANDER² schreibt hierzu in einer Publikation folgendes:

«Diese aus Metall bestehende Einrichtung hat die Form einer kegelförmigen Düse, durch welche Luft oder irgendein anderes Gas eingeblasen werden kann. Der Jet ist so konstruiert, daß der austretende Gasstrom die Bogensäule kegelförmig umschließt, was mit Rauch nachgewiesen werden kann. In Abb. 4 und Fig. 5 ist der Air Jet im Maßstab 2:1 mit dem eingeschobenen Preßlinghalter im Schnitt dargestellt – der in der Figur eingezeichnete Pfeil gibt die Richtung des Gasstroms an.

¹ B. J. STALLWOOD, *J. Opt. Soc. Amer.* 2 (1954) 171–6.

² H. SCHWANDER, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 40 (1960) 289–311.

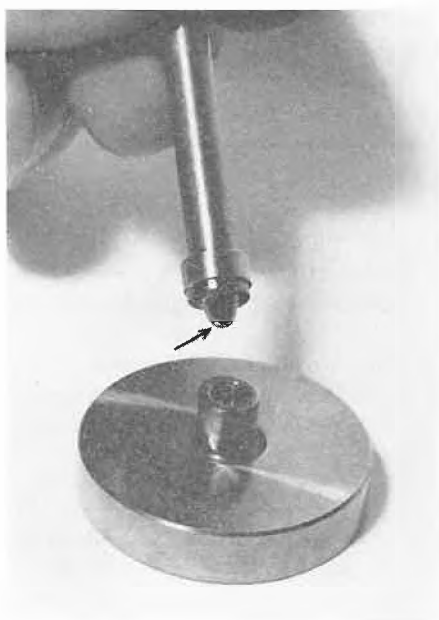


Abb. 3. Preßling mit Halter vom Preßunterteil abgehoben. Mit Pfeil bezeichnet: Gepreßte Kohlenspitze, in welcher sich das Spurenmaterial befindet

Auf Grund unserer Erfahrungen verwenden wir an Stelle von Luft Kohlendioxidgas, dessen Durchflußmenge mit einem Debitmeter auf genau 5 l/min eingestellt wird. Mit Hilfe der abgebildeten Anordnung ist nun die Bogen säule stabilisiert, und außerdem erreichen wir durch die Verwendung von CO_2 eine gute Kühlung der Träger elektrode, was erlaubt, den Preßling mit dem Abreiß bogen anzuregen, ohne daß sich dabei der Metallhalter erhitzt.»

Vorteile dieser neuartigen Preßlinge nach SCHWANDER/MARTIN:

1. Stabile Abbrandbedingungen, besonders bei Verwendung von Air Jet.
2. Das zu untersuchende Material, insbesondere bei ganz kleinen Proben, wird ganz erfaßt.



Abb. 4. Modifizierter Stallwood-Jet mit eingeführtem Preßlinghalter und Preßling

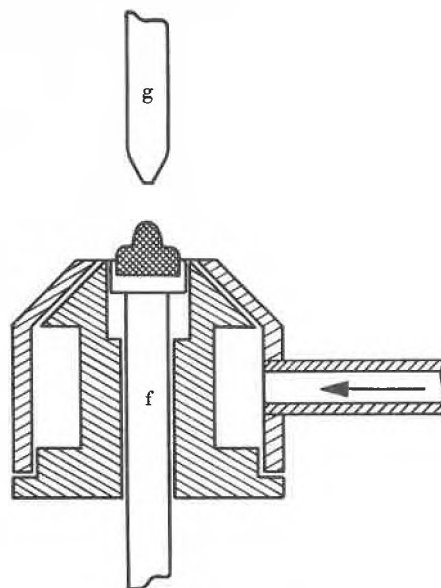


Fig. 5. Modifizierter Stallwood-Jet mit eingeführtem Preßlinghalter. f) Preßlinghalter, g) Gegenelektrode. Mit Pfeil bezeichnet: Richtung des Gasstroms

3. Einfache Vorbereitung der Probe.
4. Geringer Verbrauch an Spektralkohlenpulver.

Die Emissionsspektrographie bietet im Zusammenhang mit Aufgaben in der Verbrechensaufklärung mannigfaltige interessante und wertvolle Möglichkeiten, lassen sich doch mit dieser Untersuchungsmethode sämtliche Metalle, Farbstoffe, Glas, Mineralien, Keramik, mineralische Öle, Chemikalien, Arzneien, Brandrückstände (Schlacken, Aschen, Rußablagerungen), Explosionsrückstände, Textilien, Papiere, Klebstoffe und metallische Gifte analysieren. Mit der von uns benützten Anlage sind vor allem qualitative, aber auch halbquantitative Untersuchungen möglich.

Spektrographische Analysen können innert kürzester Zeit durchgeführt werden, so daß beispielsweise bei schwerwiegenden Verbrechen und bei Vorliegen von spektrographisch erfaßbaren Spuren der Kriminalpolizei wertvolle, oft richtungsweisende Hilfe geleistet werden kann.

Fälle aus der Praxis

1. Verkehrsunfall mit Führerflucht

Es galt festzustellen, ob ein bestimmtes Fahrzeug ein anderes gerammt hatte.

Der Verdacht fiel auf dieses Fahrzeug, weil sich auf einem seiner Kotflügel mikroskopisch kleine Farbspuren vorfanden, die in ihrer äußeren Beschaffenheit dem Lackanstrich des geramnten Fahrzeuges ähnlich waren. Zudem lagen belastende Zeugenaussagen vor. Die Sicherung dieses Spurenmaterials erfolgte mit Cellophanklebestreifen, und zwar an beiden Wagen.

Die spektrographische Untersuchung und Vergleichung dieses mikroskopischen Farbmateri als ergab, daß die beidseitig übertragenen Farbspuren bezüglich der

darin enthaltenen und nachweisbaren anorganischen Elemente eindeutig übereinstimmen.

Dieses einfache Beispiel zeigt, wie mit Hilfe der Emissionsspektrographie die mikroskopischen Befunde, aber auch die von Zeugen geäußerten Verdachtsmomente zusätzlich überprüft und gegebenenfalls bestätigt oder entkräftet werden können.

Auf Grund dieses Befundes stand fest, daß der Verdächtige mit seinem Fahrzeug die Kollision verursacht und sich der Führerflucht schuldig gemacht hatte.

2. Papieranalyse

Bei der Untersuchung von Urkunden und Wertschriften kann nicht zuletzt dem Papier als Schriftträger eine ausschlaggebende Bedeutung zufallen, denn oft gilt es, durch entsprechende Untersuchungen abzuklären, ob eine inkriminierte Papierqualität mit einer bestimmten Vergleichsprobe qualitativ übereinstimmt oder nicht.

Da nun aber Schreibpapiere von unzähligen Papierfabriken massenweise und in ähnlicher Stoffzusammensetzung hergestellt werden, zeichnen sich hinsichtlich durchzuführender Papiervergleichen enorme Schwierigkeiten ab, so daß in dieser Beziehung die Kriminaltechnik z. B. bei schwerwiegenden Betrugsfällen, besonders aber bei Banknoten- und Wertschriftenfälschungen, vor außerordentliche Probleme gestellt wird.

Die Untersuchungsschwierigkeiten steigern sich vor allem dann ins Unermeßliche, wenn bezüglich der Täter keinerlei Anhaltspunkte vorliegen und die Falsifikate sowohl im In- als auch im Ausland ihren Ursprung haben können.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit solcher Papieruntersuchungen hat das Laboratorium der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt eine für kriminaltechnische Erfordernisse abgestimmte Untersuchungsmethode ausgearbeitet. Unter Anwendung spezieller vielseitiger Arbeitsmethoden und nach durchgeführten, ausgedehnten Reihenuntersuchungen wurde festgestellt, daß einzelne Papiertypen 20 bis 30 und mehr charakteristisch auswertbare Merkmale und Spurenelemente enthalten können.

Es werden hierfür *mikroskopische, chromatographische*, vor allem aber auch *spektrographische* Methoden eingesetzt, wobei sich ganz besonders die *Emissionsspektrographie* als ein vorzügliches, empfindliches Hilfsmittel erwiesen hat.

Es würde zu weit führen, den Werdegang einer «kriminalistischen Papieranalyse»³ in alle Details zu erläutern. Allfälligen Interessenten stehen auf Wunsch Separatabzüge der inzwischen publizierten Arbeitsmethode zur Verfügung.

Falsche 20-Franken-Note, Typ Pestalozzi

Im Jahre 1953 kamen in fast allen Ländern Europas in zunehmendem Maße falsche Schweizer 20-Franken-Noten in Umlauf. Mehrmals wurden von der Polizei des

In- und Auslandes verschiedene Personen überprüft, die beim Wechseln von Falsifikaten betroffen wurden. Die kriminalpolizeilichen Ermittlungen und Nachforschungen verliefen aber alle ohne Ergebnis, d. h. trotz großer Anstrengungen gelang es nicht, Herkunft und Fälscher zu ermitteln.

In diesem Stadium wurde unser Laboratorium mit der Analyse der falschen Schweizer 20-Franken-Note betraut. Gleichzeitig erhielten wir den Auftrag, nach Möglichkeit die Herkunft des verwendeten Banknotenpapiers zu ermitteln.

Die primär mit den üblichen Prüfungsmethoden durchgeführten Untersuchungen der inkriminierten Papierqualität und die Vergleichung mit Papier echter Noten ergaben folgendes:

Durchgeführte Untersuchungen	Papierqualität inkriminierte Noten	Papierqualität echte Note
Papiergewicht	90 g/m ²	70 g/m ²
Papierdicke	0,095 bis 0,110 mm	0,075 bis 0,080 mm
Aschengehalt		
unbedruckt	5,5%	2,1%
bedruckt	6,4%	Nicht untersucht
Leimung (Schwimmprobe)	Voll-Leimung	Wesentlich schwächer als inkriminierte Note
Glätte	3,5 sec nach BEKK ⁴	3,8 sec nach BEKK
Luftdurchlässigkeit	Sehr stark (nicht meßbar)	1 min 42,5 sec ⁵
Berstdruck	2,25 kg cm ² (1,2 inch. Ø)	3,05 kg cm ² (1,2 inch. Ø)
Griffigkeit	Mittelweich	Klanghart
Mahlung	Rösch gemahlen	Stark ausgemahlen
Sulfitcellulose	etwa 40%	—
Sulfatcellulose	etwa 40%	—
Hadern	} etwa 20%	100%
Stroh		—
Alfa (Esparto)		—
Laubholz		—

Die von uns zusätzlich angewandten Analysengänge sind:

1. Eine Arbeitsmethode zur Beschaffung steriler Analysensubstanzen für mikrochemische Untersuchungen.
2. Die spektrographische Untersuchung und Bestimmung der im Papier enthaltenen anorganischen Elemente.
3. Die chromatographische Bestimmung der in den Papiertypen enthaltenen Alkalimetalle und Erdkalimetalle.

Für die Durchführung der verschiedenen Analysen benötigten wir minimal 1 bis 2 g der inkriminierten Papierqualität.

Da bei Banknotenfälschungen die von der Täterschaft verwendeten Papiersorten meistens beidseitig bedruckt und zudem oft stark verschmutzt und abgegriffen sind, haben wir eine Methode entwickelt, um die für mikroskopische Untersuchungen erforderlichen «sterilen» Fasermengen zu bestimmen.

⁴ BEKK, Z. Dtsch. Buchdrucker 42 (1930) 755, und Paper Trade J. 99 (1934) Nr. 18, 31.

⁵ HERZBERG, Papierprüfung, 7. Auflage, S. 177.

³ E. MARTIN, Int. Krim. Pol. Rev. 1959, Heft 129 und 130.

Eine bis zwei Noten werden vorerst beidseitig mit 2,5 cm breiten Klebestreifen (Scotch Electrical Tape Nr.5) überlappend beklebt (siehe Abb. 5). Anschließend wird auf einer der beiden Notenseiten die Cellulose-schicht der Klebebänder inkl. oberste Papierschicht in Abständen von etwa 2 cm der Länge nach sorgfältig eingeschnitten. Nach diesen Vorarbeiten kann mittels Skalpell eine Ecke des vorgeschneittenen Klebestreifens zusammen mit der oberen Papierschicht leicht abgehoben und die Bahn (Klebestreifen/Papierschicht) behutsam abgezogen werden (Abb. 6).



Abb. 5. Überkleben einer falschen Banknote mit transparentem Scotch Electrical Tape Nr.5



Abb. 6. Partielles Abziehen der mit Druckfarbe behandelten obersten Papierschicht

Mit dieser Methode kann nach und nach eine der beiden bedruckten Papiroberflächen abgehoben und reines Fasermaterial freigelegt werden. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß einzelne Druckfarben bis in die tieferliegenden Papierschichten diffundieren. Solche Verunreinigungen werden unter der Stereolupe bei etwa 15facher Vergrößerung zusammen mit nicht einwandfrei abgehobenen Farbschichten weggeschabt. Es ist selbstverständlich, daß die freigelegte Papierstruktur ausschließlich mit absolut gereinigten Instrumenten be-

handelt und nur mit sauberen Baumwollhandschuhen berührt werden darf.

Nach erfolgter Reinigung der freigelegten Papierstruktur wird mit Stereolupe und Skalpell das benötigte Fasermaterial (min. 1 g) schichtweise abgehoben und in sauberen Präparierschalen asserviert (siehe Abb. 7).

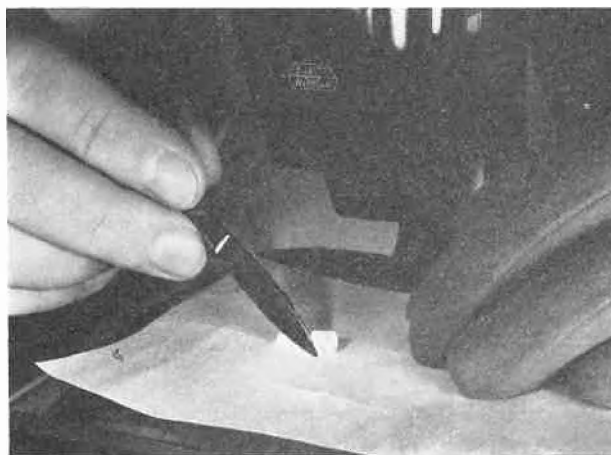


Abb. 7. Abheben der freigelegten Papiermasse mit Hilfe von Skalpell und Stereolupe

Nach der Analyse der inkriminierten Papierqualität haben wir zu Vergleichszwecken in fast ganz Europa bei den zahlreichen Papierfabriken über 600 verschiedene Papiermuster bezogen, die mit Hilfe der vorerwähnten Methode und mit der inkriminierten Papierqualität verglichen wurden.

Ergebnis

Unter den 600 Vergleichsproben figurierten zwei Papierqualitäten, die mit dem inkriminierten Papiermaterial bis auf einige Spuren weitgehend, jedoch nicht eindeutig genug übereinstimmen.

Nochmals wandten wir uns an die in Frage kommenden Papierfabriken und baten um Zustellung sämtlicher Fabrikationsproben der von uns ermittelten Stoffklassen aus den Jahren 1950 bis 1953 (der kritischen Zeit, in welcher die falschen Noten vermutlich fabriziert worden sind).

Gleichzeitig benötigten wir für die vergleichende Analyse nochmals einige Falsifikate, die uns von der Zentralstelle zur Bekämpfung des Falschgeldes in Bern zugestellt worden waren.

Nach Eingang der Falsifikate machten wir ganz zufällig eine wichtige Feststellung, die den weiteren Verlauf unserer Untersuchungen grundsätzlich ändern sollte.

Wir erhielten von der Zentralstelle 20 falsche Noten, unter welchen sich eine befand, die, im Durchlicht betrachtet, an einer Randpartie eine etwa 5×5 mm messende rechteckige, linienförmige Aufhellung aufwies, wie solche bei negativen Wasserzeichen feststellbar sind (siehe Abb. 8).



Abb. 8. Durchlichtaufnahme einer falschen 20-Franken-Note. Mit Pfeil bezeichnet: Rechteckiges Wasserzeichenfragment

Sofort forderten wir den ganzen Bestand von falschen 20-Franken-Noten an, die dann einzeln auf weitere Aufhellungen und Zeichen untersucht wurden.

Das Ergebnis war verblüffend: Unter den mehreren tausend falschen Noten befanden sich etwa 20 Exemplare, die weitere, anders geartete Zeichen und buchstabenförmige Aufhellungen aufwiesen⁶, wonach es gelang, anhand eines Kombinationsverfahrens ein Wasserzeichen zu rekonstruieren, das auf eine bestimmte Papierfabrik hinwies (siehe Abb. 9). Da die auf diese Weise ermittelte Papierfabrik ein seriöses Unternehmen darstellte, konnten wir ohne Gefahr mit der Direktion Verbindung aufnehmen, wobei es sich herausstellte, daß die ermittelte Papiersorte eine Standardqualität darstellte, die immer wieder fabriziert wird.

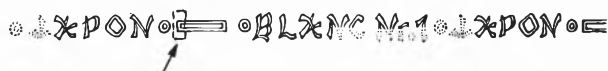


Abb. 9. Rekonstruktion des Wasserzeichens «Japon Blanc Nr. 1 Japon». Mit Pfeil bezeichnet: Detail, welches uns auf die Anwesenheit eines Wasserzeichens hinwies

Da nun in dieser Papierfabrik von jeder Fabrikation Papierproben archiviert wurden, war es möglich, Proben von sämtlichen Fabrikationen aus der kritischen Zeit zu erhalten. Dieses Vergleichsmaterial wurde mit der neuentwickelten Arbeitsmethode eingehend analysiert, wobei es gelang, festzustellen, daß das Papier der falschen 20-Franken-Noten qualitativ mit einer Papierprobe identisch ist, welche im Juli 1949 in der ermittelten Papierfabrik erzeugt wurde.

3. Unfall, Selbstmord oder Mord?

Der Inhaber eines Transportgeschäftes wurde an einem kalten Wintermorgen von seinen Angehörigen vermißt und kurz darauf in der Garage — das Kipptor war angeblich bis auf 10 cm geschlossen — am Steuer seines PWs sitzend tot aufgefunden.

⁶ E. MARTIN, *Int. Krim. Pol. Rev.* 1961, Heft 150, 205 ff.

Ermittlungen ergaben, daß der Mann dem Alkohol ergeben und die Nacht in diesem Zusammenhang schon wiederholt im PW schlafend zugebracht hatte. Ebenso habe er auch schon öfters Selbstmordabsichten geäußert. Motiv: familiäre und geschäftliche Schwierigkeiten.

Der von der Kriminalpolizei zusammen mit dem Gerichtsarzt durchgeführte Augenschein ergab, daß es sich mit Sicherheit um einen Unfall oder Selbstmord durch Auspuffgase des PW handeln dürfte. Die Sektion ergab, wie vermutet, die Zeichen der akuten Kohlenoxydvergiftung. Es wurde ein CO-Gehalt von 70 % des roten Blutfarbstoffes ermittelt, was einer absolut tödlichen Sättigung gleichkommt.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut ergab einen Wert von 2 Promille. Dieser Wert entspricht dem Zustand sehr starker Angetrunkenhheit. Anhaltspunkte für eine Vergiftung mit Schlaf- und Betäubungsmitteln lagen nicht vor.

Die Nasenöffnungen und auch die Nasenhöhlen zeigten eine starke Beschmutzung durch Ruß. Unter der rechten Hälfte der Oberlippe figurierte eine schräg abwärts verlaufende, ebenfalls rußhaltige Schleimstraße (Abb. 10).



Abb. 10. Nase und Mund mit Schleimstraße

Vorsorglich wurden die Garage und der PW sowie die Kleider des Verstorbenen sichergestellt. Ebenso haben wir Proben der im Bereich der Nasenöffnungen vorgefundenen Rußablagerungen wie auch den Fingernagelschmutz asserviert. Hierauf wurde die Leiche zur Bestattung freigegeben. Zwei Tage später ging ein Schreiben von Verwandten ein, in dem u. a. der Verdacht ausgesprochen wurde, daß der Verstorbene nicht eines natürlichen Todes gestorben, die Fundsituation gestellt, der Tod des Mannes vermutlich in einem Diesellast-

wagen erfolgt sei. Die Verdachtsmomente richteten sich gegen die Frau und Tochter des Verstorbenen.

Eine weitere Hypothese lautete, daß es sich beim Ruß im Bereich der Nase um Auspuffruß des PW oder des vorgenannten Diesellastwagens handeln könnte. Den Verstorbenen habe man vermutlich im alkoholischen Rauschzustand mit dem Gesicht gegen das Auspuffrohr eines laufenden PW- oder Lastwagenmotors gelegt. Nach seinem Tode habe man ihn gewaschen und zwecks Vortäuschung eines Unfalltodes in den PW gesetzt.

Von kriminaltechnischer Seite wurden hierauf folgende Untersuchungen durchgeführt:

- a) Makro- und mikroskopische Untersuchung der Kleider des Verstorbenen auf verdächtige Staub-, Schleif- und Waschspuren.
- b) Mikroskopische Untersuchung des Fingernagelschmutzes.
- c) Spektrographische Analyse der kohle- oder rußartigen Ablagerungen aus der Nase des Toten und Vergleichung mit Auspuffruß des PW, analoge Vergleichsanalysen mit Auspuffruß von Dieselmotoren sowie mit Kohlen-, Koks-, Anthrazit- und Braunkohlebrikettstaub.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

1. *Überprüfung der Kleider.* Dieselbe verlief ergebnislos. Verdächtige Spuren konnten nicht ermittelt werden.

2. *Fingernagelschmutz.* Die Sicherung des Fingernagelschmutzes erfolgte durch Abschneiden der Nägel, so daß allfällige an den Fingernägeln anhaftende Spuren an ihrer ursprünglichen Stelle beobachtet werden konnten. Neben den üblichen braunen, weißlichen und gelblichen Rückständen enthielten die meisten Fingernägel zahlreiche kohlenartige Partikelchen, die bezüglich Größe, Form und Struktur mit denjenigen aus der Nase des Verstorbenen große Ähnlichkeit aufwiesen. Die meisten Partikelchen liegen heute noch feststellbar im Bereich der Ansatzstelle zwischen Nagel und Fingerhaut.

3. *Untersuchung der schwarzen Ablagerungen aus der Nase des Toten.* Da der Verdacht bestand, daß die in der Nase des Toten vorgefundenen Spuren mit dem Auspuffruß des PW oder mit demjenigen des Diesellastwagens übereinstimmen könnten, haben wir mit Hilfe der Spektralanalyse die in Frage kommenden Auspuffrußarten und zusätzlich verschiedene Kohlestaubsorten spektrographisch untersucht.

Die Vergleichsanalysen zeigten jedoch keine Übereinstimmung mit den Auspuffrußproben, hingegen eine qualitative Ähnlichkeit mit Braunkohlebrikettstaub.

Dieser Befund läßt vermuten, daß der Verstorbene vor seinem Tode möglicherweise in Ausführung seines Berufes als Transporteur mit Braunkohlebriketts in Berührung gekommen ist, wobei sich der betreffende Staub in den Atmungsorganen festgesetzt hatte. Der schleimige, mit Kohlenpartikelchen durchsetzte Nasenausfluß dürfte während oder nach Eintritt des Todes stattgefunden haben.

Auf Grund der umfangreichen Prüfungen konnten die auf Mord tendierenden Verdachtsmomente weitgehend entkräftet werden. Die ermittelten Befunde lassen vielmehr vermuten, daß der Verstorbene durch das Lauflassen des Motors bei geschlossener Garage entweder Selbstmord begangen oder den PW-Motor ausschließlich zur Inbetriebsetzung der Heizung in Gang gesetzt und dabei ohne Selbstmordabsichten den CO-Tod erlitten hat.

4. Kassenschrankschub, Deliktsumme etwa 700 000 Franken

Unter Verwendung eines Schweißbrenners wurde ein im Lohnbüro einer chemischen Fabrik stehender Kassenschrankschub geöffnet und ein Geldbetrag von etwa 700 000 Franken entwendet (siehe Abb. 11 und 12). Die Spurensicherung konnte in aller Form durchgeführt werden. Es wurden Schuhspuren, mikroskopische Textilfasern und Werkzeugeindrucksuren festgestellt. Insbesondere haben wir sämtliche Bearbeitungsrückstände im Bereich des aufgebrochenen Kassenschranks gesichert.

Kurz darauf traf die Meldung eines schweizerischen Zollbeamten ein, welcher in der kritischen Nacht im Bereich der Dreirosenbrücke in Basel das Hineinwerfen von schweren Gegenständen in den Rhein beobachtet hatte.

Die bezeichnete Stelle wurde durch Froschmänner näher untersucht, wobei es gelang, sämtliche Werkzeuge zu heben, die mit großer Wahrscheinlichkeit zur Aus-

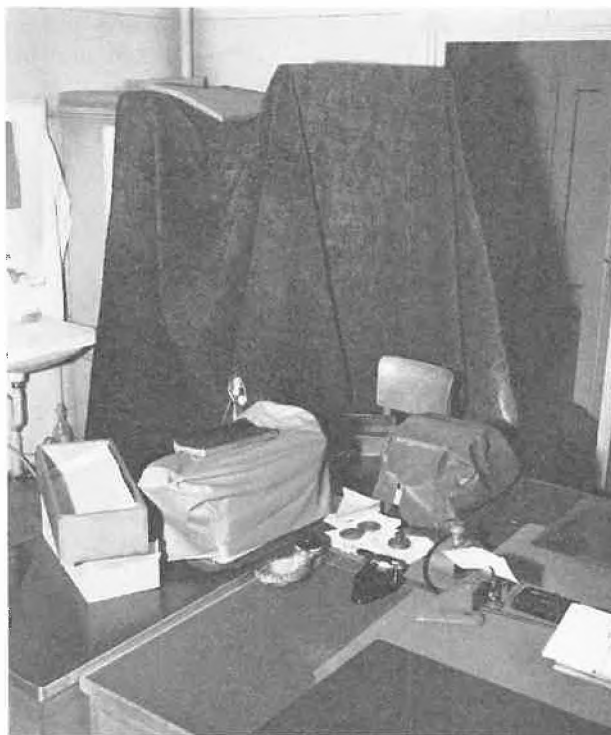


Abb. 11. Teilansicht Lohnbüro mit Kassenschrankschub unter einem Teppich, der von den Tätern in einem Direktionsbüro behändigt und zum Abschirmen des Schweißbrenners verwendet wurde



Abb. 12. Aufgeschweißter Kassenschrank

führung des Kassenschrankeinbruches verwendet worden sind (siehe Abb. 13 und 14).

Die mikroskopische Untersuchung des am Tatort gesicherten Spurenmaterials zeigte, daß vor allem in den Bearbeitungsrückständen sowie an einzelnen, herausgeschweißten Teilen der Kassenschranktüre mikroskopisch kleine, *gelbe, grüne, rote und blaue Farbsplitterchen* enthalten sind oder noch anhafteten, Farben, die mit dem Anstrichmaterial der im Rhein gefundenen Einbrecherwerkzeuge farblich und strukturell und hinsicht-



Abb. 13. Acetylen- (gelb) und Stickstoffflasche (grün), welche aus dem Rhein gehoben wurden. In Ermangelung einer Sauerstoffflasche wurde die Stickstoffflasche verwendet

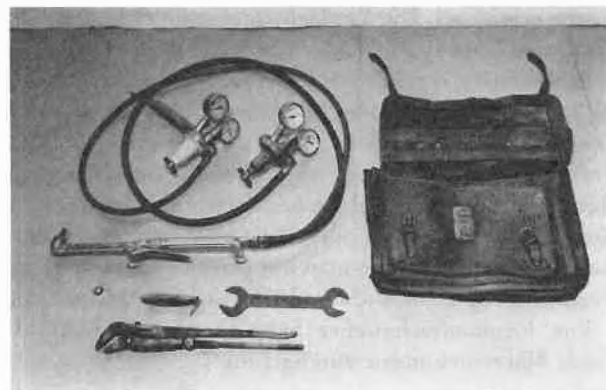


Abb. 14. Mappe mit Werkzeugen: Manometer, Schweißbrenner, Druckschläuche, Rohrzanze aus dem Rhein. Die Anstrichfarben waren: Acetylenmanometer = gelb, Sauerstoffmanometer = blau, Handgriff der Rohrzanze = rot

lich ihrer stofflichen Zusammensetzung weitgehend übereinstimmen.

Durch weitere technische Untersuchungen, vor allem aber dank ausgedehnten und erfolgreich verlaufenen Nachforschungen in Berlin, München und Frankfurt durch Beamte des Außendienstes, ebenso auf Grund wertvoller und genauer Angaben eines deutschen Zollbeamten konnten einige Wochen später in Weil am Rhein und in Frankfurt am Main vier Verdächtige verhaftet werden.

Da diese Leute – was zu erwarten war – die vorgehaltene Tat in Basel energisch bestritten, haben wir unmittelbar nach den Verhaftungen gleichzeitig in Weil und in Frankfurt eine eingehende Mikrospurensicherung durchgeführt.

Dieselbe erstreckte sich auf Autos und Kleider der Verdächtigten, ebenso wurden auch die Arbeits- und Wohnorte überprüft.

Die mikroskopische Auswertung des umfangreichen Spurenmaterials ergab folgendes:

1. Im Kleiderstaub und in zwei Personenwagen von drei Verdächtigten wurden mikroskopisch kleine, *gelbe, rote, grüne und blaue Lacksplitterchen* ermittelt, die farblich und qualitativ mit den am Tatort in Basel vorgefundenen Spuren, ebenso mit den Anstrichfarben der aus dem Rhein gehobenen Werkzeuge übereinstimmen.
2. An der Baskenmütze eines Verdächtigten wurden mehrere rote, braune und braunrote Fasern ermittelt, die farblich und qualitativ mit dem Fasermaterial des Teppichs übereinstimmen, welcher am Tatort aus einem Direktionszimmer behändigt und zum Abschirmen des Schweißbrenners verwendet worden war.

Abschließend folgt teilweise die Darstellung der Analysenresultate, die mit Hilfe der Untersuchungsmethoden *Mikroskopie, Mikrophotographie, Dünnschichtchromatographie, Spektrophotometrie* und der Emissions-

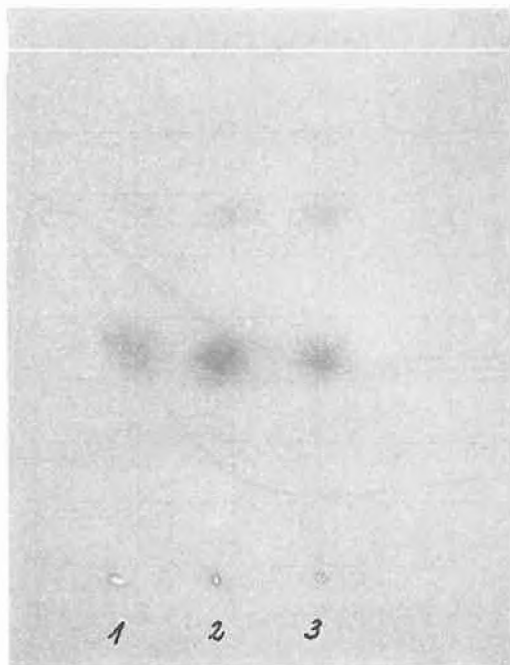


Abb. 15. Dünnschichtchromatogramm. Chromatographische Gegenüberstellung der grünen Lacksplitter von der Stickstoffflasche aus dem Rhein mit grünen Splittern aus den Bearbeitungsrückständen vom Tatort und solchen, welche im Kofferraum des PWs eines Verdächtigten in Frankfurt ermittelt wurden. 1 Grüner Farbstoff ab Stickstoffflasche aus dem Rhein. 2 Grüner Farbstoff aus den Bearbeitungsrückständen vom Tatort. 3 Grüner Farbstoff aus dem Kofferraum eines PW

spektrographie erzielt worden sind (siehe Abb. 15 bis 18 und Tabellen 1 und 2).

Die Tatsache, daß inzwischen bei drei Verdächtigten in Frankfurt und in Weil der Betrag von etwa 600 000 Franken aufgefunden wurde, ebenso das Vorliegen von Geständnissen beweisen, daß die mit Hilfe der Mikrospurentechnik erzielten Befunde wegleitend und richtig waren.



Abb. 16. Mikrokristalle, gezüchtet aus grünem Farbstoff ab Stickstoffflasche aus dem Rhein. Analoge Kristallbilder mit gleichem optischen Verhalten wurden mit grünen Farbspuren vom Tatort und mit solchen aus einem PW gezüchtet



Abb. 17. Dünnschichtchromatogramm. Chromatographische Gegenüberstellung der roten inkriminierten und Vergleichssplitter. 1 Roter Lack aus den Bearbeitungsrückständen vom Tatort. 2 Roter Lack aus einer Woldecke, die im PW eines Verdächtigten vorgefunden wurde. 3 Roter Lack aus herausgeschnittenem Eisenblechteil des Kassenschrankes. 4 Roter Lack (zum Vergleich) ab Griff der Rohrzanze aus dem Rhein

5. Mordfall

Im Herbst des Jahres 1960 wurde im Bachbett der Frenke bei Waldenburg ein toter Mann aufgefunden, welcher am Kopf ausgedehnte Schlagverletzungen aufwies.

Als mutmaßlicher Täter wurde ein Bauarbeiter verhaftet. Dieser gestand, die Tat vollbracht zu haben, und verwickelte sich in immer neue Widersprüche.

Die polizeiliche Ermittlung ergab, daß der Verdächtige zusammen mit dem Opfer am kritischen Abend verschiedene Wirtschaften besucht hat und daß die bei-

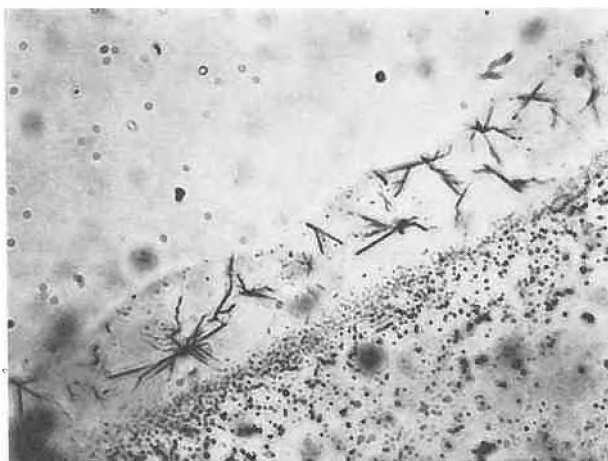


Abb. 18. Mikrokristalle, gezüchtet aus rotem Farbstoff ab Rohrzanze aus dem Rhein. Analoge Kristallbilder mit übereinstimmendem optischem Verhalten wurden mit roten Farbspuren vom Tatort und mit solchen aus einem PW gezüchtet

Tabelle 1: Durchlässigkeitskurven

Wellenlängenbereich 270 bis 600 μ . 1 Grüner Farbstoff ab Stickstoffflasche. 2 Grüner Farbstoff aus den Bearbeitungsrückständen vom Tatort.
3 Grüner Farbstoff aus Kofferraum PW Schmitt

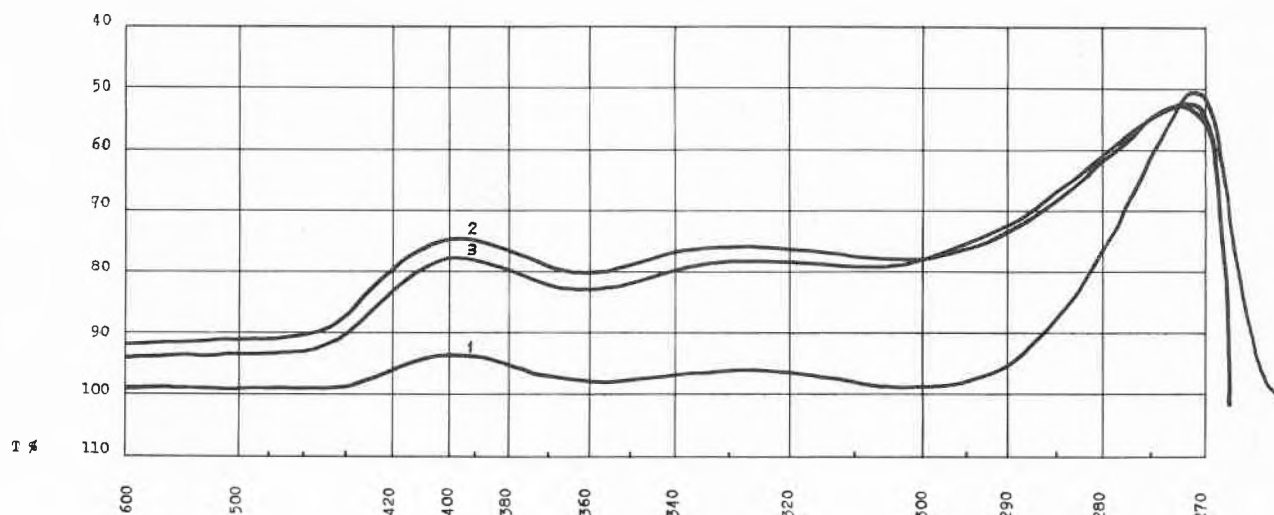


Tabelle 2: Durchlässigkeitskurven

Wellenlängenbereich 400 bis 800 μ

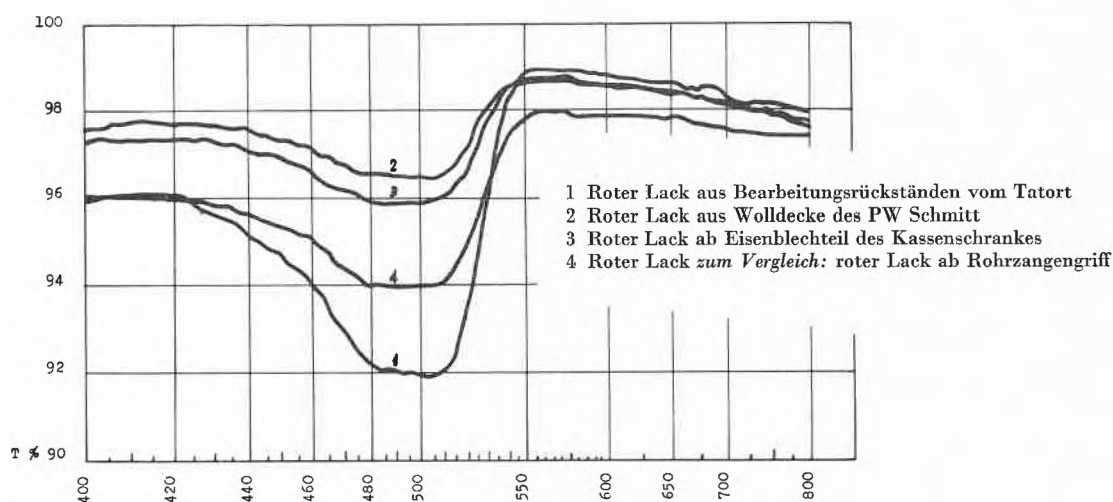


Tabelle 3

Elemente	Probe 1 Metallsplitter ab Schädelknochen	Probe 2 Oberste Schicht des galvanisierten Wasserrohres	Probe 3 Metall aus den tiefer gelegenen Schichten des Wasserrohres	Probe 4 Knochensubstanz ab Schädeldecke als Leerversuch
Al	++	(+)	—	—
Fe	—	++	—	—
Ca	+	++	+	+++
Zn	—	+++	+++	—

Zeichenerklärung (sie beziehen sich auf die Intensität der Spektrallinien und geben gleichzeitig relative Hinweise bezüglich der quantitativen Stoffzusammensetzung) (+) = sehr schwach + = schwach ++ = mittel +++ = stark

den um 23 Uhr auf getrennten Wegen zum Dorfbach gegangen sind, um dort gemeinsam auf dem einsamen Pfad der Frenke entlang zu promenieren.

Wegen eines unsittlichen Ansinnens sei es dort vermutlich zu einer Auseinandersetzung gekommen, in deren Verlauf der Verdächtige dem Opfer mit einem Wasserrohr einen Schlag auf den Kopf versetzt habe. Hierauf sei das Opfer zusammen mit dem Verdächtigten in den Bach gestürzt.

Diese These wurde damals durch das medizinische Gutachten erhärtet, wonach die Wunde von einem Schlag mit einem schweren, metallenen Gegenstand herühren müsse, denn in der Wunde seien auch Metallsplitterchen gefunden worden...

Der Verdächtige wurde vom Strafgericht (Erste Instanz) wegen vorsätzlicher schwerer Körperverletzung zu fünf Jahren Gefängnis verurteilt.

Wie erwähnt, konnten anlässlich der Sektion der Leiche im Bereich der schweren Kopfverletzung auf dem

Schädelknochen mikroskopisch kleine weiße Metallablagerungen festgestellt werden, Spuren, welche möglicherweise vom Tatwerkzeug (Wasserleitungsrohr) her stammen dürften (siehe Abb. 19 und 20).

Diese Partie wurde aus dem Schädeldach herausgeschnitten, worauf wir den Auftrag erhielten, dieses Material spektrographisch zu untersuchen.

Unter dem Stereomikroskop haben wir die anhaftenden Metallsplitterchen sorgfältig abgehoben und dieselben im Gleichstrombogen vor dem Spalt des Spektrographen angeregt.

In den erhaltenen Spektrogrammen konnten die in Tabelle 3 aufgeführten Spurenelemente nachgewiesen werden. Auf Grund dieses spektrographischen Befundes stand einwandfrei fest:

1. Daß es sich bei den auf der Oberfläche des Schädelknochens gefundenen Metallspuren um Aluminium handelt.
2. Daß somit die Verwendung des beigebrachten verzinkten Wasserleitungsrohres als Mordinstrument materiell nicht bestätigt war.

Der bei der Vergleichsprobe 2 nachgewiesene, äußerst geringfügige Anteil von Aluminium dürfte auf eine Verunreinigung am Wasserrohr zurückzuführen sein.

Einige Zeit nach der Verurteilung hat der Verurteilte plötzlich sein Geständnis zurückgezogen.

Es wurde ein Revisionsverfahren eingeleitet, bei welchem die medizinischen und spurentechnischen Befunde einer nochmaligen Prüfung unterzogen wurden.

Während die erste Instanz die von uns ermittelten, mit dem angeblichen Tatinstrument *nicht übereinstimmenden Metallspuren* vermutlich infolge des abgelegten Geständnisses kaum beachtete, gelang es den Oberexperten, die Herkunft dieser Spuren und damit die Aufklärung des tatsächlichen Geschehens zu ermitteln.

Von außerordentlicher Bedeutung war die Feststellung, daß die Weißmetallablagerungen am Schädelknochen nicht von einem Schlag, sondern beim Sturz in das Bachbett der Frenke in die Wunde gepreßt wurden, lassen sich doch daselbst heute noch massenhaft Aluminiumsplitterchen feststellen, welche aus einer nahen Fabrik die Frenke hinuntergeschwemmt werden.

Dieser Fall zeigt, daß das Geständnis nicht immer die Königin der Beweismittel ist und daß auf Aussagen nur abgestellt werden kann, wenn diese irgendwie belegt sind.

Beim Angeklagten handelt es sich um einen debilen, unselbständigen leicht beeinflussbaren Menschen, bei dem immer wieder Verwirrungszustände auftreten. Er dürfte bei den Einvernahmen der suggestiven Befragung unterlegen sein.

Auf Grund dieser neuen Befunde mußte angenommen werden, daß das Opfer in betrunkenem Zustand und ohne Einwirkung des Verdächtigten auf dem nassen, laubbedeckten Weglein ausgerutscht und ins nahe Bachbett gestürzt ist.

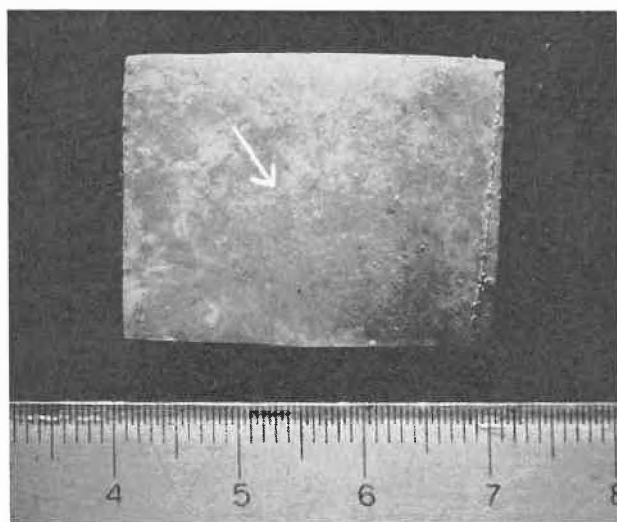


Abb. 19. Herausgeschnittene Partie aus dem Schädeldach. Mit Pfeil bezeichnet: Lage der mikroskopisch kleinen Weißmetallablagerungen

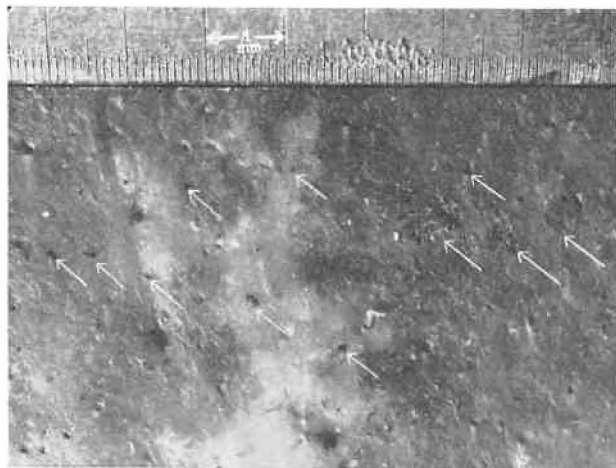


Abb. 20. Mikrophotogramm mit Lage und Verteilung der Weißmetallablagerungen

Das Obergericht sprach den Verurteilten von Schuld und Strafe frei, wies die Zivilforderungen ab, setzte für die ausgestandene Haft eine Entschädigung von 23000 Franken fest und überbürdete die Untersuchungs- und Gerichtskosten dem Staat.

Die dargelegten Fälle aus der Praxis zeigen die hohe Bedeutung mikroanalytischer Methoden, insbesondere

den Wert und die Vielseitigkeit der Emissionsspektrographie, und wie dieselben zur Untersuchung und Aufklärung von Unfällen und Verbrechen eingesetzt werden können.

In diesem Arbeitsbereich werden Chemie und Physik zu unentbehrlichen Hilfsmitteln für die in der Strafverfolgung so wichtige Wahrheits- und Rechtsfindung.

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*

Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem Kornaufbau*

I. Untersuchungen über das Kornwachstum

Die Empfindlichkeit, die Gradation und das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht werden zu einem wesentlichen Teil von der Größenverteilung der Silberhalogenidkörner bestimmt. Es soll im folgenden untersucht werden, wieweit theoretisch begründete quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Teilchenzahl und der mittleren Teilchengröße von den Bedingungen der Emulsionsherstellung möglich sind. Im Prinzip werden photographische Silberhalogenid-emulsionen stets dadurch hergestellt, daß Lösungen eines Silbersalzes und eines Alkalihalogenides in Gegenwart eines Schutzkolloides vermischt werden. Die Art der Mischung ist von Fall zu Fall sehr verschieden, jedoch lassen sich zwei idealisierte Grenzfälle beschreiben, zwischen denen wohl die meisten Emulsionsverfahren liegen:

a) Quasistationäre Systeme

Sie sind annähernd dadurch realisierbar, daß die Reaktionspartner außerordentlich rasch vermischt werden, wobei sich das Silberhalogenid als disperse, feste

Phase ausscheidet. In der anschließenden Phase der sogenannten «physikalischen Reifung» ändert sich die mittlere Korngröße mit der Zeit, da infolge der Größenabhängigkeit der Löslichkeit (THOMSON-GIBBS) die kleineren Partikel sich auflösen und die größeren Teilchen auf ihre Kosten wachsen. Die Abhängigkeit des mittleren Teilchenradius ($\bar{r}_t$) von der Zeit (t) ist nach WAGNER¹ für diffusionsgesteuertes Wachstum durch (1) gegeben:

$$\bar{r}_t = \left[\frac{8 \sigma D c_\infty V_m^2 t}{9 \nu RT} \right]^{1/2} \quad (1)$$

(Symbole: σ = Grenzflächenenergie, D = Diffusionskoeffizient, c_∞ = Löslichkeit, V_m = Molvolumen, ν = stöchiometrischer, die Dissoziation beschreibender Faktor).

Numerische Auswertung liefert z.B. für AgBr die Kurvenschar der Abb. 1 mit der Löslichkeit als Parameter.

Experimentell wurden an Silberhalogenidsolen Korngröße-Zeitkurven erhalten, die denen der Abb. 1 durchaus entsprechen; auch die experimentell ermittelte mittlere Teilchengröße zeigt die von Gl. (1) bzw. Abb. 1 geforderte Abhängigkeit von der Löslichkeit. Die Löslichkeit kann durch die Temperatur, durch löslichkeits-erhöhende Zusätze (NH_3) oder z.B. durch Änderung des p_{Ag} -Wertes (Abb. 2) in weiteren Grenzen variiert werden. Der Abb. 2 und Gl. (1) entsprechend, zeigt auch die experimentell bestimmte mittlere Teilchengröße (Abb. 3) die gleiche Abhängigkeit vom p_{Ag} .

* Kurzfassung eines Vortrages, der am 8. November 1962 im Photographischen Institut an der ETH Zürich gehalten wurde. Der Materie dieses Vortrages liegen im wesentlichen folgende Arbeiten zugrunde:

E. KLEIN und E. MOISAR, Elektronenmikroskopische und nephelometrische Untersuchungen über das Kornwachstum von Silberhalogenidkristallen, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 349.
E. MOISAR und S. WAGNER, Untersuchungen über die Topographie des latenten photographischen Innen- und Außenbildes, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 356.

¹ C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 581.

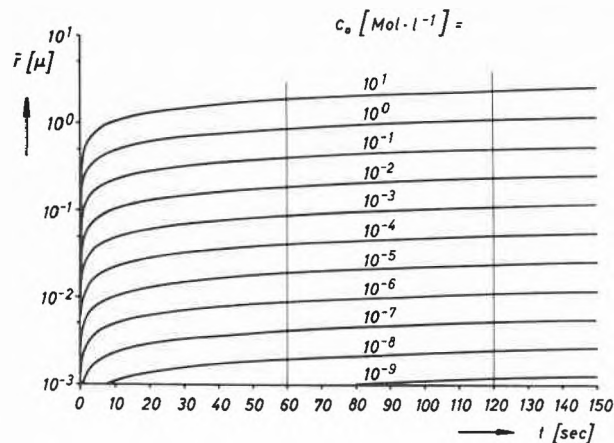


Abb. 1. Mittlerer Teilchenradius $\bar{r}$ als Funktion der Reifzeit, berechnet für AgBr und 50°C

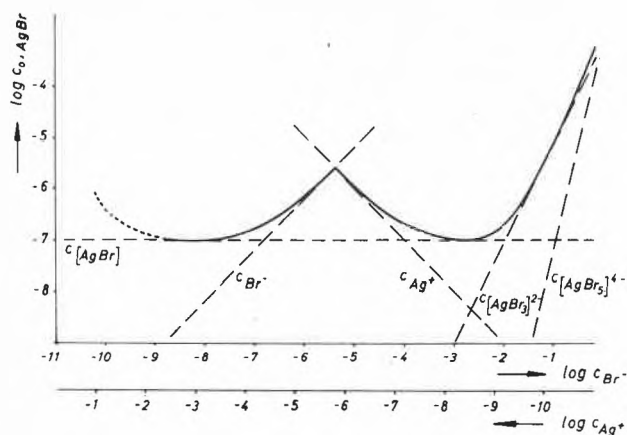


Abb. 2. Löslichkeit von AgBr bei 50°C als Funktion des p_{Ag}

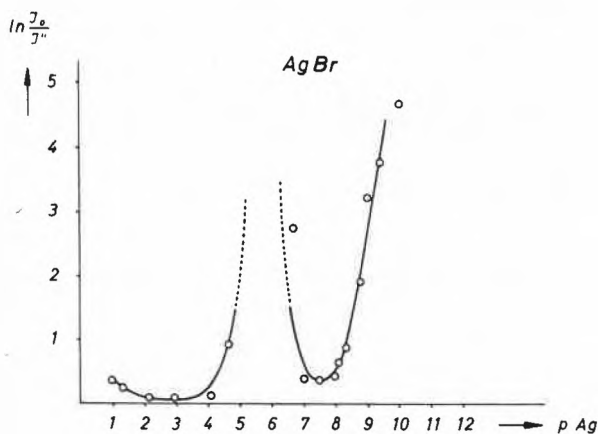


Abb. 3. Mittlere Teilchengröße von AgBr (60°C, Reifzeit 64 Minuten) als Funktion des p_{Ag} . Die nephelometrisch bestimmte Trübung $\ln I_0/I_\infty$ ist dem mittleren Korndurchmesser im vorliegenden Größenbereich proportional

b) Systeme mit Substanzzufuhr

Der andere, dem unter a) geschilderten Modell entgegengesetzte Extremfall ist durch gleichmäßige, langsame Zugabe der Reaktionspartner (d.h. «Doppeleinlauf» von Ag^+ - und Halogenidlösungen) ausgezeichnet. Im Idealfall bleibt die Kristallkeimbildung auf die erste

Zeitspanne des Einlaufs beschränkt, während sich die dem System später zugeführte Substanz ausnahmslos an die bereits vorhandenen Kristallkeime – ohne Neubildung weiterer Keime – anlagert. Es können auf diese Weise Silberhalogenidemulsionen mit außerordentlich enger Korngrößenverteilung (Abb. 4) erhalten werden.

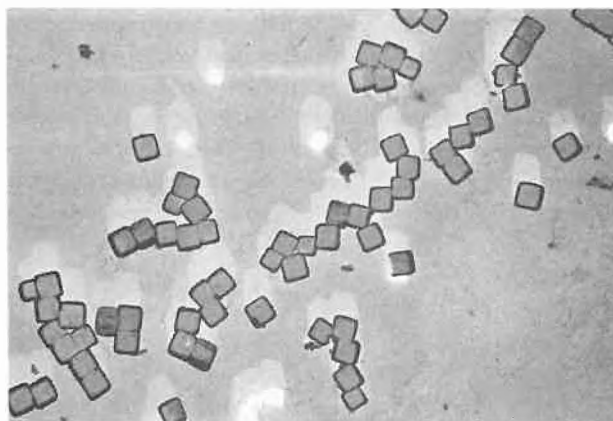


Abb. 4. Kubische AgBr-Kristalle. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kohlehüllen, Kantenlänge etwa $0,3 \mu$

Die Teilchenzahl hängt davon ab, in welchem Maße die primär gebildeten Kristallkeime während der weiteren Substanzzufuhr einer Umlösung (= physikalische Reifung) unterworfen sind. Nach C. WAGNER² ist die Teilchenzahl Z bei Doppeleinlauf u. a. von der Zufuhrgeschwindigkeit $\dot{c}$ gemäß (2) abhängig,

$$Z = \frac{\dot{c} RT}{8 \pi \sigma D V_m c_\infty} \quad (2)$$

sofern die anfängliche Zahl der Primärteilchen ausreichend groß war bzw. sofern die Zufuhrgeschwindigkeit einen kritischen Maximalwert nicht überschreitet. Dieser Gültigkeitsbereich der Gl. (2) ist in Abb. 5 durch die

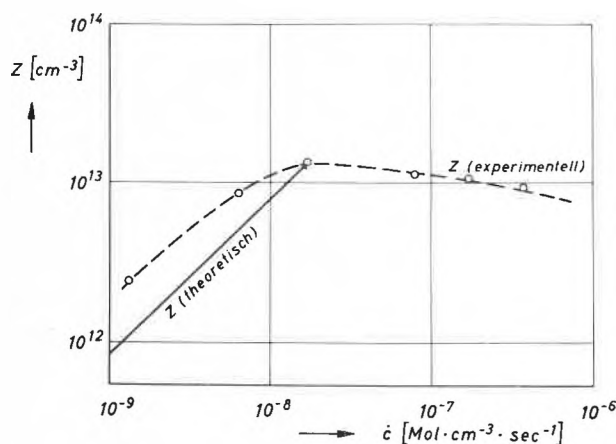


Abb. 5. Teilchenzahl als Funktion der Zulaufgeschwindigkeit, AgBr-Emulsion

² C. WAGNER, private Mitteilung.

Gerade Z (theoretisch) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben. Bei höheren c -Werten wird Z , wie theoretisch zu erwarten, tatsächlich unabhängig von der Zulaufgeschwindigkeit.

II. Einige Versuche an homodispersen Emulsionen

Das gesteuerte Kornwachstum führt zu den z.B. in Abb. 4 gezeigten sehr gleichmäßigen Kornformen. Eine Unterbrechung des Kornwachstums, chemische Modifizierung der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Kornoberflächen und anschließende Fortsetzung des Wachstums gestattet die Herstellung geschichteter photographischer Emulsionskörner, die an definierter Stelle innerhalb des Kornes z.B. Reifkeime oder Schleierkeime

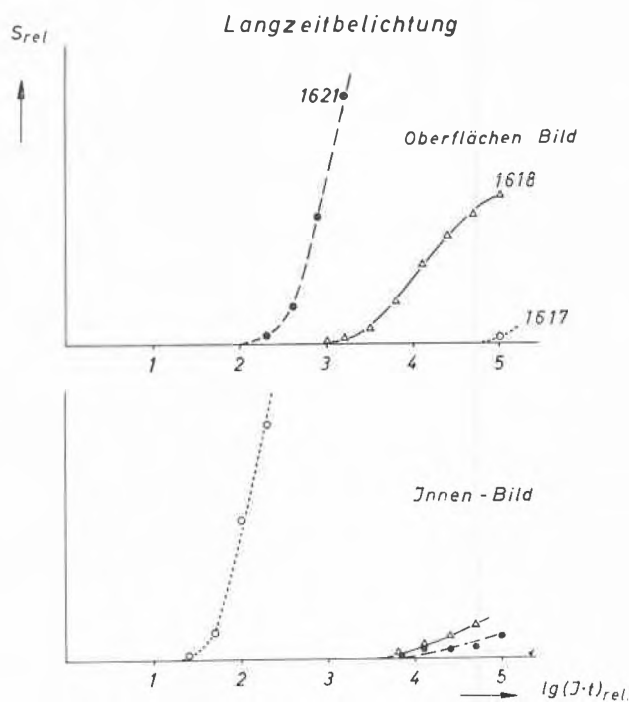


Abb. 6. Schwärzungskurven bei Oberflächen- bzw. Innenkeimentwicklung homodisperser AgBr-Emulsionen
1618: Körner weitgehend reifkeimfrei
1621: Körner mit Reifkeimen an der Kornoberfläche
1617: Körner mit Reifkeimen im Korninneren

tragen. An derartigen Emulsionen konnten Aussagen über die Tiefenwirkung photographischer Entwickler oder Silberoxydationsbäder gewonnen werden. Auch konnte z.B. die Topographie des latenten Bildes in Abhängigkeit von der Stellung der Reifkeime im Korn untersucht werden (Abb. 6).

Es zeigt sich, daß sich das latente Bild vorzugsweise am Ort der Reifkeime aufbaut. Da Reif- oder Schleierkeime als Elektronenfallen wirken, ist bei Anwesenheit von Innenkeimen nach Belichtung ein Überangebot an Defektelektronen an der Kornoberfläche anzunehmen. Oberflächlich verschleierte Silberhalogenidkörner bauen die Schleierkeime bei Belichtung infolge Rebromierung daher eher ab, wenn sie, wie beschrieben, zusätzlich mit Keimen im Korninneren versehen worden sind (Abb. 7).

Es handelt sich um einen Spezialfall der Solarisation, den «Intensitäts-Umkehreffekt», der hier jedoch nicht durch diffuse Blitzvorbelichtung³, sondern durch Dotierung der Körner mit Keimen während des Kristallwachstums herbeigeführt wurde.

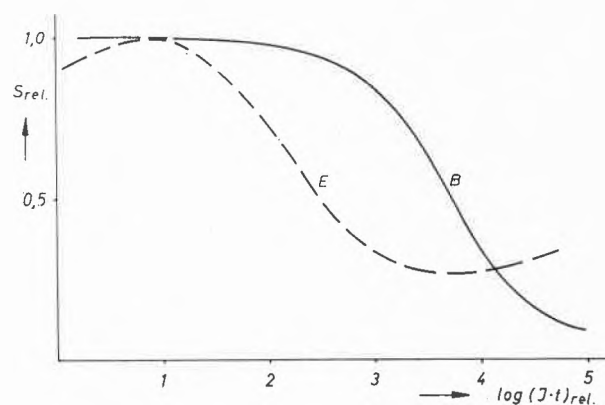


Abb. 7. Schwärzungskurven verschleierter homodisperser AgBr-Emulsionen. B: Schleierkeime an der Kornoberfläche. E: wie Emulsion B, aber mit zusätzlichen Ag-Keimen im Korninneren

³ J. EGGERT, Z. angew. Physik 14 (1962) 713.

E. MOISAR

Wissenschaftlich-Photographisches Laboratorium der Agfa AG,
Leverkusen-Bayerwerk

Chronique Chronik Cronaca

Alexander von Muralt

Vater des Schweizerischen Nationalfonds
60jährig

Am 3. August konnte Prof. Dr. phil. und Dr. med. ALEXANDER VON MURALT in Bern in voller Schaffenskraft seinen sechzigsten Geburtstag feiern.

ALEXANDER VON MURALT, Sohn eines Ärzteehepaares, wurde 1903 in Zürich geboren. 1921 absolvierte er die eidgenössische Maturität, dann studierte er nebeneinander Physik und Medi-

zin. 1927 erwarb er den Dr. phil. mit *summa cum laude* und 1932 den Dr. med. mit derselben Auszeichnung. Zwischen diesen Daten liegen noch Auslandsaufenthalte, Verheiratung und Geburt des ersten Kindes. 1938 wurde VON MURALT Privatdozent für Physiologie an der Universität Heidelberg. 1935 nahm er den Ruf an, als o. Professor für Physiologie und Direktor des Physiologischen Institutes an die Universität Bern zu kommen. Bern ist er bis heute treu geblieben, obwohl im Laufe der Jahre eine Reihe ehrenvoller Berufungen an ihn ergangen sind. Zahlreich sind die Ehrungen, die dem Physiologen von internationalem Ruf zuteil geworden sind, darunter sieben



Photo Walter Studer, Bern

Alexander von Muralt

Ehrendoktorate. VON MURALTS außerordentliches Organisationstalent und seine Fähigkeit zum Führen haben ihm den Vorsitz in zahlreichen nationalen und internationalen Kommissionen und Räten des wissenschaftlichen Lebens gebracht. VON MURALT ist nicht nur ein hervorragender Didakt im Unterricht, sondern auch ein brillanter begeisternder Redner und wurde deshalb von ausländischen Universitäten zu unzähligen Gastvorlesungen und Vorträgen aufgefordert.

Es ist unmöglich, hier alle Früchte seiner dynamischen und erstaunlich vielseitigen Schaffenskraft zu würdigen. Es ist auch nicht an der *Chimia*, VON MURALTS Forschungsarbeit als Physiologe gebührend darzustellen. Dagegen muß eine Tat besonders hervorgehoben werden, für die auch die schweizerischen Chemiker dem Jubilar höchste Anerkennung und Dank schulden. Es ist die Gründung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*. Wenn am 1. August 1952 dieses nationale Werk in festlicher Gründungsversammlung im Ständeratssaal zu Bern ins Leben gerufen werden konnte, so ist das der unermüdlichen und alle Verantwortlichen mitreißenden Initiative VON MURALTS zu verdanken. Mit großer Weitsicht hatte er erkannt, daß nach dem Kriege die wissenschaftliche Forschung eine ungeheure Beschleunigung erfahren werde und daß es insbesondere den schweizerischen Universitäten ohne große zusätzliche Mittel für ihre Forschungsarbeiten nicht möglich sein würde, Schritt zu halten. Hier sollte der Nationalfonds einspringen. In den ersten zehn Jahren des Bestehens des Fonds wurden etwa 95 Millionen Franken Bundesbeiträge zur Verteilung durch den Fonds bereitgestellt. Wenn diese Summe für die ganze Schweiz auch noch relativ bescheiden erscheinen mag, so hat sie doch eine große Zahl ausgesuchter Forschungsprojekte durchzuführen erlaubt und zahlreichen jungen Forschern auf ihrer Laufbahn weitergeholfen. Professor VON MURALT, der als Präsident des Nationalen Forschungsrates immer noch an der Spitze dieser stolzen schweizerischen Schöpfung steht, darf mit Genugtuung auf die Früchte blicken, die seine von Idealismus getragene Initiative hervorgebracht hat.

Chimia und der Vorstand des Schweizerischen Chemikerverbandes wünschen ihm noch viele weitere Jahre fruchtbarer Tätigkeit.

H. N.

Universität Basel. Dr. MAX THÜRKAUF wurde zum außerordentlichen Professor für physikalische Chemie ernannt. – Es haben sich habilitiert: Dr. PETER HEMMERICH für anorganische Chemie und Dr. GÜNTHER RITZEL für physiologische Chemie, speziell Ernährungsphysiologie.

Universität Bern. Dr. FRANZ AEBI, Privatdozent für angewandte anorganische Chemie, insbesondere Werkstoffkunde, und Dr. ADRIAN MARXER, Privatdozent für Arzneimittelsynthese, wurden zu Honorarprofessoren ernannt. – Prof. Dr. EDWARD ANDERS, Universität Chicago, wurde für ein Jahr als Gastdozent für Meteoritenkunde an das Physikalische Institut eingeladen.

Universität Lausanne. PD Dr. JEAN-CLAUDE ETTER wurde zum Lehrbeauftragten für pharmazeutische Analyse befördert.

Eidgenössische Kommission für Atomenergie. Der Bundesrat hat vom Rücktritt von F. W. SCHULTHESS, Zürich, als stellvertretendes Mitglied der Eidgenössischen Kommission für Atomenergie Kenntnis genommen und für den Rest der laufenden Amtsdauer als neues stellvertretendes Mitglied Dr. ROBERT LANG, Mitglied der Generaldirektion der Schweizerischen Kreditanstalt, Zürich, gewählt.

Schweizerische Aluminium AG. Der Verwaltungsrat der Schweizerischen Aluminium AG, Zürich/Chippis, hat den bisherigen Vizepräsidenten, ROBERT NAVILLE, Cham, zum Nachfolger des kürzlich verstorbenen Präsidenten F. SCHNORF, Meilen, gewählt.

† Dr. Alfred Böckli. In Basel starb im Alter von 69 Jahren Dr. ALFRED BÖCKLI, Verwaltungspräsident der Henkel & Cie. AG und Präsident des Verwaltungsrates der Lonza AG.

Schweizerische Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie. In Bern ist eine Schweizerische Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie mit Prof. Dr. F. E. LEHMANN, Direktor des Zoologischen Instituts der Universität Bern, als erstem Präsidenten gegründet worden.

Gründung einer Europäischen Strahlenschutzgesellschaft. In Wien ist eine Europäische Strahlenschutzgesellschaft (ESG) gegründet worden, die es sich zum Hauptziel gesetzt hat, Persönlichkeiten, welche sich in ihrer beruflichen Arbeit mit den technischen und praktischen Problemen des Strahlenschutzes befassen, zu vereinigen. Die ESG wird Beziehungen zur amerikanischen Health Physics Society aufnehmen und ihren Statuten entsprechend auch den Kontakt zu Gesellschaften und Gruppen suchen, die sich mit der biologischen und medizinischen Seite des Strahlenschutzes und mit dessen Grundlagen beschäftigen. Die Gesellschaft steht Einzelmitgliedern offen, sofern sie ein abgeschlossenes einschlägiges Studium an einer Hochschule nachweisen können, Kenntnisse auf dem Gesamtgebiet sowie Spezialkenntnisse in der Fachrichtung besitzen und über mindestens zweijährige Berufserfahrung im Bereich des Strahlenschutzes verfügen. Zum Präsidenten wurde FRANCIS DUHAMEL (Saclay, Frankreich), zu Vizepräsidenten Dr. P. COURVOISIER (Würenlingen), Dr. A. MALVICINI (Ispira, Italien) und Prof. Dr. J. ZAKOVSKY (Wien) gewählt. Zum Generalsekretär wurde Dr. E. MAUSHART (Kernforschungszentrum Karlsruhe) ernannt.

Ehrungen. Dr. P. D. BARTLETT, Professor an der Harvard University, Cambridge (USA), wurde die Willard-Gibbs-Medaille der American Chemical Society Ortsverband Chicago und der Roger-Adams-Preis der American Chemical Society in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie verliehen. – Dr. ROBERT M. MILTON, Assistant Director of Research bei der Linde Company, USA, erhielt die Jacob-F.-Schoellkopf-Medaille 1963 für schöpferische Leistungen auf dem Gebiet der Synthese und Kennzeichnung der Zeolithe und für die Planung, Sorgfalt und Energie, mit der er die Industrie der Molekularsiebe begründete und entwickelte.

Informations Informationen Notizie

EMPA. Am 12. September 1963 findet die offizielle Einweihung der Eidgenössischen Materialprüfungs-Anstalt in Dübendorf statt.

Tagung für Elektronenmikroskopie. Als 8. Tagung der Sektion Elektronen-Optik und Mikroskopie des Schweizerischen Komitees für Optik und als 11. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie findet diese Tagung vom 22. bis 25. September 1963 in Zürich statt in Verbindung mit einer Bilderausstellung. Vortragsanmeldungen sind einzureichen an das Sekretariat Elektronenmikroskopietagung, c/o. Trüb, Tücher & Co. AG, Postfach Zürich 37. Bildtafeln für die Ausstellung sind bis zum 31. August 1963 an das Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der ETH, Universitätstraße 2, Zürich, einzusenden. – Die 3. Europäische Regionalkonferenz über Elektronenmikroskopie findet vom 26. August bis 3. September 1964 in Prag statt. Anfragen sind zu richten an Professor JAN WOLF, 3rd European Regional Conference on Electron Microscopy, Prague 1964, Organizing Committee, Albertov 4, Prag 2.

4. Internationaler Kongreß über Rheologie. Dieser Kongreß findet vom 26. bis 30. August 1963 an der Brown Universität in Providence (R.I.), statt. Das Ehrenpräsidium hat Prof. Dr. F.H. MÜLLER, Marburg/Lahn, inne. Es ist ein Sondersymposium über Biorheologie geplant. Adresse: Prof. R.S. RIVLIN, Chairman, Local Arrangements Committee, Fourth International Congress on Rheology, Brown University, Providence 12 (R.I., USA).

11. Internationale Kältetagung. Der Deutsche Kältetechnische Verein veranstaltet im Auftrag der Deutschen Bundesregierung und im Namen des Institut International du Froid diese Tagung vom 27. August bis 4. September 1963 in München. Näheres ist zu erfahren durch das Tagungsbüro, Refricongress, Pfeuferstraße 2, München 25.

Internationaler Kongreß der Pharmazeutischen Wissenschaften. Die Fédération Internationale Pharmaceutique hält ihren 23. Internationalen Kongreß vom 9. bis 14. September in Münster (Westfalen) ab. Es findet dort ein Symposium über Arzneimittelresorption statt sowie Referatetagungen in verschiedenen Gruppen (Pharmakognosie, pharmazeutische Chemie, pharmazeutische Technologie). Sekretariat: Prof. Dr. K. STEIGER, Schwarzwaldallee 215, Basel 21.

Internationales Symposium über Nitroverbindungen. Die Polnische Akademie der Wissenschaften in Warschau veranstaltet vom 18. bis 20. September 1963 unter der Schirmherrschaft der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Warschau ein internationales Symposium über Nitroverbindungen. Neben Plenarvorträgen sind Diskussionsvorträge vorgesehen. Folgende Themen sollen behandelt werden: Probleme der Nitrierung. Chemie der nitroaliphatischen Verbindungen. Chemie der nitroaromatischen Verbindungen. Biologisch aktive Nitroverbindungen. Adresse des Organisationskomitees: Sekretariat Miedzynarodowego Sympozjonu o Nitrozwiąkach, Palac Staszica, Warszawa, Nowy Swiat 72 (Polen).

Färbereivorbereitung-Symposium 1964. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen veranstaltet vom 18. bis 21. März 1964 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich einen Kongreß unter diesem Thema. Zahlreiche namhafte Vertreter aus Wissenschaft und Industrie konnten als Referenten gewonnen werden. Nähere Auskunft erteilt das Kongreßsekretariat SVCC, Postfach 142, Zürich 45, Telefon (051) 33 03 88.

Proceedings des sechsten Welt-Erdöl-Kongresses. Das Schweizerische Nationalkomitee des sechsten Welt-Erdöl-Kongresses

teilt mit, daß die Protokolle dieses Kongresses, der vom 19. bis 26. Juni 1963 in Frankfurt am Main stattfand, erscheinen und in die neun folgenden Bände eingeteilt sind: 1. Allgemeiner Band. 2. Geophysik und Geologie. 3. Bohren und Produktion. 4. Verfahrenstechnik und Erdölverarbeitung 5.. Bohren und Produktion. 4. Verfahrenstechnik und Erdölverarbeitung. 5. Herstellung von Grundstoffen für die chemische Industrie. 6. Zusammensetzung, Analyse, Prüfmethode. 7. Anwendung von Erdölzeugnissen. 8. Ingenieur- und Transportfragen. 9. Statistik und Ausbildung. Die Preise belaufen sich für Kongreßteilnehmer auf DM 45.– pro Band und DM 360.– für den vollständigen Satz, für Nichtteilnehmer und zusätzliche Bände für Teilnehmer auf DM 60.– pro Band und DM 680.– für den ganzen Satz. Bestellungen sind erbeten an den Verein zur Förderung des sechsten Welt-Erdöl-Kongresses E.V., Alsterstraße 50, 2 Hamburg 36.

Der Jahresbericht 1962 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, veröffentlicht in der Zeitschrift *Werkstoffe und Korrosion*, Heft 5 (Mai 1963), S. 423–35, ist jetzt als Sonderdruck erschienen und – soweit die Auflage ausreicht – bei der Dechema, Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, kostenlos erhältlich.

Der Jahresbericht 1962 der Europäischen Föderation Korrosion liegt als Vervielfältigungsdruck im Umfang von 158 Seiten vor und kann beim Generalsekretariat der Europäischen Föderation Korrosion, Büro Frankfurt am Main, Postfach 7746, angefordert werden. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der in der Föderation zusammengeschlossenen Vereine DM 15.– (bei Bestellung wird gebeten den betreffenden Verein anzugeben), für Nichtmitglieder DM 30.– zuzüglich Versandkosten. Der Bericht kann nicht durch den Buchhandel bezogen werden.

Europäische Bibliothek für elektronisches Rechnen auf dem Gebiet der Atomenergie. Die Gründung einer solchen Bibliothek wurde von der Europäischen Agentur für Kernenergie der OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), der ENEA, beschlossen. Der Generaldirektor der ENEA wurde mit der Ausarbeitung von Vorschlägen zu deren Verwirklichung betraut. Die Bibliothek soll zur Hauptsache Rechenprogramme aus dem Gebiet der Atomenergie sammeln und klassieren, Résumés publizieren und verteilen sowie Zusammenkünfte über dieses Spezialgebiet organisieren.

Kunststoff Dokumentum. Der Verlag Dorec AG, Hergiswil NW, hat gemeinsam mit dem Verlag Chemie, Weinheim, mit der Herausgabe einer fertig archivierten auf Randlochkarten gedruckten und verschlüsselten Dokumentation über Kunststoffe, ihre Lieferform, Verarbeitung, Normung, Anwendung, Literatur, Patente, neue Verfahren und Ideen usw. begonnen. Das Abonnement, das den Kasten, die Schwenkkarten, die Schlüsselkarten, die Sortiernadeln und zwölf Lieferkarten von mindestens je zwanzig Lochkarten umfaßt, beträgt Fr. 122.– pro Jahr.

Wertungszahlen von Füllkörperschichten in Labor- und halotechnischen Kolonnen bei der Rektifikation von Flüssigkeitsgemischen. Diese von R.A. HEIN und O. WIENERL zusammengestellte Unterlagenmappe wird von der Firma Dr. Schliebs & Co., Spezialfabriken für Laboratoriumsfüllkörper, 5412 Baumbach/Westerwald (Deutschland), an Interessenten kostenlos abgegeben. Sie enthält Leistungskennzahlen in gedrängter Übersicht als Sammlung von und Auszügen aus der einschlägigen Literatur. Es sind keine eigenen Messungen; soweit erfassbar sind alle Werte mit Quellenangabe versehen. Die Tabelle soll dazu beitragen, zeitraubendes Aufsuchen, Nachschlagen und Nachforschen in der Fachliteratur zu er-

sparen. Doch kann sie bei der Vielfalt des Stoffes keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Es ist beabsichtigt, in angemessenen Zeitabständen weitere Tabellen folgen zu lassen, um Forschung und Betrieb in der Laboratoriums-Feinfraktionierung stets mit aktuellem Zahlenmaterial als Extrakt aus den laufenden Veröffentlichungen zu versorgen.

Carbon. Unter diesem Titel erscheint eine neue Zeitschrift im Verlag Pergamon Press, New York. Man will sowohl Arbeiten aus dem Gebiet der Physik wie auch der Technologie aufnehmen und alles von der Kohle bis zum Graphit behandeln. Organische Substanzen werden soweit berücksichtigt, als sie im direkten Zusammenhang mit den obgenannten Gebieten stehen. Beiträge werden in Englisch, Französisch und Deutsch angenommen.

Neubau der Consolidated Electrodynamics Corp. (CEC). Der Aufsichtsrat der Bell & Howell Comp. hat die Errichtung einer

Fabrikationsanlage in Friedberg (Deutschland) beschlossen und wird die bereits seit zwei Jahren laufende Produktion von CEC-Geräten von Frankfurt nach Friedberg verlegen.

Synthese eines komplizierten natürlichen Hormons gelungen. Wie die Ciba mitteilt, ist es Professor ROBERT SCHWYZER, Leiter der Peptidforschungsabteilung der Ciba, kürzlich gelungen, das Hormon ACTH (adreno-cortico-tropes Hormon) künstlich aufzubauen. Das natürliche ACTH, das zu den Hormonen der Hypophyse gehört, besteht aus 39 Aminosäuren. Das größte bisher synthetisch gewonnene Polypeptid mit genau bekannter Anordnung der Einzelglieder bestand nur aus 24 Aminosäuren. Das ACTH regt die Nebennieren zu vermehrter Tätigkeit an, die in der Folge u. a. Cortison in größeren Mengen abgeben. Man erzielt daher therapeutisch mit ACTH sehr ähnliche Wirkungen, z. B. bei der Behandlung des Gelenkrheumatismus, wie mit Cortison.

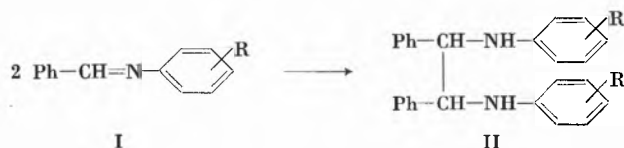
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Société Chimique de Genève

Séance du 31 mai 1963

Prof. Dr. R. JAUNIN (Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne), *Quelques applications de la condensation réductive des bases de Schiff*

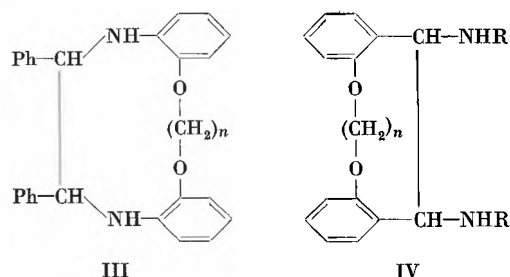
La condensation réductive des bases de Schiff I produit généralement un mélange de diastéréoisomères D,L-II et méso-II qui, dans de nombreux cas, ont pu être séparés sous forme de complexes avec le diméthylformamide (DMF): le complexe méso-II. 2 DMF précipite, tandis que D,L-II reste en solution. La formation stéréospécifique des complexes méso-II. 2 DMF serait due essentiellement au fait que les racémiques D,L-II donnent avec 1 mol. DMF un complexe soluble et fortement stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire; dans le cas des composés méso, une telle liaison hydrogène intramoléculaire est impossible, par suite d'empêchement stérique, et il peut alors se former sans difficultés le complexe insoluble avec 2 mol. DMF.



Le D,L-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (D,L-II, R = H) a été proposé comme réactif pour la caractérisation des aldéhydes, avec lesquels il donne facilement et spécifiquement des D,L-tétraphényl-1,3,4,5-imidazolidines substituées; les équivalents de neutralisation de ces imidazolidines peuvent être déterminés commodément par titrage potentiométrique de leurs solutions dans l'anhydride acétique avec l'acide perchlorique 0,1 N dans l'acide acétique glacial.

La condensation réductive des bases de Schiff a également été mise à profit dans la synthèse de composés macrocycliques. C'est ainsi que des macrocycles du type III ont été préparés en ajoutant, sous «haute dilution» et dans une atmosphère d'azote purifié, une solution du dianile correspondant dans une suspension de sodium finement dispersé dans de l'éther.

Il a également été préparé une trentaine de composés macrocycliques du type IV dans lesquels R = CH₃, CH(CH₃)₂,



C(CH₃)₃, C₆H₁₁, CH₂C₆H₅. Dans ce cas, les bases de Schiff correspondantes ont été ajoutées en «haute dilution» à une suspension d'amalgame d'aluminium dans un mélange benzène-éthanol. Dans chaque série les rendements varient avec la longueur de la chaîne polyméthylénique et sont les plus élevés pour les cycles de 12 à 16 chaînons. D'autre part, pour un cycle donné, les rendements dépendent dans une forte mesure de la nature du groupe R et décroissent dans l'ordre t-butyle > cyclohexyle > isopropyle > benzyle > méthyle; les effets stériques paraissent être prépondérants. *Autoréférent*

Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich

Sitzung vom 30. Mai 1963

Prof. Dr. H. FRIESER und Dipl.-Chem. E. RANZ (Institut für Wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), *Untersuchung der Schwefelsensibilisierung photographischer Emulsionen unter Verwendung von Schwefel-35*

Durch Digerieren photographischer Emulsionen mit schwefelhaltigen Gelatinen können hohe Empfindlichkeiten erreicht werden. Diesen Vorgang nennt man Schwefelsensibilisierung oder chemische Reifung mit Schwefelverbindungen. Der Schwefel ist dabei entweder nativ in der Gelatine (wahrscheinlich als Thiosulfat) enthalten oder wird der Gelatine zugesetzt. In welcher Form liegt der Schwefel nach der chemischen Reifung mit Schwefelverbindungen in bereits vergessenen und getrockneten fertigen photographischen Schichten vor, und wie verhalten sich die Schwefelverbindungen bei Belichtung dieser Emulsionen? Zu diesen Fragen sollen folgende Untersuchungen einen Beitrag liefern.

Zu den Versuchen wurden mit thiosulfatfreier Gelatine Emulsionen hergestellt, denen zur chemischen Reifung die erforderlichen Mengen Thiosulfat zugesetzt wurden. Diese schwefelsensibilisierten Emulsionen goß man auf Glasplatten und trocknete. Da die zur Schwefelsensibilisierung nötigen Mengen Thiosulfat sehr klein sind (10^{-7} bis 10^{-6} g Natriumthiosulfat/cm² Schicht), ist es kaum möglich, durch chemische Analyse etwas über die Produkte der Schwefelsensibilisierung auszusagen. Außerdem müßte man bei der chemischen Analyse von fertigen photographischen Schichten diese zerstören und würde dadurch den chemischen Zustand des Schwefelsensibilisators sehr wahrscheinlich ändern. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde für die Versuche als Schwefelsensibilisator Natriumthiosulfat verwendet, dessen äußeres reaktionsfähigeres Schwefelatom durch ³⁵S markiert ist. Dadurch ist man in der Lage, die Anwesenheit dieses Schwefelatoms durch einfache Messung der vom ³⁵S ausgesandten β -Strahlung feststellen zu können, was mit dem Geigerzähler oder mittels der Methode der Autoradiographie bzw. Mikroautoradiographie geschah.

Die Untersuchungen werden in folgende Abschnitte eingeteilt:

1. Versuche mit einzelnen ³⁵S-gereiften Körnern.
2. Versuche mit ³⁵S-gereiften Schichten:
 - a) Wird Thiosulfat in der Emulsion am Silberbromid adsorbiert und kann es wieder desorbiert werden?
 - b) Ist die Desorption (bzw. Chemisorption) des Thiosulfats vom Reifzustand der Emulsion abhängig?
 - c) Läßt sich der Grad der Desorption durch Belichtung verändern?

Zu 1: Versuche mit einzelnen ³⁵S-gereiften Körnern

Diese Versuche wurden unternommen, um die Anwesenheit des äußeren Schwefels (³⁵S) des Thiosulfatmoleküls an der Oberfläche der Silberbromidkristalle bestätigen und eventuell den Sitz des Schwefels an bevorzugten Stellen der Kristalloberfläche feststellen zu können. Dabei wurden große Körner einer ³⁵S-gereiften Siedeemulsion, welche mit einer Schutzschicht aus Zaponlack überzogen worden waren, in eine Kernspuremulsion eingebettet. Durch Entwicklung der Kernemulsion (die Entwicklung der großen Körner wurde durch die Schutzschicht aus Zaponlack verhindert) werden die aus den Körnern austretenden Elektronen als gekrümmte Spuren sichtbar gemacht (Abb. 1). Die Anwesenheit von ³⁵S auf der Oberfläche der Silberbromidkristalle nach erfolgter Schwefelsensibilisierung konnte so bestätigt werden. Es stellte sich aber heraus, daß der genaue Ausgangspunkt der Spuren nur durch elektronenmikroskopische Aufnahmen ermittelt werden kann.

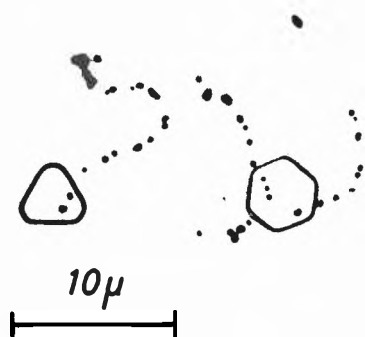


Abb. 1. Mikroautoradiographie von mit ³⁵S-markiertem Thiosulfat gereiften Silberbromidkristallen einer Siedeemulsion

Zu 2: Versuche mit ³⁵S-gereiften Schichten

- a) Wird Thiosulfat (bzw. S-35) in der Emulsion adsorbiert und kann es wieder desorbiert werden?

Wenn man zur chemischen Reifung einer Emulsion markiertes Thiosulfat zusetzt, die Emulsion vergießt und trocknet, kann selbst durch stundenlanges Wässern einer solchen Schicht der Gehalt an ³⁵S nur um einen geringen Betrag vermindert werden, wie Abb. 2 zeigt. Wird an Stelle einer Emulsion eine Gelatinelösung mit der entsprechenden Menge Thiosulfat versetzt, digeriert, vergossen, getrocknet und gewässert, so läßt sich am Absinken der Aktivität feststellen, daß der äußere Schwefel des Thiosulfatkomplexes durch Wässern in kurzer Zeit völlig entfernt wird (Abb. 2). Dieser Unterschied würde also bedeuten, daß sich das Thiosulfat in Emulsionen während der Reifung am Silberbromid adsorbiert oder in irgendeiner Weise zu schwerlöslichen Verbindungen umsetzt.

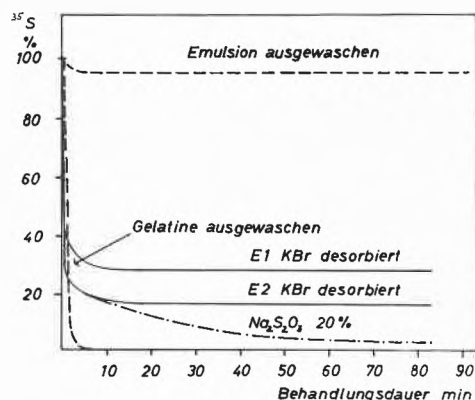


Abb. 2. Änderung des ³⁵S-Gehaltes von Emulsions- und Gelatineschichten durch Auswässern, Desorption mit KBr-Lösung und Fixieren mit 20prozentiger Na₂S₂O₃-Lösung

Wird nun eine mit markiertem Thiosulfat gereifte Emulsion in einer 0,1-n KBr-Lösung verschiedene Zeiten gebadet und anschließend gewässert, so sieht man in Abb. 2, daß der Gehalt an ³⁵S in kurzer Zeit auf einen bestimmten Wert absinkt und dann praktisch konstant bleibt (Abb. 2, Kurve E 2). Wird dieser Versuch mit einer stärker gereiften Emulsion angestellt, dann ist die nach Behandlung mit KBr-Lösung konstant bleibende Menge des äußeren Schwefels größer (Abb. 2, Kurve E 1). Bei stark überreifen Emulsionen tritt dabei keinerlei Abnahme des ursprünglichen Gehaltes an ³⁵S auf. Auf Grund dieser Beobachtungen kann angenommen werden, daß das Thiosulfat bei schwacher Reifung hauptsächlich an den Silberbromidkristallen adsorbiert wird und durch Bromidionen bis zur Einstellung eines Gleichgewichts desorbiert werden kann. Nach der Schwefelsensibilisierung findet sich also der äußere Schwefel des Thiosulfats in einer desorbierbaren und in einer nicht desorbierbaren Form, wobei bei normal gereiften Emulsionen erstere überwiegt. Bei Konvertierung mit Kaliumiodidlösungen werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Wird eine thiosulfatgereifte Schicht mit einer 20prozentigen Na₂S₂O₃-Lösung verschieden lang behandelt, so daß nach einiger Zeit kein Silberbromid vorhanden ist, stellt man fest, daß der Gehalt an äußerem Schwefel ähnlich wie bei Desorption mit Bromidionen am Anfang stark abnimmt, dann aber nicht konstant bleibt, sondern bei längerer Behandlung kleiner wird. Anscheinend lösen sich die Produkte der Schwefelsensibilisierung in überschüssiger Thiosulfatlösung langsam auf (Abb. 2).

Wie oben erwähnt, läßt sich nur sehr wenig äußerer Schwefel einer normal gereiften Emulsion durch Auswässern aus der Schicht entfernen. Wenn nun diese vorher verschieden lang ausgewässerten Schichten anschließend mit einer 0,1-n KBr-Lösung behandelt werden, läßt sich feststellen, daß der nicht desorbierbare Anteil des ³⁵S mit zunehmender Dauer der vorangehenden Wässerung anwächst, um schließlich der gesamten zur Reifung zugegebenen Thiosulfatmenge zu entsprechen

(Abb. 3). Die einfachste Erklärung für diesen Effekt wäre, daß durch Auswaschen des Bromionenüberschusses der Emulsion auf Grund des Löslichkeitsproduktes von Silberbromid die Silberionenkonzentration ansteigen muß und mit dem adsorbierten Thiosulfat zu Silbersulfid reagiert.

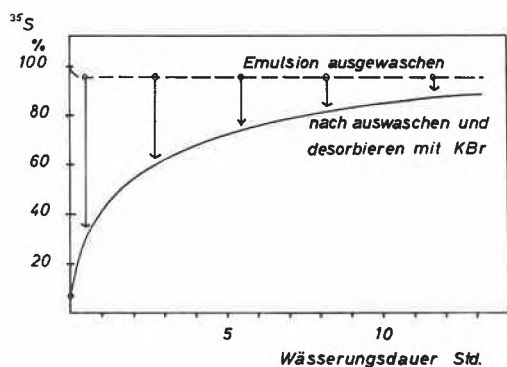


Abb. 3. Anwachsen des nicht desorbierbaren Anteils ^{35}S nach Wässern einer mit markiertem Thiosulfat gereiften Emulsion

b) Ist die Desorption bzw. Chemisorption des ^{35}S vom Reifzustand der Emulsion abhängig?

Bei der Entwicklung von mit markiertem Thiosulfat gereiften Emulsionen ergab es sich, daß diese trotz der in der Schicht ausgesandten β -Strahlung ohne weiteres photographisch verwendbar sind, wenn die spezifische Aktivität entsprechend niedrig gehalten wird und die Emulsion nicht zu lange nach der Reifung entwickelt wird. Man ist nun in der Lage, von ein und derselben schwefelgereiften Schicht sowohl über ihre photographischen Eigenschaften als auch über den ^{35}S -Gehalt Aussagen zu machen. In Abb. 4 ist in Abhängigkeit von der Reifdauer aufgetragen: die Empfindlichkeit, der Schleier und der nicht desorbierbare Anteil ^{35}S . Man sieht, daß mit zunehmender Reifdauer sowohl die Menge des nicht desorbierbaren Schwefels als auch der Schleier ansteigt. Aus einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Emulsionen ergab sich kein direkter Zusammenhang zwischen Schleier (bzw. Empfindlichkeit) und der Menge nicht desorbierbaren äußeren Schwefels. Es konnte aber festgestellt werden, daß im allgemeinen eine Emulsion mit mehr als 20 bis 30 % nicht desorbierbarem

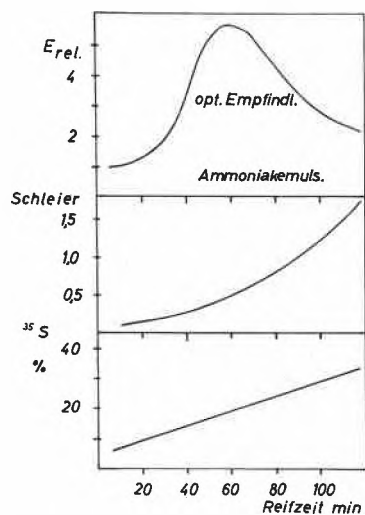


Abb. 4. Abhängigkeit der Empfindlichkeit, des Schleiers und des nicht desorbierbaren Anteils ^{35}S von der Reifzeit

äußerem Schwefel (bei den verwendeten Thiosulfatmengen) durch den dabei auftretenden Schleier unbrauchbar wird.

c) Läßt sich der Grad der Desorption durch Belichtung verändern?

Wird eine mit Thiosulfat gereifte Emulsion belichtet und anschließend ausgewaschen, kann man im Gebiet der Photolyse einen starken Rückgang der Aktivität bzw. des Gehaltes an äußerem Schwefel beobachten (Abb. 5, Kurve 5). Dieser Versuch ergibt bei schwach (kurze Reifdauer) bis sehr stark (lange Reifdauer) gereiften Emulsionen ein annähernd identisches Resultat. Da dieser Effekt nicht auftritt, wenn der Emulsion vor der Belichtung Halogenakzeptoren zugesetzt worden waren (Abb. 5, Kurve 6), muß dieser darauf zurückgeführt werden, daß sich während der Photolyse entstehendes Brom mit den Produkten der Schwefelsensibilisierung umsetzt und diese in nicht adsorbierbare Verbindungen umwandelt.

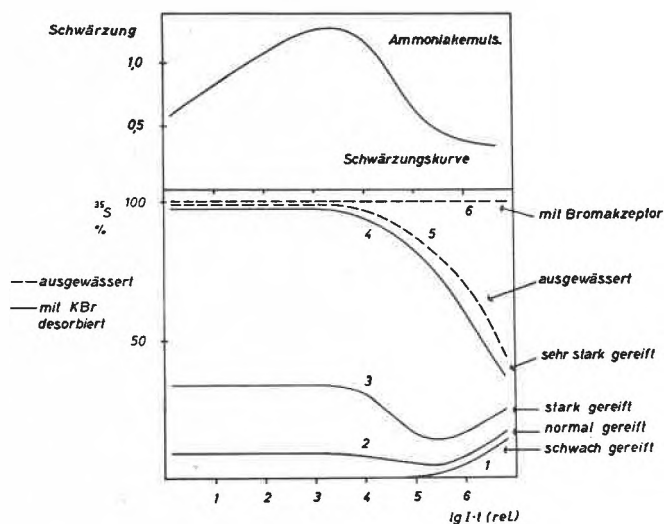


Abb. 5. Auswässern und Desorption mit KBr-Lösung von belichteten, mit markiertem Thiosulfat gereiften Schichten

Versuche mit nicht solarisierenden, feinkörnigen Emulsionen zeigen ganz ähnliche Ergebnisse. Desorbiert man nun eine belichtete Platte mit Bromidionen, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. Mit steigender Reifdauer erhält man, wie oben schon erwähnt, einen größer werdenden, nicht desorbierbaren Anteil äußeren Schwefels (Abb. 5, Kurven 1, 2, 3, 4), welcher im Gebiet der beginnenden Photolyse mit zunehmender Belichtung ebenfalls abnimmt. Zusammenfassend kann man also sagen, daß sowohl der desorbierbare Anteil als auch der nicht desorbierbare Anteil sich mit photolytischem Brom umsetzen, d. h. als Bromakzeptoren wirken.

Im Gebiet von stärkerer Belichtungen bemerkt man aber wieder ein Ansteigen der Aktivität nach Desorption (Abb. 5, Kurven 1, 2, 3). Belichtungen sowohl mit veränderlicher Intensität (konstanter Zeit) als auch konstanter Intensität (veränderlicher Zeit) führen zum gleichen Ergebnis. Diese mit zunehmender Belichtung verbundene Erhöhung des Gehaltes an nicht desorbierbarem ^{35}S ist offenbar auf eine teilweise Umsetzung des vor der Belichtung noch desorbierbaren ^{35}S (wahrscheinlich noch Thiosulfat in adsorbiertem Zustand: Silberthiosulfatkomplexe) zu Silbersulfid zurückzuführen, während ein anderer Teil, wie bereits nachgewiesen, durch photolytisch entstandenes Brom zu nicht adsorbierten Verbindungen umgesetzt wird. Da in diesen Belichtungsbereichen die Bildung einer direkten Schwärzung auftritt, könnte erstere Umsetzung mit einer Zersetzung der Silberthiosulfatkomplexe zu Silber-

sulfid an der Oberfläche des photolytischen Silbers erklärt werden. Gegen diese Darstellung spricht, daß nach allgemeiner Auffassung das photolytische Silber im Inneren der Körner entstehen soll, so daß das Thiosulfat mit diesem nicht in Kontakt kommen könnte.

Autoreferat

Tagung über Abwasserreinigung und Kehrlichtbeseitigung

Am 21. Juni 1963 versammelten sich die Mitglieder des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute in Vaduz zu einer Vortrags- und Besichtigungstagung. Im administrativen Teil war infolge des Rücktritts des Präsidenten, Ing. F. BALDINGER, Vorsteher des kantonalen Gewässerschutzamtes in Aarau, der vakante Präsidialposten neu zu besetzen. Ohne Gegenstimme wurde Ing. A. JOST, Stadtgenieur in Schaffhausen, gewählt.

Im anschließend folgenden öffentlichen Teil wurden Vorträge über den heutigen Stand des Gewässerschutzes im Fürstentum Liechtenstein gehalten. Ing. E. OSPELT, Vaduz, gab zuerst einen Überblick über die Topographie des Landes und über die wirtschaftliche Entwicklung in Liechtenstein. Nach dem Zweiten Weltkrieg setzte eine starke Industrialisierung ein, die eine Reihe von Planungsarbeiten, namentlich auf dem Gebiete der Abwasserreinigung und der Kehrlichtbeseitigung, notwendig machte. Nachdem im Jahre 1957 das Gesetz über den Gewässerschutz angenommen worden war, konnten die Projektierungsarbeiten für generelle Kanalisationsprojekte, Kläranlagen und Kehrlichtbeseitigungsanlagen in Angriff genommen werden. Heute steht in Vaduz bereits die mechanische Kläranlage für Vaduz und Triesen in Betrieb. Die Erstellung des biologischen Teils der Anlage steht bevor. Zudem ist das Fürstentum Liechtenstein an der Kehrlichtverwertungsanlage der Region Werdenberg-Liechtenstein in Buchs beteiligt, in welcher die festen Ab-

fälle eines Gebietes mit 40 000 Einwohnern verarbeitet werden. Im übrigen sind Projekte für generelle Kanalisationspläne, für weitere Abwasserreinigungsanlagen sowie für Industriekläranlagen in Ausarbeitung. Der Referent überzeugte die Zuhörer, daß im Fürstentum Liechtenstein die Probleme des Gewässerschutzes tatkräftig bearbeitet und der Lösung entgegengeführt werden. – Ing. W. HAGER, Uznach, referierte über die in Liechtenstein vorliegenden Projekte und die bereits erstellten Werke. Es sind dies die Abwasserreinigungsanlage Vaduz-Triesen für das Abwasser von 6000 Einwohnern sowie eine Reihe von Kanalisationsanlagen und Abwasserpumpwerken. Die Aufgaben sind oft schwierig wegen den besonderen topographischen Verhältnissen. Das Gelände ist einerseits sehr flach, so daß die Kanalisationen nur wenig Gefälle aufweisen dürfen. Zudem machen aber auch die steilen Hangegebiete eine sehr sorgfältige Planung notwendig.

Am Nachmittag folgte die Besichtigung der erstellten Werke in Liechtenstein und Buchs. Der Besuch der mechanischen Kläranlage Vaduz-Triesen stand unter der Führung von Ing. W. HAGER. – In Buchs gab Gemeinderat GROB einen Überblick über den Stand der dortigen abwassertechnischen Sanierungsmaßnahmen und Ing. W. KNOLL, St. Gallen, berichtete über die technischen Einzelheiten der Kläranlage, in welcher das Abwasser von 6000 Einwohnern mechanisch und biologisch nach dem Belebtschlammverfahren gereinigt wird. Hierauf wurde die Kehrlichtverwertungsanlage für die Region Werdenberg-Liechtenstein in Buchs unter der Führung von Gemeinderat R. GIGER besichtigt. Das nach dem System der Firma Gebr. Bühler, Uzwil, erstellte Werk verarbeitet den Hauskehrlicht und die Industrieabfälle aus 17 Ortschaften.

Die Tagung hinterließ den Eindruck, daß an der östlichen Grenze unseres Landes links und rechts des Rheins die Gewässerschutzprobleme mit besonderem Eifer angepackt werden.

F. Zehender

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr / Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Mai 1963, kumulativ für Januar bis Mai 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962
Maschinen und Apparate	233 449	996 554	192 196	887 755	148 773	681 340	146 449	662 797
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	49 338	232 975	42 042	202 367	48 466	226 233	45 728	216 118
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	38 165	169 047	33 074	156 088	21 382	94 688	18 719	86 653
Diverse Fahrzeuge	4 107	24 050	3 473	31 021	180 060	654 257	140 050	669 204
Diverse Metalle	45 335	199 002	42 711	194 295	137 765	674 604	147 943	752 255
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	29 607	136 616	22 211	113 067	30 597	165 285	33 597	137 240
Uhren	125 263	543 080	117 295	532 451	4 291	18 204	3 962	17 882
Chemische Erzeugnisse	174 161	811 539	159 213	763 617	114 928	514 447	107 004	496 310
Textilien*	92 229	478 034	87 663	456 204	107 187	553 265	93 331	490 479
Erzeugnisse übriger Industrien	107 180	491 688	89 633	438 045	482 990	2 094 304	402 247	1 877 147
Total	898 834	4 082 585	789 511	3 774 910	1 276 439	5 676 627	1 139 030	5 406 085

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 13,85 % + 8,15 % + 14,04 % + 10,33 % + 12,06 % + 5,00 % + 17,72 % + 16,10 %

* Ohne Position 5910.01.

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1963, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963	Mai 1962	Total Jan.-Mai 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2838	11202	2554	11377	13061	55757	12474	54397
Organische chemische Erzeugnisse	29	49001	251830	45719	222991	31526	154327	30757	150382
Pharmazeutische Erzeugnisse.....	30	39714	166509	34576	167181	6452	29360	5340	27693
Düngemittel	31 a	247	606	116	723	3145	12200	3338	12060
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	46178	210823	41378	198317	7615	32347	6915	33474
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	7600	31109	6710	27290	4826	19474	3475	15349
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4900	21061	4346	19555	2842	13079	2642	11924
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	761	3595	682	3211	1467	5381	1264	5586
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	192	854	174	1428	248	1242	248	1170
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	28	88	16	59	284	1292	288	1253
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	9865	52727	10531	54063	5494	25545	5507	25653
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	9512	44742	8854	43334	20492	89841	19047	84338
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3325	16393	3557	14088	17476	74602	15709	73031
Total		174161	811539	159213	763617	114928	514447	107004	496310

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 18,78 % + 6,27 % + 21,10 % + 12,80 % + 7,40 % + 3,65 % + 3,29 % + 7,19 %

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.

Afghanistan

Am 22. April 1963 ist der neue afghanische Zollltarif in Kraft getreten. Die Zölle wurden bei den meisten Positionen erheblich erhöht.

Uruguay

Die Regierung hat am 29. Mai 1963 die Goldparität des Peso um etwa 30 % herabgesetzt. Die neue Parität zum US-\$ wurde amtlich auf 14,99 uruguayische Peso für 1 US-\$ festgelegt.

USA

Am 1. Juli 1963 ist die zweite Rate der Zollzugeständnisse der USA aus der Dillon-Runde in Kraft getreten.

Pakistan

Nach einer Verordnung vom 7. Mai 1963 wird bei der Einfuhr von Rohmaterialien zur Herstellung von Emulsionsfarben, Lacken, Firnissen und anderen Farben Zollvergütung gewährt. Bedingung ist, daß die genannten Fertigwaren exportiert werden.

Peru

Gemäß Gesetz Nr. 14341 vom 31. Dezember 1962 wurde die Stempelsteuer, die in Peru auf Rechnungen für Einfuhrwaren bisher 2,5 % betrug, ab 1. Januar 1963 auf 4 % erhöht.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Energie atomique et protection contre les radiations en Suisse (Manuel). Publié par l'Association Suisse pour l'Energie Atomique. 350 pages. FABAG-Fachschriften-Verlag, Zürich 1963. Classeur Fr. 45.-. - Avec l'apparition de l'énergie atomique et des applications des substances radioactives, un nouveau monde de la technique est apparu; son développement très rapide a entraîné toute une organisation nouvelle, mal accessible au non-initié; d'autre part, les dangers qui pourraient résulter d'une libération inconsidérée de cette

nouvelle forme d'énergie, ou d'un emploi malhabile des substances radioactives, ont obligé nos autorités à préparer une législation spéciale et fort précise. C'est pourquoi l'Association Suisse pour l'Energie Atomique, en collaboration avec le Délégué aux questions d'Energie Atomique, a jugé utile de préparer un manuel rassemblant les données les plus utiles concernant la législation, l'administration et l'organisation dans le domaine des utilisations pacifiques de l'énergie atomique en Suisse. Elle s'est donné pour tâche de présenter un

ouvrage facile à consulter d'une part, et susceptible d'être régulièrement remis à jour: elle y est parvenue en éditant un cartable à anneaux format 20×23 cm, à feuilles interchangeables. Elle a même réussi le tour de force de publier simultanément deux éditions sœurs, en langues allemande et française. – La première partie expose le développement de l'énergie atomique en Suisse et donne les caractéristiques des trois réacteurs principaux en développement. La seconde partie constitue un guide de la réglementation suisse et répond aux questions concrètes que peut se poser le praticien en matière de combustibles nucléaires et résidus, d'installations atomiques, de radiations ionisantes, de responsabilité civile, d'assurances, et de droit des brevets. La troisième partie est la reproduction *in extenso* des différents textes légaux: arrêtés, lois, ordonnances et prescriptions, ainsi que de conventions internationales ratifiées par notre pays. – La partie suivante énumère les autorités en matière d'énergie atomique et de protection contre les radiations dans notre pays: offices fédéraux et commissions fédérales. La coopération internationale à laquelle notre pays participe constitue une autre partie où sont notamment décrits les accords bilatéraux d'une part, et les grandes organisations internationales en matière d'énergie atomique, ou touchant à ce domaine. Dans la division qui suit sont présentés successivement nos centres de recherches nucléaires, nos écoles polytechniques et universités (plus particulièrement les instituts qui se préoccupent de l'énergie nucléaire ou de ses applications), les techniciens intéressés à l'enseignement de disciplines touchant à l'énergie nucléaire, d'autres centres de recherches et enfin le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique et la Commission pour l'encouragement des recherches scientifiques. Les trois dernières parties décrivent les associations dans le domaine de l'énergie atomique, l'organisation de l'économie atomique et enfin la documentation en matière nucléaire. – Cet ouvrage précieux est destiné tout autant aux milieux scientifiques, industriels, commerciaux et administratifs auxquels il servira de guide; en permettant à chacun de gagner du temps et d'être mieux renseigné, en resserrant les liens entre les différents groupes intéressés à l'énergie nucléaire qui se connaîtront mieux ainsi, ce manuel contribuera certainement à l'avancement de la science et de la technique nucléaire dans notre pays. P. Lerch

Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Von HANS MEIER. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 7. XVI + 471 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 79.–. – Es ist sehr verdienstvoll, daß H. MEIER es unternommen hat, mit dem vorliegenden Buch eine allgemeine und sehr umfassende Übersicht zu geben über die Photochemie der organischen Farbstoffe. Nach einer knappen Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der Lichtabsorption von Farbstoffen werden in den folgenden Kapiteln die Lumineszenz, photochemische Umsetzungen und der lichtelektrische Effekt organischer Farbstoffe diskutiert. Der Rest des Buches ist dann speziellen photochemischen Reaktionen gewidmet, wobei u. a. photographische Prozesse (Sensibilisierung, Farbenphotographie), physiologische Wirkungen des Lichts (photodynamische Schädigung von Zellen und Organismen, Lichtkrankheiten), der Sehvorgang und die Photosynthese behandelt werden. In einem Anhang wird schließlich kurz auf das Problem der Energieübertragung bei biologischen Prozessen eingegangen. Da bei der außerordentlichen Fülle des besprochenen Materials die einzelnen Kapitel oft nur kurz gestreift werden, ist die sehr gute Literaturdokumentation (1233 Zitate), die Arbeiten bis 1962 umfaßt, eine wertvolle Hilfe, um sich in ein bestimmtes Gebiet einzuarbeiten. Es liegt in der Natur des gebotenen Stoffes, daß die Behandlung weitgehend vom Standpunkt des Physikochemikers aus erfolgt. Der synthetisch arbeitende Farbstoffchemiker oder der Textilchemiker wird das, was er sich wahrscheinlich unter dem Buchtitel vorstellt, nämlich eine Behandlung der Lichtechtheit von Textilfarbstoffen und der damit zusammenhängenden Probleme, nicht finden. Trotzdem ist diese Monographie auch für ihn interessant, da er die Grundlagen und die vielfältigen physikalisch-chemischen Phänomene der Photochemie hier in vortrefflicher Weise zusammengefaßt findet. Da die Photochemie auch die Gebiete der Physik, Biochemie, Botanik und Medizin berührt, werden auch Spezialisten dieser Richtungen in MEIERS Buch viel Anregung finden. O. Stamm

Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln. Herausgegeben von G. JANDER, H. SPANDAU und C. C. ADDISON. Band I, Teilband 2: *Organic Reactions in Liquid Ammonia*. Von H. SMITH. XV + 363 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, und Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden DM 55.20. – Die Verlage Vieweg in Braun-

schweig und Interscience (John Wiley) in New York planen die Herausgabe einer auf 8 Bände vorgesehenen, teils deutsch, teils englisch geschriebenen Buchreihe über Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln. Der vorliegende 2. Teil von Band I behandelt Reaktionen organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. Nach einleitenden, kurzen Kapiteln über Ammoniumkomplexe, Löslichkeit, Leitfähigkeit und andere Eigenschaften organischer Verbindungen in Ammoniak werden eingehend die heterolytischen Reaktionen, Aminolysen und Reduktionen mit in NH_3 gelösten Alkali- und Erdalkalimetallen behandelt. Dazwischen findet man weitere Kapitel über Elektrolysen, Oxydationen und Kondensationsreaktionen in NH_3 . Die Darstellung der Reaktionen, für die sich das Arbeiten in flüssigem Ammoniak bereits erfolgreich eingebürgert hat (z. B. Reduktionen mit Metallen), ist sehr gut gelungen, da sie offensichtlich auf eigener Erfahrung beruht, und da sie die theoretischen Grundlagen ebenfalls berücksichtigt. Weniger befriedigend ist die Besprechung von solchen Reaktionen, über die bis jetzt nur sporadische Untersuchungen gemacht wurden, so z. B. die Diskussion nucleophiler aromatischer Substitutionen, die nach dem bimolekularen Mechanismus ablaufen (S. 80ff.), wo klarer zwischen Zwischenprodukt und Übergangszustand differenziert werden sollte. Grundsätzlich kann man sich fragen, ob das Vorgehen der Herausgeber – zuerst 7 Bände spezielle Chemie der verschiedenen ionisierenden Lösungsmittel, zum Schluß erst ein Band *Allgemeine Theorien und praktische Bedeutung* – richtig ist. Dies führt dazu, daß die Autoren grundsätzliche Eigenschaften der einzelnen Lösungsmittel nur am Rande berühren: So wird hier nur kurz auf die wichtige Erscheinung hingewiesen, daß die Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren in Ammoniak viel größer ist als in Wasser. H. Zollinger

Grundriß der makromolekularen Chemie. Von B. VOLLMERT. XII + 507 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 48.–. – Unter den zahlreichen Einführungen in das Gebiet der makromolekularen Chemie gebührt dem vorliegenden Grundriß eine bevorzugte Stellung. Man spürt beim Lesen des Buches die große praktische Erfahrung des Verfassers, die auf seine langjährige Tätigkeit in der Industrie zurückgeht. Besonders hervorzuheben ist der klare Stil und die präzise Formulierung der Begriffe. – Nach einer allgemeinen Einleitung über die Definition des Molekülbegriffes, das Molekulargewicht und die Polymolekularität werden die Strukturprinzipien, die Synthese und Reaktionen makromolekularer Verbindungen behandelt. Die folgenden Kapitel sind der Polymerisation, der Polykondensation und Polyaddition gewidmet. Andere Kapitel beschreiben die Eigenschaften des freien Makromoleküls, die Molekulargewichtsbestimmungen, Molekulargewichtsverteilung, die Molekülgestalt und das statistische Knäuel. Das letzte Kapitel behandelt die makromolekularen Aggregatzustände und die zwischenmolekularen Kräfte. Dabei wird der Gelzustand, der Glaszustand und die Kautschukelastizität kritisch betrachtet. Eine große Anzahl von Literaturhinweisen – geordnet nach den einzelnen Arbeitsgebieten – und ein umfangreiches Sachregister erleichtern das Auffinden von Literaturstellen. – Das Buch ist sowohl für den Studierenden wie für den Fachmann ein ausgezeichnetes Ratgeber, der den neuesten Stand des Gebietes wiedergibt und daher in keiner Bibliothek fehlen sollte. Druck und Ausstattung sind, wie bei allen Büchern des Springer-Verlags, vorzüglich. H. Hopff

Radiation Effects on Organic Materials. Von R. O. BOLT und J. G. CARROLL. XVI + 576 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 13.50. – In dem vorliegenden Werk wird die Einwirkung der Kernstrahlen auf organische Flüssigkeiten, Festkörper und Gase behandelt. Bei der großen Bedeutung, die die Kernphysik inzwischen gewonnen hat, entspricht die Zusammenfassung des bisher vorliegenden Untersuchungsmaterials einem Bedürfnis, dem das vorliegende Werk weitgehend Rechnung trägt. Die einzelnen Kapitel sind jeweils durch Fachleute behandelt, die sich selbst mit den Forschungsarbeiten auf bestimmten Gebieten beschäftigen. Dabei ist die Literatur bis in die neueste Zeit (1961/62) berücksichtigt. – Im ersten Kapitel werden einige grundlegende Begriffe der Kernphysik behandelt, während das zweite Kapitel der Wirkung der Strahlung auf die Materie im allgemeinen gewidmet ist. Die Kapitel drei und vier behandeln den Mechanismus der chemischen Wirkung von ionisierter Strahlung und die Strahlungschemie von reinen Verbindungen. Die Kapitel fünf, sechs und sieben beschreiben die Wirkung der Bestrahlung auf Polymere, Kunststoffe und Elastomere. In weiteren Kapiteln wird die Einwirkung der Bestrahlung auf spezielle Körperklassen (Kühlmittel, Schmierstoffe, Klebstoffe, Textilien, Anstrichstoffe, Dielektrika, Brennstoffe, Kohle, Holz und Explosivstoffe) dargestellt.

Das letzte Kapitel schließlich behandelt die durch Bestrahlung erzielten Verbesserungen von Werkstoffen, z.B. für das Cracken von Kohlenwasserstoffen, das Vernetzen von Polyäthylen, das Vulkanisieren von Plastomeren und Pfropfen von Monomeren auf Polymere. Dabei wird jeweils zu prüfen sein, ob die gleichen Wirkungen nicht durch bereits bekannte Verfahren zu erzielen sind. Auf jeden Fall kann man der Strahlungschemie für die Zukunft eine steigende Bedeutung voraussagen. – Das vorliegende Werk, das hauptsächlich für wissenschaftlich interessierte Chemiker und Ingenieure geschrieben ist, bietet sehr viele Anregungen, obwohl gewisse Gebiete, wie z.B. die Lebensmittel, Arzneimittel und wäßrige Lösungen von organischen Substanzen, nicht behandelt werden. Allen an der Strahlungschemie interessierten Wissenschaftlern kann das Buch wärmstens empfohlen werden.

H. Hopff

Organic Syntheses, Vol. 42. Herausgegeben von V. BOEKELHEIDE. X + 118 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 32 s. – Der neue Band (vgl. Besprechungen der Bände 38, 39 in *Chimia* 14 [1960] 271 und 40 in *Chimia* 15 [1961] 294) enthält die verlässlichen Herstellungsvorschriften für weitere 35 organische Verbindungen. Besonders wertvoll sind solche, welche als Beispiele für allgemein anwendbare Methoden dienen. So zeigt die Herstellung von 2,2-Difluorbernsteinsäure ein neues Cycloadditionsverfahren zum Cyclobutan. Die Herstellung von [2,2]-Paracyclophan repräsentiert eine wertvolle Dimerisationsmethode. Es wird ferner ein Beispiel einer katalytischen *cis*-Perhydrierung gegeben und unter anderem noch eine neue Anwendung der Aminoxyd-Chemie für nucleophile Substitutionen. Schließlich sei noch die Herstellung von 9,10-Dihydroanthracen erwähnt, einem Reagens, welches eine homolytische Wasserstoffübertragung gestattet. Hervorgehoben sei zuletzt noch der am Schluß jeder Präparation angefügte Hinweis auf wertvolle Eigenschaften der Herstellungsmethode oder der dargestellten Verbindung.

H. Schaltegger

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application. Vol. X. Par J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. 560 pages. Masson & Cie, Paris 1962. Relié 180 NF. – Après la parution, en 1961, des volumes VII et VIII de cette intéressante collection et celle, en 1962, du volume IX (voir *Chimia* 16 [1962] 170), qui abordait l'étude des hétérocyclisations, on attendait avec impatience le volume X, qui la poursuivait. Ce dernier volume, aussi bien par la richesse et la clarté de son contenu que par la perfection de sa présentation, ne le cède en rien aux autres en valeur. Tandis que le volume IX décrivait les hétérocyclisations «monomoléculaires» qui, par la fermeture de chaînes sur elles-mêmes, conduisent à des systèmes hétérocycliques, le présent volume s'occupe des hétérocyclisations dites «bimoléculaires» qui, en unissant deux tronçons de chaînes, établissent des liaisons entre hétéroatome et carbone ou entre hétéroatomes. Les possibilités de synthèses basées sur ce principe sont très nombreuses et les hétérocycles formés, d'une extrême variété. Le système adopté par les auteurs, qui a déjà fait ses preuves dans les précédents volumes, réussit à mettre de l'ordre dans les connaissances que l'on a de ce vaste domaine. Il classe les hétérocyclisations bimoléculaires en sept types principaux (de A à G), qui, à leur tour, se subdivisent en un plus ou moins grand nombre de types secondaires, suivant la nature des fonctions réactives et celle des hétéroatomes. On trouvera donc la formation d'un hétérocycle déterminé sous plusieurs rubriques, p. ex. celle du cycle des diazépines dans quatre sections différentes, suivant le type de cyclisation. Cela n'est pas un inconvénient, car la présentation typographique des tableaux, très parlante, permet de repérer sans peine le cycle cherché. La multiplicité des synthèses connues a entraîné une extension assez considérable: le volume IX comprenait 326 pages, le présent volume en compte 560. Après 8 pages de synoptique où sont schématisés les types considérés, 49 pages exposent les principes et leurs applications; sur 200 pages environ sont formulés et commentés des exemples bien choisis; suivent 200 pages de tableaux où sont énumérées, dans l'ordre de codification des types, plus de 2300 réactions avec les indications: cycle formé, produit de départ et réactifs, produit obtenu, rendement et référence bibliographique. L'ouvrage se termine par une suggestive et très utile récapitulation des cycles (84 pages), avec renvoi aux divers volumes de la collection. Le présent volume X représente sans conteste un important enrichissement; la série des *Cahiers de synthèse organique*, qui sera complétée par deux derniers volumes, est, dans son état actuel déjà, un instrument de travail très précieux pour le chimiste organicien.

L. Chardonnes

Chemische Unkrautbekämpfung. Von H. KURTH. Zweite, überarbeitete Auflage. XII + 302 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 25.50. – Das Erscheinen einer neu bearbeiteten Auflage der *Chemischen Unkrautbekämpfung* nach kaum zwei Jahren spricht nicht nur für das große Interesse, das diesem Zweig des Pflanzenbaues entgegengebracht wird, sondern auch und ebenso sehr für die Fortschritte in ihrer Entwicklung und das Bedürfnis, darüber orientiert zu werden. Bei der Neubearbeitung konnte die frühere Stoffeinteilung beibehalten werden. Im allgemeinen Kapitel sind Angaben über die wirtschaftlichen Schäden, die durch Verunkrautung der Kulturen entstehen, zu finden, mit einem Hinweis auf den Wert der hergebrachten wirkungsvollen Kulturmaßnahmen, wie Fruchtwechsel, Saatgutreinigung, Saatgutwahl, Saatgutpflege usw. Neben Verhinderung der Ertragsverluste drängt sich erhöhte Unkrautfreiheit auch im Hinblick auf den rationellen Einsatz der Vollerntemaschinen auf. Nach Angaben über die Biologie der Unkräuter wird überblickt die Entwicklung der chemischen Unkrautbekämpfung und ihrer Anwendung dargestellt. Diese Kapitel finden vor allem das Interesse der Fachleute, die sich mit der Fabrikation sowie der Entwicklung neuer Mittel befassen, und lassen allgemein erstaunen darüber, wie konsequent und erfolgreich nach Mitteln mit spezifischer Wirksamkeit gesucht wird, wozu die Herbizide mit Hormoncharakter die Basis bilden. Unter ihnen kommt nach Anwendung und Wirkung den Triazinderivaten, deren phytotoxische Wirkung in den Laboratorien der Firma Geigy, Basel, entdeckt wurde, allergrößte Bedeutung zu. – Der Pflanzenbauer und sein Berater finden in den Kapiteln V über die spezielle Unkrautbekämpfung und Bekämpfungsmöglichkeiten einiger verbreiteter Unkrautarten, diese alphabetisch geordnet, und VI über die Bekämpfungstechnik wertvolle Ratschläge. – Im Anhang sind die Namen, Abkürzungen und Strukturformeln der bekannten Herbizide, nach Ausgangsstoffen gruppiert, aufgeführt, während das 30 Seiten umfassende Literaturverzeichnis das Nachschlagen der Originalarbeiten erleichtert. Gesamthaft handelt es sich um ein Kompendium der chemischen Unkrautbekämpfung, das die Fachleute in Industrie, Forschung und Beratung sowie der Pflanzenbauer gerne und mit Gewinn zur Hand haben werden.

L. Gisiger

On the Mineral Nutrition of Some Tropical Crops. Von E. MALAVOLTA, F. A. F. MELLO und M. O. C. BRASIL SOBR. 155 Seiten, 6 Mappen, total 60 Tafeln über Mangelerscheinungen enthaltend. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. Gebunden Fr. 21.50. – Das ansprechend ausgestattete, sehr systematisch aufgebaute Werklein ist in acht Kapitel gegliedert. Die beiden ersten Kapitel geben Auskunft über die lebenswichtigen Elemente und ihre Bedeutung sowie den Boden als Nährstofflieferant und das Düngedürfnis. Der Spezialist findet auf engem Raum neueste Erkenntnisse über die Funktionen der einzelnen Makro- und Mikronährstoffe sowie über die Entstehung und Erkennung des Düngedürfnisses zusammengestellt. Die kurzgefaßten Ausführungen über die Geschichte und die wirtschaftliche Bedeutung sowie den Bedarf an Makro- und Mikronährstoffen von sechs tropischen Nutzpflanzen (Kaffee, Zuckerrohr, Zitronen, Ananas, Eukalyptus und Baumwolle) geben dem für diese Kulturen besonders interessierten Pflanzler wertvolle, praktische Hinweise, während dem Physiologen und Agromomen (Agrikulturchemiker) das Studium der ebenso systematischen wie klaren Erörterungen über die verschiedenen Makro- und Mikronährstoffe im allgemeinen und im besonderen Teil viele Einzelheiten vermittelt, die auch für andere Kulturen Gültigkeit haben. Dabei verdienen die 60 farbigen Tafeln über Mangelerscheinungen ganz besondere Aufmerksamkeit.

L. Gisiger

Lehrbilsammlung Kunststofftechnik, 1. Teil: *Kunststoffverarbeitung*. Von J. ZÖHREN und A. H. HENNING. Bearbeitet im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie. 101 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Kartiert DM 9.50. – Das Büchlein enthält 280 Prinzipskizzen und Photos und die dazugehörigen Erläuterungen über die Verarbeitung von Kunststoffen (Zerkleinern, Kneten, Walzen, Formpressen, Spritzgießen, Gießen, Flamm-spritzen, Schäumen, Schweißen usw.), die als Lehr- und Lernunterlage der Verfahrenstechnologie für den angehenden Kunststoffingenieur und -techniker bestimmt sind. Eine große Zahl der Bilder kann jedoch auch gut bei Vorlesungen über die Chemie der Kunststoffe verwendet werden. Die Abbildungen sind recht instruktiv. Sie können als Diapositivstreifen bei der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, Frankfurt am Main, bezogen werden. Ein zweiter Teil (Anwendung und Eigenschaften) ist in Vorbereitung. Angeregt sei, eine ähnliche Sammlung über Prüfverfahren herauszubringen.

H.-G. Elias

Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Lfg. I. Von S.W.SOUČI, W.FACHMANN und H.KRAUT. 28 Seiten + 200 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1962. Ringbuch DM 40.-. – Die grundlegenden Erkenntnisse der Ernährungsphysiologie über die Bedeutung der einzelnen Bestandteile unserer Lebensmittel können eine breite praktische Nutzenanwendung nur dann erfahren, wenn auch die Zusammensetzung der Lebensmittel weitgehend bekannt ist und die entsprechenden Daten vor allem leicht zugänglich sind. Wohl sind in neuerer Zeit derartige Zusammenstellungen erschienen. Deren Angaben waren jedoch meist zu wenig umfassend oder aber nicht durchwegs gesichert. Angesichts dieser unbefriedigenden Situation hat das deutsche Bundesministerium für Ernährung den bekannten Autoren SOUČI, FACHMANN und KRAUT den Auftrag erteilt, unser heutiges gesichertes Wissen über die Zusammensetzung der Lebensmittel in tabellarischer Form zusammenzustellen. – Heute liegt nun der erste von insgesamt drei Teilen dieses umfassend angelegten Werkes vor, das Angaben über rund 600 Lebensmittel enthalten wird. Das Ergebnis darf ohne Übertreibung als vorbildlich und grundlegend bezeichnet werden. Im Bestreben, möglichst zuverlässige Werte aufzuführen, wurden nur Analysendaten verwertet, die nicht weiter als 1949 zurückliegen. Zum Teil wurden die Werte samt Schwankungsbreiten aus mehr als 500 Einzelbestimmungen statistisch berechnet. Wo nur wenige Analysenzahlen vorlagen, ist dies aus der Art der Angabe ohne weiteres ersichtlich. Die pro Lebensmittel angegebenen Komponenten betragen zwischen 40 und 50 und setzen sich vor allem aus folgenden Gruppen zusammen: Wasser, Eiweiß, Gesamtlipide, Gesamtkohlenhydrate, Rohfaser, Mineralstoffe und Spurenelemente (13), Vitamine (14), essentielle und andere wichtige Aminosäuren der Proteine (12), Fettsäuren, Zucker, Fruchtsäuren. Eigentliche Vollanalysen liegen zwar erst bei wenigen Lebensmitteln vor, doch ist vorgesehen, die Tabellen laufend zu ergänzen, weshalb für das Werk auch die Ringbuchform gewählt wurde. – Diese Nährwerttabellen sind vornehmlich für die Praxis gedacht und werden daher allen jenen Stellen als Berechnungsgrundlage unentbehrlich sein, die sich mit der Zubereitung einer optimalen Kost zu befassen haben (Groß- und Spitalküchen, Volksernährung, Diätetik usw.). Aus diesem Grunde wurde nicht nur die Gesamtzusammensetzung der Lebensmittel angegeben, sondern auch der jeweilige Küchenabfall bzw. die Gehalte im eßbaren Anteil des eingekauften Lebensmittels. Im Hinblick auf diese Zweckbestimmung sahen wir das Werk gerne ergänzt durch entsprechende Angaben über die Anforderungen an eine optimale Ernährung. – Daneben gehören diese Tabellen vor allem in die Hände der Lebensmittelchemiker und Ernährungsphysiologen, welchen sie in Praxis und Forschung von nicht zu unterschätzendem Nutzen sein werden. E.Baumgartner

Fachliteratur des Chemikers. Von A.NOWAK. 156 Seiten VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962. Broschiert DM 9.80. – Dieses aus der Praxis entstandene Buch ist eine Einführung in die Systematik und Benützung der Fachliteratur mit einer Übersicht über wichtige Werke. Wir stimmen mit der von Prof. Dr. G. RIENÄCKER in seinem Geleitwort geäußerten Ansicht voll überein und begrüßen das Erscheinen dieser Anleitung zur Literaturrecherche, denn bei der enormen Zunahme der Fachliteratur ist es für den Studenten der Chemie immer schwieriger, sich innert nützlicher Frist zurechtzufinden. Der Autor behandelt das ganze Gebiet der Chemie inklusive verfahrenstechnischer Literatur. Das erste Kapitel behandelt die Rolle der Literaturarbeit in der Chemie. Es folgen die weiteren Hauptkapitel: Die Identifizierung eines Stoffes; das Aufsuchen eines Herstellungsverfahrens; das Aufsuchen der Literaturstelle für eine chemische Reaktion oder eine allgemeine Arbeitsvorschrift; die Bibliographie eines Stoffes oder Gegenstandes; Bibliotheksprobleme des Chemikers. Das letzte Kapitel behandelt die Abfassung einer wissenschaftlichen Arbeit. Hier visiert der Verfasser besonders das sogenannte «Zusammenschreiben» z.B. der Diplom- bzw. Doktorarbeit an und macht neben wertvollen Ratschlägen und Literaturhinweisen besonders auf stilistische Schwierigkeiten aufmerksam. Unseres Wissens existiert bis heute kein derartiges Buch in deutscher Sprache, das dem Studenten Hilfe und Erleichterung bringt, seine Aufgabe befriedigend zu lösen. Somit stellt die «Einführung» von NOWAK ein willkommenes und warm empfohlenes Buch dar. Man kann sich gut vorstellen, daß es dem Studenten schon vom anorganisch-analytischen Praktikum an ein nützlicher Begleiter sein wird. H.Schaltegger

The Electrochemistry of Semiconductors. Herausgegeben von P. J. HOLMES. Physical Chemistry, a Series of Monographs, Vol. X. XII + 396 Seiten. Academic Press, London/New York 1962. Gebunden 84s.

– Der vorliegende Sammelband bringt eine Reihe von Arbeiten verschiedener Autoren, die das elektrochemische Verhalten der Oberfläche von Halbleiterphasen zum Gegenstand haben. Der Herausgeber versucht, einen Überblick über die physikochemischen Grundlagen eines Forschungsgebietes von so großer praktischer Bedeutung zu vermitteln, wobei bewußt auf die Darstellung weniger intensiv bearbeiteter Grenzbereiche (katalytische Effekte) sowie genereller Aspekte der Festkörperphysik (Bändertheorie, Kristallwachstum) verzichtet wird. – Das Werk enthält mehrere Kapitel, die von allgemeinerem elektrochemischem Interesse sind, so etwa eine Einführung in die moderne Terminologie elektrochemischer und thermodynamischer Begriffe unter besonderer Berücksichtigung der Halbleiterkenngrößen oder die Abschnitte über Reaktionen an Germanium- und Siliciumelektroden und deren Thermodynamik. Breiter Raum wird der elektrolytischen Behandlung und dem Ätzen von Halbleiteroberflächen gewidmet. – *Inhalt*: 1. Definitions of Electrochemical and Thermodynamic Terms, and Their Relation to Semiconductor Parameters (H.F.GOEHR); 2. The Semiconductor-Metal Systems (A.R.PLUMMER); 3. Semiconductor Aspects of a Semiconductor Electrode (C.G.B.GARRETT); 4. Experimental Information on Electrochemical Reactions at Germanium and Silicon Surfaces (D.R.TURNER); 5. Oxidation Reactions and Potentials of Germanium and Silicon (J.I.CARASSO und M.M.FACTOR); 6. Chemical Etching of Semiconductors (B.A.IRVING); 7. Practical Applications of Electrolytic Treatments to Semiconductors (J.I.PANKOVE); 8. Practical Applications of Chemical Etching (P.J.HOLMES). Eberhard Schmidt

Pyridine and Its Derivatives. Von E.KLINGSBERG. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 14, Part 3. Herausgegeben von A.WEISSBERGER. X + 914 Seiten. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 488s. – Aus der von A.WEISSBERGER herausgegebenen Serie der «Chemistry of Heterocyclic Compounds» ist ein neuer Beitrag erschienen: *Pyridine and Its Derivatives*, Part Three, der die Kapitel IX bis XII der Pyridinreihe enthält. Die Zusammenfassungen von WEISSBERGER (Eastman Kodak Research Laboratories) sind bereits in allen Industrie- und Hochschullaboratorien bekannt und neben ELDERFIELDS *Heterocyclic Compounds* die am meisten benützten Nachschlagewerke über heterozyklische Chemie, so daß an Stelle einer Buchkritik eher die Meldung über das Erscheinen des nächsten Bandes durchzugeben ist. Er ergänzt die bereits publizierten 13 Bände über andere Heterozyklen und die Teile 1,2 und 4 der Pyridinchemie in wertvoller Weise. Als Herausgeber der vier Pyridinbände zeichnet E.KLINGSBERG (American Cyanamid Co.). Von den einzelnen Kapiteln des 3. Bandes sind die Aminopyridine durch A.S.TOMCUFCIK und L.N.STARTER (American Cyanamid Co.) bearbeitet worden, die Pyridincarbonsäuren durch E.P.OLIVETO (Schering Corp.), die Pyridinseitenkettensäuren durch J.C.GODFREY (Bristol Laboratories) und die Pyridinole und Pyridene durch H.MEISLICH (City University of New York). Der beschreibende Teil der vier Kapitel ist meist sehr kurz gehalten (15 bis 75 Seiten), während die wertvollen tabellarischen Zusammenfassungen, die neben der Formel den Schmelzpunkt und die Literaturangaben umfassen, zwischen 30 und 80 Seiten stark sind. Ein ausführliches Literaturverzeichnis beschließt jeden Beitrag. A.Marxer

Oxygenases. Herausgegeben von O.HAYAISHI. XII + 588 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 17.50. – Je mehr es im Verlauf der letzten Jahrzehnte gelungen ist, die Enzyme zu reinigen und zu isolieren, desto besser sind sie einer exakten Untersuchung ihrer physiko-chemischen Eigenschaften zugänglich geworden. Ihre Reindarstellung ist indessen auch eine Voraussetzung zum Studium des Wirkungsmechanismus. Dieser trivialen Tatsache wird man sich erneut bewußt, wenn man die neue Monographie über Oxygenasen zur Hand nimmt. Sie zeigt an verschiedenen Beispielen mit überzeugender Deutlichkeit, daß die Enzymologie im Begriffe steht, eine «exakte» Wissenschaft zu werden. – In den zwölf Kapiteln wird von kompetenten Fachleuten ein Überblick über diejenigen Enzyme gegeben, welche unter dem Begriff Oxygenasen zusammengefaßt werden. Die Abgrenzung dieser Klasse geht auf die O¹⁸-Studien von MASON und von HAYAISHI zurück, welche gefunden haben, daß bei gewissen Oxydationsvorgängen der Luft-O₂ im Sinne einer «Sauerstoff-Fixierung» in das Substratmolekül eingebaut wird. Nach einem allgemeinen Überblick, verfaßt vom Herausgeber, wird in einem speziellen Kapitel auf die Methoden eingegangen, wie sie beim Arbeiten mit O-Isotopen benützt werden. Die folgenden Abschnitte gelten einzelnen Vertretern, wie z.B. den phenoloxydierenden und Ringe hydroxylierenden Enzymen. In Anbetracht ihrer großen prak-

tischen Bedeutung wird in einem besonderen Kapitel auf diejenigen Oxygenasen eingegangen, welche an der Biosynthese von Sterinen und steroiden Hormonen beteiligt sind. Obgleich streng genommen nicht zu dieser Gruppe gehörig, werden auch die Peroxydasen (als Oxygenasen), die Cytochromoxidase, Hämoglobin und Myoglobin unter besonderer Berücksichtigung der zwischen Struktur und Reaktionsmechanismus bestehenden Beziehungen abgehandelt. – Wie bei diesem Verlag nicht anders zu erwarten, sind alle Beiträge gut illustriert und reichlich dokumentiert, so daß sich auch der nicht auf diesem Gebiet arbeitende Chemiker sehr wohl in dieser Monographie zurechtfinden wird. Wenn darin auch das Schwergewicht auf die chemischen Aspekte gelegt worden ist, so kann auch der Biologe viel Wissenswertes über die am O_2 -Transport beteiligten Atmungsenzyme aus diesem ebenso modernen wie anspruchsvollen Werk entnehmen.

H. Aebi

Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry. Von O. SAMUELSON. 474 Seiten. Almquist & Wiksell, Stockholm, und John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden Sw-Kr. 65.-. – Wer sich nicht durch die Lektüre von Originalarbeiten und Referaten ständig auf dem laufenden gehalten hat, kann sich anhand der Neuauflage des «Samuelson» davon überzeugen, wie intensiv die Anwendungsmöglichkeiten von Ionenaustauschern in den letzten Jahren studiert worden sind. Als Ergebnis intensiver Bemühungen ist besonders die große Zahl neuer Trennverfahren zu erwähnen. Wenn das Kapitel «Trennung von Metallionen» in der 1. Auflage noch einen Umfang von 8 Seiten aufwies, so stellt der entsprechende Abschnitt jetzt mit 62 Seiten einen Hauptteil des Buches dar. Dabei beleuchten die Sektionen «Trennung der Lanthaniden» mit 14 Seiten (1. Auflage: 1 Seite) und «Trennung der Actiniden» mit 18 Seiten (1. Auflage: 8 Zeilen!) den Beitrag der Ionenaustauscher zu diesen aktuellen Themen der anorganischen Chemie. – Wenn damit zunächst die wesentlichen Änderungen gegenüber der Erstauflage betont wurden, so darf die gründliche und sorgfältige Überarbeitung, die allen Teilen des Buches gleichmäßig zukommt, nicht unerwähnt bleiben. Man mag vielleicht bedauern, daß die Anwendungen in der organischen Chemie nicht mehr berücksichtigt werden und daß der Abschnitt über die Kinetik der Austauschvorgänge etwas zu knapp gehalten ist. Im ganzen gesehen ist aber die Neuauflage doch geeignet, den Ruf des Buches als das Standardwerk über Ionenaustauscher zu erhalten und zu festigen.

P. Schindler

Strahlenschutzpraxis. Thiemig-Taschenbücher über Atomenergie, Band 5 und 6. Verlag Thiemig, München 1962. Teil I: *Grundlagen.* Von W. JACOBI. VIII + 104 Seiten. Broschiert DM 9.80. Teil II: *Meßtechnik.* Von M. OBERHOFER. XII + 285 Seiten. Broschiert DM 14.80. – Das erste der beiden Taschenbücher (JACOBI) ist entstanden aus Vorlesungen, die im Rahmen der Isotopenkurse am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung in Berlin gehalten wurden, das zweite (OBERHOFER) aus Vorlesungen im Rahmen des Reaktoroperateur- und Strahlenschutztechniker-Ausbildungsprogrammes am Forschungsreaktor des Laboratoriums für Technische Physik der Technischen Hochschule München. Daraus geht der Kreis hervor, an den sich die Bücher in erster Linie richten. Sie sind bestimmt für solche Personen, die noch keinen Kontakt mit der Kerntechnik hatten, d. h. der Stoff ist in elementarer und für den Techniker und Studenten leichtverständlicher Art dargestellt. – Der erste Teil enthält in knapper Form die physikalischen und biologischen Grundlagen des Strahlenschutzes mit den wichtigsten Zahlenwerten und Formeln für die Dosisbestimmung bei äußerer und innerer Bestrahlung. Er behandelt zudem die derzeitige natürliche und künstliche Strahlenbelastung des Menschen und den Sinn der «höchstzulässigen Strahlendosen». Er geht auch auf die internationalen Strahlenschutzempfehlungen und auf die deutsche Strahlenschutzverordnung ein, die sich in den wesentlichen Zahlen, insbesondere in den «höchstzulässigen Bestrahlungen», mit den Vorschriften der Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung vom April 1963 deckt (die untere Grenze der Bewilligungspflicht ist jedoch bei uns um eine Zehnerpotenz höher angesetzt als in der Bundesrepublik). – Der zweite Teil soll vor allem zukünftiges Reaktorbedienungspersonal in die Lage versetzen, Strahlengefahren schnell erkennen, die dabei auftretenden Strahlungen qualitativ und quantitativ messen und wirksame Maßnahmen zur Verhinderung von Strahlenschäden ergreifen zu können. Die verschiedenen Prinzipien des Strahlennachweises werden erörtert, der Bau der Strahlendetektoren und Meßinstrumente, ihre Eichung und Kalibrierung werden mit Hilfe zahlreicher Abbildungen und Diagramme ausführlich erläutert. Ein umfangreiches Kapitel ist der Kontaminationsmessung gewidmet. In einem Anhang sind die wichtigsten im Handel erhältlichen Meß-

instrumente (Stand März 1961) zusammengestellt. – Die beiden handlichen Taschenbücher, deren Gebrauch durch ein Register in jedem Bändchen erleichtert wird, können von großem Nutzen sein nicht nur in Reaktorbetrieben, sondern auch in jedem Isotopenlaboratorium. Die Probleme der medizinischen Anwendung von radioaktiven Stoffen werden nicht behandelt.

G. Wagner

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. I. Von V. GOLD. XVI + 443 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 90 s.
- Chemische und biologische Auswirkungen der Abwasserbelastung des Rheines und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft.* Von W. HUSMANN. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1136. 137 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Broschiert DM 69.50.
- Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern.* Von W. HUSMANN, F. MALZ und H. JENDREYKO. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1153. 127 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Broschiert DM 54.80.
- Mécanismes électroniques en chimie organique.* Von M. JULIA. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. 113 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1963. Broschiert 16 F.
- Steroid Reactions: An Outline for Organic Chemists.* Von C. DJERASSI. VI + 657 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco 1963. Gebunden \$ 9.75.
- Advances in Mass Spectrometry*, Vol. II. Proceedings of the Mass Spectrometry Conference held in Oxford, September 1961. Herausgegeben von R. M. ELLIOTT. XVIII + 628 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 7.
- Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. I, Part. 1. Von H. STEPHEN und T. STEPHEN. 960 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 10.
- Molecular Stills.* Von P. RIDGWAY WATT. High Vacuum Series, Vol. 2. XII + 351 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1963. Gebunden 70 s.
- Metall- π -Komplexe mit di- und oligolefinischen Liganden.* Von E. O. FISCHER und H. WERNER. Monographien zu *Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik*, Nr. 80. 142 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 19.-.
- Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds.* Von I. LINDQUIST. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IV. VI + 129 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 20.-.
- Chemical Applications of Group Theory.* Von F. A. COTTON. X + 295 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 88 s.
- The Role of Cellular Reactions in Adaption of Multicellular Organisms to Environmental Temperature.* Abstracts of the International Symposium on Cytoecology. Leningrad 1963. 86 Seiten. Academy of Sciences of the USSR Press, Moskau/Leningrad 1963. Broschiert.
- Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester.* Von G. SCHRADER. Dritte, neubearbeitete Auflage. XIII + 444 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 44.-.
- Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II: *Toxicology.* Von F. A. PATTY. Zweite, erweiterte Auflage. XXXII + 1547 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 300 s.
- Kleines Kunststoff-Wörterbuch.* Maschinen und Verfahren. In sechs Sprachen. Von A. M. WITTFORT. XII + 218 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 22.-.
- Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds.* Von F. M. DEAN. VIII + 661 Seiten. Butterworth, London 1963. Gebunden 120 s.
- Makromoleküle.* Von H. MELVILLE. 122 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963. Gebunden DM 13.80.
- Kunststoff-Handbuch.* Band II/1, *Polyvinylchlorid.* Herausgegeben von K. KREKELER und G. WICK. XX + 624 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 120.-.
- Anomalien bei Ionenaustausch-Vorgängen 1961.* Plenar- und Diskussionsvorträge des Symposiums über «Anomale Vorgänge an Austauschabsorbentien» in Weimar vom 13. bis 15. April 1961. Ionenaustauscher in Einzeldarstellung, Band 1. Herausgegeben von K. ISSLEIB. XII + 488 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1962. Gebunden DM 44.-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

New Analytical Technique, Developed by Perkin-Elmer

A major new instrumental technique for chemical analysis has been announced by the Instrument Division of the Perkin-Elmer Corporation. This development, called differential scanning calorimetry, is the basis for design of a new instrument, the Perkin-Elmer DSC-1. Technical sources within the company, which pioneered in the introduction of infrared spectrophotometers and gas chromatographs, expect this new advance to become a powerful weapon in the analytical chemist's arsenal.

According to NATHANIEL BRENNER, of Perkin-Elmer's technical staff, differential scanning calorimetry represents the application of modern electronic and mechanical technology to the well established principles of thermal analysis. This program has resulted in a new instrumental form in which the energy absorbed or liberated by a chemical compound or system as it is heated or cooled may be measured directly. The single unit combines the speed and convenience of differential thermal analysis (DTA) techniques plus the fundamental energy measurements conventionally obtained by laborious calorimetric methods. Performance advantages of the DSC-1 compared to conventional DTA or calorimetric techniques also include higher resolution, higher scanning speeds, smaller sample requirements, and excellent reproducibility of qualitative and quantitative data. The unit is also unique in that it may include within the system a thermal conductivity gas monitoring system for analysis of sample decomposition products.

The DSC-1 incorporates modern instrumental know-how and components—transistors, platinum resistance thermometers, multiplexed proportional temperature controllers, electronic differential power computers, and high speed closed-loop control circuitry. As a result, the chemist can now get a compact, convenient instrument with which fast analyses of high sensitivity, resolution, and reproducibility may be made on minuscule samples. The result of the analysis is a direct quantitative picture of the actual differential energy of transition, undisturbed by any effects of sample preparation procedure (since virtually none is necessary), sample packing density or geometry, reference material selection, or any of the other empirical bugaboos of conventional «DTA».

In the Perkin-Elmer DSC-1, sample and reference material are subject to either an increasing or decreasing temperature. A separate control system detects any difference between sample and reference temperature and simultaneously changes the heat applied to either the sample or reference in order to maintain them both at the temperature called for by the rate of change set into the overall control system. The instrument's actual measurement is the difference in electrical power required in maintaining sample and reference at the desired temperatures. Because this power is directly proportional to the quantity of energy involved in any change undergone by the sample, it can be directly correlated with the physical or chemical mechanism involved in the change.

Operating range of the Perkin-Elmer DSC-1 extends from minus 100 to plus 500°C. The instrument will scan temperatures automatically at fixed, reproducible rates up to 80 degrees per minute. Typical analyses can be carried out in ten minutes. Analytical output is recorded by a strip chart recorder and appears as peaks superimposed on a flat line.

The instrument, in addition to the recorder, consists of two sections. These are the analyzer and the control section. Provision is made in the analyzer unit for conducting analyses in atmospheres of inert gas which may be sampled by other techniques, such as gas chromatography, to provide additional information on products of sample breakdown or chemical change.

Ultraviolet-Visible Spectrophotometer

The first direct reading spectrophotometer which employs a precision diffraction grating to cover the entire ultraviolet and visible region has been announced by the Perkin-Elmer Corporation.

The diffraction grating employed with the Model 139 has 1440 lines per millimeter and measures 30 by 32 mm. The advantages of the grating are that it provides high sensitivity with narrow spectral band pass, as well as precise and stable wavelength measurement over a very wide spectral range. The grating also is necessary in order to

achieve high performance when using the instrument with flame and other atomic emission sources when sharp bands are obtained.

Although designed primarily for absorption spectrophotometry in the ultraviolet and visible regions, the Model 139 is a versatile spectral analytical instrument. Accessory attachments extend its application to flame photometry, atomic absorption, emission photometry and other measurements. Increased range and sensitivity can be obtained with a photomultiplier attachment. A recorder readout allows linear wavelength scanning of spectral data.

Normal range of the Model 139 for absorption spectrophotometry is 205 to 800 m μ . The available range is 180 to 1000 m μ . Wavelength accuracy is better than ± 0.5 millimicrons and wavelength reproducibility is better than 0.1 millimicrons. The instrument's detector is a single high sensitivity, wide range phototube manufactured by Hitachi, which covers the entire wavelength range.

The instrument has been designed as a compact unit. Monochromator, light source compartment, cell compartment and phototube and amplifier measure 25" wide by 22" deep by 8" high.

New Electrophoretic Apparatus for Biomedical, Chemical and Pharmaceutical Analyses

A new portable electrophoretic instrument capable of quantitative and qualitative biomedical, chemical and pharmaceutical analyses often unavailable through other techniques has been announced by Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (Conn.).

Designated the Model 238 Tiselius Electrophoresis Apparatus, the instrument uses a method widely applicable to analysis of protein mixtures and fractional purifications in the fields of biology, pathology, biochemistry and physical chemistry. It has proved to be of great importance in the analysis of physiological fluids such as blood sera and plasmas, hemoglobins, tissue extracts, cell extracts, cerebrospinal fluid, synovial fluid, egg and milk components, urine, lymph, chyle, and aqueous and vitreous humor.

It is also an important means for isolating and testing the purity of pharmaceuticals, hormones, antigens, venoms, viruses, gamma globulin, antibodies, enzymes, liver extracts, polymers, and latex compounds.

Using a technique based on the migration phenomenon of ions and charged particles under the influence of a charged electric field, electrophoretic separations and measurements are dependent on the varying mobilities of the component molecules in a solution.

A compact, fully self-contained instrument, the new Model 238 is suitable for lab bench operation. A viewing port with ground glass screen is conveniently located on the front panel. Changes in patterns and boundary formation can be continually observed by the operator, enabling him to see the exact pattern which he may wish to photograph. Two camera backs are provided for versatility: a viewer and film adapter for standard $3\frac{1}{4} \times 4\frac{1}{4}$ film packs and plates, and a Polaroid Land camera back.

The instrument measures $59 \times 19\frac{1}{4} \times 13$ " over-all and weighs 200 pounds. Single-phase power of 117 v, 60 cycles is used, with 50 cps available. The unit is priced at \$ 6000 with delivery in 90 days.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Uvitex MP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optisches Aufhellmittel zur Einarbeitung in Polyamidspinnmassen. Je nach Anwendungskonzentration lassen sich das natürliche Weiß des Polyamidmaterials verbessern oder brillante, starke Aufhellereffekte erzielen, welche einer nach konventionellen Methoden aufgehellten Polyamidware gleichwertig sind. *Uvitex MP* zeichnet sich durch hohe Ausgiebigkeit, gute Hitzebeständigkeit in der Verarbeitung und hervorragende Waschechtheit der erzielten Effekte aus.

® *Capadermgrund LK*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine stabile, hochdisperse, filmbildende Polyacrylat-Dispersion für die Bügelzurichtung von Leder aller Art. *Capadermgrund LK* zeichnet sich aus durch gute Transparenz, hohe Wasserechtheit, hohe Naß- und Trockenreibecktheit, geringe Thermoplastizität und Klebrigkeit, leichte Anfärbbarkeit, hohen Glanz, besonders gute Haftfestigkeit, beachtliche Kältebruchbeständigkeit und hohes Füllvermögen.

® Registrierte Marke

Struktur und theoretische Bedeutung der Edelgas-Verbindungen

Von P. HEMMERICH

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

Die Stabilität der Edelgas-Elektronenkonfiguration ist eine Erfahrungstatsache, welche seit Entdeckung dieser Elemente durch Lord RAYLEIGH und RAMSAY 1894–1898 allen Fortschritten der Experimentalchemie widerstanden hat – bis zum Jahre 1962. Die Edelgasstabilität ergibt sich andererseits auch theoretisch aus dem Pauli-Prinzip und den Regeln von HUND, welche von der neueren Atom- bzw. Molekül-Orbital-Theorie unverändert übernommen werden: Die *p*-Elektronenkonfiguration ist nur in den Edelgasen bereits in elementarem Zustand vollsymmetrisch und diamagnetisch, d.h. die Grundterme lauten 1S_0 .

Man sieht aber daraus, daß die Aufbautheorie des Periodensystems nur insofern Auskunft gibt über die Reaktivität der Edelgase, als deren Konfigurations-symmetrie oder magnetische Eigenschaften sich im Laufe einer chemischen Reaktion wesentlich ändern, was nicht unbedingt der Fall sein muß: Mit zunehmender Ordnungszahl, d.h. sinkender Ionisationsenergie des Gases, wird die durch Delokalisation von Valenzelektronen verursachte Symmetriestörung zunehmend geringer.

Schon um 1930 hat GRIMM¹ die Ionenbeständigkeiten in hypothetischen Edalgashalogeniden anhand von Kreisprozessen diskutiert und darauf hingewiesen, daß für die schweren Gase sogar die exergone Bildung ionogener Fluoride aus den Elementen im Bereich des Möglichen liegt. Dabei ist noch unberücksichtigt, daß für ein solches hypothetisches Ionenpaar, z.B. Xe^+F^- , eine beträchtliche Deformationsenergie anzunehmen ist, d.h. daß ein polares Molekülradikal XeF energieärmer sein dürfte als das analoge Ionenpaar. Eine rohe Abschätzung der anfallenden Bindungsenergie ist möglich aufgrund des Konzeptes der Elektronegativität (PAULING, MULLIKEN²), wonach für den Energieinhalt einer kovalenten Bindung A–B gilt

$$E_{AB} \sim \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}} + a(\epsilon_A - \epsilon_B)^2.$$

Für Edelgase verschwindet E_{AA} , so daß E_{AB} im wesentlichen von der Differenz der Elektronegativitäten ($\Delta\epsilon$) bestimmt wird. Aufgrund dieses Konzepts sind positive Energien zu erwarten für die Bindungen ArF , KrF , XeF , RnF sowie XeCl und RnCl .

Da aufgrund dieser keineswegs neuen Überlegungen Edelgasreaktionen thermodynamisch durchaus möglich

scheinen, war es verwunderlich, daß deren experimentelle Verwirklichung so lange auf sich warten ließ. Dies dürfte den unerwartet hohen Aktivierungsenergien zuzuschreiben sein, denen zufolge die Darstellung von Edalgashalogeniden aus den Elementen nur mit Hilfe elektrischer Entladungen oder bei Temperaturen über 300°C gelingt. Die Handhabung elementaren Fluors unter solchen Bedingungen stellt aber extreme verfahrenstechnische Probleme: Insbesondere die Katalyse durch elektrische Entladungen (ν) hat hier eine breite Anwendung gefunden. In diesem Zusammenhang sei auf die jüngst erschienene methodologische Zusammenfassung von A.G.MASSEY³ verwiesen.

Die jüngsten chemischen Studien an Edelgasen haben bisher zur Entdeckung der folgenden Reaktionen bzw. Produkte geführt:

- 1) $\text{Xe} + \text{F}_2 \xrightarrow[\nu]{-80^\circ} \text{XeF}_2^4$
 $2 \text{XeF}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Xe} + \text{XeF}_4^4$
- 2) $\left. \begin{matrix} \text{Xe} \\ \text{Kr} \end{matrix} \right\} + 2 \text{F}_2 \xrightarrow[\nu]{20^\circ} \left. \begin{matrix} \text{Xe} \\ \text{Kr} \end{matrix} \right\} \text{F}_4^5$
- 3) $\text{Xe} + 3 \text{F}_2 \xrightarrow{60 \text{ atm}, 300^\circ} \text{XeF}_6^{6,7}$
 $\text{XeF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{XeO}_3 + 6 \text{HF}^8$
- 4) $\text{Xe} + \text{PtF}_6^9 \longrightarrow \text{XePtF}_6^{10}$
- 5) $\text{Rn} + n \text{F}_2 \longrightarrow \text{RnF}_{2n}^{11}$

³ A.G.MASSEY, Use of Electrical Discharges in Preparative Inorganic Chemistry, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 311.

⁴ R.HOPPE, W.DÄHNE, H.MATTAUCH und K.M.RÖDDER, *Angew. Chem.* 74 (1962) 903. C.L.CHERNICK *et al.*, *Science* 138 (1962) 136.

⁵ H.H.CLAASSEN, H.SELIG und J.G.MALM, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3593. A.D.KIRSHENBAUM, L.V.STRENG, A.G.STRENG und A.V.GROSSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 360. A.V.GROSSE, A.D.KIRSHENBAUM, A.G.STRENG und L.V.STRENG, *Chem. Eng. News* 41 (1963) 47.

⁶ J.G.MALM, I.SHEFT und C.L.CHERNICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 110.

⁷ E.E.WEAVER, B.WEINSTOCK und C.P.KNOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 111.

⁸ D.F.SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 816. Bei der Hydrolyse von XeF_4 soll nach D.H.TEMPLETON, A.ZALKIN, J.D.FORRESTER und S.M.WILLIAMSON (*J. Amer. Chem. Soc.* 85 [1963] 817) ebenfalls XeO_3 erhalten werden, während N.BARTLETT und P.R.RAO von $\text{Xe}(\text{OH})_4$ sprechen (*Science* 139 [1963] 506). Diese Verhältnisse scheinen noch ungenügend abgeklärt.

⁹ B.WEINSTOCK, J.G.MALM und E.E.WEAVER, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4310.

¹⁰ N.BARTLETT, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.

¹¹ P.R.FIELDS, L.STEIN und M.H.ZIRIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4164.

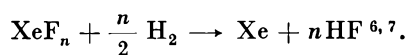
¹ H.G.GRIMM, *Handbuch der Physik* (GEIGER und SCHEEL), Band 24, Kapitel 6, S. 528 (1927).

² Zusammenfassende Darstellung: H.O.PRITCHARD und H.A.SKINNER, *Chem. Rev.* 55 (1955) 745.

Bis auf das Radonfluorid, welches noch nicht genau charakterisiert werden konnte, sind alle Edelgasfluoride farblose, gut kristallisierte Substanzen von relativ hohem Dampfdruck. Auch das Xenontrioxid bildet farblose Kristalle, welche leicht Wasser anlagern und in trockenem Zustand schon bei geringer mechanischer oder thermischer Anregung unter heftiger Detonation in die Elemente zerfallen.

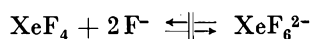
Eine gewisse Ausnahme macht nur das XePtF_6 , welches hellorange gefärbt, aber immer noch unzersetzt sublimierbar ist. Es kann sich also auch hier nicht um eine stark polare Verbindung handeln, es muß vielmehr, da F als Brückenatom nicht vorkommt, eine direkte Elektronen-Wechselwirkung Xe-Pt vorliegen.

Die Edelgashalogenide sind starke Oxydationsmittel, analytisch am einfachsten durch ihre quantitative Umsetzung mit H_2 erfassbar.



Sie reagieren jedoch mit Lösungsmitteln nicht unbedingt oxydativ, sondern, wie z. B. mit H_2O , solvolytisch, somit der Edelgaschemie wie der Fluorchemie weite, noch nicht im mindesten erschlossene Felder eröffnend⁸.

XeF_4 und XeF_6 lösen sich in HF abs., jedoch ohne die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen⁶. Insbesondere die Reaktion

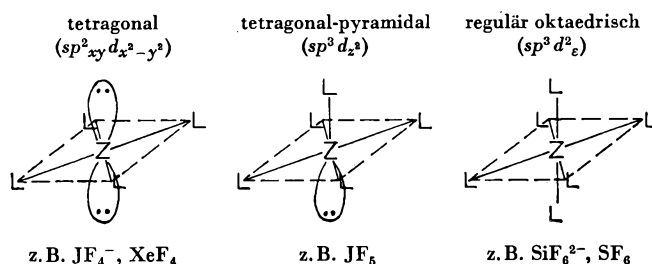


tritt daher nicht ein, d. h. 16 Valenzelektronen können nicht an Xe lokalisiert sein, sondern maximal 14.

Was bedeutet nun die Existenz dieser Verbindungen für unser Verständnis von der Natur der chemischen Bindung?

Alle diese Moleküle vereinigen mehr als acht Elektronen in der äußersten Schale des Zentralatoms, nämlich acht vom Edelgas plus je eines von jedem Fluoratom. Der hier entscheidende Energiefaktor ist gegeben durch das Ligandfeld der Fluoratome. Nun fügen sich eine große Zahl altbekannter «Komplex»-Verbindungen der *p*-Elemente nicht der Lewisschen Regel von der bevorzugten Stabilität der Achterschale. Zur Umgehung dieses Dilemmas beschritt man bisher folgenden Weg:

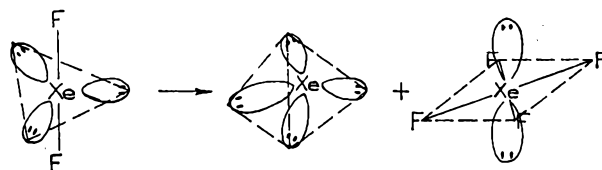
Das oktaedrische Ligandfeld, welches von der dritten Periode ab vorkommt, wird – unter Verzicht auf die Oktettregel – erklärt durch die Annahme von *spd*-Hybrid-Orbitalen. Die Varianten des oktaedrischen Ligandfeldes sind¹²



Es ist klar, daß *d*-Orbitale in der zweiten Periode energetisch nicht verfügbar sind. Aber auch in der dritten Periode ist die spektroskopische (*p* → *d*)-Promotionsenergie, welche im oktaedrischen Komplex durch das Ligandfeld überkompensiert werden muß, noch sehr hoch.

Das grundlegende Axiom der älteren Theorie ist die Forderung, daß jedes bindende Orbital sich nur über zwei atomare Zentren erstrecken dürfe und mit zwei Elektronen besetzt sein müsse. Zur Erklärung aromatischer Systeme, d. h. delocalisierter π -Elektronen, bedarf es daher einer speziellen Erweiterung, nämlich der Resonanztheorie oder – wie wir es auch nennen können – Theorie der Mehrzentren- π -Bindung. Die Bindungsverhältnisse in B_2H_6 , BeCl_2 , NO, KO_2 beanspruchen, jedes für sich, in diesem Rahmen eine neue *ad-hoc*-Erklärung, erst recht gilt dies für die Struktur elektronisch angeregter Zustände.

Während nun das XeF_2 erwartungsgemäß trigonalbipyramidale Decett-Konfiguration hat und leicht disproportioniert



unter Bildung von stabilen Konfigurationen höherer Symmetrie, d. h. «tetraedrischem» Xe und «oktaedrischem» XeF_4 , analog $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$, sollte XeF_6 mit 14 Elektronen überhaupt instabil sein: Bei Energieausgleich zwischen den 6 bindenden und dem einen nichtbindenden Elektronenpaar am Zentralatom müßte XeF_6 als relativ asymmetrisch gebaute pentagonale Bipyramide oder als verzerrtes Oktaeder vorliegen: d. h. als $sp^3 d^3$ -Hybrid, wie es im JF_7 ¹³ verwirklicht ist. Ein Komplex ZL_6 mit 14 Valenzelektronen stellt dabei einen Testfall dar für das theoretische Konzept der *spd*-Hybrid-Orbitale.

Bisher waren nur ionogene Systeme dieser Konfiguration bekannt, welche nur schwer in reiner Form erhältlich sind, so JF_6^- und SbBr_6^{3-} .¹⁴ Das letztere wurde schon 1933 untersucht und als regulär oktaedrisch befunden. Dieses Resultat paßte so wenig in die Theorie, daß es wieder vergessen wurde. NYHOLM und GILLESPIE¹⁵ erwähnen die SbBr_6^{3-} -Struktur in ihrer Review, jedoch ohne daraus Konsequenzen zu ziehen. Sie sagen; "These arrangements (der *s,p,d*-Hybrid-Orbitale, darunter die

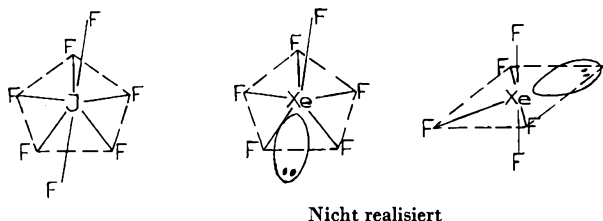
¹² Vgl. z. B. R. B. HESLOP und P. L. ROBINSON, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1960, S. 124 ff.

¹³ R. C. LORD, M. A. LYNCH, W. C. SCHUMB und E. J. SLOWINSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 522.

¹⁴ J. L. HOARD und B. N. DICKENSON, *Z. Kristallogr.* 84 (1933) 436.

¹⁵ R. J. GILLESPIE und R. S. NYHOLM, *Quart. Rev. (London)* 11 (1957) 339.

Pentagonale Bipyramide Pentagonale Pyramide Verzerrtes Oktaeder

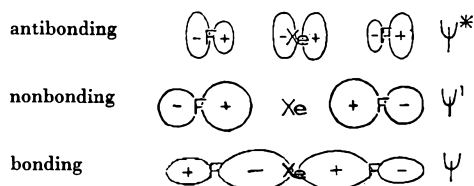


pentagonal-bipyramidale Anordnung für 7 Valenzelektronenpaare) appear to hold without exception for the non-transitional elements". Diese Aussage trifft streng genommen also schon seit 1933 nicht mehr zu. Elektronenspin-Korrelation und Paarabstoßung erweisen sich als nicht ausreichend zur Begründung der anorganischen Stereochemie trotz der Fülle der Daten, welche sich daraus erklären lassen, wie in jüngster Zeit GILLESPIE¹⁶ in einer didaktisch überzeugenden Zusammenfassung zeigt.

Aufgrund dieses Konzepts wurde die Nichtexistenz des XeF_6 auch vorausgesagt¹⁷ fast zur gleichen Zeit, als XeF_6 erstmalig in sublimierbaren, stabilen Kristallen erhalten wurde.

Und wider alle Erwartung zeigt das Infrarotspektrum^{6,7} des XeF_6 nur eine (asymmetrische) F-Xe-F-Streckschwingung, das bandenarme Spektrum entspricht im übrigen völlig dem der vollsymmetrisch-oktaedrischen Hexafluoride, wie z. B. UF_6 , SF_6 . Es muß sich also auch beim XeF_6 um ein reguläres Oktaeder handeln. Das restliche nichtbindende Elektronenpaar am Xe kann infolgedessen nicht in einem den bindenden Paaren äquivalenten Orbital lokalisiert sein, d. h. es liegt kein sp^3d^3 -Hybrid vor.

Diese Lücke der Theorie wird nun ausgefüllt von dem Konzept der 3-Zentren- σ -Bindung, welches RUNDLE¹⁸ ganz unabhängig von der Entdeckung der Xenonfluoride – zur Erklärung der Strukturen von Interhalogenverbindungen – ausgearbeitet hat. RUNDLE postuliert eine lineare F-Xe-F-Bindung, in welcher das in der Bindungs-längsachse liegende p -Orbital des Xenons mit den beiden verfügbaren p -Orbitalen der F-Atome kombiniert. Die Kombination dieser drei Atomorbitale ergibt drei Molekülorbitale, welche je über die drei Zentren sich erstrecken. Die Rechnung zeigt, daß von diesen Orbitalen je eines bindend, nichtbindend und antibindend ist. In räumlicher Veranschaulichung stellen sich die MO-Wellenfunktionen wie folgt dar:



¹⁶ R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 295.

¹⁷ L. C. ALLEN, *Science* 138 (1962) 892.

¹⁸ R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 812.

Zur Besetzung dieser drei Orbitale stehen vier Elektronen zur Verfügung, wovon zwei das bindende, weitere zwei das nichtbindende Orbital einnehmen, während das antibindende Orbital leer bleibt. Das nichtbindende Elektronenpaar ist fast ausschließlich im Bereich der Liganden lokalisiert.

Xe stellt nun insgesamt seine drei orthogonalen p -Orbitale zur Bildung solcher 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen ($3z-4e$ -Bindungen) zur Verfügung. Lokalisiert man zwölf Valenzelektronen des XeF_6 in diesen Bindungen, so bleibt ebenfalls ein Paar übrig – aber für dieses steht, anders als im Falle der Hybridtheorie, ein energiearmes, vollsymmetrisches nichtbindendes Orbital beim Xenon zur Verfügung, nämlich das s -Orbital.

XeF_6 erlaubt somit eine experimentelle Differenzierung der beiden Bindungstheorien und einen Entscheid zugunsten der Mehrzentren- σ -Bindung.

Verallgemeinert man dieses Konzept, so ergibt sich eine verblüffend einfache Möglichkeit der Synopsis aller bekannten Typen chemischer Bindungen im Rahmen der MO-Theorie¹⁹, die aus folgenden Sätzen erhellen mag:

«Chemische Bindung» bedeutet allgemein Linearkombination von n überlappenden Atomorbitalen (AO) an n atomaren Zentren unter Bildung von n Molekülorbitalen (MO) und deren Besetzung durch m Elektronen, deren jedes über alle Zentren delokalisiert ist. Die Bindung wird dargestellt durch die Summe der besetzten MO. Ist n eine gerade Zahl, so erhält man je $\frac{1}{2}n$ bindende und antibindende MO. Ist n eine ungerade Zahl, so erhält man je $\frac{1}{2}(n-1)$ bindende und antibindende plus ein nichtbindendes MO. Bindende Elektronen liefern einen positiven Beitrag zur Bindungsenergie, antibindende einen negativen und nichtbindende keinen. Maximale Bindungsenergien werden daher erreicht, wenn möglichst alle bindenden und möglichst kein antibindendes Orbital besetzt sind. Allgemein sind also Bindungen möglich, an welchen n Zentren und m Elektronen beteiligt sind, wobei gilt $0 < m < 2n$, unabhängig von der geometrischen Form der Bindung (σ - oder π -Charakter).

Beispiele:

a) Zwei Zentren: Die klassische kovalente Bindung ist die 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung ($2z-2e$ -Bindung), als symmetrische (unpolare) σ -Bindung die stabilste Bindung überhaupt. Bei Entnahme oder Zugabe von Elektronen fällt die Energie sehr stark ab: Beispiel für $(2z-1e)_\sigma$ ist das Wasserstoffmolekülion H_2^+ , für $(2z-3e)_\sigma$ das Ion He_2^+ , also ein Edelgas-Molekülion. Beide Partikel sind aus der Plasmaphysik²⁰ bekannt und haben positive Bindungsenergien. $(2z-1e)_\pi$ ist bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden, während $(2z-3e)_\pi$

¹⁹ Ein auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnittener Vergleich der Leistungsfähigkeit von VB- und MO-Theorie findet sich bei P. J. DURRANT und B. DURRANT, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longmans, London 1962, S. 171 ff.

²⁰ Eine neuste Übersicht bringt J. L. FRANKLIN, *The Chemical Behaviour of Ions in Gases*, *J. Chem. Educat.* 40 (1963) 284.

in vielen nichtklassischen paramagnetischen Partikeln²¹, vor allem den Molekülen NO und O₂, verwirklicht ist.

b) Drei Zentren: $(3z-2e)_\sigma$ ist die einfachste Darstellung der Bor-Wasserstoff-Bindung, welche durch Kombination von zwei B- sp^3 -Hybrid-Orbitalen und dem H-s-Orbital entsteht. Im B₂H₆ ist damit die Oktettregel gewahrt²². Dieselbe Bindungsart in anderer Geometrie liegt vor in den «nichtklassischen» Carbonium-Ionen²³.

$(3z-4e)_\sigma$ ist z. B. die symmetrische Wasserstoffbrücke, welche im HF₂⁻ verwirklicht ist. Deren Stabilität läßt PIMENTEL²⁴ sogar vermuten, daß auch dem Molekül HeF₂ eine gewisse Stabilität zukomme, jedoch darf dies vorläufig, in Anbetracht der hohen Elektronegativität des He, als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Als $(3z-4e)_\sigma$ können ferner alle linearen X-Y-X-Bindungen beschrieben werden, welche sich auch – mit Ausnahme von XeF₆ und JF₆⁻ – als spd -Hybride erklären lassen.

$(3z-2e)_\pi$ ist verwirklicht im «aromatischen» Cyclopropenium-Kation²⁵, $(3z-4e)_\pi$ im Ozon²¹.

c) Mehrzentren- σ -Bindungen liegen dem Winsteinschen Konzept der «Homoaromatizität»²³ zugrunde. Im Benzol liegt eine $(6n-6e)_\pi$ -Bindung vor. Zwar läßt sich die Hückelsche $(4n+2)$ -Regel für die Stabilität aromatischer Systeme aus dem Konzept der Mehrzentren- π -Bindung nicht direkt ableiten, aber es läßt sich daraus verstehen, daß Aromaten bis zu zwei antibindende Elektronen aufnehmen können, ohne daß Veränderungen der Skelettgeometrie eintreten²⁶, also die Möglich-

keit einer $(nz-[n+2]e)$ -Bindung. Die (metallische) Bindung des Graphits ist demnach $\lim_{n \rightarrow \infty} (nz-ne)_\pi$.

Man sieht, daß sich in das Konzept der n -Zentren- m -Elektronen-Bindung so verschiedene Typen wie die aliphatische, die aromatische, die Borhydridbindung, die Wasserstoffbrücke, die metallische sowie die koordinative Bindung (in ihren einfachen Varianten) gleich sinnvoll einordnen lassen, ohne zusätzliche *ad-hoc*-Annahmen im Einzelfall zu erfordern.

Die Mehrzentren- σ -Bindung wird immer dann die bessere Darstellung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse geben, wo die spd -Hybrid-Theorie den Energieausgleich zwischen energetisch relativ ungleichwertigen Orbitalen verlangt, also vor allem bei schwereren Zentralatomen, wo die s,p -Separation groß ist.

Es wird Aufgabe der Zukunft sein, über dies Konzept zu entscheiden durch Vergleich von berechneten und experimentellen Ladungsdichten, wobei vor allem jüngste Meßtechniken wie die Elektronenspinresonanzspektroskopie²⁷ und die Auswertung des Mößbauer-Effekts²⁸, welche die exakte Bestimmung des Delokalisationsgrades «markierter» Elektronen (Spindichte in Radikalen) ermöglichen, für die Chemie aussichtsreich sind. Schon heute läßt sich jedoch sagen, daß die Edelgas-Verbindungen in diesem Zusammenhang entscheidende neue Perspektiven eröffnen.

Die Anregung zu dieser synoptischen Darstellung verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER. Sie wurde auszugsweise vorgetragen im März 1963 vor der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel als Teil des Habilitationsverfahrens zur Erlangung der Venia legendi in Anorganischer Chemie sowie im Kolloquium des Chemischen Instituts an der Universität Lausanne.

²⁷ D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworth, London 1958.

²⁸ E. FLUCK, W. KERLER und W. NEUWIRTH, Der Mößbauer-Effekt und seine Bedeutung für die Chemie, *Angew. Chem.* 75 (1963) 461.

²¹ Vgl. z. B. L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960, Kapitel 10.

²² Vgl. hierzu Ref. 19, S. 510 ff.

²³ Vgl. z. B. J. WINSTEIN und J. SONNENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3248.

²⁴ G. C. PIMENTEL und R. D. SPRATLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 826.

²⁵ R. BRESLOW und H. HÖVER, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2644.

²⁶ G. H. HOIJTINK, E. DE BOER, P. H. VAN DER MEIJ und W. P. WEIJLAND, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 277.

Dokumentation von Peptiden

Von GERHARD LANGER*, München

Teil I

Nachdem die Chemie der Peptide seinerzeit von EMIL FISCHER begründet wurde und ihre Weiterentwicklung dann Jahrzehnte hindurch fast völlig stagnierte, ist sie zurzeit in einer schnellen Aufwärtsentwicklung begriffen. Ständig werden neue Peptide mit neuen Wirkungen in der Natur entdeckt, und es werden diese und andere neue Peptide synthetisiert. Selbst der auf diesem Gebiet praktisch tätige Fachmann vermag die Fülle des veröffentlichten Materials kaum noch zu überblicken. Auch im Deutschen Patentamt, wo Patentanmeldungen über

Peptide und Peptidsynthesen geprüft werden, sah man sich vor diese Schwierigkeiten gestellt, und so ergab sich die unabwiesbare Notwendigkeit, Verfahren zur Dokumentation von Peptiden zu entwickeln, um einen Überblick über den Fortschritt auf diesem Gebiet zu sichern. Zwei derartige Verfahren wurden nun hier ausgearbeitet, und zwar dienen beide ausschließlich der Dokumentation der Peptide selbst, nicht einer Dokumentation der Verfahren zu ihrer Herstellung. Über das eine dieser beiden Verfahren soll im folgenden berichtet werden, das andere Verfahren wird Gegenstand einer nachfolgenden Veröffentlichung sein.

Von den Peptiden *stricto sensu*, d. h. den eigentlichen Eiweißpeptiden, und nur auf diese bezieht sich zunächst

* Adresse des Autors: Dr. G. LANGER, De-la-Paz-Straße 39, München 19.

das hier mitgeteilte Dokumentationsverfahren, ist es bekannt, daß sie aus stets den gleichen Bausteinen, etwa 20 α -Aminocarbonsäuren, in stets wechselnder Reihenfolge zusammengesetzt sind, wobei die längsten bisher in ihrem Aufbau bekannten Peptide weit über 100 α -Aminocarbonsäure-Bausteine aufweisen.

Wenn man sich nun die Aufgabe stellt, Peptide zu dokumentieren, d.h. die vielen Hunderte oder gar schon Tausende bisher bekannter Aminocarbonsäuresequenzen in einer sinnvollen Anordnung unterzubringen, so soll dieses System nach Möglichkeit drei Bedingungen entsprechen: Die erste und wichtigste Bedingung ist hierbei die, ein System aufzustellen, nach dem nicht nur jedes bekannte, sondern vor allem auch jedes zukünftige *noch zu entdeckende Peptid* einen eindeutig definierten Platz erhält, der durch eine Codezahl ausgedrückt wird, und wobei diesem Platz nur ein einziges Peptid entspricht. Die zweite Bedingung ist die, daß die Codezahl leicht aufstellbar ist und das betreffende Peptid anhand dieser Zahl schnell und leicht mit eindeutiger Sicherheit unterzubringen und ebenso auch schnell und leicht wiederaufzufinden ist. Die dritte Bedingung ist die, daß bei der Anordnung der Peptide ihre Verwandtschaft,

ala	1
arg	2
asp	3
cys	4
glu	5
gly	6
his	7
hypr	8
ile	9
leu	10
lys	11
met	12
orn	13
phe	14
pro	15
ser	16
thr	17
try	18
tyr	19
val	20

Abb. 1

2	15	15	6	14	16	15	14	2												
arg	pro	pro	gly	phe	ser	pro	phe	arg												

Vulgärname : *Bradgkinin* DBP (DAS):

Stammkern : +

Derivate :

Wirkungsweise : *hypotensiv* Literatur:

Chimia 16 (1962), S. 386
(Sammelreferat)

2	15	15	6	14	16	15	14	2												
---	----	----	---	----	----	----	----	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Abb. 2

so kann man den *unteren* Rand der einzuordnenden Karte auf die *oberen* Ränder der bereits eingeordneten Karten aufsetzen und so die Codezahlsequenzen unmittelbar miteinander vergleichen. Das Einordnen einer neuen Karte dauert so etwa 20 bis 30 Sekunden, und Irrtümer sind hierbei kaum möglich.

Die Vorteile dieses Dokumentationsverfahrens sind hierbei die folgenden:

1. Jedes Peptid hat einen eindeutigen festgelegten Platz in der Rangfolge, der *nur* ihm, keiner anderen und vor allem auch keiner zukünftigen Aminocarbonsäuresequenz zukommt.
2. Das Dokumentationssystem ist beliebig aufnahmefähig und hat Platz für alle zukünftig noch zu beschreibenden Peptide.
3. Auch für weiterhin gegebenenfalls noch zu entdeckende Aminocarbonsäurebausteine ist das System beliebig aufnahmefähig, indem man neuentdeckte Aminosäuren in der Codezahltafel (Abb. 1) hinten anfügt und ihnen laufend weitere Codezahlen zuerteilt.
4. Das Einordnen neuer Karten geht, wie oben bereits ausgeführt, sehr schnell, ebenso kann man jedes bereits in der Kartei befindliche Peptid leicht und sicher auffinden, indem man die Codezahlsequenz des zu suchenden Peptids anhand der Codezahltafel aufstellt, die Codezahlsequenz am unteren Rande einer Karte aufträgt und unter Vergleich der unmittelbar über die Kartei gehaltenen Karte die Kartei durchblättert. Auch ein solches Aufsuchen dauert gewöhnlich nur 10 bis 30 Sekunden.
5. Man benötigt für dieses Dokumentationsverfahren keinerlei maschinelle Einrichtung! Es ist also überall dort angebracht, wo teure Hollerithmaschinen oder elektronische Geräte nicht zur Verfügung stehen.

Es ist nun zu berücksichtigen, daß ein jedes Peptid theoretisch in einer größeren Anzahl von optischen Isomeren existieren kann. So sind z.B., wenn man unterstellt, daß jeder einzelne Aminocarbonsäurebaustein sowohl in seiner D-, L- als auch DL-Form auftreten kann, allein für ein Hexapeptid bereits 729, für ein Decapeptid aber schon 59049 optisch isomere Variationen denkbar. Jedes dieser optisch isomeren Peptide kann darüber hinaus zu einer gewissen Anzahl von Derivaten

abgewandelt werden, wie sie vor allem bei der Synthese von Peptiden auftreten, z.B. N-Carbobenzoxo-, N-p-Toluolsulfonyl-, Carboxylester-Derivate u.a.m. Diese unübersehbaren Mengen optischer und auch vielfacher funktioneller Derivate der Peptide können nun von einem Dokumentationssystem nicht systematisch vorgesehen werden und werden auch von dem hier vorgetragenen Dokumentationssystem nicht direkt erfaßt. Dokumentiert wird hier jeweils lediglich sozusagen das Stammpепtid, der «Stammkern», also das freie Peptid ohne jede funktionelle Veränderung und unabhängig von seinem optischen Verhalten. Da die meisten Peptide aber praktisch nur in einer oder sehr wenigen optischen Modifikationen auftreten und die Zahl der zum Zwecke ihrer Synthese hergestellten Derivate in jedem Einzelfall gleichfalls nicht groß ist, so dürfte es nicht schwierig sein, diese Abwandlungen des «Stammkerns» hinter der Karteikarte des jeweiligen Stammkerns einzuordnen und sinnvoll zu gruppieren.

Für Peptide, die mehr als 22 Aminocarbonsäurebausteine aufweisen, finden Karteikarten Verwendung, die am oberen Rande 4 Karoreihen tragen. Bei sehr langen Peptidketten dürfte es im allgemeinen indessen nicht notwendig sein, mehr als 22 bzw. 44 Stellen zu codieren und in die Karoreihen einzutragen, weil es kaum Peptide geben wird, die zwar verschieden voneinander sind, deren unterschiedliche Struktur aber erst *später* als in der 22. oder 44. Stelle auftritt.

Es waren nun noch lediglich einige Sonderregeln aufzustellen zwecks sinnvoller Einordnung zyklischer Peptide. Bei homodeten zyklischen Peptiden, wie Gramicidin S beispielsweise, geht man so vor, daß man die einzelnen Aminocarbonsäurebausteine im Ring mit den Codenzahlen versieht und dann das Peptid *linear* schreibt und entsprechend einordnet. Die zyklische Struktur kennzeichnet man hierbei durch eine entsprechend angebrachte Brücke, die man der besseren Auffälligkeit wegen zweckmäßig rot auszieht. Da nun zyklische Peptide einmal aus der einen, ein anderes Mal aus einer anderen linearen Sequenz durch Ringschluß synthetisiert werden können, wäre es nicht sinnvoll, als ersten Baustein an den Beginn der Sequenz denjenigen zu setzen, der von dem jeweiligen Autor entsprechend seiner Synthese dorthin gesetzt wurde, sondern man wird hier zweckmäßig nach dem «Prinzip der spätesten Systemstelle» verfahren.

[illegible]

Abb. 4. Gramicidin S

von $3 \times 15 - 2 = 43$ (!) Lochungen auf *einer einzelnen* Karte und beim Selektieren auch die gleiche Anzahl von Nadelungen benötigt. Daß ein solches Verfahren beim Vorliegen von Peptiden größerer Kettenlängen praktisch nicht mehr durchführbar ist, liegt auf der Hand. Die Schlitzlochkarten üblicher Dimension (21×15 cm = DIN A5) würden zwischen den einzelnen Schlitzten nur noch wenige feste Papierflächen enthalten und zum großen Teil lediglich aus voneinander durch Schlitzte getrennten Papierstreifen bestehen. Die Karten würden jede Haltbarkeit in sich verlieren, würden sich beim Selektieren verziehen, und schließlich würden auch zuviele «Ballastkarten» beim Selektieren anfallen.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde nun ein anderer Weg eingeschlagen. Hierbei wird nicht für jede *einzelne* Aminocarbonsäure eine eigene Codezahl aufgestellt, die dann durch eine oder zwei weitere Codezahlen mit der nächsten Codezahl verknüpft werden muß, sondern es wird jeweils für *zwei aufeinanderfolgende* Aminocarbonsäuren in der im Einzelfall vorliegenden Reihenfolge *eine einzige* Codezahl eingeführt. Die einzelne Codezahl dokumentiert hierbei also sowohl die Aminocarbonsäure *a*, als auch die Aminocarbonsäure *b*, als auch deren vorgegebene Verknüpfungsrichtung $a \rightarrow b$. Das sieht dann in der Praxis folgendermaßen aus: das Hexapeptid $a \cdot b \cdot c \cdot d \cdot e \cdot f$ z.B. zerlegt man vom N-terminalen Ende ausgehend in die 5 Aminocarbonsäurepaare $a \cdot b$, $b \cdot c$, $c \cdot d$, $d \cdot e$ und $e \cdot f$. Wenn man diesen 5 Paaren je *eine* Codezahl zuerteilt und diese entsprechend ablocht, so ist das gesamte Peptid hiermit in der Schlitzlochkarte gekennzeichnet, und zwar sowohl *nach der Art* der Aminocarbonsäurebausteine als auch vor allem *in der Reihenfolge* der einzelnen Bausteine, die ja in der jeweiligen Codezahl zwangsläufig und eindeutig zum Ausdruck kommt. Und dies geschieht bei einem Peptid, bestehend aus *n* Aminocarbonsäuren, mittels einer Anzahl von nur *n-1* Codezahlen.

Da nun bei der Kombination der einzelnen Aminocarbonsäuren zu Paaren nicht nur Paarungen zwischen *verschiedenen* Aminocarbonsäuren sowohl in der einen wie auch in der umgekehrten Richtung möglich sind, sondern auch Paarungen zwischen jeweils *gleichen* Aminocarbonsäuren, so kann man aus den 20 bekannten «klassischen» Aminocarbonsäuren der Eiweißstoffe $20 \times 20 = 400$ Aminocarbonsäurepaare aufstellen, denen dann jeweils eine entsprechende Codezahl zuerteilt wird*.

Um nun beim Selektieren das gesuchte Peptid ohne Ballastkarten zu erhalten, ist es lediglich noch notwendig, außer den Codezahlen für die Aminocarbonsäure-

paare noch zusätzlich eine Codezahl für die *Gesamtzahl* der Aminocarbonsäuren des betreffenden Peptides abzulochen. Für ein Peptid von *n* Bausteinen werden hiernach also insgesamt *n* Codezahlen benötigt.

Dieses Codiervorgehen weist nun noch einen großen Vorteil auf: man kann hiermit auch nach bestimmten Aminocarbonsäuresequenzen suchen, unabhängig von der Kettenlänge eines Peptides. Man hat beispielsweise herausgefunden, daß das Peptid der Sequenz $a \cdot b \cdot c \cdot d \cdot e \cdot f$ oder die Sequenz als solche eine bestimmte spezifische physiologische Wirkung aufweist, und der Fachmann will feststellen, ob auch andere, größere Peptide in ihrem Molekül diese Sequenz enthalten und ob diese Peptide gegebenenfalls auch die gleiche oder eine ähnliche physiologische Wirkung zeigen. Oder aber es handelt sich darum, diese bestimmte Sequenz zu synthetisieren, und es soll festgestellt werden, ob diese Sequenz bereits bei anderen Peptiden vorkommt und nach welchem Verfahren und mit welchen Ausbeuten sie gegebenenfalls einmal synthetisiert worden ist.

Zu diesem Zweck stellt man die Codezahlen der gesuchten Sequenz fest, beispielsweise die 5 Codezahlen der Hexapeptidsequenz $a \cdot b \cdot c \cdot d \cdot e \cdot f$, und nadelt diese 5 Zahlen im Selektiergerät, in diesem Fall jedoch *ohne* die das Hexapeptid kennzeichnende und gewissermaßen begrenzende Gesamtzahl 6 der Aminocarbonsäuren zu nadeln. Jetzt werden beim Selektieren außer der Karte des Hexapeptids $a \cdot b \cdot c \cdot d \cdot e \cdot f$ auch alle diejenigen Karten herausfallen, die die Sequenz $a \cdot b \cdot c \cdot d \cdot e \cdot f$ an irgendeiner Stelle in ihrem größeren Peptidmolekül enthalten, unabhängig davon, ob sich die gesuchte Sequenz am Anfang, in der Mitte oder am Ende der Peptidkette befindet. Einschränkend ist hierbei lediglich zu sagen, daß in diesem Fall allerdings auch Karten größerer Peptide herausfallen können, wenn diese in ihrem Molekül *sämtliche* der Einzelpaarungen, also die Aminocarbonsäurepaare $a \cdot b$, $b \cdot c$, $c \cdot d$, $d \cdot e$ und $e \cdot f$, als solche enthalten, auch wenn diese gar nicht oder nur teilweise miteinander verknüpft sind. In diesem Fall muß man beim Selektieren also eine oder einige «Ballastkarten» mit in Kauf nehmen, die man dann aussortieren muß.

Es kann nun vorkommen, besonders wenn es sich um längere Peptidketten handelt, daß sich eine und dieselbe Paarung zweier Aminocarbonsäurebausteine im Molekül wiederholt, oder mit anderen Worten, daß dann die gleiche Codezahl, die auf der Lochkarte schon einmal abgelocht wurde, wiederkehrt. Wenn nun auch eine nochmalige Ablochung einer bereits schon einmal abgelochten Codezahl zum zweitenmal nicht möglich ist, so entsteht hierdurch keineswegs ein Fehler, und es kann trotzdem außer der gesuchten Peptidkarte kein anderes, vielleicht «niedrigeres» Peptid beim Selektieren herausfallen, denn das wird durch das gleichzeitige Ablochen der Codezahl für die *Gesamtzahl* der Aminocarbonsäurebausteine verhindert.

Aus diesem letzteren Grunde und dem vorher geschilderten Verfahren der Selektierung einzelner Se-

* Für das hier vorgeschlagene Codiervorgehen haben sich Schlitzlochkarten der Firma Allform GmbH, Berlin, so z.B. der Vordruck GS060, Format DIN A4 (= $21,0 \times 29,7$ cm), als besonders geeignet erwiesen. Diese Handlochkarte besitzt 1360 Lochstellen. Bei Direktverschlüsselung kann also ein Begriffsverzeichnis von 1360 Merkmalen aufgestellt werden, die theoretisch alle auf *einer* Karte abgelocht werden können, was aber in der Praxis kaum vorkommen dürfte.

quenzen wird mithin deutlich, weshalb beim Codieren von Peptiden nach dem vorliegenden Verfahren außer den $n-1$ Codezahlen für die Aminocarbonsäurepaare noch eine Codezahl für die Gesamtzahl der Aminocarbonsäurebausteine abgeloht werden muß.

Das vorgeschlagene Codiervorgehen ist somit weitgehend abgesichert gegen einen Anfall von Ballastkarten.

Eine besondere Vereinfachung läßt sich gegebenenfalls einführen bei der Codierung von Peptiden mit ungewöhnlich langen Ketten. Wenn die Kettenlängen eine Größe erreichen von mehr als 40 bis 50 Aminocarbonsäurebausteinen, so ist es unter Umständen überhaupt nicht notwendig, die einzelnen Paare der Sequenz zu codieren und abzulochen, sondern hier dürfte es im allgemeinen genügen, einfach nur die Gesamtzahl der Bausteine zu codieren und abzulochen, weil in diesen Bereichen erst eine derart geringe Zahl von Peptiden in ihrer Struktur erforscht bzw. synthetisiert ist, daß beim Selektieren nach der Gesamtzahl der Bausteine Ballastkarten kaum zu erwarten sind. Allerdings muß man in diesem Fall auf das oben beschriebene Selektieren einzelner Sequenzen verzichten.

Außer den Codezahlen für die Aminocarbonsäurepaare bzw. den aus ihnen sich ableitenden Codezahlsequenzen der einzelnen Peptide können selbstverständlich gewünschtenfalls noch weitere Merkmale codiert und abgeloht werden.

Hierfür kommen in erster Linie weitere strukturelle Merkmale in Frage, wie vor allem zyklischer Bau mancher Peptide. Heterodet zyklische Peptide, z.B. Oxytocin, werden so behandelt, daß man die Aminocarbonsäuresequenz wie oben beschrieben codiert, und dann zusätzlich eine Codezahl für das Merkmal einer S—S—Brücke einführt. Der Beginn der Codierung erfolgt auch hier grundsätzlich am N-terminalen Ende der Aminocarbonsäuresequenz. Gewünschtenfalls kann auch die Möglichkeit vorgesehen werden, durch die Codezahl zum Ausdruck zu bringen, daß eine S—S—Brücke mehrfach auftritt, z.B. dreimal wie beim Insulin.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei homodet zyklischen Peptiden. Zunächst einmal haben homodet zyklische Peptide grundsätzlich eine Codezahl mehr als offenkettige oder heterodet zyklische Peptide, denn wie sich aus der Formel ohne weiteres ablesen läßt, enthalten homodet zyklische Peptide eine Aminocarbonsäurepaarung mehr als die offenkettigen oder die heterodet zyklischen Peptide. Sodann läßt sich für das Merkmal der homodet zyklischen Struktur ebenfalls eine Codezahl einsetzen. Im Gegensatz zum Verfahren bei heterodet zyklischen Peptiden ist es aber bei homodet zyklischen

Peptiden ohne Bedeutung, bei welchem der Aminocarbonsäurepaare man mit der Codierung beginnt. Man erhält stets die gleichen Codezahlen bzw. Ablochungen, unabhängig von der Stelle im Ring, an der man mit der Codierung beginnt.

Selbstverständlich wird man bei heterodet wie auch bei homodet zyklischen Peptiden auch die Gesamtzahl der Aminocarbonsäurebausteine codieren und ablochen. Bei vielen homodet zyklischen Peptiden ist dies sogar unbedingt *notwendig*. Bekanntlich weisen manche homodet zyklische Peptide, beispielsweise Gramicidin S, zweimal die gleiche Aminocarbonsäuresequenz im Ring auf. Da aber jedes Aminocarbonsäurepaar, wie oben bereits ausgeführt, nur einmal gelocht werden kann, kann beim Selektieren ein kleiner Ring, der die gesamte Sequenz nur einmal enthält, von dem doppelt so großen Ring, der die gleiche Sequenz zweimal enthält, nur durch die zusätzliche Codezahl für die Gesamtzahl der Aminocarbonsäurebausteine unterschieden werden und so das Herausfallen von Ballastkarten vermieden werden.

Schließlich wird es noch wichtig sein, für die verschiedenen physiologischen Wirksamkeiten der Peptide eigene Codezahlen aufzustellen, so daß man das gesamte Lochkartenmaterial auch nach diesem Gesichtspunkt hin selektieren kann. Hierbei ist es möglich, mit einer einzigen Nadelung beispielsweise sämtliche Peptide mit oxytocischer oder bakterizider Wirksamkeit zu selektieren.

Für weitere in das vorliegende Codiervorgehen eventuell noch aufzunehmende Aminocarbonsäuren, sei es, daß noch die eine oder andere Aminocarbonsäure als Baustein echter Peptide entdeckt wird, sei es, daß man beabsichtigt, auch peptidfremde Aminocarbonsäuresequenzen nach diesem System zu codieren, kann folgendes Verfahren vorgeschlagen werden: Man teilt die noch unbekannten, für eine spätere Aufnahme vorgesehenen Aminocarbonsäuren in drei Gruppen ein, nämlich saure, basische und neutrale, genannt Xs, Xb und Xn, und stellt für diese drei Gruppen ebenfalls die Codezahlen für die Paarungen mit den bisher bekannten 20 Aminocarbonsäuren auf. Man erhält dann Codezahlen für $23 \times 23 = 529$ Paarungen. Hiermit verhindert man, daß die Anzahl der Codezahlen unzumutbar stark anschwillt, denn man muß ja berücksichtigen, daß eine Schlitzlochkarte in ihrer Aufnahmefähigkeit für die Anzahl der zu codierenden Merkmale begrenzt ist. Die hier verwendeten Schlitzlochkarten können indessen ohne weiteres Codezahlen für $30 \times 30 = 900$ Aminocarbonsäurepaare aufnehmen.

Das vorgeschlagene Verfahren hat sich im Deutschen Patentamt auf dem Gebiet der Peptide sehr gut bewährt.

Chronique Chronik Cronaca



Franz Leuthardt
zum 60. Geburtstag

Prof. Dr. sc. nat. und Dr. med. h. c. FRANZ LEUTHARDT, Direktor des Biochemischen Instituts der Universität Zürich, feiert am 13. September 1963 seinen 60. Geburtstag.

Geboren in Liestal, absolvierte der Jubilar sein Universitätsstudium in Basel, wo er im Jahre 1928 an der Philosophischen Fakultät II in Botanik doktorierte. Er war einige Jahre Assistent am Biochemischen Institut der Universität Basel, unter der Leitung von Professor K. SPIRO und später von Professor S. EDLBACHER. 1932 habilitierte er in physiologischer Chemie an der Philosophischen Fakultät II in Basel. Vier Jahre später übernahm er die Leitung des Chemischen Laboratoriums der Medizinischen Klinik der Universität Zürich. An dieser Universität war er bis 1942 als Privatdozent für Physiologische Chemie tätig, worauf er zum neugeschaffenen Lehrstuhl für Biochemie an die Genfer Universität berufen wurde. Seit 1947 ist er Lehrstuhlinhaber für Biochemie an der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich. 1962 war er einige Zeit Visiting Professor an der New York State University.

Schon aus diesem knappen Curriculum vitae geht es hervor, wie mannigfaltig die Ausbildung und die wissenschaftlichen Interessen Professor LEUTHARDTS sind. Seine international anerkannte wissenschaftliche Tätigkeit umfaßt ja sowohl physiopathologische Gebiete (die Fructose-Intoleranz z.B.) als auch und vor allem rein biochemische Probleme. Wir verdanken ihm wichtige Arbeiten in einer ganzen Reihe von Ge-

bieten des Intermediärstoffwechsels: es seien lediglich die Aufklärung des Fructosestoffwechsels in der Leber und viele Arbeiten über die Harnstoffsynthese erwähnt. Unter seinen neueren Forschungsinteressen möchten wir noch den Stoffwechsel des Biotins und die Pteridinsynthese erwähnen.

Die gewaltigen Fortschritte der Biochemie in diesen Jahrzehnten verlangen von einem Universitätsprofessor nicht nur große wissenschaftliche Begabungen, sondern auch eine große Fähigkeit als Lehrer. Wer während Jahren dem Lehrer Professor LEUTHARDT gefolgt ist, kann nur über seine Fähigkeit staunen, die kompliziertesten und die aktuellsten biochemischen Probleme einer immer größer werdenden Schar von Studenten klar darzulegen.

Ergebnis und gleichzeitig Basis seiner Lehrtätigkeit ist sein *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*, das sein Lehrer Professor S. EDLBACHER begründet hatte und das jetzt die 15. Auflage erreicht hat. Der «Leuthardt», welcher für jede Auflage neu bearbeitet und erweitert wird, ist heute wahrscheinlich das wichtigste Lehrbuch für Biochemie in deutscher Sprache. Es ist auch in mehrere andere Sprachen übersetzt worden.

Die Tätigkeit Professor LEUTHARDTS als Lehrer und Forscher hat ihm viele Ehrungen gebracht. Dekan der Medizinischen Fakultät 1958–1960, Ehrenmitglied verschiedener Gesellschaften (es sei hier lediglich die letzte Gesellschaft erwähnt, die ihm diese Ehre erteilt hat, die Schweizerische Gesellschaft für klinische Chemie), hat er 1960 den ersten Nägeli-Preis bekommen. 1961 wurde er Dr. med. honoris causa der Universität Bern.

Ein Bild Professor LEUTHARDTS wäre jedoch sehr unvollständig, wenn wir seine Arbeitsenergie, seine Gewissenhaftigkeit und vor allem seine menschliche Wärme nicht erwähnen würden. Seinen menschlichen Qualitäten, seiner Aufopferung für das Institut und für die Studenten ist die herrschende Stimmung in seinem Institut zu verdanken: die Stimmung einer großen Familie, zu welcher man immer gehört, auch wenn man nur kurze Zeit im Institut verbracht hat.

Die Freunde, die Kollegen und die Schüler Professor LEUTHARDTS wünschen ihm und seiner Familie, daß die künftigen Jahre ebenso erfolgreich und ehrenvoll sein werden wie die vergangenen.

G.S.

Théodore Posternak

soixantième anniversaire

Nous sommes heureux que la rédaction de *Chimia* nous ouvre les colonnes de son journal pour rendre hommage au Professeur THÉODORE POSTERNAK, à l'occasion de son soixantième anniversaire (28 septembre 1963). Qu'il soit permis à ses collaborateurs de présenter à leur maître leurs plus vives félicitations et leurs vœux pour une heureuse continuation de sa carrière scientifique déjà si féconde.

Que fut cette carrière? Après des études universitaires à Genève (licence ès sciences physiques et chimiques en 1923, doctorat ès sciences physiques en 1928), nous voyons THÉODORE POSTERNAK gravir les échelons universitaires à Lausanne, où il est chargé de cours en 1947. Il traverse ensuite l'Atlantique, passe deux ans aux Etats-Unis (Bourse Rockefeller et Research Associate à la Washington University à St. Louis, 1947–1949), puis revient en Suisse, où il est nommé professeur ordinaire de Chimie pharmaceutique et directeur de l'Institut de Pharmacie à l'Université de Bâle (1950–1952). Enfin, en 1953, de retour à



Théodore Posternak

Genève, il inaugure la chaire de Chimie biologique et organique spéciale dont il assume actuellement la direction.

La carrière du Professeur POSTERNAK, esquissée ici, est accompagnée d'une œuvre scientifique du plus haut intérêt. Ses premiers travaux sont étroitement liés à ceux de son père, le Docteur SWIGEL POSTERNAK. C'est sous sa direction qu'il effectue son travail de thèse *Sur le mode de liaison du phosphore et du fer dans l'ovovitelline* ainsi que ses premières études sur la phytine et autres acides inositolphosphoriques, qui l'ont conduit à déterminer la configuration absolue du méso-inositol. Plus tard, il étudie toute une série de cyclitols d'intérêt biologique. Citons, en particulier, ses intéressantes recherches sur les «anti-inositols», effectuées en collaboration avec le regretté Professeur W. SCHOPFER. Tous ces travaux ont eu, en 1962, leur couronnement dans la publication d'un important ouvrage intitulé *Les cyclitols*, dont J.E. COURTOIS a pu dire: «Théodore Posternak... est le brillant continuateur du travail de pionnier de S. Posternak. Presque toute l'œuvre si appréciée de Th. Posternak est consacrée aux cyclitols; il jouit d'un prestige sans égal dans ce domaine, aussi peut-on le remercier de nous présenter un ouvrage comme seuls peuvent les écrire ceux qui ont une si profonde connaissance de leur sujet.»

«Presque toute l'œuvre» dit COURTOIS, car il ne faut pas oublier ses recherches concernant les polypeptides phosphorylés avec S. POSTERNAK, les anthocyanes avec ROBINSON (Londres), les acides biliaires avec WIELAND (Munich), des problèmes d'enzymologie relatifs à la biochimie des sucres, avec les CORI (St. Louis), ainsi que des études touchant à la biochimie des champignons inférieurs.

A côté du chercheur inlassable, THÉODORE POSTERNAK est un brillant pédagogue et conférencier. Son enseignement de biochimie et de chimie organique spéciale est extrêmement apprécié, non seulement des étudiants, mais aussi des doctorants et des postdoctorants qui trouvent ainsi l'occasion de se familiariser avec la biochimie et certains chapitres spéciaux de la chimie organique moderne.

Cher Patron, c'est avec joie que nous vous renouvelons nos vœux à l'occasion de votre anniversaire. Nous avons la chance de bénéficier, tous les jours, de votre riche expérience et de travailler côte à côte, dans cette bonne humeur que vous savez créer en lançant de temps à autre une de ces boutades dont vous avez le secret.

Etienne Charollais
Jacques Deshusses
Jean-Guy Falbriard
Pierre Waegell

Universität Bern. Es wurden mit einem Lehrauftrag betraut: PD Dr. PETER VON TAVEL, Oberassistent am Theodor-Kocher-Institut, für ausgewählte physikochemische Untersuchungsmethoden, insbesondere organischer Stoffe, und PD Dr. ROLAND RICHTERICH, Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut, für physiologische Chemie und Pathophysiologie. – PD Dr. H. OESCHGER wurde zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik, insbesondere Radioaktivität, ernannt. – Dr. RUDOLF HÜSSER, wurde als Chef des Institutes für angewandte Mathematik gewählt.

Universität Fribourg. Dr. JÜRGEN VON RAUMER wurde zum Lehrbeauftragten für Mineralogie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Prof. Dr. OTTO JAAG wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für Hydrobiologie, Abwasserreinigung und Gewässerschutz befördert.

IUPAC. An der 22. IUPAC-Konferenz wurde als Nachfolger von Professor A. W. NOYES jr. Lord A. R. TODD, Professor für organische Chemie an der Universität Cambridge (England) und Nobelpreisträger für Chemie 1957, zum Präsidenten der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie gewählt, und Prof. Dr. W. KLEMM, Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Münster, zum Vizepräsidenten.

Prof. Dr. Werner Kuhn †

In Basel ist Prof. Dr. WERNER KUHN, seit 1934 Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Basel, im Alter von 64 Jahren gestorben. Ein Nachruf folgt im nächsten Heft.

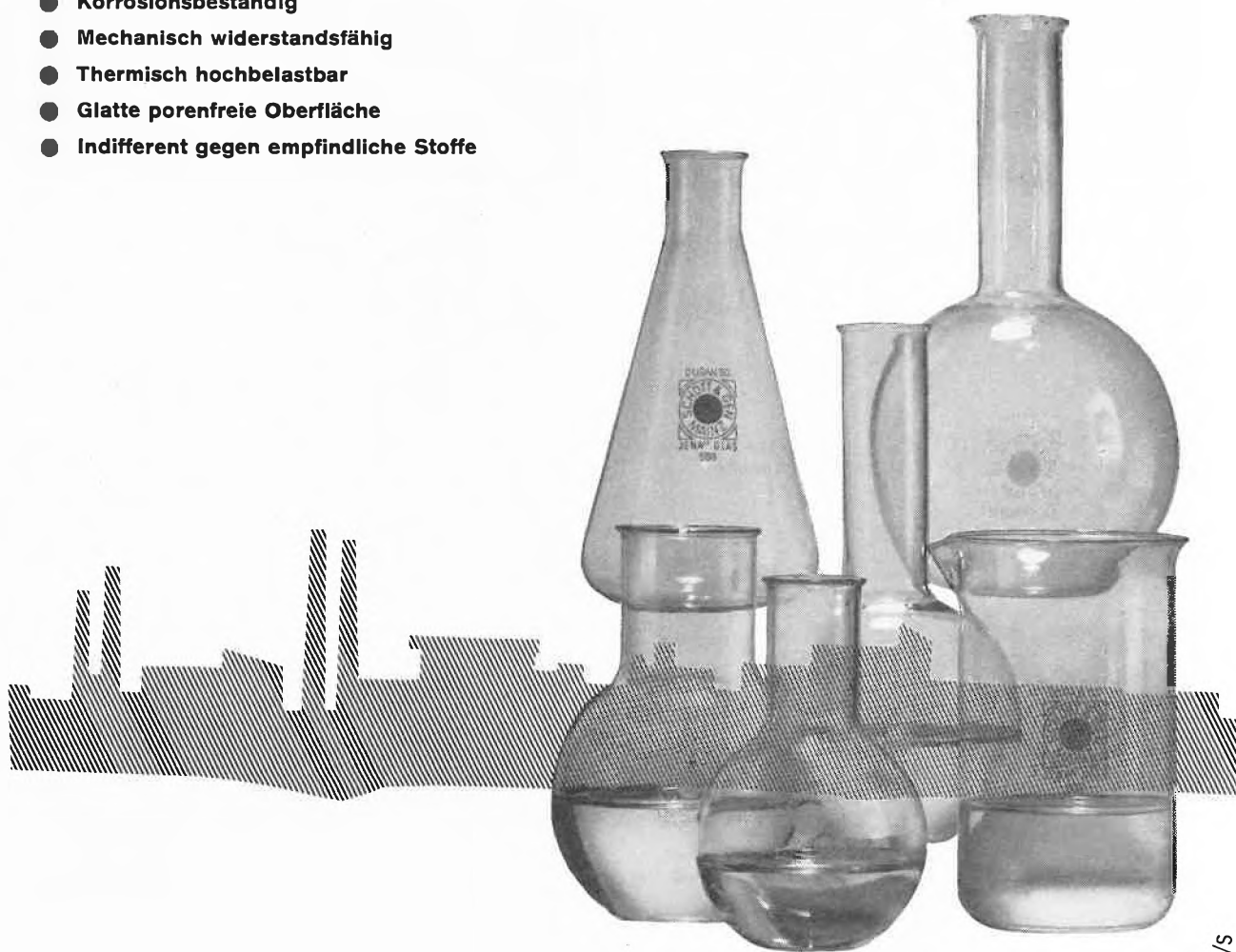
Informations Informationen Notizie

Chemikertreffen Schweiz-Österreich. Das Programm dieser Tagung, die von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und dem Verein Österreichischer Chemiker gemeinsam vom 3. bis 5. Oktober 1963 in Innsbruck veranstaltet wird (vgl. *Chimia* 17 [1963] 161) ist erschienen. Neben 42 Diskussionsvorträgen in zwei Parallelsitzungen sind folgende Plenarvorträge vorgesehen: Prof. Dr. W. KUHN (Basel), Die Erzeugung von mechanischer und chemischer Energie durch kontraktile

makromolekulare Systeme. Prof. Dr. H. SCHMID (Zürich), Neuere Ergebnisse aus der Chemie allylierter Verbindungen. Prof. Dr. H. NOWOTNY (Wien), Die Strukturchemie hochschmelzender Stoffe. Prof. Dr. H. TUPPY (Wien), Cytochrom C: Ein Beispiel für die molekulare Struktur und Evolution eines Proteins. Anmeldeformulare sind zu beziehen beim Sekretariat des Vereins Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, Wien I.

JENA^{ER} GLAS[®]

- Korrosionsbeständig
- Mechanisch widerstandsfähig
- Thermisch hochbelastbar
- Glatte porenfreie Oberfläche
- Indifferent gegen empfindliche Stoffe



DURAN 50[®] GERÄTEGLAS 20

G 23A/S



erfüllen als chemisch hochbeständige Borosilikatgläser die extremen Forderungen, die an den Werkstoff für chemische Geräte gestellt werden. Kleine Wärmeausdehnung und damit hohe Temperaturwechselbeständigkeit sowie hohe chemische Resistenz haben DURAN 50 zum bevorzugten Glas für den Bau von Großapparaten für die chemische Industrie werden lassen. Für Laboratoriumszwecke gilt das gegen alkalische Lösungen beständigere GERÄTEGLAS 20 als Universalglas.

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ

Vertretung für die Schweiz: LOUIS SCHLEIFFER • Feldmeilen (Zürich) • Fernsprecher 051 / 73 13 91

Warum Aerograph Warum

Hy-FI? Hy-FI? Hydrogen Hy-FI? Flame Hy-FI? Ionization

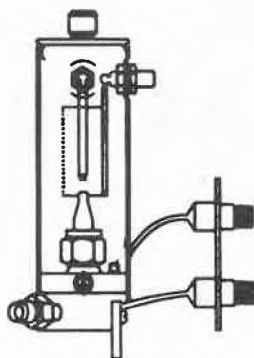
Warum stehen über 1000 Hy-FI Gaschromatographen überall in der Welt im Einsatz? Ist es seine Vielseitigkeit, die dieses Instrument so empfehlenswert macht? Bestimmt. Es gibt aber noch präzisere Vorteile, die für den Aerograph Hy-FI sprechen:

- Seine kompakte Bauweise (0,1 m² Grundfläche).
- Sein Ofen mit geringen Abmessungen, der Temperaturänderungen für handgesteuerte oder automatische Temperaturprogrammierung bis 400°C erlaubt.
- Seine Einspritzblöcke und Säulen wahlweise aus Glas oder V 2 Stahl, die das Arbeiten mit zersetzlichen Substanzen erleichtern.
- Seine mannigfaltigen Sonderzubehörteile.

Zum Aerograph Gas Chromatograph — der Aerograph Service:

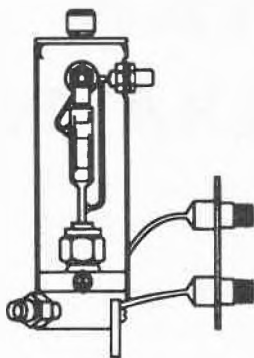
- Ersatzteillager in den meisten Ländern Europas.
- Gut ausgebildetes Service-Personal.
- Anwendungslaboratorien in USA, Frankreich und der Schweiz.
- Erfahrene technische Vertreter, die gerne mit Ihnen Ihre speziellen Gas-Chromatographie-Probleme besprechen.
- Sind Sie dem Aerograph-Literaturring schon angeschlossen? — Wenn nicht, dann schreiben Sie uns bitte Ihren Namen und Adresse. Wir werden Ihnen monatlich die bekannten Aerograph «Research Notes» und «Previews and Reviews» kostenlos zustellen.

Hy-FI-Flammenionisationsdetektor



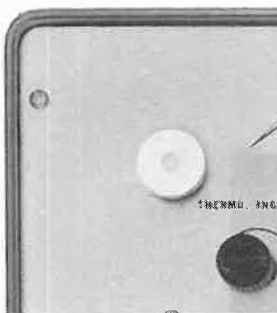
Dieser goldplattierte Hy-FI-Flammenionisationsdetektor erlaubt quantitative Messungen bei höchster Empfindlichkeit. Sein linearer Anzeigebereich erstreckt sich von 0,001 bis 100 Mikrogramm. Er lässt sich rasch und ohne weiteres gegen den Elektroneneinfang-Detektor austauschen.

Hy-FI-Elektroneneinfang-Detektor



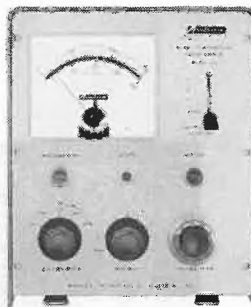
Spezifische Empfindlichkeit für Halogenide, ungesättigte Ketone, Nitrile, Nitrate und metallorganische Verbindungen lassen diesen Detektor für spezielle analytische Probleme wie z.B. für Analysen von DDT oder Blei-Tetraäthyl besonders geeignet erscheinen. Verlangen Sie das Aerograph Pesticide Bulletin.

6-Weg-Gasprobengeber



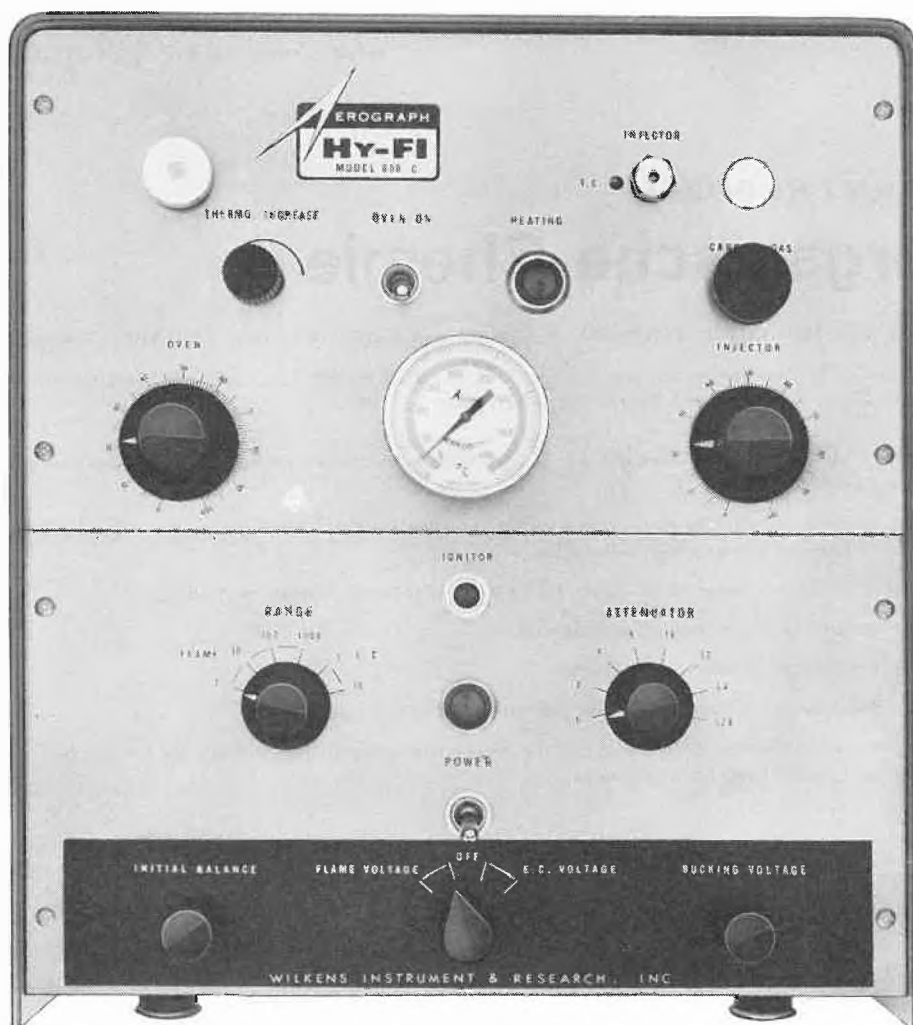
Mit Hilfe dieses exklusiven Ventils aus rostfreiem Stahl lässt sich in der Gasanalyse eine Reproduzierbarkeit von 0,1% erreichen. Lecksicheren Anschluss gewährleisten 5 «O»-Ring-Dichtungen aus Silicon, Neopren, Viton oder Kel-F.

Temperatur-Programm Steuerungseinheit



Konstante oder linear ansteigende Temperatur kann mit diesem Steuergerät erreicht werden. Ein Platinwiderstandsthermometer steuert den weiten und genau linear-programmierbaren Temperaturbereich.

A-600 Hy-FI



Wilkens

Instrument + Research AG

International Main Office for
Wilkens Instrument
and Research, Inc., USA

Postfach 734, Basel 2,
Schweiz

Vertretungen in der ganzen
Welt.

Büros in
Westdeutschland
Wilkens
Instrument & Research AG
Kontakt- und Service-Büro
Bismarckstrasse 39
Darmstadt
Telephon: 24 4 34
Telex: dmst 89 4 29

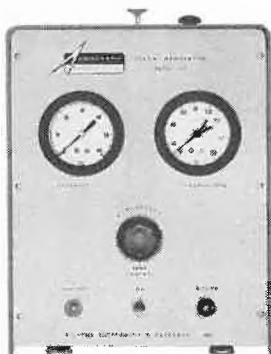
Frankreich: St. Cyr L'École
England: Manchester

Dampferzeuger

Wasserstoffherzeuger

Hy-FI Zusatzthermostat
mit Umschalter

Aerograph Pyrolysator



Dampf als Trägergas verhindert Adsorptionseffekte und Schwanzbildung. Diese Einheit ist für den Betrieb des Hy-FI mit goldplattiertem Flammenionisationsdetektor gedacht und ist besonders zur Analyse wässriger Lösungen geeignet.

Dieser Aerograph-Wasserstoffherzeuger macht Sie von unhandlichen Stahlflaschen, Druckleitungen, Filter etc. unabhängig. Er liefert die für den Flammenionisationsdetektor nötige filtrierte Luft und den Wasserstoff.

In vielen Fällen leistet ein Zusatzthermostat mit Umschalter dem Hy-FI angegliedert soviel wie ein zweiter kompletter Gas-Chromatograph. Der Zusatzthermostat ist analog zu dem im Hy-FI verwendeten.

Nichtflüchtige Stoffe ergeben bei der thermischen Fragmentierung charakteristische Spaltprodukte. Die Kombination des Pyrolysators mit dem Hy-FI-Chromatograph eignet sich hervorragend für Analysen dieses Typs, wobei sowohl Flammenionisations- als auch Elektroneneinfang-Detektoren verwendet werden können.



*Jetzt in
17., völlig neubearbeiteter
und erweiterter Auflage
lieferbar*

HOFMANN / RÜDORFF

Anorganische Chemie

Von Prof. Dr. ULRICH HOFMANN, Heidelberg, und Prof. Dr. WALTER RÜDORFF, Tübingen-
17., völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Gr. 8°. XII, 864 Seiten mit 122 Abbildungen und
10 farbigen Spektren. 1963. Leinen mit Schutzumschlag. DM 28,-.

- ① Die 17. Auflage ist gegenüber der 16. Auflage völlig überarbeitet, erweitert und auf den neuesten Stand gebracht worden.
- ② Das bewährte Prinzip des Buches, dem experimentellen Ergebnis den Vorrang gegenüber der erklärenden Regel zu geben, wurde beibehalten.
- ③ Der Nomenklatur liegen die im Jahre 1959 veröffentlichten Richtsätze zugrunde.
- ④ Die Systematik wurde wesentlich verbessert.
- ⑤ Die Abbildungen wurden modernisiert.
- ⑥ Die Maßeinheiten wurden auf die zur Zeit gültigen Normen umgestellt.
- ⑦ Durch das vergrößerte Buchformat und die verbesserte typographische Gestaltung hat die Neuauflage an Übersicht erheblich gewonnen.

Weitere einschlägige Neuerscheinungen

JANDER / SPANDAU / ADDISON

Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln

Eine Monographienreihe

Band I, Teilband 2: Organic Reactions in Liquid Ammonia

380 Seiten. 1963. Leinen. DM 55,20. Serienpreis bei Abnahme des Gesamtwerkes DM 48,-. (Englisch).

Band IV: Chemie in niederen Fettsäuren und ihren Derivaten

320 Seiten mit 112 Abbildungen und 119 Tabellen. 1963. Leinen. DM 55,20. Serienpreis bei Abnahme des Gesamtwerkes DM 48,- (Deutsch bzw. englisch).

Weitere Bände in Vorbereitung.

UTERMARK / SCHICKE

Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen

2., neubearbeitete und ergänzte Auflage. 748 Seiten. 1963. Leinen. DM 75,-.

POULSEN NAUTRUP

Standardmethoden der praktischen Chemie

Arbeitsvorschriften für Unterricht und Praxis. Ein Loseblattwerk.

Bitte ausführliche Prospekte anfordern

FRIEDR. VIEWEG & SOHN – BRAUNSCHWEIG

Postfach 185

Jahrestreffen 1963 der Verfahrens-Ingenieure. Dieses Treffen, das gleichzeitig als 49. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen durchgeführt wird, findet vom 6. bis 9. Oktober 1963 in Hannover statt. Das vollständige Tagungsprogramm kann von der Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Frankfurt am Main, Rheingaullee 25, unverbindlich und kostenlos angefordert werden.

Kurse über kornanalytische Meßverfahren. Im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe wurde begonnen, die Ergebnisse verschiedener Meßverfahren systematisch zu vergleichen und die einzelnen Verfahren einer Fehleranalyse zu unterwerfen. Um die dabei gewonnenen Erkenntnisse einem größeren Kreis von Interessenten zugänglich zu machen, werden im Oktober 1963 kornanalytische Kurse veranstaltet. Kurs I vom 30. September bis 4. Oktober behandelt die theoretischen Grundlagen der Kornanalyse sowie die Theorie und die Auswertung der gebräuchlichen kornanalytischen Meßmethoden. Die praktische Ausführung wird demonstriert und die Handhabung erklärt. Besondere Vorkenntnisse auf dem Gebiet der Kornanalyse sind nicht erforderlich. In Kurs II vom 14. bis 25. Oktober wird besonderer Wert auf die praktische Ausführung und die Auswertung der verschiedenen Methoden gelegt. In beiden Kursen werden genau ausgearbeitete Versuchsanleitungen an die Teilnehmer ausgegeben. Weitere Informationen erteilt das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe, Prof. Dr. Ing. H. RUMPF, 75 Karlsruhe, Willstätter Weg.

Die atmosphärische Korrosion der Metalle ist das Thema einer öffentlichen Vortragsveranstaltung des Ausschusses für Korrosion der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, die als 21. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion am 8. November 1963 in Frankfurt am Main, Dechemahaus, durchgeführt wird. Nähere Auskunft erteilt die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., 5 Köln-Marienburg, An der Alteburger Mühle 12.

Die Internationale Frühjahrsmesse in Utrecht findet vom 9. bis 17. März 1964 statt.

Dechema-Erfahrungsaustausch. Als neue Blattfolgen des Dechema-Erfahrungsaustausches sind erschienen: 1. Kritische Daten nicht assoziierender Stoffe, verfaßt von E. OEHLEY und A. STEINBACH, zum Preise von DM 16.32 für Mitglieder und DM 20.40 für Nichtmitglieder. 2. Messen von pH-Werten, verfaßt von J. GINER und W. VIELSTICH, zum Preise von DM 14.52 für Mitglieder und DM 17.40 für Nichtmitglieder. Als Manuskriptdruck und Grundlage eines fortwährenden Gedankenaustausches sind diese Blattfolgen nur erhältlich bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746.

Eine «Arbeitsgruppe Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen konstituierte sich kürzlich in Frankfurt am Main. Das Ziel dieser Arbeitsgruppe ist es, die Forschung auf diesem Gebiet anzuregen, Forschungslücken aufzudecken, den wissenschaftlichen Gedankenaustausch zu fördern und die Ausbildung in den einzelnen Ländern aufeinander abzustimmen. Zum Vorsitzenden wurde Prof. Dr. W. DIEMAIR, Frankfurt am Main, gewählt. Ein kurzes Exposé über Ziele und Aufgaben der «Arbeitsgruppe Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen kann beim Sekretariat der Arbeitsgruppe, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main, Varrentrappstraße 40–42, Carl-Bosch-Haus, angefordert werden.

Internationales Institut für theoretische Physik. Der Gouverneursrat der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) hat beschlossen, im ersten Halbjahr 1964 in Triest ein internationales Institut für theoretische Physik zu errichten. Dieses soll zunächst während zwei Jahren auf provisorischer Basis bestehen, wonach über sein endgültiges Schicksal entschieden wird.

Gesellschaft für nukleare Transporte. In Frankreich wurde kürzlich die Transnucléaire gegründet, eine Gesellschaft, die sich auf den Transport von Materialien der Atomindustrie, insbesondere auch radioaktive Stoffe spezialisiert. Sie hat ihren Sitz in Paris.

Ciba. Die Ciba Aktiengesellschaft in Basel produziert neuerdings deuteriertes Benzol auf synthetischem Weg durch Trimerisierung von Deutero-Acetylen. Die Synthese beruht auf einem in den Ciba-Laboratorien entwickelten Verfahren und ermöglicht erhebliche Einsparungen in den Produktionskosten. Deuteriertes Benzol ist von Bedeutung als Lösungsmittel in der Kernresonanz-Spektroskopie. Daneben bestehen gewisse Einsatzmöglichkeiten in der Forschung. Deutero-Chloroform und Deutero-Aceton, zwei weitere Lösungsmittel für die Kernresonanz-Spektroskopie, sind ebenfalls erhältlich.

Stabile Sauerstoff-Isotopen erhältlich. Wie das Weizmann-Institut in Rehovoth (Israel) mitteilt, sind dort hohe Anreicherungen der beiden stabilen Sauerstoffisotopen ^{18}O und ^{17}O erreicht worden. Sie sind in verschiedener Form und Konzentration erhältlich bei YEDA Research and Development Co., Rehovoth (Israel). Ein Katalog der verschiedenen Produkte kann ebenfalls dort angefordert werden.

Projekt einer großen Fabrik für Salpetersäure. Humphreys & Glasgow Limited kündigte die Errichtung einer Salpetersäurefabrik, die die größte der Welt sein soll, in Severnside (England) an. Über eine Million Pfund sollen investiert werden. Die Produktion soll im Frühling 1965 aufgenommen werden können und pro Tag eine Kapazität von 520 Tonnen erreichen.

Institut für Geschichte der exakten Wissenschaften. Am Deutschen Museum in München wurde ein Institut für Geschichte der exakten Wissenschaften und der Technik eingerichtet.

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

Neue Mitglieder

Fingerhuth Max T.H., dipl. Ing.-Chem. ETH, Alfred-Escher-Straße 66, Zürich 2
Fischer Paul B., cand. chem. ETH, Riehentorstraße 33, Basel
Grisch Reto, cand. chem., Watterstraße 96, Regensdorf ZH

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

Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie

Freitag und Samstag, den 25. und 26. Oktober 1963, im Hörsaal D 45 des Chemie-Gebäudes der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, Universitätsstraße 6.

Dieses Symposium ist zugleich 54. Veranstaltung der *Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen*.

Tagungsprogramm

Freitag, den 25. Oktober 1963

- 10.00 Uhr Begrüßung durch den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf
Einführende Worte von Herrn Prof. Dr. A. GUYER, Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
- 10.30 Uhr Hauptvortrag
Prof. Dr. E. KUSS, Institut für Erdölforschung, Hannover: *Hochdruckphysik als Grundlagenforschung*
- 14.30 Uhr Hauptvortrag
Dr. L. DEFFET, Directeur, Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek (Belgique): *Appareillage et méthodes de recherche en chimie, sous hautes pressions*
- ab 15.35 Uhr Kurzvorträge
G. E. BRIKEL, Timéus & Co., Zürich: *Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung hoher Drucke*
Dr. R. ANGST, Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon: *Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen*
Prof. Dr. H. HOPFF, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich: *Die Äthylen-Polymerisation unter hohen Drucken*
E. STUCKI, Haenni & Cie. AG, Jegenstorf BE: *Erfahrungen mit mechanischen Hochdruckmanometern bis 10 000 kg/cm²*

Samstag, den 26. Oktober 1963

- 09.00 Uhr Hauptvortrag
Prof. Dr. A. NEUHAUS, Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn: *Reaktionsverhalten, Strukturen und Zustand der Materie im Bereich hoher und höchster Drucke*
- ab 10.05 Uhr Kurzvorträge
L. RAICHLÉ, Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein: *Probleme bei der weiteren Entwicklung der Hochdrucktechnik in der BASF*
H. BAUER, Maschinenfabrik Burckhardt AG, Basel: *Hochdruck-Kompressoren bis 7000 Atm. für Laboratorien und die chemische Industrie*
Escher Wyß Aktiengesellschaft, Zürich: *Hochdruckdampfturbinen für die chemische Industrie*
Dr. P. GUYER, Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich: *Zur Kenntnis der Oxosynthese von Propionaldehyd*

Freitag, den 25. Oktober, 19.30 Uhr, findet ein gemeinsames Nachtessen im Zunfthaus «Zur Meise», Münsterhof 20, Zürich, statt.

Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, Zürich 8, Telephon (051) 32 90 69, melden.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**CPAC (Collaborative Pesticides Analytical Committee
of Europe)**

**CEMAP (Commission Européenne des Méthodes
d'Analyse des Pesticides)**

Die 7. Zusammenkunft des CPAC (Europäische Arbeitsgruppe für Analysenmethoden von Pflanzenschutzmitteln) fand unter dem Vorsitz von Dr. J. L. H. A. PRAT, Direktor der Annexe du Bouchet, I. R. CH. A. Frankreich, in Belgien (Station de Phytopharmacie, Gembloux) statt. Es nahmen neun unabhängige Wissenschaftler aus verschiedenen europäischen Ländern teil.

Auf Grund von gemeinsamen Arbeiten auf nationaler und internationaler Basis konnten 16 Analysemethoden für Pflanzenschutz- und Unkrautvertilgungsmittel (wovon 2 vorerst provisorisch) als CPAC-Methoden angenommen werden. Diese Methoden werden im *FAO Plant Protection Bulletin/Bulletin Phytosanitaire* publiziert.

Die nächstjährige Zusammenkunft des CPAC findet im Juni 1964 in den Niederlanden (Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek, Wageningen) statt. C. Z.

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 7. März 1963

und

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

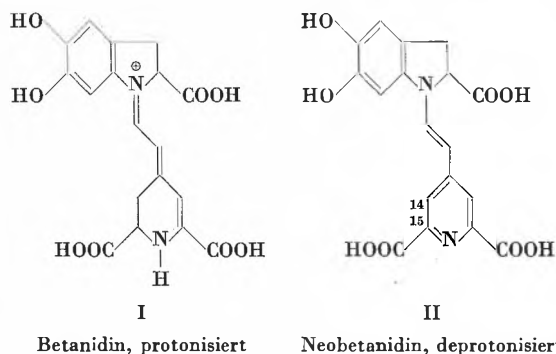
séance du 13 mars 1963 à Lausanne

Prof. Dr. ANDRÉ S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich), *Über die Struktur des Randenfarb-
stoffes Betanin*

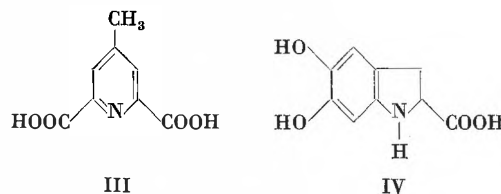
Der leuchtend rot-violette Farbstoff der Rande (*beta vulgaris* var. *rubra*) gehört zu einer Gruppe von wasserlöslichen, stickstoffhaltigen Pigmenten, die man jetzt Betacyane nennt und deren Bearbeitung man in der Literatur über achtzig Jahre zurück verfolgen kann. Viele Eigenschaften der Betacyane erinnern stark an die Anthocyane, so daß man lange eine chemisch-strukturelle Verwandtschaft vermutete.

Eine saubere analytische Abgrenzung der Betacyane, welche erst mit Hilfe der Papierelektrophorese möglich war, zeigte, daß sie ausschließlich in Pflanzenfamilien der Centrospermen-Reihe auftreten und dort vollkommen den Platz der Anthocyane einnehmen. Es liegt nahe, eine biosynthetische Verwandtschaft zu vermuten, was in Anbetracht der chemisch-strukturellen Unterschiede einige interessante Probleme aufwirft.

Der am meisten bearbeitete Vertreter der Betacyane ist das Betanin, welches aus der Rande, der Kermesbeere und gewissen Kaktusfrüchten isoliert wurde. Die Kristallisation als Salze von $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$ gelang erst nach elektrophoretischer Reinigung; dadurch wurde auch das Aglucon Betanidin $C_{18}H_{16}N_2O_8$, zugänglich. Im Aglucon (I) konnten die folgenden funktionellen Gruppen direkt nachgewiesen werden: Ein stark basisches Zentrum (wahrscheinlich N), drei Carboxylgruppen (teilweise ionisiert), eine schwach saure Gruppe (nach dem pK_a : wahrscheinlich phenolisch); eine weitere OH-Gruppe (Anhaftsstelle der Glucose) und ein chromophores System (λ_{max} 540 m μ), welches bei der Deprotonisierung stark hypsochrom verschoben und dann gegen Sauerstoff außerordentlich empfindlich wird.



Beim Abbau mit wäßrigem Alkali wurden alle 18 Kohlenstoffe und beide Stickstoffe des Betanidins (I) als Fragmente gefaßt: Es entstanden 4-Methylpyridin-2,6-dicarbonsäure (III); 5,6-Dihydroxy-2,3-dihydroindol-2-carbonsäure (IV) und Ameisensäure.



Unter sehr milden Bedingungen mit etwas Sauerstoff wurde Betanidin-ester in Derivate des Neobetanidins (II) umgewandelt, was einer Aromatisierung des Pyridinringes entspricht.

Der erste Hinweis auf die Struktur des Betanidins, welches der Grundkörper aller Betacyane zu sein scheint, kam aus einer klaren Analyse des Protonenresonanzspektrums dieser Neobetanidin-Derivate. Durch einen Vergleich mit demselben Spektrum des Betanidins selbst wurde abgeleitet, daß es sich beim letzteren um ein 14,15-Dihydroneobetanidin handelt, eine Hypothese, die in der Herstellung des kristallinen Betanidindiacetates seine detaillierte Bestätigung fand. *Autoreferat*

Basler Chemische Gesellschaft

Kolloquium vom 20. Juni 1963

Prof. Dr. K. A. WOLF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein), *Untersuchung des mechanisch-thermischen Verhaltens von Copolymeren mit Hilfe der Torsionsschwingungsmethode*

Zur Charakterisierung hochpolymerer Stoffe ist ihr mechanisch-thermisches Verhalten besonders aufschlußreich, da es Auskunft über Zustände und Übergangsbereiche gibt. Dieses Verhalten kann z.B. durch die Ergebnisse des Torsions-schwingungsversuches dargestellt werden. In diesem Vortrag wurden vorwiegend Torsionsmodul und mechanische Schwingungs-dämpfung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zur Charakterisierung verschiedenartiger Copolymerer verwendet. Die Messungen wurden von K.SCHMIEDER im Meß- und Prüflaboratorium der BASF, Ludwigshafen am Rhein, durchgeführt. Die Copolymerisationen wurden von K.EHRMANN, K.F.HANSEN, H.D.HEINZE, K.HERRLE, F.HÖLSCHER, E.G.KASTNING, G.KLATT, M.PAUL und W.ZACKER ausgeführt.

Nach kurzer einleitender Darstellung des Zusammenhanges zwischen der Struktur der Polymeren und der Temperatur- (und Frequenz-)lage der Modulstufen bzw. der Dämpfungsmaxima wurde anhand von Beispielen gezeigt, daß

1. sich statistische Copolymere wie Lösungen bzw. homogene Mischungen der Homopolymeren der Komponenten verhalten;
2. durch eine spezifische Änderung (z.B. Vergrößerung) der Wechselwirkung der Komponenten bei der Copolymerisation die Kettenbeweglichkeit entsprechend spezifisch verändert (z.B. vermindert) wird;
3. bei kristallisierenden Copolymeren die Ketten- und Gruppenbeweglichkeit durch den Einfluß der Kristallisation benachbarter Bereiche ebenfalls zusätzlich behindert wird;
4. chlorierte und verzweigte oder vernetzte Polymere wie statistische Copolymere betrachtet werden können;
5. sich Pfropfcopolymere bei genügender Länge der aufgepfropften Seitenketten und genügend großem Abstand der Pfropfstellen wie heterogene Mischungen der Homopolymeren der Komponenten verhalten;
6. bei genügend großen Blöcken sich auch Blockcopolymere wie heterogene Mischungen von Homopolymeren der Komponenten verhalten. Ein Teil der Blöcke kann dabei seinerseits wieder aus statistischen Copolymeren bestehen.

Das in 1. bis 6. beschriebene Verhalten ermöglicht es, durch besondere Kombinationen der Monomeren in Pfropf- und Blockcopolymeren, aber auch durch systematisch gesteuerte Uneinheitlichkeit bei der Copolymerisation, sowie durch Beeinflussung der morphologischen Eigenschaften, aus den gleichen Komponenten Copolymere mit sehr unterschiedlichen mechanisch-thermischen Eigenschaften herzustellen.

Autoreferat

Die fünfte Paul-Karrer-Vorlesung

Vor fünf Jahren, als Professor PAUL KARRER vom Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Zürich nach 41 Jahren erfolgreichster Tätigkeit zurücktrat, wurde von der chemischen Industrie die Paul-Karrer-Stiftung ins Leben gerufen. Sie ehrt den bedeutenden schweizerischen Forscher alljährlich mit der Vorlesung eines prominenten Chemikers, dem die goldene Paul-Karrer-Medaille verliehen wird. Die früheren Paul-Karrer-Vorlesungen standen im Zeichen der Professoren A. STOLL, Basel; CL. SCHÖFF, Darmstadt; A. TISELIUS, Uppsala, und A. TODD, Cambridge.

In der Aula der Universität Zürich hat nun Professor SEVERO OCHOA am 26. Juni die fünfte Paul-Karrer-Vorlesung gehalten. In der Begrüßung wies der Rektor Magnificus der Universität, Herr Professor E. HADORN, auf die bedeutende und international anerkannte wissenschaftliche Tätigkeit von Professor OCHOA hin. OCHOA wurde in Spanien geboren und studierte Medizin. Zur wissenschaftlichen Weiterbildung weilte er während vielen Jahren in Deutschland. In Oxford erhielt er seinen ersten Lehrstuhl. Jahre später wanderte er nach St. Louis in die Vereinigten Staaten aus. Heute ist OCHOA Professor für Biochemie an der New York University School of Medicine. 1959 wurde ihm der Nobelpreis für Medizin verliehen.

In seinem Vortrag führte Professor OCHOA aus:

Die Gene, oder Träger der Erbsubstanz, bestehen bekanntlich aus Desoxynucleinsäure. Die genetische Information liegt in der Reihenfolge der Purin- und Pyrimidinbasen dieses

Makromoleküls. Andererseits weiß man, daß die Sequenz der Aminosäuren eines Proteins im Phänotyp genetisch begründet ist. Die Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Gen (also der Reihenfolge der Purin- und Pyrimidinbasen in der Desoxynucleinsäure) einerseits und der Aminosäurereihe in einem Protein andererseits zu finden und zu klären, war Ziel und Sinn der neuesten Forschungsarbeit OCHOAS und seiner Mitarbeiter.

In der Desoxynucleinsäure finden sich 4 Purin- und Pyrimidinbasen, und in die Proteine können 20 Aminosäuren eingebaut werden (nicht berücksichtigt sind hierbei die seltenen Basen und Aminosäuren, die, nach der heutigen Auffassung, in der Festlegung des Codes keine oder lediglich eine untergeordnete Rolle spielen). Demzufolge ist eine 1:1-Übereinstimmung ausgeschlossen. Eine 2:1-Übereinstimmung (d. h. eine Sequenz von 2 Basen wäre einer bestimmten Aminosäure in den Proteinen zugeordnet) scheidet sich ebenfalls aus, da ja nur $4^2 = 16$ Möglichkeiten gegeben sind, wobei aber, wie erwähnt, 20 Aminosäuren in die Proteine eingebaut werden können. Aus den genetischen Arbeiten von F. CRICK und S. BRENNER ist es bekannt, daß 3 (oder eine Mehrzahl von 3) Basen in der Desoxynucleinsäure einer Aminosäure im Protein entsprechen.

In der Zelle wird die genetische Information zuerst aus der Desoxyribosenucleinsäure einer Ribosenucleinsäure übertragen: WEISS und kurz danach OCHOA und Mitarbeiter haben in allen untersuchten Bakterien und Geweben ein Enzym gefunden, das für die Synthese einer Ribosenucleinsäure in der Zelle verantwortlich ist. Dieses Enzym benötigt Desoxynucleinsäure; die neu synthetisierte Ribosenucleinsäure entspricht in ihrer Basenzusammensetzung und in deren Sequenz der Desoxynucleinsäure, in deren Anwesenheit sie synthetisiert wurde. Wenn also die Basensequenz der Desoxynucleinsäure die genetische Information darstellt, so ist diese Information an die neu synthetisierte Ribosenucleinsäure übertragen worden.

Diese Ribosenucleinsäure («Bote-Ribosenucleinsäure») haftet sich sodann an die Oberfläche der Mikrosomen, wo sie die Proteinsynthese leitet: man hat gute Hinweise dafür, daß diese Bote-Ribosenucleinsäure (wenn auf den Mikrosomen) die verschiedenen aktivierten Aminosäuren anordnet. Dies geschieht auf Grund ihrer Basensequenz, d. h. auf Grund der genetischen Information, die sie aus der Desoxyribosenucleinsäure übernommen hat.

OCHOA und Mitarbeiter und NIERBERG und Mitarbeiter waren in der Lage, abzuklären, welche Basen in der Bote-Ribosenucleinsäure den Einbau einzelner Aminosäuren fördern. Sie haben die Proteinsynthese in einem System studiert, welches aus Mikrosomen, aus aktivierten Aminosäuren und aus *in vitro* synthetisierter «Bote-Ribosenucleinsäure» bekannter Zusammensetzung bestand. Sie konnten dabei feststellen, daß jede dieser künstlich hergestellten Ribosenucleinsäuren den Einbau nicht aller, sondern nur einzelner Aminosäuren zu fördern vermag. Da die Zusammensetzung der gebrauchten Ribosenucleinsäuren bekannt war, konnten OCHOA und Mitarbeiter die Zusammensetzung der Basengruppen in der Bote-Ribosenucleinsäure ableiten, welche für den Einbau jeder Aminosäure notwendig sind.

Es stellte sich auch heraus, daß der Einbau der gleichen Aminosäure von verschiedenen Basengruppen gefördert wird: der Code ist also «degeneriert». Ferner kann man die «Mutationssubstitutionen» (also die Ersetzung einer Aminosäure in einem Protein durch eine andere, welche durch eine genetische Mutation entsteht) durch die Ersetzung einer einzelnen Base einer Basengruppe in der Bote-Ribosenucleinsäure (bzw. in der Desoxynucleinsäure) erklären.

G. Semenza

Economie Wirtschaft Economía

Dominikanische Republik

Laut Gesetz Nr. 27 vom 25. Juni 1963 kann nunmehr eine Reihe von näher bezeichneten Medikamenten und Kindernährmitteln frei von Zoll und sonstigen Abgaben eingeführt werden. Das Gesundheitsministerium und das Amt für Preiskontrolle sind beauftragt, die Preise für diese Medikamente zu überwachen.

Jemen

Gemäß einer Verordnung der jemenitischen Regierung müssen in allen Provinzen des Landes Handelskammern gegründet werden, die die Verantwortung bei der Vertretung der Handelsinteressen ihrer Bezirke zu übernehmen haben.

Kuweit

Ab 1. Januar 1964 wird in Kuweit das metrische Gewichts-system gelten. Während einer Übergangszeit von sechs Monaten bleibt das bisherige neben dem neuen System zugelassen. Voraussichtlich wird auch das Maßsystem in nächster Zeit entsprechend umgestellt werden.

Südafrika

Wie der südafrikanische Finanzminister dem Parlament ankündigte, wird die Regierung zu Beginn des Jahres 1964 Gesetzesvorlagen über den Beitritt zu den Brüsseler Zollabkommen und einen neuen, auf das Brüsseler Schema umgestellten Zollltarif unterbreiten.

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1963, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1963	Total Jan.-Juni 1963	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1963	Total Jan.-Juni 1963	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2353	13 555	2705	14 082	12049	67806	10656	65053
Organische chemische Erzeugnisse	29	57802	309632	43122	266113	28167	182494	27810	178192
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	40013	206522	34848	202029	6443	35803	5754	33447
Düngemittel	31 a	121	727	215	938	4046	16246	6753	18813
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten	32	46535	257358	38364	236681	6649	38996	6686	40160
Atherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	8497	39606	5312	32602	3355	22829	2835	18184
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4162	25223	3420	22975	2264	15343	2327	14251
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	693	4288	836	4047	1171	6552	1245	6831
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	169	1023	125	1553	283	1525	287	1457
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	16	104	44	103	272	1564	272	1525
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	9034	61761	10858	64921	4780	30325	4727	30380
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	9449	54191	8287	51621	18337	108178	17976	102314
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. e	3303	19696	2831	16919	16799	91401	14615	87646
Total		182147	993686	150967	914584	104615	619062	101943	598253

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 20,65 % + 8,65 %

+ 2,62 % + 3,48 %

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 Juni 1963, kumulativ für Januar bis Juni 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juni 1963	Total Jan.-Juni 1963	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962	Juni 1963	Total Jan.-Juni 1963	Juni 1962	Total Jan.-Juni 1962
Maschinen und Apparate	201 695	1 198 249	200 753	1 088 508	136 629	817 969	138 771	801 568
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	52 201	285 176	42 680	245 047	42 191	268 424	47 319	263 437
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	36 818	205 865	37 221	193 309	18 069	112 757	19 511	106 164
Diverse Fahrzeuge	3 982	28 032	5 705	36 726	102 367	756 624	116 001	785 205
Diverse Metalle	41 561	240 563	41 490	235 785	113 754	788 358	142 906	895 161
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	33 011	169 627	22 077	135 144	35 303	200 588	26 958	164 198
Uhren	125 578	668 658	124 679	657 130	4 375	22 579	3 669	21 551
Chemische Erzeugnisse	182 147	993 686	150 967	914 584	104 615	619 062	101 943	598 253
Textilien*	81 038	559 072	79 968	536 172	91 336	644 601	83 774	574 253
Erzeugnisse übriger Industrien	96 950	588 638	92 073	530 118	454 625	2 548 929	407 657	2 284 804
Total	854 981	4 937 566	797 613	4 572 523	1 103 264	6 779 891	1 088 509	6 494 594

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 7,19 % + 7,98 %

+ 1,36 % + 4,39 %

* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Advances in Clinical Chemistry, Band 5. Herausgegeben von H. SOBOTKA und C.P. STEWART. XIV + 330 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 12.00. – Der neueste Band dieser für Chemie und Medizin gleichermaßen wichtigen Fortschrittsberichte enthält wiederum sechs Beiträge aus den verschiedensten Gebieten der klinischen Chemie. In Anbetracht der zunehmenden Bedeutung der Genetik für Medizin und Biologie ist es nicht verwunderlich, daß sich die Hälfte der Beiträge direkt oder indirekt mit angeborenen Stoffwechseldefekten bzw. «molekularen» Krankheiten beschäftigt. Im ersten Beitrag, «Inherited metabolic disorders: Galactosaemia», wird von L.I. WOOLF (Oxford) über die verschiedensten Aspekte dieses klassischen Enzymdefektes berichtet. Besonderes Interesse verdienen dabei die methodischen Angaben über die Erfassungsmöglichkeiten stummer (heterozygoter) Defekträger durch Bestimmung der Galaktose-1-phosphat-uridyl-transferase-Aktivität der Erythrocyten. Wie aus den auf den Seiten 42 und 43 dargestellten Frequenzkurven hervorgeht, lassen sich leider auf diese Weise keine absolut sicheren Aussagen machen. Zudem weisen neue Befunde darauf hin, daß das Aktivitätsniveau beim Heterozygoten offenbar je nach Familie ein verschiedenes sein kann und daß es Fälle von Galaktoseunverträglichkeit gibt, die offensichtlich nicht auf einen Mangel an diesem Enzym zurückzuführen sind. Dies sind neue Gesichtspunkte, welche das einst «klar» scheinende Bild trüben und sich in der Praxis erschwerend auswirken, welche aber andererseits von größtem theoretischem Interesse sind. Ähnliche Feststellungen ließen sich über die genetischen Aspekte sagen, wie sie heiläufig auch in den Beiträgen über «Haptoglobins» von C.B. LAURELL und C. GRÖNVELL (Lund) und über «Dehydrogenases: Glucose-6-phosphate-DH, 6-Phosphogluconat-DH, Glutathionreductase, Methaemoglobinreductase, Polyol-DH» von F.H. BRUNS und P.H. WERNERS (Düsseldorf) zum Ausdruck kommen. Die Titel der restlichen Beiträge, die den erstgenannten an Aktualität und Niveau keineswegs nachstehen, betreffen einerseits Fragen von vorwiegend klinischem Interesse (Malabsorptions-Syndrom, von A.C. FRAZER, Birmingham, bzw. Peptide im Harn, von B. SKARZYNSKI und M. SARNECKA-KELLER, Krakau) oder von methodischem Interesse (Mikrobiologische Vitaminbestimmungsmethoden, von H. BAKER und H. SOBOTKA, Jersey City bzw. New York). Alle Beiträge sind durchwegs klar in Aufbau und Gliederung, gut illustriert und dokumentiert, so daß auch dieser Band dem vorzüglichen Ruf, den diese Fortschrittsberichte genießen, in jeder Hinsicht gerecht wird.

H. Aebi

Handbuch der Physik. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Band XIII: *Thermodynamik der Flüssigkeiten und Festkörper*. VI + 679 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962. Gebunden DM 198.–. – Der Band zerfällt in drei in sich abgeschlossene Teilgebiete. Der erste und größte Teil, Statistische Thermodynamik kondensierter Phasen von A. MÜNSTER, behandelt die Anwendung der in Band III/2 (Prinzipien der Thermodynamik und Statistik) entwickelten allgemeinen Prinzipien zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen auf nicht gasförmige Systeme, unter Ausschluß der makromolekularen Stoffe und deren Lösungen sowie der anorganischen Gläser. Am Anfang wird die Theorie der molekularen Verteilungsfunktion ohne Bezugnahme auf konkrete Systeme behandelt. Dann folgt ein Kapitel über kooperative Erscheinungen in Kristallen, also über die Frage der atomaren Ordnung im Kristall unter dem speziellen Gesichtspunkt, daß die einzelnen Abweichungen von der idealen Ordnung, d.h. von der strengen Periodizität, nicht als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Die wichtigsten Spezialfälle, wie Überstrukturbildung und Entmischung in binären Legierungen und Rotationsumwandlungen in Molekulkristallen, erfahren eine einheitliche Behandlung, da das zugrundeliegende mathematische Problem in beiden Fällen gleich ist. Die Theorie der idealen Kristalle sowie die Strukturtheorie der Gitterfehler wurden bereits in Band VII/1 (Kristallphysik I) behandelt. Ein weiteres Kapitel ist den Flüssigkeiten gewidmet. Bei reinen Flüssigkeiten erfolgt aus mathematischen Gründen eine Beschränkung auf einfachste Beispiele (Edelgase). Von den flüssigen Mischungen werden nur binäre Systeme von Nichtelektrolyten und von starken Elektrolyten behandelt. Während bei Gasen die Berechnung thermodynamischer Funktionen konkreter Systeme vorwiegend, tendiert man bei kondensierten Phasen vorläufig auf die grundsätzliche Klärung der hier auftretenden Erscheinungen, wie der Struktur der Flüssigkeiten, des Schmelzens usw. Die statistische Thermodynamik kondensierter Phasen ist also nur von geringem praktischem Nutzen. Um so größer ist ihre Bedeutung für das physikalische Verständnis der Materie im kondensierten Zustand. – Der zweite Teil des Bandes, Thermodynamics of Polymers von A.J. STAVERMAN, umfaßt Kapitel über allgemeine Grundlagen der Thermodynamik Polymerer, über Thermodynamik von Polymeren in reinem Zustand und in Lösung, über Phasengleichgewichte und über Polyelektrolyte. – Der dritte Teil endlich, The Structure and the Physical Properties of Glass von J.M. STEVELS, orientiert über den heutigen Stand des Wissens auf

diesem Gebiet. Auf experimentelle Methoden wird, mit Ausnahme der Viskositätsmessung, nicht eingegangen. Ein ausführliches Literaturverzeichnis schafft Zugang zu allen verwandten Gebieten, wie Technologie der Glasherstellung usw. Einzelne Kapitel behandeln Struktur, thermische und mechanische Eigenschaften von Glas.

H. Arm

Methods in Carbohydrate Chemistry. Von R. L. WHISTLER und M. L. WOLFROM. Vol. II: *Reactions of Carbohydrates*. XVI + 572 Seiten. Vol. III: *Cellulose*. XIV + 407 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 19.50 und 15.50. – Bei der Besprechung des 1. Bandes dieses Handbuches der Methoden der Kohlehydratchemie (*Chimia* 16 [1962] 277), in dem die allgemeinen Arbeitsmethoden sowie eine große Zahl von Beispielen der Darstellung von Zuckern enthalten sind, hatten wir auf das Mißverhältnis im Umfang des (zu knappen) allgemeinen Teils zu den sehr genau beschriebenen Einzelfällen hingewiesen. Diese Kritik ist beim 2. und 3. Band glücklicherweise nicht mehr nötig. Im 2. Band werden die Reaktionen von Zuckern in 27 Kapiteln besprochen (Oxydation, Reduktion, Stickstoffverbindungen, Verätherungen, Veresterungen, Acetalisierungen usw.). Dabei sind meist nicht nur experimentelle Vorschriften für konkrete Fälle mit allen Einzelheiten angeführt, sondern auch allgemeine Einführungen über Vorteile und Grenzen der betreffenden Methode. Der 3. Band bringt eine deshalb bemerkenswerte Darstellung der Methoden der Cellulosechemie, weil führende Forscher der betreffenden Gebiete aus der zum Teil großen Zahl von Einzelvorschriften, die bekannt sind, diejenigen ausgewählt haben, die sich nach ihrer eigenen Erfahrung am besten bewährten. Dieser Band ermöglicht deshalb, ohne lange Vorversuche die zurzeit beste (oder zumindest eine sehr gute) Vorschrift zu wählen. Die neun Kapitel umfassen die Isolierung, die chemische und physikalische Analyse der Cellulose, ihren chemischen und enzymatischen Abbau, die Veresterung und Verätherung, Licht- und Elektronenmikroskopie sowie je ein Kapitel über spezielle Apparaturen für Celluloseuntersuchungen und über ^{14}C -haltige Cellulose.

H. Zollinger

Lehrbuch der Textilchemie einschließlich der textilchemischen Technologie. Von H. RATH. 2. neubearbeitete Auflage. XII + 771 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 96.–. – Es ist ein großes Unternehmen, heute ein umfassendes Lehrbuch über das Gesamtgebiet der Textilchemie, d. h. nicht nur der eigentlichen Faserchemie und der textilchemischen Veredlungsoperationen, sondern auch der Chemie der dabei verwendeten Verbindungen – vom Wasser über die anorganischen Verbindungen, über Textilhilfsmittel und Farbstoffe bis zu den Appreturmitteln –, zu schreiben. Professor RATH hat dieses Wagnis vor zehn Jahren unternommen und legt sein Werk nun in 2. Auflage vor. Das enorm breite Wissensspektrum bringt es natürlich mit sich, daß dem Spezialisten einzelner Gebiete sicher dieser oder jener Absatz mißfällt oder daß er Fehler entdeckt. Es scheint mir jedoch nicht am Platze, solche Einzelheiten hier aufzugreifen. Hingegen soll zu einer grundsätzlichen Frage Stellung genommen werden: So wie ich bereits früher bei technologischen Fragen aus der Textilchemie, die mir nicht gut vertraut waren, stets zuerst den «Rath» zu Rate zog (*nomen est omen!*) – und fast stets eine Antwort fand –, so werde ich es auch sicher in Zukunft halten: Dieses Werk ist eines der besten neuen Handbücher der Textilchemie. Weniger überzeugt bin ich von seiner Bedeutung als Lehrbuch: Für Hochschulstudenten möchte man wünschen, daß es weniger technologische Einzelheiten beschreiben als wissenschaftliche Probleme diskutieren würde; den Studenten von Fachschulen fehlen hingegen wohl gelegentlich die Grundlagen aus der allgemeinen organischen Chemie zum Verständnis mancher Kapitel. Abgesehen von der Preisfrage (das Buch ist für Studenten zu teuer) möchte man dem Verlag gegenüber noch darauf hinweisen, daß sehr viele Strukturformeln unschön und zumindest didaktisch falsch gesetzt wurden (z. B. abgewinkelte C–N-Bindungen bei Azoverbindungen, S. 331–2 und analoge Schreibweise bei Thiazol-, Pyrazolon- und Diazoniumformeln, S. 338, 359, 367).

H. Zollinger

Textile Chemistry, Vol. I. Von R. H. PETERS. XIV + 477 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York. Gebunden DM 42.–. – Dies ist nun wirklich ein neues Textilchemiebuch! Neu ist die Anordnung der Kapitel: Während wohl alle früheren Bücher mit den Cellulosefasern begannen, dann die Proteinfasern und schließlich die vollsynthetischen Fasern besprachen, beginnt PETERS mit Polyestern! Der zweite – wesentlichere! – neue Zug dieses Buches ist die Darstellungsweise: Das deskriptive Beschreiben ist auf ein Minimum beschränkt, die Diskussion der wissenschaft-

lichen Grundlagen erhält dafür breiten Raum; in großem Ausmaße werden auch Erkenntnisse aus andern Gebieten (Reaktionsmechanismen, Kinetik, physikalische Grundlagen der makromolekularen Chemie) beigezogen. Man findet viele Literaturhinweise aus jüngster Zeit; die Literaturauswahl ist geschickt und umfaßt das Wesentliche. Einzig bei der Besprechung der Reaktivität der OH-Gruppen der Cellulose fiel uns auf, daß die Arbeiten von I. CROON (1958/60), auf Grund deren die früheren Untersuchungen überholt sind, fehlen. Der Stoff ist in die folgenden 15 Kapitel gegliedert: Einführung; Polykondensate; Additionspolymere; Copolymere; Molekulargewichtsbestimmung; Baumwolle und Flachs; Chemie der Cellulose; Aminosäuren und Proteine; Synthetische Polypeptide; Wolle; Seide; Kristallstruktur von Polymeren; Schmelz- und Kristallisationsvorgänge; Faserfeinstruktur; Faserproduktion. Man kann dieses Buch (dem zwei weitere Bände über Vorbehandlung sowie über Färben und Nachbehandlung folgen sollen) nicht nur jedem Textilchemiker, der sich für die Zukunft seines Gebietes interessiert, empfehlen, sondern möchte es jedem Chemiker, der am wissenschaftlichen Gehalt der Textilchemie zweifelt, in die Hand legen: Er wird daran das Forschungspotential, das der Textilchemie innewohnt, erkennen können.

H. Zollinger

Water Proofing and Water Repellency. Von J. L. MOILLIET. X + 502 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1963. Gebunden DM 56.–. – Wasserabstoßende Verbindungen haben in den letzten dreißig Jahren eine große technische Bedeutung in der Textilchemie und auf verwandten Gebieten gefunden. Der Autor, welcher seit dreißig Jahren auf diesem Gebiet in der Dyestuffs Division der Imperial Chemical Industries in Manchester tätig ist, hat in Zusammenarbeit mit vierzehn weiteren Autoren aus Großbritannien und den Vereinigten Staaten das Gesamtgebiet umfassend dargestellt. Neben grundsätzlichen Kapiteln über das physikalisch-chemische Wesen der wasserabstoßenden Wirkung bestimmter Verbindungen enthält das Buch Kapitel über die Chemie und über die Anwendung dieser Verbindungen. Die Tatsache, daß beinahe jedes Kapitel durch einen andern Autor geschrieben wurde, hat dazu geführt, daß das Buch in erheblichem Maße Doppelspurigkeiten enthält. Obschon solche Doppelspurigkeiten dann nicht nachteilig wären, wenn sie ein bestimmtes Problem von zwei ganz verschiedenen Seiten betrachten, muß gesagt werden, daß dies im vorliegenden Buch häufig nicht der Fall ist. Der an den rein chemischen Grundlagen interessierte Leser wird in manchen Fällen (besonders wenn es sich um die Behandlung von Handelsprodukten handelt) keine befriedigende Antwort auf seine Probleme finden können. Gesamthaft gesehen, glauben wir jedoch trotzdem, daß das Buch für den Fachmann, der bereits mit dem Gebiet vertraut ist, eine wertvolle Hilfe sein dürfte.

H. Zollinger

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. I. Von V. GOLD. XVI + 443 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 90 s. – Der erste Band dieser neuen Buchserie ist außerordentlich vielversprechend. Es ist sicher sehr nützlich, wenn heute zusammenfassende Arbeiten über Teilgebiete der physikalisch-organischen Chemie geschrieben werden, da für diese Gebiete noch keine entsprechende Buchserie existiert. Es ist dem Herausgeber gelungen, Autoren für sechs Kapitel zusammenzubringen, die nicht nur das Zentralgebiet der klassischen physikalisch-organischen Chemie – die Reaktionsmechanismen – behandeln, sondern auch Strukturprobleme behandeln: Aktivierungsentropien und Mechanismen von Reaktionen in Lösung (L. L. SCHALEGER und F. A. LONG), Quantitative Behandlung der Orientierungseffekte der aromatischen Substitution (LEON M. STOCK und HERBERT C. BROWN), Wasserstoffisotopenaustausch organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak (A. I. SHATENSTEIN), Planare und nichtplanare aromatische Verbindungen (GEORGE FERGUSON und J. MONTEATH ROBERTSON), Identifizierung organischer freier Radikale durch Elektronenspinresonanz (M. C. R. SYMONS), Struktur von Molekülen in angeregten Elektronenzuständen (J. C. D. BRAND und D. G. WILLIAMSON). Sämtliche Beiträge zeichnen sich dadurch aus, daß sie, von einer Einführung ausgehend, die neueste Entwicklung der betreffenden Probleme in autoritativer Weise darstellen. Dieses sehr erfreuliche Resultat eines homogen wirkenden Vielautorenbuches ist bestimmt dem Herausgeber V. GOLD zuzuschreiben. Die Lektüre dieses Buches wird auch Lesern, die keine Beziehungen zu den speziellen behandelten Problemen haben, ein Genuß sein. Ich möchte in diesem Zusammenhang insbesondere auf die klare Darstellung der angeregten Zustände im Kapitel von BRAND und WILLIAMSON, die, ausgehend von einer Darstellung der symmetrischen Operation und des Franck-Condon-Prinzips, viele einfache Verbindungen (angefangen beim Methylen) genau

diskutieren. Das Kapitel von STOCK und BROWN über die Orientierungseffekte ist sehr persönlich gehalten, was zum Teil zu weit führt: So, wenn als einziges Beispiel für kinetische Isotopeneffekte zwei (kaum zugängliche) Dissertationen der Purdue University angeführt werden, obschon heute etwa dreißig analoge Fälle in der Literatur beschrieben sind. Weiterhin haben wir im Kapitel über nichtplanare aromatische Verbindungen die Arbeiten von D. J. CRAM über Cyclophan-Verbindungen vermisst. Schließlich fällt noch auf, daß auch in diesem wie in manchen andern Büchern des englischen Sprachbereiches die farbigen Radikalsalze des *p*-Phenylendiamin-Typs als Würster's (statt Würster's) Salze bezeichnet werden. H. Zollinger

Thin Film Chromatography. Von E. V. TRUTER. X + 205 Seiten. Cleaver-Hume Press, London 1963. Gebunden 37s. – Dank der vielfältigen Vorteile, welche die Dünnschichtchromatographie bietet, hat sie sich in letzter Zeit außerordentlich stark verbreitet. Waren es zunächst vor allem die deutschsprachigen Gebiete, in denen sich diese moderne Trennmethode eingebürgert hat, verbreitet sie sich nunmehr auch in England und Amerika in steigendem Maße. Das Erscheinen von Monographien und Laboratoriumsbüchern, welche die neuesten Erfahrungen auf diesem in starker Entwicklung sich befindenden Gebiet in kritischer Sicht zusammenfassen, ist daher sehr gefragt. In deutscher Sprache verfügen wir bereits über das ausgezeichnete Laboratoriumsbuch von E. STAHL (*Chimia* 17 [1963] 62) und von K. RANDERATH (*Chimia* 17 [1963] 60). Nunmehr liegt auch ein entsprechendes Werk in englischer Sprache vor. Diese Veröffentlichung von TRUTER beschreibt in einer allgemeinverständlichen Sprache die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Dünnschichtchromatographie, ohne dabei näher auf die theoretischen Grundlagen einzutreten. – Im ersten Teil dieses Buches finden wir die allgemeinen technischen Grundlagen beschrieben. Im zweiten Teil sind die speziellen Methoden, wie etwa die Mehrstufen-Entwicklung, die kontinuierliche Entwicklung, die Konzentrationsgradienten-Entwicklung, ferner die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie sowie die Phasenumkehrchromatographie und schließlich die Dünnschichtionophorese aufgeführt und erläutert. Im weiteren enthält dieser Teil auch Angaben über die quantitative Auswertung der Dünnschichtchromatogramme. Im dritten Teil wird gezeigt, daß sich die Dünnschichtchromatographie oft mit Vorteil mit anderen Trennmethoden, wie z. B. Säulenchromatographie, Gaschromatographie usw. kombinieren läßt. Im gleichen Teil finden wir auch eine übersichtliche Darstellung der Trennmöglichkeiten einzelner Stoffklassen, einschließlich anorganischer Ionen. Der Text ist im allgemeinen klar und möglichst knapp gehalten. Besondere Sorgfalt hat TRUTER auf die Zitierung der Originalliteratur verwendet, wodurch das Werk in seinem Wert eine bedeutende Steigerung erfahren hat. Dieses Buch wendet sich in allererster Linie an die Praktiker; deshalb wäre es wünschbar gewesen, daß das Sachregister etwas übersichtlicher angeordnet worden wäre, um das Auffinden der Originalliteratur zu erleichtern. – Das vorliegende Werk vermittelt in Kürze Prinzip und Anwendungsmöglichkeiten der Dünnschichtchromatographie und liefert dem Praktiker viele wertvolle Hinweise, die ihm das Arbeiten wesentlich erleichtern. E. C. Grob

Kunststoff-Handbuch, Band II/1: *Polyvinylchlorid*. Herausgegeben von K. KREKELER und G. WICK. XX + 624 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 120.–. – Bei der enormen wissenschaftlichen und technischen Bedeutung der Kunststoffe erscheint die Herausgabe einer zwölfbändigen Enzyklopädie über das Gesamtgebiet dieser Werkstoffgruppe durchaus gerechtfertigt. Der auf dem Kunststoffgebiet sehr aktive Verlag Hanser in München hat es unternommen, unter der Leitung von Prof. Dr. RICHARD VIEWEG und unter Mitarbeit von zwölf Mitherausgebern ein Gesamtwerk zu schaffen, das unsere bisherigen Kenntnisse auf dem Kunststoffgebiet, unterteilt nach Aufbau, Verarbeitung, Eigenschaften und Anwendung, darstellen soll. Die Namen der Herausgeber, die sämtlich als ausgezeichnete Fachleute auf dem Kunststoffgebiet bekannt sind, bürgen dafür, daß die einzelnen Gruppen von Kunststoffen in einwandfreier Weise behandelt werden. Um Überschneidungen in den fundamentalen Begriffen aus Chemie, Physik und Technik zu vermeiden, ist ein «Generalband» beabsichtigt, in dem alle Angaben über Nomenklatur, Statistik, Organisation, Normung und Schrifttum gesamthaft enthalten sein werden. – Die Herausgeber des Werks wollen zeigen, wo die Kunststoffe heute stehen, wie sie geworden sind, was sie leisten und was man von ihnen erwarten kann. Bei dem großen Umfang des Kunststoffgebiets war eine gewisse Beschränkung des Stoffes nicht zu vermeiden. So wurden die Textilfasern auf der Basis der synthetischen Polymeren, der synthetische Kautschuk

und das große Gebiet der Lackbindemittel nicht berücksichtigt. Es ist jedoch beabsichtigt, in den entsprechenden Randgebieten soweit Hinweise einzuflechten, daß der Interessent den Anschluß an die entsprechende Literatur finden kann. – Gewissermaßen als Modell für die zukünftigen Bände liegt der Band II: *Polyvinylchlorid*, Teil 1, von KARL KREKELER und GEORG WICK jetzt vor. Nach dem Polyäthylen ist das Polyvinylchlorid mengenmäßig der größte Polymerisationskunststoff geworden, und darum ist seine Entwicklung besonders eindrucksvoll. In der Einleitung wird die geschichtliche Entwicklung des PVC bis zum Beginn der Großproduktion beschrieben. Im 2. Kapitel werden die Polymerisation, die Eigenschaften, die Struktur von PVC mit den Prüfmethoden und physikalischen Werten von PVC-Halbzeug behandelt. Dabei werden alle modernen Verfahren einschließlich der stereospezifischen Polymerisation und Pfropfpolymerisation sowie die Nachbehandlung von PVC erwähnt. Das 3. Kapitel ist der Stabilisierung, der chemischen Beständigkeit und den physiologischen Eigenschaften von PVC gewidmet, während das 4. Kapitel die maschinelle Weiterverarbeitung behandelt. Alle in der Praxis bewährten Verarbeitungsmaschinen, wie die Schneckenpressen, Mischmaschinen und Extruder, finden dabei Berücksichtigung. Kapitel 5 behandelt die Rohrherstellung, Kapitel 6 den Spritzguß von hartem und weichem PVC und Kapitel 7 die maschinelle Verarbeitung von weichgemachtem PVC, einschließlich der Pasten. In Kapitel 8 werden die Weichmachungsmittel, Extender, die Farbstoffe, Füllstoffe, ihre Wirkungsweise und Eigenschaften behandelt. Die Beschichtung und Kaschierung von Metallblechen mit PVC und ihre Weiterverarbeitung einschließlich der Lackierung auf PVC-Basis finden in Kapitel 9 eine eingehende Darstellung. Das Kapitel 10 ist dem Gebiet der PVC-Schaumstoffe gewidmet, das die entsprechenden maschinellen Einrichtungen sehr eingehend schildert. – Die Zielsetzung dieses umfassenden neuen Handbuchs ist also außerordentlich weit gespannt, und es besteht kein Zweifel, daß damit ein Standardwerk geschaffen werden kann, das einmalig im Schrifttum dasteht. H. Hopff

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. I: *Abherents to Aluminium*. Von KIRK-OTHMER. Zweite, vollständig revidierte Ausgabe. XX + 990 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Subskriptionspreis 260s, Einzelpreis 338s. – Wenn ein so umfangreiches Werk wie die *Encyclopedia of Chemical Technology* wenige Jahre nach Erscheinen des letzten Bandes eine Neuauflage benötigt, so spricht dies für das große Interesse, das diesem Sammelwerk entgegengebracht wird. Der jetzt vorliegende erste Band der zweiten Auflage umfaßt die Titel «Abherents» bis «Aluminium and Aluminium Alloys». Die einzelnen Begriffe und Produkte sind ausschließlich von erfahrenen Fachleuten behandelt worden, wobei fast alle Artikel vollständig neu geschrieben wurden. Teilweise sind dabei andere Verfasser gewählt worden. Die alphabetische Einteilung des Stoffes erlaubt eine rasche Orientierung, wobei der klare Druck des Werks und die nach jedem Artikel eingefügte ausführliche Bibliographie sich als sehr nützlich erweisen. Eine genaue Durchsicht einzelner Kapitel zeigt, daß das Werk den neuesten Stand der Technik berücksichtigt hat. Die den Text ergänzenden Schemata der einzelnen Verfahren sind übersichtlich dargestellt. Es ist zu wünschen, daß die nächsten Bände in rascher Folge erscheinen, um die Überalterung der ersten zu vermeiden. – Im ganzen gesehen stellt die Neuauflage des «Kirk-Othmer» eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung dar, so daß man die Anschaffung dieses Werks jeder größeren Bibliothek empfehlen kann. H. Hopff

Constantes sélectionnées, rendements radiolytiques. Etabli sous la direction de M. HAÏSSINSKY et M. MACAT. Tables de constantes et données numériques, N° 13. 217 pages. Pergamon Press, Oxford/Paris/London/New York/Los Angeles/Frankfurt 1961. Cartonné. – Sous la direction de deux maîtres de la chimie des radiations, les professeurs M. HAÏSSINSKY et M. MACAT, les Tables de constantes et données numériques viennent de publier leur 13^e fascicule de constantes sélectionnées, consacré aux rendements radiolytiques. Depuis quelques lustres, le nombre des travaux consacrés à la chimie des radiations, et notamment à la détermination des rendements des réactions induites par les radiations ionisantes, s'est accru si considérablement, qu'il est devenu difficile, même au spécialiste, d'atteindre à une connaissance de toute la littérature publiée dans ce domaine. Plus encore, tous ceux pour qui la chimie des radiations présente un intérêt certain, sans être pour autant la préoccupation principale, radiochimistes, radiobiologistes, radiothérapeutes, ingénieurs nucléaires notamment, ont ressenti certainement cette dif-

ficulté augmentée de celle du choix entre des valeurs expérimentales encore trop souvent fort dispersées, pour ne pas dire contradictoires. Le mérite des auteurs nous paraît précisément d'avoir consacré leur science au lourd labeur critique de sélectionner parmi la plupart des valeurs des rendements radiolytiques publiés jusqu'à fin 1960. Enfin cette œuvre facilitera les efforts de synthèse si actuels dans ce domaine, de même que la préparation des cours d'enseignement avancé en cette matière. — Après une introduction qui précise la méthode de travail et les notations des auteurs et de leurs collaborateurs, les divisions et les abréviations utilisées, l'ouvrage donne une table des énergies d'ionisation dans les gaz. En 88 pages sont ensuite présentés les rendements radiolytiques des composés minéraux et des solutions aqueuses (compris les solutions aqueuses de composés organiques), successivement en phase gazeuse, liquide et solide. Puis viennent les rendements radiolytiques des composés organiques et de leurs mélanges (89 pages). Le fascicule se termine par une liste des références bibliographiques classées par année et périodiques, un index alphabétique des auteurs, un index des substances classées par formules et enfin un index alphabétique des substances. — A une époque de développement accéléré de la recherche scientifique où le chercheur doit souvent perdre beaucoup de temps à des besognes parascientifiques souvent fastidieuses telles que la recherche et la classification bibliographiques, il faut saluer avec reconnaissance la publication d'une telle somme de renseignements de valeur si facilement accessibles. Le succès qu'un tel ouvrage rencontrera certainement auprès des chimistes, physiciens, biologistes et ingénieurs intéressés aux domaines des radiations ionisantes et de l'énergie atomique, montrera ainsi à la Commission Internationale des Tables de constantes et Données numériques qu'elle a visé juste en promouvant ce travail utile à l'une des disciplines modernes promise à l'un des plus brillants avenir.

Pierre Lerch

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome IX : *Titane, Zirconium, Thorium*. 1212 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Relié 212 F; broché 200 F. — Cet imposant volume traite des métaux dont l'importance ne cesse de croître puisque plusieurs d'entre eux jouent un rôle fondamental, tant dans le domaine de l'énergie nucléaire, que dans celui des fusées. La bibliographie comprend plus de 6600 références. — Le titane est présenté par A. CHRÉTIEN et W. FREUNDLICH en quelque 210 pages, avec comme chapitres principaux : répartition du titane et de ses minerais, préparation du bioxyde et du tétrachlorure de titane, élaboration du titane métallique et du titane très pur, les propriétés physiques et chimiques, les combinaisons avec les autres éléments (F, Cl, Br, I, O, Si, Te, N, P, C, Se, H), les données analytiques, les dérivés organiques et organo-titaniques. — Le chapitre concernant le zirconium et l'hafnium a été confié à Messieurs P. LEHR, PH. ALBERT et J. P. LANGERON. Il comprend 785 pages, soit plus de la moitié du volume; c'est dire l'intérêt que présentent ces métaux dans le monde actuel. Les chapitres sont assez semblables à ceux du titane. La métallurgie y est fort développée et la physique du métal apporte moult renseignements précieux et la bibliographie, fort complète, est arrêtée en 1959 à début 1960. — L'hafnium est de PH. ALBERT. On y trouve d'importants développements sur les méthodes de séparation, sur l'élaboration du métal, sur les propriétés physiques, métallographiques, nucléaires et analytiques. J. FLAHAUT présente lui le thorium en 198 pages. — Nous avons dit plusieurs fois déjà tout le bien que nous pensons de cet ouvrage qui comprendra 20 tomes et un nombre beaucoup plus élevé de volumes. Il est remarquable par sa présentation, par la valeur des auteurs, par la documentation qu'on y trouve. Mais pour quelle raison la bibliographie s'arrête-t-elle la plus souvent en 1958 ou 1959 alors que nous sommes en 1963?

D. Monnier

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome VIII, troisième fascicule : *Germanium, Etain, Plomb*. 816 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Relié 148 F. — Le germanium, élément qui n'a pris une importance que depuis quelques années, est devenu quasiment irremplaçable dans le domaine de l'électronique. Il est présenté par Messieurs TCHAKIRIAN, P. BÉVILLARD et A. GODFRIN en 234 pages. Outre les chapitres habituels on y trouve une liste des minéraux renfermant le germanium et des schémas de traitement de la germanite, des sous-produits du raffinage du zinc, des poussières germanifères et des concentrés plombo-cuivreux. D'autre part une série de tableaux fort bien faits donnent les propriétés physiques et chimiques du germanium, des données analytiques : séparation, identification et dosage; puis la description d'un nombre considérable de composés minéraux et organiques de cet élément,

termine ce chapitre. — La bibliographie est en général arrêtée en 1960 ou 1961. — L'étain (D. LEMANCEAU) et ses composés sont décrits en 197 pages. La bibliographie comprend des travaux publiés jusqu'en 1958. Les principaux paragraphes sont : état naturel, élaboration du métal, propriétés chimiques et physiques, données analytiques, combinaisons avec les autres éléments, combinaisons organo-stanniques. Le traité se termine par le plomb et ses composés qui est présenté par Messieurs R. FAIVRE et R. WEISS en 365 pages. Le texte est illustré de très nombreux schémas et tableaux fort suggestifs et particulièrement bien présentés. — Comme c'est le cas pour tous les volumes précédents, ce dernier ouvrage est agréable à consulter et on trouve rapidement l'essentiel des renseignements qu'on y recherche.

D. Monnier

Reactions of Organic Compounds. A Textbook for the Advanced Student. Von R. C. FUSON. VIII + 765 Seiten. John Wiley & Sons, London/New York 1962. Gebunden 98 s. — Bereits 1950 erschien unter dem Titel *Advanced Organic Chemistry* ein Buch von R. C. FUSON, welches die Reaktionen der organischen Verbindungen behandelte, und wie heute, so war auch damals nach den Worten des Autors das Buch bestimmt "for students, who have an introduction to organic chemistry and who seek a mastery of the fundamentals of the subject". Schon der frühere Text bestach durch seinen von den klassischen Lehrbüchern abweichenden Aufbau, indem als ordnendes Prinzip funktionelle Gruppen und Reaktionstypen verwendet wurden. Die vorliegende Ausgabe nun trägt den in der Zwischenzeit erfolgten großen Fortschritten in bezug auf die theoretische Behandlung der organischen Chemie Rechnung. Der Stoff wird jetzt auf Grund von Reaktionsmechanismen klassifiziert. So zerfällt das Buch im Prinzip in drei Teile. In einem ersten werden die polaren Reaktionen, getrennt nach elektrophilen und nucleophilen Typen, behandelt, im zweiten Teil Radikalreaktionen und in einem dritten Teil schließlich Mehrzentrenreaktionen. Diese Systematisierung ist u. E. didaktisch sehr geschickt und erleichtert dem Studenten das Erfassen und Verarbeiten des gebotenen Materials außerordentlich. Trotzdem so Reaktionsmechanismen eigentlich die Grundlage des Buches bilden, ist es keineswegs ein Lehrbuch für theoretische organische Chemie, sondern es behandelt rein deskriptiv eine Vielzahl von synthetischen Methoden, welche für den organischen Chemiker jeder Richtung von Bedeutung sind. Auch das kurze einleitende Kapitel über einige theoretische Grundbegriffe kann die für ein nutzbringendes Studium des Buches erforderlichen theoretischen Kenntnisse nicht vermitteln. Dagegen ist es eine ausgezeichnete Ergänzung zu einem der neueren Lehrbücher über Reaktionsmechanismen, wie HINES *Physical Organic Chemistry* oder GOULDS *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Auf diese beiden Bücher wird auch sehr häufig Bezug genommen. Das Buch von FUSON ist keine Enzyklopädie für synthetische Methoden; manche Reaktion, die dem einen oder anderen wichtig erscheint, wird man vermissen. Trotzdem ist es nicht nur für den Studenten eine Fundgrube für Anregungen. Wir möchten es, in Verbindung mit dem Buch von GOULD, jedem fortgeschrittenen Studenten empfehlen, der sich sowohl vom theoretischen wie auch vom praktischen Standpunkt aus ein Bild über den heutigen Stand der organischen Chemie machen möchte. Die Ausstattung ist sehr gut; vereinzelte Druckfehler dürften bei einem Nachdruck auszumerzen sein.

O. A. Stamm

Infrared Absorption Spectroscopy. Practical. Von K. NAKANISHI. X + 233 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco 1962. Gebunden \$ 8.00. — Prof. Dr. KOJI NAKANISHI, einer der führenden organischen Chemiker Japans, der mit dem Einsatz physikalisch-chemischer Methoden bestens vertraut ist, hat dieses Werk für den praktisch tätigen organischen Chemiker geschrieben. Das Buch ist bereits 1960 in japanischer Sprache erschienen und nun vom Autor selbst ins Englische übersetzt worden. Einer sehr knappen Einführung in einige Begriffe der IR-Spektroskopie folgt in einem zweiten Kapitel eine Tabellierung von charakteristischen Absorptionsfrequenzen. Diese Zusammenstellung ist entschieden umfangreicher als jene in Kompendien (vgl. A. D. CROSS, *Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworth, London 1960), die analoge Ziele anstreben. Besonders wertvoll sind die darin reichlich enthaltenen Bemerkungen, die dazu beitragen, den Anwendungsbereich der Tabellen zu vergrößern und voreilige Schlüsse hinsichtlich der Zuordnung von Banden zu vermeiden. Mit der Einstreuung von Bemerkungen in die Tabellen werden diese natürlich etwas unübersichtlich. Im dritten und vierten Kapitel weist der Autor auf den Mechanismus der Beeinflussung der Lage und Intensität von Absorptionsbanden durch die Struktur der untersuchten Verbindungen sowie durch die Auf-

nahmebedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Aggregatzustand) hin. Angaben über die Präparation der Proben, die entsprechend dem Titel des Buches zu erwarten sind, werden vermißt. – Rund zwei Drittel des Werkes umfassen die total 85 Anwendungsbeispiele, in welchen nach einer prägnanten Fragestellung die Antworten ausführlich dargelegt werden. Diese Beispiele, in denen im allgemeinen ein IR-Spektrum mit der Fragestellung vorgelegt wird, dürften dem Anfänger nach der systematischen Durcharbeitung eine begrüßenswerte Erfahrung in der Interpretation von Spektren geben. Es ist anzunehmen, daß der Verfasser in der Auswahl der aufgeführten Probleme dieses Sammeln von Erfahrung gegenüber dem Aufzeigen typischer Anwendungsbeispiele der IR-Spektroskopie in den Vordergrund des Interesses stellte. Dementsprechend würde man auch öfters zur Lösung der gestellten Aufgaben andere Methoden einsetzen. – Das Werk von NAKANISHI darf als Einführung in die Interpretation von IR-Spektren bestens empfohlen werden.

W. Simon

Fachwörterbuch für die Glasindustrie in zwei Teilen: Englisch-Deutsch/Deutsch-Englisch. Von ELLINOR HOFFMANN. 160 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 26.–. – Wenn man die Verschiedenheit der Wissenschaften und Techniken kennt, der sich die Glasindustrie heutzutage bedient, so kann man sich die Schwierigkeiten vorstellen, die darin bestanden haben, ein solches Fachwörterbuch zu verfassen. Es ist aber der Autorin vorzüglich gelungen, die wichtigsten Ausdrücke, die in der Glasindustrie vorkommen, zusammenzustellen und fachgerecht zu übersetzen. Durch die sorgfältige Auswahl der Wörter konnte das Buch in handlicher Form erscheinen, und die klare Einteilung sowie der übersichtliche Druck gestalten das Nachschlagen zu einer leichten Aufgabe. – Es ist nur zu bedauern, daß die Verfasserin nicht gleichzeitig die französische Sprache hineinbezogen hat, wodurch das Buch noch mehr Interessenten gedient hätte. – Für alle diejenigen, die in der Glasindustrie des deutschen und englischen Sprachgebietes beschäftigt sind oder sonst mit der Glasindustrie zu tun haben, wird das Wörterbuch wertvolle Hilfe bedeuten, und es kann ihnen somit bestens empfohlen werden.

Y. Siegwart

Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. Von H. FROMHERZ und A. KING. 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 588 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 48.–. – Das Bestechende und didaktisch Einmalige an diesem Buch ist, die englischen und deutschen chemischen Fachausdrücke nicht einfach in einem Lexikon zusammenzustellen, wo sie je nach Bedarf nachgeschlagen werden könnten, sondern sie in einem geschlossenen Text und auf dem neusten Stand der chemischen Wissenschaft in ihrer praktischen Anwendung vorzuführen, so daß sich der Leser auf genüßreiche Art mit der Verwendung in der andern Sprache auseinandersetzen kann. Der ausgewählte Wortschatz mit über 10 000 Fachausdrücken aus allen Gebieten der Chemie, die Vielfalt der Redewendungen und der geschlossene Aufbau der beiden Texte (Grundlagen der Chemie, Anorganische Chemie, Organische Chemie, Physikalische Chemie, Aufbau der Materie) sollte in vermehrtem Maße die Englischlehrer an Techniken und Oberrealschulen dazu anregen, diese Sprachlehre, welche ein müheloses Lernen ermöglicht, ihren sprachbefähigten Studenten anzubieten. Die hier vorliegende vierte Auflage ist erheblich an Umfang gewachsen und enthält viele Neuerungen. Die einzelnen Kapitel wurden zum größten Teil unter Berücksichtigung der modernen Nomenklatur und Erkenntnisse umgeschrieben. Eine große Zahl von Aussprachebezeichnungen für englische Wörter nach dem internationalen phonetischen System sind zusammengestellt, was besonders dem deutschsprachigen Leser eine ausgezeichnete Hilfe bedeutet. Mit Genugtuung darf festgestellt werden, daß die neue Auflage noch in vermehrtem Maße ihre gesteckte Aufgabe erfüllen wird, nämlich Studenten, Forscher, Industriechemiker und Übersetzer, deren Muttersprache Englisch oder Deutsch ist, auf einprägsame Weise mit den Fachausdrücken der Chemie und ihrer Verwendung in der andern Sprache vertraut zu machen.

E. Rey

Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie. Von E. FLÜCK. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band 5. VIII + 290 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 48.–. – Die meisten Bücher über Kernresonanzspektroskopie enthalten für den Chemiker, der sich für die Anwendung dieses Gebietes in der Chemie interessiert, zu viel mathematische Information. Das vorliegende Buch wurde für den Chemiker geschrieben. Mit minimalsten mathematischen Hilfsmitteln zeigt der Verfasser dem interessierten Chemiker den heutigen Stand und die großen Anwendungsmöglichkeiten dieser

Methode in verschiedenen Gebieten der anorganischen Chemie. Einführend sind die physikalischen Grundlagen und die Meßmethodik kurz und übersichtlich zusammengestellt. Dem theoretisch interessierten Leser bieten die zahlreichen Hinweise auf die Originalliteratur genügend Möglichkeiten für ein eingehenderes Studium. – Entsprechend der Zweckbestimmung des Buches, befaßt sich der Hauptteil mit dem Aufbau und der Interpretation der Spektren anorganischer Substanzen. Im Gegensatz zur organischen Chemie, wo hauptsächlich Protonenresonanzspektren untersucht werden, zeigt die KR-Spektroskopie in der anorganischen Chemie eigentlich erst bei der Spektroskopie mit größeren Kernen als Protonen ihre großen Anwendungsmöglichkeiten. Die bisherigen Arbeiten und Ergebnisse in diesem Gebiet, besonders mit Bor-, Fluor- und Phosphorkernen, sind im vorliegenden Buch ausführlich dargelegt. – Das ganze Buch, mit vielen erklärenden Tabellen und Spektren im Text, ist klar und übersichtlich aufgebaut. Auf alle nur den Spektroskopiker interessierenden Angaben über Instrumentierung und Experimentiertechnik wurde im Hauptteil verzichtet. Zusammen mit dem 100 Zitate umfassenden Literaturverzeichnis und dem 40seitigen Tabellenwerk im Anhang, das die heute bekannten Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen von Kernen der oben erwähnten Elemente in ihren anorganischen Verbindungen enthält, ist das Buch nicht nur eine gute Einführung in das Gebiet, sondern auch für den mit der KR-Spektroskopie schon vertrauten Chemiker ein wertvolles Nachlagewerk.

Adalbert Huber

The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 16: The Pyrimidines. Von D. J. BROWN. XXVI + 774 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1962. Gebunden 300 s. – Vor kurzem wurde an dieser Stelle über den Abschluß der vier Pyridinbände referiert. Bereits liegt aus der von A. WEISSBERGER herausgegebenen Serie über die Chemie heterozyklischer Verbindungen ein neuer dicker Band vor, diesmal über die Chemie der Pyrimidine. Die Bedeutung der Pyrimidinchemie braucht nicht besonders unterstrichen zu werden. Sie hat in den letzten Jahren dauernd zugenommen, angefangen bei den Nucleinsäuren bis zu den neueren synthetischen Sulfadrogen. Der Autor, D. J. BROWN, ist Dozent an der Australian National University in Canberra. Es ist bemerkenswert, wie sehr in Australien die heterozyklische Chemie gepflegt wird. An der gleichen Universität liest auch ADRIEN ALBERT, dessen Buch *Heterocyclic Chemistry* kürzlich in deutscher Sprache erschienen ist. Ein weiteres Zentrum heterozyklischer Forschung liegt in Adelaide, wo G. M. BADGER das zurzeit wohl beste Lehrbuch über *Heterocyclic Compounds* veröffentlicht hat. Der vorliegende Beitrag zur Chemie des Pyrimidins ist von D. J. BROWN selbst verfaßt, eine bemerkenswerte Leistung für ein zusammenfassendes Werk mit 2169 Literaturzitaten. Einzig für das letzte Kapitel (XIII) über Spektren zeichnet S. F. MASON (University of Exeter) als Co-Autor. Die einzelnen Kapitel behandeln insbesondere die generellen Synthesen (Kap. I–III), die C-Alkyl- und C-Arylderivate (IV), die Nitropyrimidine (V), Halogenpyrimidine in Kapitel VI, Hydroxy- und Alkoxy-Derivate (VII), Schwefel enthaltende Pyrimidine in Kapitel VIII, die Aminopyrimidine (IX), die N-Oxyde und N-Alkylderivate (X), Carboxylverbindungen (XI) und reduzierte Pyrimidine in Kapitel XII. Geschickt sind generelle Tafeln, so z. B. für die Synthesen, im Text verteilt. Wertvoll für das rasche Auffinden der Literatur ist der Appendix, der auf beinahe 200 Seiten die bekannten Pyrimidine – nach Substituenten geordnet – zusammenfaßt.

A. Marxer

Organophosphorus Poisons. 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 80 s. – Das Buch gibt, ähnlich wie früher erschienene gleichen Umfanges, einen guten Gesamtüberblick auf dem Gebiet der toxischen organischen Phosphorverbindungen. – Dem unvoreingenommenen Leser bietet das Buch wenig Anlaß zu Kritik, abgesehen von kleinen Mängeln, die auch dem besten Buche anhaften. Leider schreibt jedoch der Verfasser ausdrücklich im Vorwort, daß er den Hauptwert auf die fundamentalen Aspekte des Problems gelegt hat, und nach der Ansicht des Referenten sind es nun gerade diese Kapitel (physikalische, physikalisch-organische und enzymologische Chemie), bei denen das in Aussicht gestellte Ziel nicht erreicht worden ist. Beispiele: 1. Bei den fundamentalen Aspekten vermißt man vor allem eine klare Gegenüberstellung von Acylierung und Phosphorylierung am aktiven Zentrum des Enzyms. 2. Die Bedeutung der IR-Spektren wird zu wenig betont, die NMR-Spektroskopie nicht einmal erwähnt. 3. Der an sich lobenswerte Versuch, die wichtigsten Reaktionen als nucleophile Substitutionen am Phosphoratom zu klassieren, ist mißglückt;

die Reaktionsmechanismen sind extrem vereinfachend kommentiert und ohne Angabe der Gültigkeitsgrenzen sogar irreführend; dazu ist die elektronische Schreibweise hoffnungslos veraltet; ein kurzer, nachdrücklicher Hinweis auf die schönen Arbeiten von R.F. HUDSON hätte hier ohne Aufwand Klarheit geschafft. – Das Buch ist gut ausgestattet und erstaunlich frei von Druckfehlern. Die biologischen und pharmakologischen Aspekte der Nervengifte sind gründlich und ausführlich behandelt, zum Teil mit methodischen Einzelheiten. Als Dokumentationshilfsmittel ist das Buch zweitklassig; es enthält ein Sach- und Formel-, aber kein Autorenregister. – Im großen ganzen kann das Buch denjenigen Lesern empfohlen werden, die als Chemiker oder Biochemiker auf den betreffenden Gebieten von Haus aus schon sattelfest sind und die ihre Kenntnisse über die mehr medizinischen Aspekte der Nervengifte ergänzen möchten.

M. Rottenberg

Five- and Six-Membered Compounds with Nitrogen and Oxygen. Von R.H. WILEY, A. QUILICO, G. SPERONI, L.C. BEHR und R.L. McKEE. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 17. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XVIII + 493 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York 1963. Gebunden 260 s. – In rascher Folge sind in den letzten Monaten die Sammelbände der «Chemistry of Heterocyclic Compounds» von A. WEISSBERGER vorangetrieben worden. So konnten wir an dieser Stelle den Abschluß der vier Pyridinbände und über das Erscheinen des Pyrimidinbandes berichten. Bereits liegt als 17. Band der Serie ein neues dreiteiliges Sammelwerk über 5- und 6-Ringverbindungen mit N und O (ohne Oxazole) vor. Im ersten Teil des Bandes sind die 5-Ring-Verbindungen des Isoxazol-, Isoxazolin- und Isoxazolidin-Typs zusammengefaßt. Seit Jahren wird das Gebiet der Isoxazole an den Hochschulinstituten in Mailand und Florenz intensiv bearbeitet. So sind denn auch fünf Kapitel des vorliegenden Bandes durch A. QUILICO (Politecnico di Milano) zusammengestellt. Sie umfassen die Isoxazole, Isoxazoline, Isoxazolone und polynuclearen Isoxazolytypen, wie Bis- und Trisoxazole, sowie Benzisoxazole. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften sind von G. SPERONI (Universität Florenz) bearbeitet. Die physikalischen Daten sind in vielen Tabellen zusammengefaßt. Wertvolle Beispiele finden sich unter den aufgeführten UV-, IR- und Raman-Spektren. Es ist zweifellos richtig, daß die Anwendungen der Isoxazole durch QUILICO nur kurz gestreift und die zugehörige Literatur erwähnt wird, veralten doch pharmakologische Anwendungen solcher Stoffe viel rascher als die Darstellung der chemischen Daten. Immer noch QUILICO als Autor hat Kapitel 7 über Isoxazolidin. Dem Umfang nach geringer ist der zweite Teil des Bandes mit den vier Kapiteln über Oxadiazole und Furazane sowie ein kurzes Exposé über Dioxazole, Dioxadiazole und Oxatriazole, die von L.C. BEHR (Mississippi State University) bearbeitet wurden. Schließlich finden sich in einem dritten Teil auf den letzten 140 Seiten Oxazine, Phenoxazine und einige kurze Notizen über Dioxazine, Oxadiazine und 6 Ringe mit mehr als 3 Heteroatomen. Diese Kapitel sind das Werk von R.L. McKEE (University Nord-Karolina). Der ganze Band entspricht in der Aufmachung mit den schön gezeichneten Formeln, den sauberen Tabellen und den reichen Literaturangaben seinen Vorgängern.

A. Marxer

Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 2: *Electrochemical Engineering.* Von P. DELAHAY und C.W. TOBIAS. XII + 300 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 90 s. – Über Ziel und Berechtigung der neuen Bücherreihe ist anlässlich des Erscheinens des ersten Bandes das Nötige gesagt worden (*Chimia* 16 [1962] 242). Der zweite Band, herausgegeben von C.W. TOBIAS, ist Fragen gewidmet, die sich aus der elektrochemischen Verfahrenstechnik ergeben. Im 1. Kapitel gibt C. WAGNER eine Einführung, die klar hervortreten läßt, welche Probleme im Vordergrund stehen, nämlich dasjenige des Stofftransportes und dasjenige der Stromlinienverteilung. Namentlich der dem Engineering ferner stehende Elektrochemiker wird dieses Kapitel dankbar aufnehmen. Das 2. Kapitel, verfaßt von R.E. MEREDITH und C.W. TOBIAS, behandelt die Stromleitung in heterogenen Stoffsystemen. Im 3. Kapitel bespricht N. IBL die kathodische Abscheidung von pulverförmigem Metall, der im Hinblick auf die Pulvermetallurgie große technische Bedeutung zukommt (über 500 Literatur- und Patenztzitate). Im 4. Kapitel diskutieren O. KARDOS und D.G. FOULKE den eigenartigen Effekt, daß in kleinen Vertiefungen einer Elektrode die kathodische Metallabscheidung stärker sein kann als auf der ebenen Oberfläche. Im 5. Kapitel endlich bringt M. EISENBERG die Planung und Berechnung von Brennstoffelementen, die in neuester Zeit wieder mehr Beachtung erfahren, zur Sprache. Kapitel 3 bis 5 illustrieren an

typischen Beispielen die Bedeutung der Theorie des Stofftransportes für die technische Anwendung elektrochemischer Vorgänge. – Alle Kapitel betreffen durchaus aktuelle Themen, weshalb ihnen notwendigerweise mehr oder weniger der Charakter einer Zwischenbilanz zukommt. Gerade darum dürften sie jenen, die in diesem Gebiet der Forschung mitten drin stehen, willkommen sein.

K. Huber

Biochemie. Von B. STRAUB. 2., bearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 746 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1963. Gebunden DM 54.–. – Das in deutscher Übersetzung vorliegende Lehrbuch des bekannten, aus der Schule von SZENT-GYÖRGY hervorgegangenen Autors folgt in seiner Grundkonzeption vielfach noch derjenigen älterer Lehrbücher, in welchen die Analytik der verschiedenen Tierorgane einen ziemlich breiten Raum einnahm. Die Ergebnisse der modernen enzymologischen Arbeitsrichtung sind indessen ebenfalls und bis in die letzte Zeit hinein vollständig berücksichtigt worden. Das Lehrbuch enthält eine ganze Reihe originell abgefaßter und interessanter Kapitel (z.B. über die Biochemie der einzelnen Organe, über biochemische Forschungsmethoden u.a.) im ganzen gesehen erscheint es jedoch etwas formlos und unübersichtlich. Dafür verantwortlich zu machen ist in erster Linie der Versuch des Autors, die deskriptive zugleich mit der funktionelle Biochemie abzuhandeln, d.h. die vielen Bau- und Inhaltsstoffe des Körpers zugleich mit deren Bildung und Abbau zu besprechen. Dazu kommt noch ein durchwegs ungewohnter und umständlicher, häufig nur schwer zu verstehender Stil, der etwa an die altösterreichische Amtssprache erinnern mag, und auch die Wiedergabe der Formeln usw. entspricht vielfach nicht dem sonst gewohnten Standard. So kann dieses Lehrbuch als alleinige Einführung in das Gebiet kaum empfohlen werden, einem fortgeschrittenen Studierenden oder Dozenten dürfte es jedoch manche Anregung bieten.

C. Martius

Chemical Calculations. An Introduction to the Mathematics in Chemistry. Von S.W. BENSON. 2. Auflage. XII + 254 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Broschiert 23 s. – Der Autor der vorliegenden Broschüre hat eine Reihe elementarer stöchiometrischer und physikochemischer Aufgaben zusammengestellt und demonstriert an ihnen in einer von originellen Einfällen nicht ganz freien Darstellung (ein Kiloschaf gleich tausend Schafe, vgl. S. 20) ein Verfahren zur Behandlung von Proportionalitäten, welches letzten Endes auf eine mehrfache Substitution hinausläuft und von ihm als Rechnen mit Umwandlungsfaktoren (*conversion factors*) bezeichnet wird. Er bleibt allerdings dem Leser den Beweis schuldig, daß seine Methode zum Finden des Lösungsansatzes, abgesehen vom trivialen Fall der Umrechnung von Einheiten verschiedener Maßsysteme ineinander, wesentliche Erleichterungen gegenüber einem normalen Dreisatz bietet, im Vergleich zu dessen zwingender Logik etwa ein *property conversion factor* einen geradezu obskuren Charakter trägt. Darüber hinaus ergeben sich bei Verwendung der «Chemischen Umrechnungsfaktoren» infolge sorgloser Handhabung des Gleichheitszeichens regelmäßig «Gleichungen» der Form $0,64 \text{ Mol O} = 0,24 \text{ Mol Ba}$ (S. 36), was (vorsichtig ausgedrückt) wohl doch der Mühe der Suche nach einer weniger unglücklichen Formulierung wert gewesen wäre. Die in späteren Kapiteln des Heftes betriebene Physikochemie ist übersimplifiziert und verliert gelegentlich, vor allem in den elektrochemischen Abschnitten, ein wenig den Kontakt mit der Realität. Das Recht zur Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten soll einem Elementarrechenbuch nicht bestritten werden, doch entbehrt beispielsweise (S. 108) die Berechnung der Gefrierpunktdepression einer als ideal angesehenen 0,3 molalen wäßrigen CaCl_2 -Lösung auf das Tausendstelgrad genau der physikalischen Vernunft. – Nach Meinung des Rezensenten ist das Buch für den Fach- und Hochschulunterricht schlechthin unbrauchbar, und auch dem interessierten Laien darf man mit gutem Gewissen Besseres empfehlen.

Eberhard Schmidt

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Über die atmosphärische Korrosion von Stahl. Von B. MARTI. Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft schweizerischer Lackfabrikanten, Heft 6. IV + 49 Seiten. Im Eigenverlag des Verbandes schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten, Zürich 1963. Broschiert Fr. 19.50.

Grundlagen der anorganischen Chemie. Von H. KAUFMANN und L. JECKLIN. Zweite, verbesserte Auflage. 136 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963. Broschiert Fr. 7.20.

- Synthese von Polysacchariden.* Von F. MICHEEL. – *Neuere Ergebnisse der Getreide- und Brotforschung.* Von P. F. PELSSENKE. Naturwissenschaftliche Reihe der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 121. 93 Seiten. Westdeutscher Verlag Köln und Opladen 1963. Broschiert DM 10.20.
- Configurational Statistics of Polymeric Chains.* Von M. V. VOLKENSTEIN. High Polymers, a series of monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances. X + 562 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 150 s.
- Organic Syntheses.* Collective Volume IV. Von N. RABJOHN. XIV + 1036 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 125 s.
- Pharmaceutical Chemistry.* Plenary Lectures presented at the International Symposium on Pharmaceutical Chemistry, held in Florence (Italy) 1962. Reprinted from *Pure and Applied Chemistry* 6, Heft 3. 285 Seiten. Gebunden 60 s.
- Molecular Vib-Rotors.* The Theory and Interpretation of High Resolution Infrared Spectra. Von C. ALLEN und P. C. CROSS. VIII + 324 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 105 s.
- The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis.* Von V. V. NALIMOV. X + 294 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Paris / Frankfurt 1963. Gebunden 84 s.
- Carbon.* Proceedings of the Fifth Conference held at the Pennsylvania State University, Vol. 2. XII + 673 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden £ 5.
- Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel.* Von J. BÜCHI. Chemische Reihe, Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften, Band 15. 744 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel / Stuttgart 1963. Gebunden Fr. 96.–.
- Colloidal Surfactants.* Some Physicochemical Properties. Physical Chemistry, a Series of Monographs. Von K. SHINODA, T. NAKAGAWA, B. TAMAMUSHI und T. ISEMURA. 310 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 11.50.
- Fuel Cells.* Chemical Technology, a Series of Monographs, Vol. 1. Von W. MITCHELL. XVI + 442 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 15.00.
- Progress in Nucleic Acid Research.* An International Series, Vol. 1. Von J. N. DAVIDSON und W. E. COHN. XIV + 424 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 13.00.
- Canadian Cancer Conference.* Proceedings of the Fifth Canadian Cancer Research Conference, Honey Harbour, Ontario 1962. Herausgegeben von R. W. BEGG, C. P. LEBLOND, R. L. NOBLE, R. J. ROSSITER, R. M. TAYLOR und A. C. WALLACE. X + 479 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 14.00.
- Advances in Cancer Research.* Vol. 7. Von A. HADDOW und S. WEINHOUSE. X + 599 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 18.00.
- Methods of Enzymatic Analysis.* Edited by H. U. BERGMAYER. Translated from the German by D. H. WILLIAMSON. XXIV + 1064 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Academic Press, New York / London 1963. Gebunden DM 120.–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Exhalograph EA 1, ein neues Analysengerät zur Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Metallen

Die steigenden Anforderungen der Materialprüfung erfordern eine rasche und zuverlässige Bestimmung der Elemente Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen. Die bisher gebräuchlichen Methoden ließen es als wünschenswert erscheinen, Verbesserungen in bezug auf Genauigkeit und Geschwindigkeit der Analyse sowie Zuverlässigkeit und Vereinfachung der Bedienung anzustreben.

Das Analysengerät Exhalograph EA 1 der Firma Balzers AG, Balzers (Liechtenstein) hat diesbezüglich einige wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Das Prinzip des Gerätes beruht auf dem bekannten Vakuumschmelzverfahren mit dem Unterschied, daß durch leistungsfähigere Pumpen der Totaldruck im Ofen bei der Entgasung der schmelzenden Probe auf weniger als 10^{-4} Torr gehalten wird. Dadurch wird nicht nur die Förderzeit wesentlich verkürzt, sondern auch der Einfluß der Getterung beseitigt. Physikalische Meßmethoden (Totaldruckmessung, Wärmeleitung und Infrarotabsorption) ermöglichen die Analyse des anfallenden Gasgemisches in sehr kurzer Zeit.

Man erreicht mit diesem Gerät Analysenzeiten von weniger als 2 Minuten für die Sauerstoffbestimmung in den meisten Metallen. Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen erfordern Analysenzeiten von etwa 5 bis 10 Minuten.

Die Genauigkeit einer Analyse ist verständlicherweise vom Probenmaterial abhängig. Man kann daher keinen generellen Wert angeben. Bei sorgfältiger Auswahl der Probe lassen sich jedoch sehr hohe Analysengenauigkeiten erreichen. Zum Beispiel konnte bei einer Stahlprobe der Sauerstoffgehalt von 179 p.p.m. mit einer mittleren Streuung der Einzelmessung von ± 2 p.p.m. bestimmt werden.

Durch sorgfältige Auswahl der Werkstoffe und zweckmäßige Ausbildung der verwendeten Bauteile wird der Leerwert der Anlage so klein gehalten, daß Gehalte von 0,1 p.p.m. Sauerstoff und Wasserstoff in der Probe bequem nachweisbar sind. Für Stickstoff ist die Nachweisgrenze außerdem noch von der Zusammensetzung der Probe abhängig.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Drimarengelb X-R**. Als Ergänzung ihres Drimaren-X-Sortimentes bringt die SANDOZ AG, Basel, einen neuen Reaktivfarbstoff der Azoreihe, Drimarengelb X-R* in den Handel. Zum Färben von

Baumwolle und regenerierten Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren geeignet, liefert Drimarengelb X-R* reine, rotstichige Gelbtöne mit guten Allgemeineigenschaften und vorteilhaftem Verhalten in der Knitterfestausrüstung. – Das neue Produkt weist hohe Auszieh- und Fixierwerte auf und ist daher, zusammen mit den bereits bestehenden Drimaren-X-Farbstoffen, besonders als Kombinationselement zu empfehlen. – Drimarengelb X-R* ist für Buntätzartikel verwendbar. – Seine übrigen färberischen Eigenschaften, Egalisiervermögen, Salzempfindlichkeit und Auswaschbarkeit, entsprechen vollkommen dem bereits bewährten Standard der Drimaren-X-Farbstoffe. Musterkarte Nr. 1451.

® *Relcadunkelblau* ist ein neues transparentes Pigment für die Lederzurichtung. Es liefert eine reine und leuchtende Nuance mit guter Ausgiebigkeit und wird daher speziell zur Nuancierung von Marineblau-, dunklen Braun- und Schwarztönen eingesetzt werden. Relcadunkelblau zeichnet sich durch seine Hitzebeständigkeit von 240°C im Voll- und Pastellton aus, es besitzt sehr gute Migrations-, Licht- und Bügeleigenschaften und ist glanz- und bügelstoßbar. – Relcadunkelblau wird als gut lagerbeständige Paste auf den Markt gebracht, die sich leicht verdünnen sowie einfach und sicher applizieren läßt. Die Paste bleibt gießbar, besitzt eine hohe Dispersionsstabilität und kann mit anderen transparenten und deckenden Pigmenten beliebig gemischt werden. Sie läßt sich außerdem zusammen mit anionischen und nichtionogenen Pigmentdispersionen, Eiweiß-, Kunstharz- und Latexfilmbildnern einsetzen. In wässrigen Nitrolackemulsionen verwendet, ergibt Relcadunkelblau in Mengen von 10 bis 20 g/l tiefschwarze Glanzappreturen mit vorzüglichen Gebrauchswerteigenschaften.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

Errata

Chemie-Dissertationen 1962. *Chimia* 17 (1963) 210: Die Dissertationen von BASTIAN JEAN-MICHEL und GODAT JEAN-PIERRE, Institut de chimie organique, Université de Lausanne, wurden von Professor R. JAUNIN geleitet.

Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden

Von P. SCHINDLER*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Inhaltsverzeichnis

1. Löslichkeit und Löslichkeitskonstanten
 - 1.1 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Löslichkeitsgleichgewichte. Definition der Löslichkeitskonstanten
 - 1.2 Berechnung der Löslichkeit eines Metalloxides oder Hydroxides aus den Löslichkeitskonstanten
2. Grundlegende Anforderungen an das Experiment
3. Gleichgewichtseinstellung
 - 3.1 Thermodynamische Kriterien
 - 3.2 Kinetische Grundlagen
 - 3.2.1 Fällungsvorgänge
 - 3.2.1.1 System $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.1.2 System $\text{Tl}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.1.3 System $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.2 Auflösungsvorgänge
 - 3.3 Praktische Durchführung
 - 3.3.1 Apparate
 - 3.3.1.1 Fällungsapparaturen
 - 3.3.1.2 Auflösungsapparaturen
 - 3.3.2 Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung
4. Untersuchung der festen Phase
5. Untersuchung der gesättigten Lösung
 - 5.1 Analytische Methoden
 - 5.2 Potentiometrische Methoden
 - 5.2.1 Allgemeines
 - 5.2.2 Wahl der Elektroden
 - 5.2.2.1 Elektroden, reversibel für Metallionen
 - 5.2.2.2 Elektroden, reversibel für Wasserstoffionen
 - 5.2.3 Aufbau der Ketten, Ermittlung der Diffusionspotentiale
 - 5.3 Konduktometrische Methoden
6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten
 - 6.1 Nur eine Auflösungsreaktion
 - 6.1.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+])$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-])$
 - 6.1.2 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$
 - 6.1.3 Daten: κ_w, κ_c, n, m
 - 6.2 Zwei simultane Auflösungsreaktionen
 - 6.2.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S} [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$
 - 6.2.2 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \beta_{n_1 m_1}, \beta_{n_2 m_2})$ oder $(\text{B}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta, \beta_{n_1 m_1}, \beta_{n_2 m_2})$
 - 6.3 Drei und mehr simultane Auflösungsreaktionen
 - 6.3.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$ usw.
 - 6.3.2 Daten: $[\text{Me}^{z+}], [\text{H}^+], \beta_{nm}$
 - 6.3.3 Daten: $\text{B}, (\text{OH}) \Delta, [\text{H}^+], \beta_{nm}$
 - 6.4 Ermittlung der thermodynamischen Konstanten
 - 6.5 Konsequenzen

7. Diskussion

- 7.1 Fehlergrenzen
- 7.2 Anwendungen von Löslichkeitsbestimmungen
 - 7.2.1 Relative Stabilität polymorpher Verbindungen
 - 7.2.2 Bestimmung der Freien Enthalpie von Grenzflächen fest-flüssig
 - 7.2.3 Ausblick

Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Löslichkeitsgleichgewichte gehören zu der großen Klasse der heterogenen Ionengleichgewichte, die seit langer Zeit die Grundlage der anorganisch-analytischen Trennverfahren bilden. Die Kenntnis der Massenwirkungskonstanten solcher Gleichgewichte ist deshalb für die Analytik von einigem Interesse, so daß die Analytische Sektion der IUPAC seit einigen Jahren bestrebt ist, Sammlungen derartiger Gleichgewichtskonstanten herauszugeben^{1,2}. So erschien als Ergebnis intensiver Bemühungen unter dem Titel *Stability Constants*¹ eine unkritische Sammlung von Komplexbildungskonstanten, in welche zusätzlich die Löslichkeitskonstanten anorganischer Stoffe aufgenommen wurden. Die Zusammenstellung zeigt indessen, daß die für eine bestimmte Konstante angegebenen Werte oft ganz beträchtlich streuen. Die Streuung ist verhältnismäßig gering bei homogenen Gleichgewichten, um so größer ist die beobachtbare Diskrepanz bei heterogenen Gleichgewichten. Dies ist einestheils auf Unzulänglichkeiten in der Versuchsmethodik zurückzuführen, insbesondere auch auf eine oft angetroffene Unsicherheit in der Interpretation experimenteller Aussagen. Zum andern Teil ergeben sich Schwierigkeiten aus der Tatsache, daß der zahlenmäßige Wert der Gleichgewichtskonstante in Systemen flüssig-fest sehr empfindlich von der Konstitution der festen Phase abhängig ist. Dabei kommen bei gegebener Kristallstruktur der Anwesenheit von Gitterdefekten und der Größe der spezifischen Oberfläche eine große Bedeutung zu. Mit dieser Feststellung ist be-

¹ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH und L. G. SILLÉN, *Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances*. Part I: *Organic Ligands*, The Chemical Society, London 1957. Part. II: *Inorganic Ligands*, The Chemical Society, London 1958.

² W. FEITKNECHT und P. SCHINDLER, *Solubility Constants of Metal Oxides, Metal Hydroxides and Metal Hydroxide Salts in Aqueous Solution*, *J. Pure & Appl. Chem.* 6 (1963) 130.

* Habilitationsschrift, Universität Bern (gekürzte Fassung).

reits angedeutet, daß Löslichkeitsmessungen u. U. einen wertvollen Beitrag zur Erforschung der Konstitution von Festkörpern leisten können.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden. Nach einer Diskussion der Versuchsführung soll vorab festgestellt werden, welche Aussage ein bestimmtes Experiment gestattet. Aus diesen Überlegungen ergeben sich dann die Möglichkeiten, eine bestimmte Löslichkeitskonstante eines interessierenden Stoffes zu ermitteln. In einem spätern Abschnitt soll der Einfluß der Konstitution der festen Phase auf die Gleichgewichtskonstante diskutiert werden.

Der Verfasser glaubt, daß einige Ergebnisse dieser Arbeit, obwohl sich diese nur mit einer speziellen Gruppe schwerlöslicher Stoffe befaßt, auch für die Untersuchung anderer heterogener Ionengleichgewichte eine gewisse Bedeutung haben können.

1. Löslichkeit und Löslichkeitskonstanten

Solange die Löslichkeit im wesentlichen als physikalisches Phänomen betrachtet wird, genügt es, ihre zahlenmäßige Charakterisierung durch Angabe der in einer bestimmten Menge Lösungsmittel enthaltenen Menge gelösten Stoffes vorzunehmen. Diese Betrachtungsweise hat sich bei leichtlöslichen Stoffen und in der präparativen Chemie erhalten.

Sobald man jedoch erkennt, daß jeder Auflösungs Vorgang eine chemische Reaktion darstellt und die Löslichkeit durch eine Anzahl von chemischen Gleichgewichten gegeben ist, sind derartige Angaben ungenügend oder zumindest nicht erschöpfend. Man wird danach trachten, die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten – hier Löslichkeitskonstanten genannt – ausfindig zu machen.

Die Kenntnis der Löslichkeitskonstante bietet gegenüber der erstgenannten Angabe weitgehende Vorteile. Zunächst läßt sich mit diesen Konstanten nicht nur die unter bestimmten Versuchsbedingungen gemessene Löslichkeit wiedergeben, die Kenntnis der Konstanten gestattet es, darüber hinaus die Änderung der Löslichkeit bei gewissen Änderungen der Versuchsbedingungen (z. B. Zusatz gleichioniger und fremdioniger Verbindungen) quantitativ vorauszusagen.

Die Gültigkeit einer Löslichkeitskonstante in Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung ist ferner ein Beweis für die Richtigkeit des postulierten Gleichgewichts. In diesem Sinne gibt die Löslichkeitskonstante Aufschluß über die Auflösungsreaktion und über den Zustand des gelösten Stoffes im Lösungsmittel. Schließlich besteht zwischen der Löslichkeitskonstante K_s und der Freien Enthalpie des zugrundeliegenden Vorganges die Beziehung

$$\Delta G = -RT \ln K_s.$$

Aus den Löslichkeitskonstanten lassen sich demnach die Freien Bildungsenthalpien der am Gleichgewicht be-

teiligten Stoffe ermitteln. Diese Möglichkeit wurde bei der Berechnung der Freien Bildungsenthalpien zahlreicher Metalloxide und -hydroxide aus ihren Löslichkeitsprodukten ausgewertet.

1.1 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Löslichkeitsgewichte. Definition der Löslichkeitskonstanten

Die in die Löslichkeitskonstanten eingehenden Größen können in Form von Aktivitäten $\{ \}$ oder Konzentrationen $[]$ (in Mol. Liter⁻¹) eingesetzt werden. Das Löslichkeitsprodukt eines Metallhydroxids $\text{Me}(\text{OH})_z$ kann demnach durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\begin{aligned} {}^TKs_0 &= \{ \text{Me}^{z+} \} \{ \text{OH}^- \}^z \\ Ks_0 &= [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z \end{aligned}$$

TKs_0 wird als «thermodynamische», Ks_0 als «stöchiometrische» Löslichkeitskonstante bezeichnet³. In der älteren Literatur sind häufig auch «gemischte» Konstanten anzutreffen, die aus stöchiometrischen Konstanten erhalten werden, wenn man anstelle der Wasserstoffionen- oder Hydroxidionenkonzentration die entsprechenden Aktivitäten einsetzt.

Bis vor ungefähr zwanzig Jahren galten die meisten Bemühungen der Ermittlung thermodynamischer Konstanten. Seit den grundlegenden Arbeiten von N. BJERRUM, J. BJERRUM, I. LEDEN, G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLÉN u. a. hat sich das Interesse vorwiegend den stöchiometrischen Konstanten zugewendet. In den folgenden Ausführungen sollen die Gründe für diese Entwicklung kurz angedeutet werden.

Alle Experimente, die zur Bestimmung einer Gleichgewichtskonstante nötig sind, müssen selbstverständlich in Lösungen endlicher Konzentration durchgeführt werden. Die Extrapolation auf die ideal verdünnte Lösung wird auf Grund einer Debye-Hückel-Gleichung vom Typ

$$\log f = \frac{-z_1 z_2 A \sqrt{J}}{1 + a_0 B \sqrt{J}} + CJ$$

durchgeführt. A und B sind bei gegebener Temperatur und Dielektrizitätskonstante Konstanten. Die Größe a_0 , der «Ionendurchmesser» ist unbekannt. Angenäherte Werte für a_0 können aus kristallographischen Daten oder aus dem Bjerrumschen «kritischen Abstand» erhalten werden. Der empirische Faktor C trägt der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante Rechnung. An der grundlegenden Korrektheit des Ansatzes besteht kein Zweifel. Die praktische Anwendung führt zu Unsicherheiten, die folgende Ursachen haben:

Die entscheidende Größe im Debye-Hückel-Ansatz ist die Ionenstärke J . Zu ihrer Berechnung werden die Konzentrationen aller in Lösung vorhandenen Ionen benö-

³ F. J. C. ROSOTTI und H. ROSOTTI, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1961.

tigt. Da aber die Existenz einer gewissen Ionensorte eben gerade durch die Konstanz des Massenwirkungsausdrucks bewiesen werden soll, bereitet die Berechnung von J grundsätzliche Schwierigkeiten.

Die resultierende thermodynamische Konstante ist ferner von der Wahl von a_0 und C abhängig. GÜNTELBURG⁴ hat gezeigt, daß sich die experimentellen Daten im Falle des Gleichgewichtes

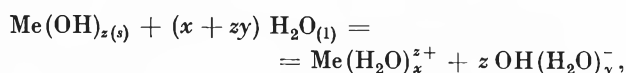


je nach den für a_0 und C eingesetzten Zahlen mit ${}^T K_1 = 0,03$ bis ${}^T K_1 = 0,10$ wiedergeben lassen.

Man kann aus diesen Überlegungen schließen, daß sich thermodynamische Konstanten bei den heutigen Kenntnissen über die Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytmischungen oft nur ziemlich ungenau bestimmen lassen. Dies gilt vor allem für komplizierte Ionengleichgewichte, wie sie beim Studium von Löslichkeiten häufig angetroffen werden.

Man ist deshalb dazu übergegangen, solche Gleichgewichte in Gegenwart eines großen Überschusses an Inertsalz (z.B. NaClO_4 oder KNO_3) zu untersuchen. Eine hohe konstante Konzentration des Inertsalzes bewirkt, daß die Ionenstärke und damit auch die Aktivitätskoeffizienten sämtlicher Ionen auch bei Verschiebungen des interessierenden Gleichgewichtes konstant bleiben. Wenn ferner das reine Ionenmedium als Standard gewählt wird, so sind die analytisch und potentiometrisch bestimmten Konzentrationen äquivalent, was die Interpretation der Meßgrößen beträchtlich erleichtert. Stöchiometrische Konstanten, die unter diesen Bedingungen recht genau ermittelt werden können, sind thermodynamisch einwandfrei definiert. Ihr unbestreitbarer Nachteil liegt in der Beschränkung ihrer Gültigkeit auf das spezielle Ionenmedium. Man kann indessen (wie im Abschnitt 6.4 gezeigt wird) die stöchiometrischen Löslichkeitsprodukte der Oxide und Hydroxide mit Hilfe eines einfachen Kreisprozesses an die normale thermodynamische Skala angleichen, so daß wir uns im folgenden auf die Behandlung stöchiometrischer Konstanten beschränken können.

Die eingangs formulierten Löslichkeitsprodukte sind «reduzierte» Löslichkeitskonstanten⁵. Die Definition der «vollständigen» Löslichkeitskonstante nimmt Rücksicht auf das an der Auflösungsreaktion beteiligte Wasser. Erfolgt die Auflösung eines Hydroxids nach der Gleichung



so ist die «vollständige» Löslichkeitskonstante definiert durch die Gleichung

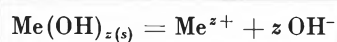
$$K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z [\text{H}_2\text{O}]^{-(x+zy)}.$$

⁴ E. GÜNTELBURG, Diss., Kopenhagen 1938.

⁵ S. LEWIN, *The Solubility Product Principle*, Pitman, London 1960.

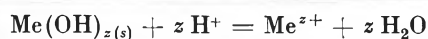
Da jedoch über die zahlenmäßigen Werte von x und y wenig Angaben vorliegen, trifft man üblicherweise die Annahme: $[\text{H}_2\text{O}] = 1$. Nach dieser Festlegung ist die Definition der Löslichkeitskonstante auch unabhängig davon, ob als Bodenkörper ein Hydroxid $\text{Me}(\text{OH})_z$, ein Oxid $\text{MeO}_{0,5z}$ oder ein Oxidhydroxid $\text{MeO}_{0,5n}(\text{OH})_{(z-n)}$ vorliegt.

1.1.1 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit den Metallionen



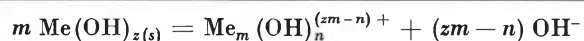
$$K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z. \quad (1.1)$$

Die Konstante K_{s_0} wird üblicherweise als «Löslichkeitsprodukt» bezeichnet.

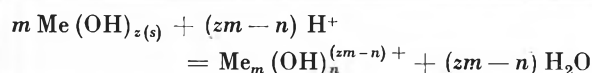


$${}^*K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{H}^+]^{-z}. \quad (1.2)$$

1.1.2 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Komplexen $\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$



$$K_{s_{nm}} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{OH}^-]^{(zm-n)}. \quad (1.3)$$



$${}^*K_{s_{nm}} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{H}^+]^{(n-zm)}. \quad (1.4)$$

Je nach dem Vorzeichen von $(zm - n)$ können H^+ oder OH^- auf der rechten oder linken Seite der Gleichung stehen.

Durch Einführen der Konstanten

$$\beta_{nm} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-m} [\text{OH}^-]^{-n}, \quad (1.5)$$

$${}^*\beta_{nm} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-m} [\text{H}^+]^n, \quad (1.6)$$

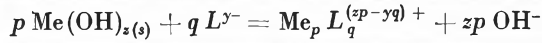
$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (1.7)$$

in die Gleichungen (1.3) und (1.4) erhält man die Beziehungen

$$K_{s_{nm}} = \beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m = \beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^{zm} \\ = {}^*\beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^{(zm-n)} = {}^*\beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{-n}, \quad (1.8)$$

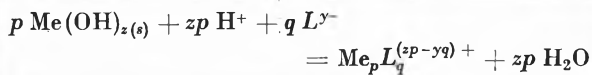
$$\begin{aligned} {}^*K_{s_{nm}} &= {}^*\beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m = {}^*\beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{-zm} \\ &= \beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{(n-zm)} = \beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^n. \end{aligned} \quad (1.9)$$

1.1.3 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Komplexen $\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}$



$$(\text{L}^{y-} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ usw.})$$

$$K'_{s_{qp}} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{OH}^-]^{zp} [\text{L}^{y-}]^{-q}. \quad (1.10)$$



$${}^*K'_{s_{qp}} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{H}^+]^{-zp} [\text{L}^{y-}]^{-q}. \quad (1.11)$$

Durch Einführen von

$$\beta'_{qp} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-p} [\text{L}^{y-}]^{-q} \quad (1.12)$$

in die Gleichung (1.10) und (1.11) folgt

$$K'_{s_{qp}} = \beta'_{qp} \cdot K_{s_0}^p = \beta'_{qp} \cdot {}^*K_{s_0}^p \cdot K_w^{zp}, \quad (1.13)$$

$${}^*K'_{s_{qp}} = \beta'_{qp} \cdot {}^*K_{s_0}^p = \beta'_{qp} \cdot K_{s_0}^p \cdot K_w^{-zp}. \quad (1.14)$$

1.2 Berechnung der Löslichkeit eines Metalloxides oder -hydroxides aus den Löslichkeitskonstanten

Die analytisch erfaßbare Löslichkeit S eines Metalloxides oder -hydroxides ist definiert durch die Gleichung

$$S = [\text{Me}^{z+}] + \sum_1^m \sum_1^n m [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] + \sum_1^p \sum_1^q p [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}], \quad (1.15)$$

wobei die Möglichkeit der Existenz gemischter Komplexe $\text{Me}_m(\text{OH})_n \text{L}_q^{(zm-n-yq)+}$ einfachheitshalber vernachlässigt wird.

Unter Berücksichtigung von (1.3), (1.4), (1.10) und (1.11) ergibt sich

$$S = K_{s_0} [\text{OH}^-]^{-z} + \sum_1^m \sum_1^n m \cdot K_{s_{nm}} [\text{OH}^-]^{(n-zm)} + \sum_1^p \sum_1^q p \cdot K'_{s_{qp}} [\text{OH}^-]^{-zp} [\text{L}^{y-}]^q, \quad (1.16)$$

$$S = {}^*K_{s_0} [\text{H}^+]^z + \sum_1^m \sum_1^n m \cdot {}^*K_{s_{nm}} [\text{H}^+]^{(zm-n)} + \sum_1^p \sum_1^q p \cdot {}^*K'_{s_{qp}} [\text{H}^+]^{zp} [\text{L}^{y-}]^q. \quad (1.17)$$

2. Grundlegende Anforderungen an das Experiment

Bei der experimentellen Bestimmung einer Löslichkeitskonstante müssen folgende grundlegende Forderungen erfüllt werden ⁶:

1. Die beiden Phasen, Festkörper und Lösung müssen im Gleichgewicht stehen.
2. Die beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen müssen eingehend untersucht werden. Dabei sollen sowohl die in die Massenwirkungskonstante eingehenden Größen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, als auch die Bodenkörper möglichst eingehend charakterisiert werden.
3. Es ist zu zeigen, daß der Wert der Gleichgewichtskonstante in einem möglichst großen Bereich konstant und unabhängig von der Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Ionen und Metallionenkomplexe ist.

3. Gleichgewichtseinstellung

3.1 Thermodynamische Kriterien

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn es nach jeder vorübergehenden Störung, hervorgerufen durch eine temporäre Veränderung der äußeren Bedingungen, mehr oder weniger rasch wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Diese Definition ergibt unmittelbar verschiedene Möglichkeiten, um den Nachweis zu erbringen, daß sich das untersuchte System tatsächlich im Gleichgewicht befindet. Temporäre Veränderungen der äußeren Bedingungen werden bei den hier besprochenen Systemen etwa durch Zusatz kleiner Mengen einer Säure oder Base oder durch vorübergehende Temperaturänderungen erzielt.

Viele der hier zu besprechenden Gleichgewichte sind metastabil, indem sich unter den festen Phasen instabile Modifikationen und zusätzlich mehr oder weniger aktive Formen einer bestimmten Modifikation befinden. Der Grad der Instabilität solcher Systeme kann durchaus verschieden sein, indem der Übergang in eine stabilere Modifikation oder in einen weniger aktiven Zustand verschieden stark gehemmt ist. Dementsprechend ist auch der Grad der vom metastabilen System gerade noch ertragbaren Störung von Fall zu Fall verschieden. So kann eine Aufschlammung von $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ vorübergehend auf eine höhere Temperatur gebracht werden, ohne daß eine Entwässerung zum stabilen ZnO erfolgt, während amorphes Eisen (III) hydroxid bei derselben Einwirkung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht.

⁶ P. SCHINDLER, *Chimia* 11 (1957) 164.

Bei labilen Systemen ist also die Möglichkeit der Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung häufig sehr begrenzt und in vielen Fällen überhaupt ausgeschlossen. Wir werden diesen Nachweis für Gleichgewicht auch ohne direkte Prüfung immer dann als erbracht erachten, wenn der Wert der Gleichgewichtskonstante innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar ist. Diese Annahme läßt sich damit rechtfertigen, daß sich in diesen Fällen der experimentelle Befund durch den Formalismus der Thermodynamik wiedergeben läßt, was für unsere Zwecke durchaus ausreichend und befriedigend erscheint.

3.2 Kinetische Grundlagen

Wie im vorgehenden Abschnitt erwähnt, wird das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung dadurch angestrebt, daß durch pH- oder Temperaturvariation entweder ein Teil der Metallsalzlösung gefällt oder ein Teil der festen Phase aufgelöst wird. Um die Methodik der Gleichgewichtseinstellung zu erörtern, muß deshalb kurz auf die Kinetik der Fällungs- und Auflösungsreaktion eingegangen werden.

3.2.1 Fällungsvorgänge

Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll zunächst der Begriff des Fällungsvorganges genauer umschrieben werden. Der Vorgang beginnt mit der Zugabe des Fällungsreagens und ist dann beendet, wenn die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Ionen nachgewiesenermaßen konstant bleiben. Damit umfaßt der Fällungsvorgang nicht nur die Bildung des primären Fällungsproduktes; vielmehr werden alle anschließenden Alterungsvorgänge eingeschlossen. Der stationäre Zustand muß indes nicht unbedingt mit dem thermodynamisch stabilsten Zustand identisch sein. Oft sind metastabile Gleichgewichte während einer sehr langen Beobachtungszeit invariant.

Die Kinetik der Bildung fester Phasen ist trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Bemühungen bisher nur in wenigen einfachen Systemen aufgeklärt worden. Ausgehend von den qualitativen Deutungsversuchen von W. OSTWALD, F. HABER u. a., haben vorab VOLMER⁷ und BECKER und DÖRING⁸ die theoretischen Grundlagen gefördert. Ihre Anwendbarkeit auf kondensierte Systeme wurde neuerdings von KAHLWEIT⁹ geprüft. Eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Fall der Bildung schwerlöslicher Niederschläge aus wässrigen Systemen wurde bisher nur an günstigen Beispielen, wie BaSO_4 , AgCl oder KClO_4 , festgestellt. Über die Kinetik der Fällung von Oxiden und Hydroxiden fehlen zurzeit genaue Messungen. Die Schwierigkeiten, die bei diesen und

ähnlichen Systemen auftreten, liegen darin, daß durch die Variation der Fällungsbedingungen nicht nur der zeitliche Gang der Konzentrationsänderung, sondern meist auch die Konstitution des gebildeten Bodenkörpers entscheidend beeinflusst wird (Auflösungsreaktionen bereiten in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten).

Die Fällungsvorgänge werden insbesondere durch folgende Faktoren beeinflusst:

- a) Systembedingte Faktoren:
 - Keimbildungsgeschwindigkeit, kritische Übersättigung,
 - Kristallwachstumsgeschwindigkeit,
 - Auftreten verschiedener, röntgenographisch unterscheidbarer Modifikationen,
 - Bildung fehlgeordneter Bodenkörper.
- b) Fällungsbedingung:
 - Durch die Dosierung des Fällungsmittels erzeugte Übersättigung,
 - Fällungstemperatur,
 - Rührung. Dabei denken wir nicht in erster Linie an die Rührgeschwindigkeit bei der Reagenszugabe. Auch der Alterungsvorgang kann unter Umständen von der mechanischen Bearbeitung abhängig sein. So wandelt sich eine Fällung von amorphem Zinkhydroxid unter Zinknitratlösung beim ruhigen Stehen in ZnO , unter Rühren aber in $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ um¹⁰.
 - Anwesenheit von Fremdionen.

Auf welche Weise sich die genannten Faktoren im konkreten Fall auswirken, soll an einigen Beispielen diskutiert werden. Dabei interessiert vorab ihr Einfluß auf den zeitlichen Gang der Löslichkeitskonstante.

3.2.1.1 System $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$

Im System $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ treten folgende feste Phasen auf^{10, 11}: amorphes Zn(OH)_2 , $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$, $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$, $\beta_2\text{-Zn(OH)}_2$, $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$, $\delta\text{-Zn(OH)}_2$, $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ und ZnO (stabil). Die Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen ist beim amorphen Zn(OH)_2 am geringsten. Beim Zufügen von Lauge bildet sich deshalb zunächst der amorphe Bodenkörper, der sich mit der überstehenden Lösung rasch ins Gleichgewicht setzt. Die Lösung ist nun übersättigt in bezug auf sämtliche kristallinen Phasen. In Gegenwart von ClO_4^- -Ionen bilden sich in annähernd neutralen Lösungen (pH 7 bis 8) zunächst Keime von $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ und $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen ist von der gleichen Größenordnung. Das primäre Fällungsprodukt wandelt sich deshalb im Verlauf von 10 bis 30 Minuten in ein Gemenge von $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ und $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ um. Nur sehr langsam erfolgt die vollstän-

⁷ M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden und Leipzig 1939.

⁸ R. BECKER und W. DÖRING, *Ann. Physik* 24 (1935) 719.

⁹ M. KAHLWEIT, *Z. physik. Chem. NF* 25 (1960) 1.

¹⁰ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 314.

¹¹ W. FEITKNECHT, *ibid.* 32 (1949) 2294.

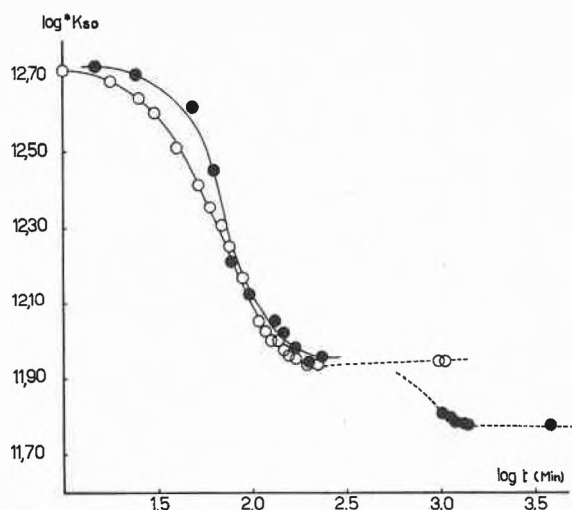


Abb. 1. Fällern von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 0,2$) mit NaOH : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante. Röntgenographische Untersuchungen:

Ansatz 1 (offene Kreise): $\log t = 1,0$: am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, wenig β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 1,5$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 2,0$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Ansatz 2 (gefüllte Kreise): $\log t = 1,0$ am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, wenig β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 2,2$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 3,5$: ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Spur von ZnO

dige Umwandlung des leichter löslichen β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in das schwerer lösliche ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ¹².

Der Verlauf der Alterung kann am zeitlichen Gang der Löslichkeitskonstante $*K_{s0}$ verfolgt werden (Abb. 1). $\log *K_{s0}$ bleibt anfänglich konstant. Während dieser Zeit wandelt sich der amorphe Bodenkörper über die Lösung in β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ um. Nach Verschwinden des amorphen Produktes sinkt $\log *K_{s0}$, zunächst rasch, dann, mit abnehmender Übersättigung langsamer, bis auf den Wert von β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Nach Beendigung der Umwandlung β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \epsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sinkt $\log *K_{s0}$ weiter bis auf den Wert von ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

¹² P. SCHINDLER, H. ALTHAUS und W. FEITKNECHT, *ibid.* 46 (1963).

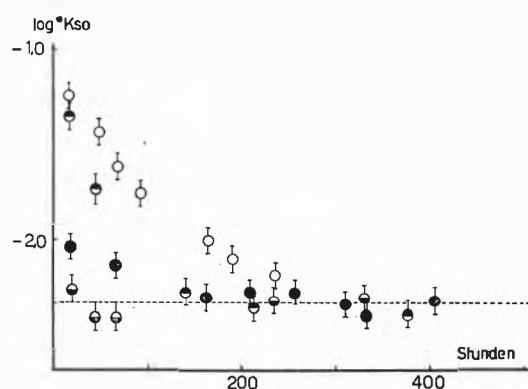


Abb. 2. Fällern von $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaHCO_3 : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante

○ ○ : Ausscheidungen aus schwach übersättigten Lösungen
● ● : Ausscheidungen aus stark übersättigten Lösungen
--- entspricht dem Gleichgewicht mit $\log *K_{s0} = -2,34$

3.2.1.2 System Tl^{3+} - H_2O

Als Bodenkörper tritt nur Tl_2O_3 auf¹³. Charakteristisch für dieses System ist die Tatsache, daß die Keimbildung stark gehemmt ist. Ferner kann man beobachten, daß die Keime zwar rasch auswachsen, aber nur eine gewisse Maximalgröße erreichen, so daß unabhängig von den Fällungsbedingungen nur sehr feinteilige Präparate erhalten werden.

So kann beim Fällern von $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen ($J = 3,000$) mit NaHCO_3 bei tropfenweiser Zugabe des Fällungsreagens unter starker Rührung ein hoher Übersättigungsgrad erreicht werden. Aus diesen stark übersättigten Systemen fällt die feste Phase nach der Keimbildung sehr rasch aus und der Gleichgewichtszustand wird bald erreicht. Aus schwach übersättigten Lösungen erfolgt die Ausscheidung sehr viel langsamer, und der stationäre Zustand wird erst nach Wochen erreicht. Dementsprechend ist der zeitliche Gang der Löslichkeitskonstante im Unterschied zum vorigen Beispiel stark von den Fällungsbedingungen abhängig (Abb. 2).

¹³ P. SCHINDLER, *ibid.* 41 (1958) 527.

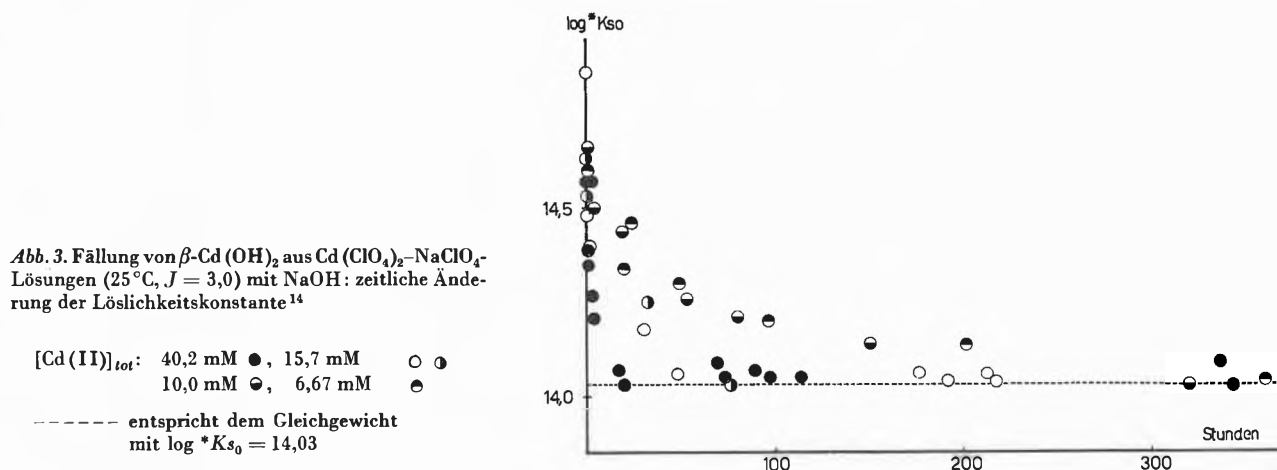


Abb. 3. Fällern von β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aus $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaOH : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante¹⁴

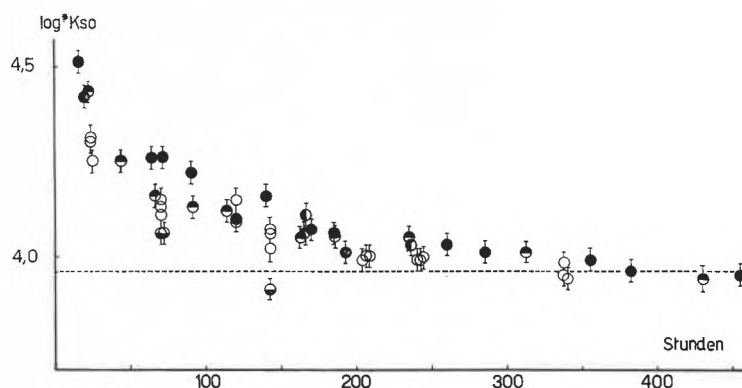
$[\text{Cd}(\text{II})]_{\text{tot}}$: 40,2 mM ●, 15,7 mM ○
10,0 mM ●, 6,67 mM ○

--- entspricht dem Gleichgewicht mit $\log *K_{s0} = 14,03$

Abb. 4. Fällern von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaHCO_3 ; zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante¹⁸

$[\text{Fe}(\text{III})]_{\text{tot}}$: $\bullet$ 100 mM, $\circ$ 25 mM, $\circ$ 10 mM,
 $\bullet$ 5 mM, $\bullet$ 1 mM.

----- entspricht dem Gleichgewicht
mit $\log^* K_{s0} = 3,96$



Ähnliche Verhältnisse werden im System $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ angetroffen¹⁴. Hier bildet sich bei Zusatz von Lauge $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (sofern nicht die anwesenden Anionen die Bildung von Hydroxidsalzen begünstigen). Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist wiederum durch die vorgegebene Übersättigung (die in diesem Fall eine Funktion der gewählten Cadmiumkonzentration ist) bedingt (Abb. 3).

3.2.1.3 System $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$

Beim Fällern von $\text{Fe}(\text{III})$ salzlösungen mit Base entstehen je nach Versuchsbedingungen amorphes Hydroxid (aktive und inaktive Form), $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁵. In Gegenwart von Cl^- bildet sich $\beta\text{-FeOOH}$ ¹⁶.

Da die Löslichkeit der amorphen Bodenkörper beträchtlich größer ist als die der kristallinen Phasen müssen zwei Fälle unterschieden werden:

- Aus stark sauren Lösungen, in denen das Löslichkeitsprodukt des amorphen Hydroxids nicht überschritten wird, die aber in bezug auf die kristallinen Phasen übersättigt sind, scheidet sich langsam $\alpha\text{-FeOOH}$, u. U. auch $\gamma\text{-FeOOH}$ aus. Die Ausscheidung kommt aber nach einigen Wochen praktisch zum Stillstand, ohne daß der Gleichgewichtszustand nur annähernd erreicht wird.
- Durch sorgfältige Zugabe von NaHCO_3 erhält man Lösungen, die auch in bezug auf aktives amorphes Hydroxid übersättigt sind^{17, 18}. Aus ihnen bildet sich, je nach dem Grad der vorgegebenen Übersättigung mehr oder weniger rasch aktives amorphes Hydroxid. Parallel zu dieser Ausscheidung erfolgt eine Alterung zu einer inaktiven, ebenfalls amorphen Form. (Zusätzlich bilden sich, je nach dem pH der Lösung und der Konzentration von Fremdionen auch $\alpha\text{-FeOOH}$, eventuell $\gamma\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.) Eine

Darstellung der Zeitabhängigkeit der Löslichkeitskonstante (Abb. 4) zeigt deutlich die beiden Effekte: Die anfängliche Streuung und spätere Konvergenz der Werte weist auf die unterschiedliche Ausscheidungsgeschwindigkeit hin. Die Tatsache, daß die Löslichkeitskonstante auch nach rascher Ausscheidung noch ändert, läßt sich durch den erwähnten Alterungsvorgang am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aktiv) $\rightarrow$ am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inaktiv) erklären.

3.2.2 Auflösungsvorgänge

Die Auflösung von Oxiden und Hydroxiden erfolgt mit recht unterschiedlicher Geschwindigkeit. Sie ist im allgemeinen durch zwei Prozesse bestimmt¹⁹,

- den Austritt der Gitterbausteine in die flüssige Phase,
- den Transport der Ionen zur gleichmäßigen Verteilung in der Lösung.

Demnach kann die Auflösungsgeschwindigkeit entweder durch die Diffusionsgeschwindigkeit oder durch die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion gegeben sein, wobei die Gitterform des Festkörpers, der Solvationszustand der Ionen und die Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe entscheidenden Einfluß haben. Obwohl bisher über die Auflösungsmechanismen bei Oxiden und Hydroxiden wenig bekannt ist, muß man annehmen, daß in vielen Fällen die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

In der Regel sind Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit keineswegs proportional. So werden Aluminiumoxide und Eisen(III)oxide von verdünnter Perchlorsäure kaum merklich angegriffen, während sich das schwerer lösliche Thallium(III)oxid rasch auflöst. Eine Proportionalität ergibt sich nur beim Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeiten von Bodenkörpern gleicher Zusammensetzung und Struktur, wo sich die leichterlöslichen, aktiven Formen infolge von Gitterstörungen und dank der größeren spezifischen Oberfläche rascher umsetzen als die inaktive Form.

¹⁴ P. SCHINDLER, *ibid.* 42 (1959) 2736.

¹⁵ W. FEITKNECHT und W. MICHAELIS, *ibid.* 45 (1962) 212.

¹⁶ H. B. WEISER und W. O. MILLIGAN, *J. Physic. Chem.* 39 (1935) 25.

¹⁷ B. O. A. HEDSTRÖM, *Ark. Kemi* 6 (1953) 1.

¹⁸ G. BIEDERMANN und P. SCHINDLER, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 731.

¹⁹ z. B. W. FEITKNECHT, *Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe mit Flüssigkeiten*, Berlin 1930.

Beim Auflösen von Oxiden und Hydroxiden beobachtet man oft Übersättigungserscheinungen, deren Ursachen noch wenig geklärt sind. So wurde schon früh festgestellt, daß frisch bereitete Suspensionen Ag_2O eine abnormal große Leitfähigkeit zeigen^{20, 21}. Die Übersättigung wird besonders deutlich, wenn der Auflösungsvorgang durch intensives Rühren oder Rollen beschleunigt wird. Die unliebsamen Erscheinungen sind möglicherweise auf Verunreinigungen oder aktive Stellen an der Oberfläche der festen Phase zurückzuführen. Es muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß die untersuchten Bodenkörper meist nicht monodispers sind, so daß die erhöhte Löslichkeit auf die Anwesenheit kleinster Teilchen zurückzuführen ist, deren Zahl bei Umsatz mit dem Lösungsmittel allmählich abnimmt (Ostwaldsche Reifung), sofern nicht durch die Rührung eine fortwährende mechanische Zerkleinerung bewirkt wird.

3.3 Praktische Durchführung

Zur Herstellung der gesättigten Lösung stehen, wie erwähnt, zwei Verfahren zur Verfügung:

- a) Die Metallsalzlösung wird durch Zugabe einer geeigneten Base (NaOH , NaHCO_3 u. a.) teilweise gefällt.
- b) Der Bodenkörper wird durch Zusatz einer geeigneten Säure (z. B. HClO_4 oder HNO_3) teilweise aufgelöst.

Es versteht sich von selbst, daß die Löslichkeit rasch alternder Niederschläge nach Methode (a) untersucht wird. Wenn der interessierende Bodenkörper nicht durch einen einfachen Fällungsvorgang erhalten werden kann, muß notwendigerweise nach (b) verfahren werden.

3.3.1 Apparate

3.3.1.1 Fällungsapparaturen

Wenn sich die Fällung mit der überstehenden Lösung rasch ins Gleichgewicht setzt, verwendet man meist einfache Titriergefäße mit Öffnungen zum Einführen von Meß- und Referenzelektrode, Büretten und Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr.

Die vorgelegte Metallsalzlösung wird unter Einleiten von Stickstoff als Schutzgas in die Vorlage gegeben und mit der geeigneten Laugenmenge gefällt. Die Gleichgewichtseinstellung wird durch laufende pH-Messung verfolgt. Es empfiehlt sich nicht, die gleiche Metallsalzlösung nacheinander mit verschiedenen Portionen des Fällungsmittels zu versetzen («kontinuierliche» Titration), weil durch die unterschiedliche Alterungszeit uneinheitliche Bodenkörper erhalten werden. Die von FEITKNECHT²² vorgeschlagene «punktweise» Titration ist in den meisten Fällen vorzuziehen.

²⁰ G. S. WHITBY, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910) 107.

²¹ E. LAUE, *ibid.* 165 (1927) 305.

²² W. FEITKNECHT, K. MICHEL und H. W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 119.

Falls die Gleichgewichtseinstellung längere Zeit in Anspruch nimmt, werden die einzelnen Fällungen in sorgfältig verschlossenen Gefäßen im Thermostaten aufbewahrt, wobei die Gleichgewichtseinstellung an periodisch entnommenen Proben verfolgt wird. (Über die bei der Untersuchung der Proben auftretenden Schwierigkeiten siehe unten.)

3.3.1.2 Auflösungsapparaturen

Im einfachsten Fall werden Bodenkörper und Lösungsmittel in verschlossenen Gefäßen im Thermostaten gerollt. Die Gleichgewichtseinstellung wird wiederum durch periodische Probenahme verfolgt. Diese Einrichtung hat die Nachteile, daß die Probe vor der Untersuchung mit der Laboratoriumsatmosphäre in Kontakt kommt, wobei die *p*-HWerte wenig gepufferter Lösungen beträchtlich verändert werden können. Zum andern führt die durch die Rotation der Gefäße bewirkte Zermahlung des Bodenkörpers oft zu übersättigten Lösungen.

Im Anschluß an JOHNSTON und GROVE²³, BRÖNSTED und BRUMBAUGH²⁴ und BRÖNSTED und LA MER²⁵ haben DYRSSEN und TYRELL²⁶ gezeigt, daß die Übersättigung vermieden werden kann, wenn die Feste Phase in eine Säule gefüllt und langsam mit dem Lösungsmittel perkoliert wird. Eine kürzlich von SCHINDLER, ALTHAUS, SCHÜRCH und FEITKNECHT²⁷ entwickelte Säulenapparatur gestattet es zudem, den pH-Wert der Lösung unmittelbar nach Passieren der Säulenfüllung und unter Ausschluß der Atmosphäre zu bestimmen.

3.3.2 Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung

Die sicherste Kontrolle besteht darin, daß die Gleichgewichtskonstante einerseits im Anschluß an eine Fällungsreaktion, andererseits nach teilweisem Auflösen der erzeugten Fällung bestimmt wird^{12, 13, 14, 28}. Dieses oft etwas zeitraubende Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn die zu untersuchende feste Phase durch eine Fällung erzeugt werden kann. Oft aber interessieren Löslichkeitskonstanten von Stoffen, die nur auf anderen Wegen erhalten werden. So bilden sich die inaktivsten Formen vieler Oxide erst nach langem Glühen, speziell aktive Formen werden durch schonende Thermolyse von Oxalaten und Carbonaten erhalten. In solchen Fällen kann die Gleichgewichtseinstellung durch Temperaturvariation oder pH-Variation kontrolliert werden.

Die Kontrolle durch Temperaturvariation wurde von JOHNSTON, CUTA und GARETT²⁹ eingeführt und später

²³ J. JOHNSTON und C. GROVE, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 3976.

²⁴ J. N. BRÖNSTED und H. J. BRUMBAUGH, *ibid.* 48 (1926) 2015.

²⁵ J. N. BRÖNSTED und V. K. LA MER, *ibid.* 46 (1924) 555.

²⁶ D. DYRSSEN und V. TYRELL, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 393.

²⁷ P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, A. SCHÜRCH und W. FEITKNECHT, *Chimia* 16 (1962) 42.

²⁸ P. SCHINDLER, W. MICHAELIS und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 444.

²⁹ H. L. Johnston, F. CUTA und A. B. GARETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 2311.

von GARETT und Mitarbeitern in zahlreichen Untersuchungen angewendet:

Es werden zwei gleiche Ansätze, bestehend aus Bodenkörper und Lösungsmittel, hergestellt. Der erste Ansatz wird bei der Standardtemperatur umgesetzt, bis die Metallsalzkonzentration in der ursprünglich untersättigten Lösung nicht mehr ändert. Der zweite Ansatz wird zunächst auf eine 10 bis 20° höhere Temperatur gebracht und anschließend auf die Standardtemperatur abgekühlt und umgesetzt, bis die Metallsalzkonzentration in der nun übersättigten Lösung auf einen konstanten Wert abgesunken ist. Wo die Endkonzentrationen in den beiden Lösungen übereinstimmen, wird angenommen, daß sich die festen Phasen mit den überstehenden Lösungen im Gleichgewicht befinden. Die Methode führt in Fällen, wo sich der Bodenkörper rasch mit dem Lösungsmittel umsetzt, zu brauchbaren Ergebnissen. Sie führt zu vollständig falschen Ergebnissen bei reaktionsträgen Festkörpern wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indem die Temperaturerhöhung die Auflösungsgeschwindigkeit kaum zu steigern vermag, und somit die überstehenden Lösungen wohl gleiche Zusammensetzung aufweisen, in Wirklichkeit aber weit von der Sättigung entfernt sind³⁰.

Wesentlich zuverlässiger ist die *Kontrolle durch pH-Variation*¹⁸. Bodenkörper bzw. Metallsalzlösung werden mit verschiedenen konzentrierten Säuren bzw. Laugen versetzt. Sofern die Gleichgewichtskonstante in einem größeren pH-Bereich denselben Wert hat, läßt sich mit Sicherheit auf vollständige Gleichgewichtseinstellung schließen.

4. Untersuchung der festen Phase

Wir setzen bei den folgenden Überlegungen voraus, daß die Zusammensetzung der festen Phase bekannt ist. Bevor die zusätzlich notwendigen Untersuchungsmethoden erörtert werden, muß zunächst diskutiert werden, welche weiteren Faktoren die Löslichkeit einer Verbindung gegebener Zusammensetzung beeinflussen. Nach den heutigen Kenntnissen sind dies:

1. Kristallstruktur (Gittertyp),
2. Teilchengröße bzw. spezifische Oberfläche,
3. Gitterstörungen, Versetzungen.

Die scharfe Trennung der drei Variablen ist vom Standpunkt der theoretischen Behandlung aus gesehen durchaus gerechtfertigt. Im konkreten Fall kann diese Trennung oft nicht mit derselben Schärfe erfolgen, weil eine bestimmte Modifikation oft an eine gewisse Teilchengröße und Fehlordnung gebunden ist. So sind amorphe Fällungen meistens feinteiliger als die kristallinen Formen der gleichen Verbindung, so daß der Löslichkeitsunterschied nicht nur durch die unterschiedliche Struktur bedingt ist.

³⁰ K. H. GAYER und L. WOONTNER, *J. physik. Chem.* 60 (1956) 1569.

Die wesentlichsten Aussagen über die Konstitution der festen Phase erhält man aus den Röntgendiagrammen. Aus der Lage der einzelnen Reflexe läßt sich zunächst der Gittertyp erkennen. Aus der Linienverbreiterung läßt sich einerseits die Teilchengröße berechnen, zusätzlich erhält man Anhaltspunkte über eventuelle Schwankungen der Netzebenenabstände³¹. Über die Teilchengröße geben mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen weitere Angaben. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung³², von denen die Bestimmung nach BRUNAUER, EMMET und TELLER³³ zurzeit wohl die größte Bedeutung hat.

5. Untersuchung der gesättigten Lösung

Die verschiedenen Methoden, mit deren Hilfe gesättigte Lösungen untersucht werden, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. analytische Methode,
2. potentiometrische Methoden,
3. konduktometrische Methoden.

Optische und magnetische Methoden (ausgenommen einfache kolorimetrische Analysenverfahren) wurden im Zusammenhang mit Löslichkeitsbestimmungen bisher nicht verwendet.

Die Anwendbarkeit und die technische Durchführung der einzelnen Verfahren sind abhängig von der Art der gewählten Lösungsmittel und vom Verlauf der Auflösungsreaktion.

5.1 Analytische Methoden

Die Totalkonzentration S der gesättigten Lösung (Gl. 1.15) kann mit Hilfe der klassischen gravimetrischen, volumetrischen oder kolorimetrischen Methoden ermittelt werden. In den letzten Jahren wurden neuerdings radiochemische Verfahren beigezogen^{34, 35, 36, 26}, die es gestatten, kleine Werte von S mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Aus analytischen Daten können ferner die folgenden wichtigen Größen berechnet werden:

$$B = S + [\text{Me}(\text{OH})z_{(s)}]. \quad (5.1)$$

(Für die stöchiometrische Rechnung darf angenommen werden, daß der Bodenkörper in Form gelöster, undisso-

³¹ P. SCHERRER, *Cottinger Nachrichten* 2 (1918) 98; M. V. LAUE, *Z. Kristallogr.* 64 (1926) 115; A. KOCHENDÖRFER, *ibid.* 105 (1944) 438; D. K. THOMAS und T. W. BAKER, *Proc. Physic. Soc.* 75 (1959) 673.

³² Z. B. W. FEITKNECHT und W. BUSER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 789.

³³ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.

³⁴ H. LENGWEILER, W. BUSER und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 796.

³⁵ L. PINTO, K. EGGER und P. SCHINDLER, *ibid.* 46 (1963) 425.

³⁶ R. S. TOBIAS und A. B. GARETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3532.

ziierter Moleküle vorliegt, so daß die Bezeichnung $[\text{Me}(\text{OH})_z]_{(s)}$ sinnvoll wird.)

$$\Delta H = [\text{H}^+]_a - [\text{H}^+]_e = z [\text{Me}^{z+}] + \sum_1^m \sum_1^n (zm - n) [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}], \quad (5.2)$$

die bei der *Auflösung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Säuremenge.

$$\Delta(\text{OH}) = [\text{OH}^-]_a - [\text{OH}^-]_e = \sum_1^m \sum_1^n (n - zm) [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}], \quad (5.3)$$

die bei der *Auflösung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Laugenmenge.

$$(\text{OH})\Delta = [\text{OH}^-]_a - [\text{OH}^-]_e = \sum_1^m \sum_1^n n \cdot [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] + z [\text{Me}(\text{OH})_z]_{(s)}, \quad (5.4)$$

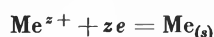
die bei der *Fällung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Laugenmenge.

ΔH und $(\text{OH})\Delta$ sind meist mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar. $\Delta(\text{OH})$ ist wegen der fast durchwegs geringen Laugenlöslichkeit nur in Ausnahmefällen zugänglich.

5.2 Potentiometrische Methoden

5.2.1 Allgemeines

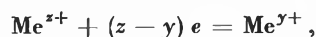
Metalle, die in Lösungen ihrer Salze die reversible Reaktion



eingehen, können als Elektroden erster Art zur Bestimmung von $\{\text{Me}^{z+}\}$ oder $[\text{Me}^{z+}]$ verwendet werden. Ihr Potential ist gegeben durch die Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \{\text{Me}^{z+}\}. \quad (5.5)$$

Falls die reversible Elektronenaufnahme nicht direkt zum Metall, sondern zu einem Metallion niedrigerer Wertigkeit führt,



so kann eine Redoxelektrode benutzt werden, deren Potential durch die Gleichung

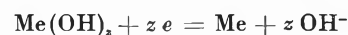
$$E = E_0 + \frac{RT}{(z - y)F} \ln \frac{\{\text{Me}^{z+}\}}{\{\text{Me}^{y+}\}} \quad (5.6)$$

gegeben ist.

5.2.2 Wahl der Elektroden

5.2.2.1 Elektroden, reversibel für Metallionen

Bei der Verwendung von Metallelektroden ist insofern Vorsicht geboten, als das Potential zwischen dem Metall und der gesättigten Lösung des Oxids oder Hydroxids durch den reversiblen Vorgang



gegeben ist. Da die EMK-Messung auch im günstigsten Fall nicht stromlos erfolgt, kann sich an der Metalloberfläche leicht ein Oxid oder Hydroxid bilden, das aktiver ist als der untersuchte Bodenkörper. Löslichkeitskonstanten, die mit Hilfe von Ketten



bestimmt wurden³⁷, sind deshalb mit Vorsicht zu beurteilen¹². Die Anwendung von Redoxelektroden ist durch diese Einschränkung nicht begrenzt.

5.2.2.2 Elektroden, reversibel für Wasserstoffionen

Die Verwendung einer Wasserstoffelektrode führt zweifellos zu den genauesten Ergebnissen. Ihre praktische Anwendbarkeit ist indessen durch die starke Reduktionswirkung beschränkt. Große experimentelle Schwierigkeiten erwachsen auch aus der Empfindlichkeit der Platinoberfläche gegenüber Verunreinigungen.

Die Chinhydronelektrode steht der Wasserstoffelektrode in bezug auf die erreichbare Präzision kaum nach. Sie ist indessen nur bei pH-Werten < 8 verwendbar. Ferner ist zu beachten, daß Benzochinon eine schwache Base ist³⁸, deren Protonenaufnahme sich bei pH-Werten unter 1 bemerkbar macht. Vor der Verwendung der Chinhydronelektrode muß man sich in jedem Fall vergewissern, daß die in Lösung befindlichen Metallionen mit Hydrochinon keine Komplexe bilden.

Am gebräuchlichsten ist heute die Glaselektrode, deren Eigenschaften in zahlreichen Monographien beschrieben ist³⁹. Ohne näher auf die Vor- und Nachteile dieser Membranelektrode einzugehen, darf in diesem Zusammenhang festgehalten werden, daß die erreichbare Genauigkeit größer ist, als gemeinhin angenommen wird. Kommerzielle Elektroden, kombiniert mit einem empfindlichen Röhrenvoltmeter (z. B. «Radiometer PHM 4»), gestatten, die untersuchte EMK mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mV zu bestimmen.

³⁷ Z. B. C. G. MAIER, G. C. PARKS und C. T. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926) 2564; G. H. DIETRICH und J. JOHNSTON, *ibid.* 49 (1927) 1419.

³⁸ G. BIEDERMANN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 1340.

³⁹ Z. B. R. G. BATES, *Electrometric pH-Determinations*, Wiley, New York 1954.

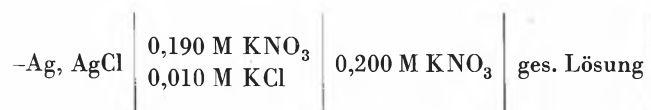
5.2.3 Aufbau der Ketten, Ermittlung der Diffusionspotentiale

Die interessierenden Elektroden sind mit den Referenzelektroden meist in einer Kette mit Überführung verbunden. Die Gleichungen (5.5) und (5.6) ersetzt man in diesem Fall durch

$$E' = E'_0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}] + E'_j, \quad (5.7)$$

$$E' = E'_0 + \frac{RT}{(z-y)F} \ln \frac{[\text{Me}^{z+}]}{[\text{Me}^{y+}]} + E'_j. \quad (5.8)$$

E'_j enthält das Diffusionspotential zwischen der gesättigten Lösung und der Referenzelektrode und ferner alle Terme mit den Aktivitätskoeffizienten. E'_j läßt sich bei geeigneter Versuchsanordnung exakt bestimmen. So wurde die Wasserstoffionenkonzentration gesättigter Zinkoxidlösungen mit Hilfe folgender Kette gemessen¹²:



Elektrode
reversibel
für H^+ -Ionen

wo

$$E_j = \frac{RT}{FJ} (d_1 h - d_2 b), \quad (5.9)$$

$$d_1 = \frac{\Delta c_{\text{HNO}_3} - \Delta c_{\text{KNO}_3}}{c_{\text{KNO}_3}}, \quad (5.10)$$

$$d_2 = \frac{\left(\frac{1}{2} \lambda_{\text{Zn}^{2+}} - 2 \lambda_{\text{K}^+}\right)}{\Delta c_{\text{KNO}_3}}. \quad (5.11)$$

Die gesättigte Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h \text{ M}, \\ [\text{Zn}^{2+}] &= b \text{ M}, \\ [\text{NO}_3^-] &= 0,200 \text{ M}, \\ [\text{K}^+] &= (0,200 - 2b - h) \text{ M}. \end{aligned}$$

Aus (5.7) erhält man für $T = 25^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} E' &= E'_0 + 59,16 \log h + E'_j \text{ mV}, \\ \text{wo } E'_j &= E_j + 59,16 \log f_{\text{H}^+}. \end{aligned}$$

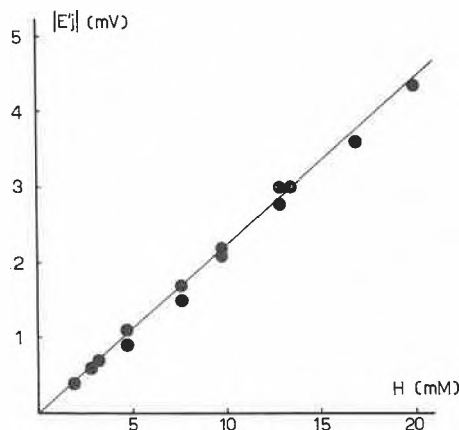


Abb. 5. Abhängigkeit des Diffusionspotentials von der Wasserstoffionenkonzentration

Da das reine Ionenmedium als Standard gewählt wird, so verschwindet E'_j , wenn h und b gegen Null konvergieren. Damit ist eine Bestimmung von E'_0 und $E'_j = E - E'_0 - 59,16 \log h$ möglich. In einigen Titrationen wurde E' zunächst bei konstantem b und variablem h (Abb. 5), dann bei konstantem h und variablem b (Abb. 6) ermittelt.

Die Ergebnisse konnten durch die Gleichung

$$E'_j = -(218 \pm 10) h + (80 \pm 20) b \text{ mV}$$

dargestellt werden.

Man darf annehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von h und b sind. Damit läßt sich das Ergebnis mit der Henderson-Gleichung vergleichen, die sich für kleine Werte von h und b wie folgt vereinfachen läßt:

Aus den experimentellen Daten berechnet sich:

$$\begin{aligned} d_1 &= 1,70 \pm 0,1, \\ d_2 &= -0,62 \pm 0,2. \end{aligned}$$

Diese Werte sind um etwa 30 % kleiner als die Zahlen, die sich aus (5.10) und (5.11) unter Verwendung der verfügbaren Leitfähigkeitsdaten berechnen lassen. Dieser Effekt läßt sich aus der Theorie von ONSAGER und FOUSS⁴⁰ erwarten und ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von SILLÉN und EKKEDÅHL⁴¹ und BIEDERMANN und SILLÉN⁴².

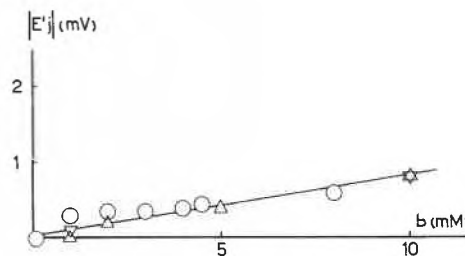


Abb. 6. Abhängigkeit des Diffusionspotentials von der Zinkkonzentration

⁴⁰ L. ONSAGER und R. M. FOUSS, *J. physik. Chem.* 36 (1932) 2689.

⁴¹ L. G. SILLÉN und E. EKKEDÅHL, *Ark. Kemi* 22A (1947) Nr. 16.

⁴² G. BIEDERMANN und L. G. SILLÉN, *ibid.* 5 (1953) 425.

5.3 Konduktometrische Methoden

In älteren Arbeiten wurde die Löslichkeit verschiedener Oxide und Hydroxide mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Anwendbarkeit der Methode ist aber durch die geringe Löslichkeit sehr beschränkt. Die zur Auswertung benötigten experimentellen Größen sind

κ_w = Leitfähigkeit des verwendeten Leitfähigkeitsmessers,

κ_c = Leitfähigkeit der gesättigten Lösung,

und die Beweglichkeiten sämtlicher in Lösung befindlichen Ionen (Interpretation vgl. Kapitel 6).

6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

In diesem Kapitel werden die Beziehungen zwischen den experimentellen Daten und den gesuchten Gleichgewichtskonstanten formuliert. Dabei verzichten wir auf die Ableitung einer allgemeinen Theorie. Wir möchten uns vielmehr auf konkrete Beispiele beschränken, bei denen die Anwendbarkeit der abgeleiteten Beziehungen unmittelbar geprüft werden kann.

Dabei wird vorausgesetzt, daß ein Lösungsmittel zur Verfügung steht, dessen Anionen mit den interessierenden Metallionen insofern keine Komplexe bilden als $\sum [\text{Me}_p L_q^{(p-q)+}] = 0$.

Die Informationen, welche bei der Berechnung der Löslichkeitskonstanten benutzt werden, können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

a) Unmittelbar aus dem Experiment erhältliche Daten:

S (s. Gl. 1.15),

$[\text{Me}^{z+}]$ Konzentration der freien Metallionen,

$[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ Wasserstoff- und Hydroxidionenkonzentration der gesättigten Lösung,

B (s. Gl. 5.1),

ΔH (s. Gl. 5.2),

$\Delta(\text{OH})$ (s. Gl. 5.3),

$(\text{OH})\Delta$ (s. Gl. 5.4),

κ_w, κ_c Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der gesättigten Lösung.

b) Hilfsgrößen:

K_w Ionenprodukt des Wassers,

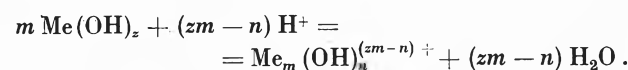
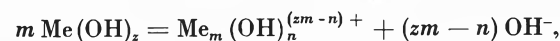
β_{nm} Stabilitätskonstante des Komplexes

$\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$,

n, m Charakteristische Zahlen des Komplexes

$\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$.

6.1 Nur eine Auflösungsreaktion



6.1.1 Daten: $(S, [\text{H}^+])$ oder $(S, [\text{OH}^-])$

$$S = m [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] = m \cdot K_{s_{nm}} [\text{OH}^-]^{(n-zm)} = m \cdot *K_{s_{nm}} [\text{H}^+]^{(zm-n)}. \quad (6.1)$$

$$\log S = \log m + \log K_{s_{nm}} + (n-zm) \log [\text{OH}^-] = \log m + \log *K_{s_{nm}} + (zm-n) \log [\text{H}^+]. \quad (6.2)$$

Aus (6.1) und (6.2) folgt:

$$\frac{d \log S}{d \log [\text{OH}^-]} = (n-zm), \quad (6.3)$$

$$\frac{d \log S}{d \log [\text{H}^+]} = (zm-n). \quad (6.4)$$

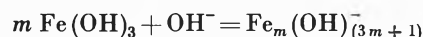
Die experimentellen Daten werden in einem Diagramm $\log S - \log [\text{H}^+]$ ($\log [\text{OH}^-]$) aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden können $(zm-n)$ und $(n-zm)$ berechnet werden. Aus den Achsenabschnitten erhält man $\log m \cdot K_{s_{nm}}$ und $\log m \cdot *K_{s_{nm}}$. Darüber hinaus gibt das Experiment keine Auskunft über die Werte von m und n , so daß sich der Auflösungs Vorgang nicht eindeutig formulieren läßt.

Beispiele:

LENGWEILER, BUSER und FEITKNECHT³⁴ fanden für die Löslichkeit von inaktivem amorphem Fe(III) hydroxid in NaOH-NaClO₄-Lösungen konstanter Ionenstärke

$$\log S = -(5,00 \pm 0,15) + \log [\text{OH}^-] \quad (25^\circ\text{C } J = 3 \text{ M NaClO}_4).$$

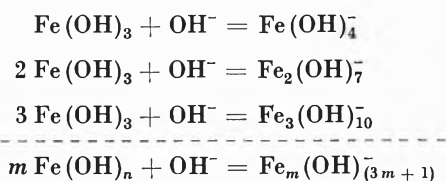
Die Auflösung erfolgt demnach gemäß



mit

$$\log K_{s_{nm}} = -(5,00 \pm 0,15) - \log m.$$

(Die experimentellen Daten lassen sich natürlich auch durch m simultane Auflösungsreaktionen



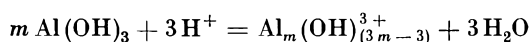
erklären.)

GAYER, THOMPSON und ZAJICEK⁴³ bestimmten die Löslichkeit von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in verdünnter HClO₄. Die Ergebnisse konnten im Gebiet $\text{pH} < 4,5$ durch die Gleichung

$$\log S = 9,04 + 3 \log [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C } J = \text{var})$$

⁴³ K.H. GAYER, L.C. THOMPSON und O.T. ZAJICEK, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 1268.

dargestellt werden. Der Bodenkörper löst sich demnach gemäß



mit

$$\log *K_{s_{0mn}} = 9,04 - \log m.$$

6.1.2 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], Δ(OH)) oder (B, S, [H⁺], (OH)Δ)

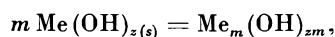
Unter Berücksichtigung von (5.2) (5.3) (5.4) und (6.1) folgt:

$$\frac{\Delta H}{S} = \frac{zm - n}{m}, \quad (6.5)$$

$$\frac{\Delta(\text{OH})}{S} = \frac{n - zm}{m}, \quad (6.6)$$

$$\frac{(\text{OH})\Delta - z(B - S)}{S} = \frac{n}{m}. \quad (6.7)$$

$\log m \cdot K_{s_{nm}}$ und $\log m \cdot *K_{s_{nm}}$ werden wiederum graphisch ermittelt. m und n können aus (6.3) und 6.4) unter Zuhilfenahme von (6.5), (6.6) oder (6.7) eindeutig berechnet werden. Eine Vieldeutigkeit ergibt sich nur für den Fall, daß $(zm - n) = 0$. Die Auflösung erfolgt dann nach der Gleichung



Dies weist auf die an für sich triviale Tatsache hin, daß aus Löslichkeitsmessungen nicht hervorgeht, ob das gelöste undissoziierte Hydroxid in monomerer oder polymerer Form vorliegt. Diese Einschränkung wurde merkwürdigerweise in vielen Arbeiten vollständig übersehen. Neuerdings haben LENGWEILER, BUSER und FEITKNECHT⁴⁴ gezeigt, daß die Löslichkeit von amorphem Fe(III) hydroxid in der Nähe des isoelektrischen Punktes durch Kolloidteilchen verschiedener Größe gegeben ist.

Beispiele:

SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² bestimmten die Löslichkeit von $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ in $\text{HNO}_3\text{-KNO}_3$ -Lösungen konstanter Ionenstärke:

$$\log S = 11,75 + 2 \log [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C } J = 0,2 \text{ M KNO}_3).$$

Aus Auflösungsversuchen ergab sich

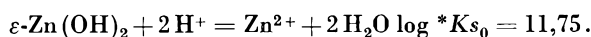
$$\frac{\Delta H}{S} = 2,00,$$

während bei Fällungsversuchen die Beziehung

$$(\text{OH})\Delta = 2(B - S)$$

⁴⁴ H. LENGWEILER, W. BUSER und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* **44** (1961) 805.

erhalten wurde. Daraus folgt, daß $m=1$ und $n=0$. Die Gleichgewichtskonstante entspricht der Reaktion



Nach GARETT und HEIKS⁴⁵ beträgt die Löslichkeit von SnO in NaOH-Lösungen

$$\log S = -0,85 + \log [\text{OH}^-] \quad (25^\circ\text{C } J = 0 \text{ bis } 0,5),$$

wobei

$$\frac{\Delta(\text{OH})}{S} = 1,00.$$

Demnach erfolgt die Auflösung nach der Gleichung



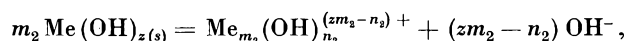
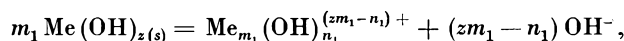
6.1.3 Daten: κ_w , κ_c , n , m

Die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen scheint nur sinnvoll, wenn bei der Auflösungsreaktion keine Hydroxokomplexe entstehen, weil deren Ionenbeweglichkeiten zurzeit nicht bekannt sind.

Die Berechnung des Löslichkeitsproduktes erfolgt in zwei Schritten⁴⁶. Zunächst wird aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers, dessen Gehalt an $[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$ bestimmt; aus $[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$ und κ_c kann die Zusammensetzung der gesättigten Lösung erhalten werden, unter der Voraussetzung, daß bei der Auflösung nur Me^{2+} und OH^- -Ionen entstehen.

So erhielten BIEDERMANN und SILLÉN⁴⁶ aus Daten von LAUE²¹ und BÖTTGER⁴⁷ für das Löslichkeitsprodukt von Ag_2O einen Wert, der mit den nach anderen Methoden ermittelten Daten völlig übereinstimmte. Wenn man indessen die Daten von PIATER⁴⁸ (Cd(OH)_2), KOHLRAUSCH und ROSE⁴⁹ (Mg(OH)_2) und KOLTHOFF und ELMQUIST⁵⁰ (La(OH)_3) nach dem erwähnten Schema berechnet, so erhält man Werte, die deutlich höher sind als die nach anderen, zuverlässigen Methoden gewonnenen Daten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die getroffene Vereinfachung in der Vernachlässigung der Hydrolyse in diesen Systemen nicht mehr zulässig ist.

6.2 Zwei simultane Auflösungsreaktionen



⁴⁵ A. B. GARETT und R. E. HEIKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **63** (1941) 562.

⁴⁶ G. BIEDERMANN und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 717.

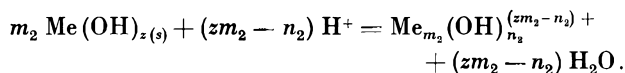
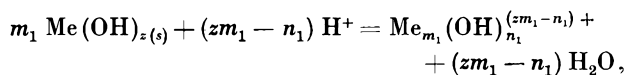
⁴⁷ W. BÖTTGER, *Z. physik. Chem.* **46** (1903) 521.

⁴⁸ J. PIATER, *Z. anorg. Chem.* **174** (1928) 321.

⁴⁹ F. KOHLRAUSCH und F. ROSE, *Z. physik. Chem.* **12** (1893) 234.

⁵⁰ I. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.* **53** (1933) 1217.

bzw.



6.2.1 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], Δ(OH)) oder (B, S [H⁺], (OH)Δ)

$$S = m_1 [\text{Me}_{m_1}(\text{OH})_{n_1}^{(zm_1 - n_1) +}] + m_2 [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}], \quad (6.8)$$

$$\Delta H = (zm_1 - n_1) [\text{Me}_{m_1}(\text{OH})_{n_1}^{(zm_1 - n_1) +}] + (zm_2 - n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}], \quad (6.9)$$

$$(zm_1 - n_1) S - m_1 H = (m_1 n_2 - m_2 n_1) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}] \text{ bzw.}$$

$$m_1 H - (zm_1 - n_1) S = (m_2 n_1 - m_1 n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}]. \quad (6.10)$$

Wenn über die Größe von m_1 , n_1 , m_2 und n_2 keine Anhaltspunkte vorliegen, ist die Auswertung oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Man behilft sich in erster Näherung mit der Annahme, daß in einem Randgebiet die Konzentration der einen Ionensorte vernachlässigt werden kann, und verfährt nach (6.1.2). Das endgültige Ergebnis wird oft erst nach mehreren aufeinanderfolgenden Näherungen erhalten.

Beispiel:

GILBERT und GARETT⁵¹ bestimmten die Löslichkeit von $\alpha\text{-Be(OH)}_2$ in verdünnter Perchlorsäure. Die Daten für 25°C sind in Tabelle 1 (Spalten 1 bis 3) aufgeführt:

Tabelle 1: Löslichkeit von $\alpha\text{-Be(OH)}_2$ in HClO_4 (25°C)

$10^3 \cdot S$	$10^3 \cdot \Delta H$	$-\log [\text{H}^+]$	$-\log S$	$-\log (\Delta H - S)$	$\log *K_{s_0}$	$\log *K_{s_{33}}$
0,322	0,495	5,32	3,49 ₂	3,75 ₉	6,88 ₃	11,65 ₉
0,712	0,994	5,21	3,15 ₄	3,53 ₈	6,88 ₆	11,76 ₆
2,15	2,99	5,01	2,66 ₈	3,07 ₆	6,94 ₀	11,66 ₄
3,88	4,99	4,88	2,42 ₁	2,95 ₅	6,80 ₅	11,60 ₅
5,10	6,48	4,85	2,29 ₂	2,86 ₀	6,84 ₂	11,64 ₇
6,48	7,98	4,81	2,18 ₉	2,82 ₄	6,79 ₆	11,65 ₉
8,13	9,98	4,79	2,09 ₀	2,73 ₃	6,84 ₇	11,69 ₁
9,74	11,98	4,77	2,01 ₁	2,65 ₀	6,89 ₀	11,70 ₈

Die Autoren versuchten, ihre Ergebnisse durch zwei simultane Auflösungsvorgänge unter Bildung von Be^{2+}

und $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$ zu deuten. Die postulierte Konstante $*K_{s_{22}}$ zeigte aber einen deutlichen Gang. Die korrekte Interpretation⁵² führt zu folgenden Ergebnissen:

Da $S \sim \Delta H$ und $d \log S / d \log [\text{H}^+] \sim 3$, folgt aus (6.1), (6.3) und (6.5) in erster Näherung, daß $m_1 = n_1 = 3$. Damit ergibt sich aus (6.10):

$$\Delta H - S = (m_2 - n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}].$$

Ferner berechnet sich aus den aufgeführten Daten (Tabelle 1):

$$d \log (\Delta H - S) / d \log [\text{H}^+] = 2,0 = (2m_2 - n_2).$$

Da $m_2 > n_2$ folgt: $m_2 = 1$, $n_2 = 0$. Die Auflösung führt also zu Be^{2+} und $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, was durch die Konstanz von $*K_{s_0}$ und $*K_{s_{33}}$ (Tabelle 1) bestätigt wird.

6.2.2 Daten: (S, [H⁺], $*\beta_{n_1 m_1}$, $*\beta_{n_2 m_2}$) oder (B, [H⁺], (OH)Δ, $*\beta_{n_1 m_1}$, $*\beta_{n_2 m_2}$)

Aus (6.8) (1.15) und (1.9) folgt:

$$S = m_1 (*K_{s_0})^{m_1} \cdot *\beta_{n_1 m_1} [\text{H}^+]^{(zm_1 - n_1)} + m_2 (*K_{s_0})^{m_2} \cdot *\beta_{n_2 m_2} [\text{H}^+]^{(zm_2 - n_2)}.$$

Je nach der Größe von m_1 und m_2 kann die Auswertung algebraisch oder graphisch erfolgen (vgl. auch 6.4).

Beispiel:

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ wurden Mischungen von NaClO_4 und $\text{Cd(ClO}_4)_2$ ($J = 3 \text{ M}$) mit einer Lösung von NaOH in 3 M NaClO_4 versetzt und die Wasserstoffionenkonzentration im Gleichgewichtszustand bei 25°C gemessen¹⁴.

Zur Auswertung wurde nebst B und (OH)Δ die Hydrolysekonstante⁵³

$$\log *\beta_1 = -9,0 \text{ (25°C, 3 M NaClO}_4\text{)}$$

benutzt.

$$\text{Aus B} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+] + [\text{Cd(OH)}_2(s)],$$

$$(\text{OH})\Delta = [\text{CdOH}^+] + 2[\text{Cd(OH)}_2(s)]$$

folgt:

$$2\text{ B} - (\text{OH})\Delta = 2[\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+] = 2 *K_{s_0} [\text{H}^+]^2 + *K_{s_0} \cdot *\beta_1 [\text{H}^+],$$

$$*K_{s_0} = \frac{2\text{ B} - (\text{OH})\Delta}{(2[\text{H}^+]^2 + *\beta_1 [\text{H}^+])}.$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

⁵¹ R. A. GILBERT und A. B. GARETT, *ibid.* 78 (1956) 5501.

⁵² P. SCHINDLER und A. B. GARETT, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 2176.

⁵³ Y. MARCUS, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 690.

Tabelle 2: Berechnung des Löslichkeitsproduktes von β -Cd(OH)₂

$2B - (\text{OH})\Delta$	$[\text{H}^+]$	$*K_{s_0}$	K_{s_0} ($\log K_w = -14,22$)
$6,265 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{14}$	$3,81 \cdot 10^{-15}$
$1,548 \cdot 10^{-2}$	$8,13 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$1,174 \cdot 10^{-2}$	$6,92 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{14}$	$4,14 \cdot 10^{-15}$
$1,174 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$0,615 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{14}$	$3,88 \cdot 10^{-15}$
$0,114 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$0,114 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{14}$	$3,67 \cdot 10^{-15}$

6.3 Drei und mehr simultane Auflösungsreaktionen

6.3.1 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], $\Delta(\text{OH})$) oder (B, S, [H⁺], (OH) Δ) usw.

Man verfährt, wie in (6.2.1) angegeben. Die Auswertung ist entsprechend der größeren Zahl der zu berücksichtigenden Gleichgewichte mühsam und führt meist zu unüberwindlichen Schwierigkeiten.

6.3.2 Daten: [Me^{z+}], [H⁺], β_{nm}

Aus [H⁺] und [Me^{z+}] wird $*K_{s_0}$ berechnet. $*K_{s_{nm}}$ -Werte ergeben sich aus (1.9).

Beispiel:

BIEDERMANN und SCHINDLER¹⁸ untersuchten die Löslichkeit von aktivem amorphem Fe(III)hydroxid und fanden aus EMK-Messungen

$$\log *K_{s_0} = 3,96 \quad (25^\circ\text{C}, J = 3 \text{ M NaClO}_4).$$

Mit $\log * \beta_1 = -3,05$, $\log * \beta_2 = -6,31$ und $\log * \beta_{22} = -2,91$ (25°C, 3 M NaClO₄)¹⁷ erhält man:

$$\begin{aligned} \log *K_{s_1} &= 0,91, \\ \log *K_{s_2} &= -2,35, \\ \log *K_{s_{22}} &= 5,01. \end{aligned}$$

Die nach (1.17) berechnete Totalkonzentration an gelöstem Eisen(III) stimmt befriedigend mit direkten Bestimmungen überein³⁴.

6.3.3 Daten: B, (OH) Δ , [H⁺], β_{nm}

Die Hydrolyse der Sc³⁺-Ionen führt zu ScOH²⁺, Sc(OH)₂⁺ und einer unbegrenzten Serie von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung Sc[Sc(OH)₂]_n⁽³⁺ⁿ⁾⁺ + 54.

$$\begin{aligned} \log *K_1 &= -5,1, \\ \log * \beta_2 &= -10,2, \\ \log * \beta_{2n, (n+1)} &= (0,70 - 6,87n) \quad 25^\circ\text{C} \quad 1 \text{ M NaClO}_4. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Scandium(III)hydroxid⁵⁵ wurden Mischungen von Sc(ClO₄)₃ und NaClO₄ (J=1) mit einer Lösung von NaOH in 1 M NaClO₄ versetzt. B und (OH) Δ waren aus analytischen Daten bekannt, [H⁺] wurde durch EMK-Messung ermittelt.

$$B = [\text{Sc}^{3+}] + [\text{ScOH}^{2+}] + [\text{Sc(OH)}_2^+] + 2[\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3[\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{5+}] + \dots + [\text{Sc(OH)}_{3(s)}].$$

$$(\text{OH})\Delta = [\text{ScOH}^{2+}] + 2[\text{Sc(OH)}_2^+] + 2[\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 4[\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{5+}] + \dots + 3[\text{Sc(OH)}_{3(s)}].$$

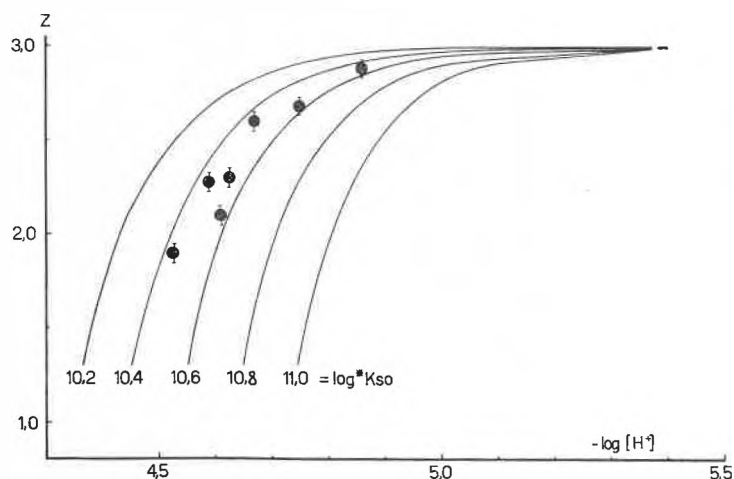
$$\begin{aligned} Z = \frac{(\text{OH})\Delta}{B} &= B^{-1} (3B - 3*K_{s_0} \cdot [\text{H}^+]^3 \\ &\quad - 2*K_{s_0} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 - *K_{s_0} \cdot \beta_2 \cdot [\text{H}^+] \\ &\quad - 4(*K_{s_0})^2 \cdot \beta_{22} [\text{H}^+]^4 \\ &\quad - 5(*K_{s_0})^3 \cdot \beta_{43} \cdot [\text{H}^+]^5 - \dots). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Die Berechnung von $*K_{s_0}$ aus (6.11) erfolgte auf graphischem Wege: Mit variablem $*K_{s_0}$ wurde eine Kurven-

⁵⁴ G. BIEDERMANN, M. KILPATRICK, L. POKRAS und L. G. SILIÉN, *ibid.* 10 (1956) 1327.

⁵⁵ P. SCHINDLER, unveröffentlichte Ergebnisse.

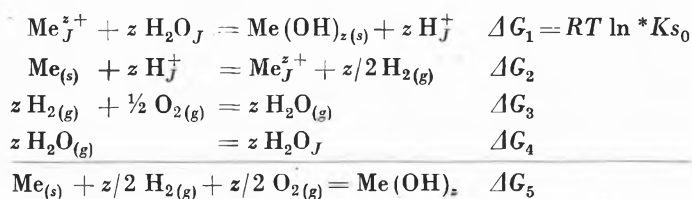
Abb. 7. Fällung von Scandium(III)hydroxid: Kurvenschar $Z = g(\log h)_B$ mit $B = 4,25 \text{ mM}$



schar $Z = g(\log [H^+]_B)$ konstruiert und mit den experimentellen Daten verglichen (Abb. 7).

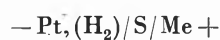
6.4 Ermittlung der thermodynamischen Konstanten

Über die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die sich bei der Extrapolation auf die ideal verdünnte wässrige Lösung ergeben, wurde bereits hingewiesen. Nun sind aber die thermodynamischen Löslichkeitskonstanten insofern von Bedeutung, als sich aus ihnen unmittelbar die Freien Bildungsenthalpien der entsprechenden Oxide und Hydroxide berechnen lassen. Es läßt sich indes zeigen, daß die Freie Bildungsenthalpie eines Oxids oder Hydroxids auch direkt aus dem stöchiometrischen Löslichkeitsprodukt erhalten werden kann, sofern man das Normalpotential des zugrunde liegenden Metalls im gleichen Ionenmedium J bestimmt⁵⁶:



$$\Delta G_5 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

ΔG_2 wird aus der EMK einer Kette



erhalten, wo S eine Lösung der Zusammensetzung:

$$[\text{H}^+] = h, [\text{Me}^{z+}] = b, [\text{ClO}_4^-] = J, [\text{Na}^+] = (J - zb - h)$$

bedeutet.

ΔG_3 kann der Literatur entnommen werden während sich ΔG_4 aus dem Wasserdampfdruck des Ionenmediums berechnen läßt.

Beispiel:

SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² bestimmten die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

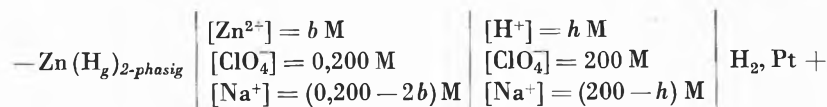


zu

$$\log {}^*K_{s_0} = 11,75 \quad 25^\circ\text{C} \quad 0,2 \text{ M NaClO}_4.$$

Daraus folgt $\Delta G_1 = 16,03 \text{ kcal}$

Zusätzlich wurde der E_0 -Wert der Kette



gemessen. Aus $E_0 = 769,3 \text{ mV}$ (25°C) ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die EMK der Kette $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})_{2\text{-phasig}} < 0,01 \text{ mV}$ ⁵⁷

$$\Delta G_2 = -35,48 \text{ kcal.}$$

Der Unterschied der Wasserdampfdrucke zwischen reinem Wasser und der $0,2 \text{ M NaClO}_4$ kann vernachlässigt werden. Somit ist

$$(\Delta G_3 + \Delta G_4) = -113,38 \text{ kcal}$$

und

$$\Delta G_5 = -132,83 \text{ kcal.}$$

Die Freie Bildungsenthalpie kann natürlich auch aus dem durch Extrapolation erhaltenen thermodynamischen Löslichkeitsprodukt und dem «thermodynamischen» Normalpotential des Zinks berechnet werden. Unter Verwendung der zuverlässigsten Werte⁵⁸ erhält man

$$\begin{aligned} \Delta G_5 &= -148,56 + RT \cdot \ln {}^*K_{s_0} (f_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^{-2}) \\ &= -132,53 + 2,303 RT \log (f_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^{-2}). \end{aligned}$$

Wenn wir die Debye-Hückel-Gleichung in der allgemeinen Form

$$\log f = -z^2 g(J)$$

wiedergeben, dann folgt

$$\Delta G_5 = -132,53 - 4,406 RT g(J).$$

In Tabelle 3 sind die derart berechneten Werte für die Freie Bildungsenthalpie von $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ für verschiedene Näherungsformeln aufgeführt.

Tabelle 3: Freie Bildungsenthalpie von $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$
Ergebnisse nach verschiedenen Extrapolationsverfahren

$g(J)$	ΔG_5
$-0,5 \sqrt{J}$	$-133,14$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \right)$	$-132,94$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,2 J \right)$ ⁵⁹	$-132,89$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,3 J \right)$ ⁶⁰	$-132,86$
Direkte Bestimmung	$-132,83$

⁵⁷ W. J. CLAYTON und W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 2093.

⁵⁸ W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, 1956.

⁵⁹ C. W. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1938, 2093.

⁶⁰ C. W. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1960, p. 41.

⁵⁶ P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 577.

6.5 Konsequenzen

Eine vollständige Deutung der Meßergebnisse ist ohne Verwendung von Hilfsgrößen nur möglich, sofern nicht mehr als zwei simultane Auflösungsreaktionen zu berücksichtigen sind.

Diese Beschränkung hängt damit zusammen, daß durch die Wiedergabe von Löslichkeitskonstanten nicht nur die Löslichkeit des Bodenkörpers, sondern gleichzeitig auch die Hydrolyse des entsprechenden Metallions aufgeklärt wird.

Es ist nun in den letzten Jahren gezeigt worden, daß die Hydrolyse von Metallsalzen oft durch komplizierte Reaktionen gegeben ist, die auch in homogener Lösung nur mit einem großen experimentellen und rechnerischen Aufwand aufgeklärt werden können⁶¹. Dieselben komplexen Vorgänge spielen natürlich bei Auflösungsreaktionen eine maßgebende Rolle. Ihre Erforschung ist aber erschwert, weil das System durch die Anwesenheit der festen Phase einen Freiheitsgrad weniger aufweist.

Daraus ergibt sich, daß der Untersuchung komplizierter Auflösungsvorgänge mit Vorteil eine Erforschung der Hydrolyse in homogener Lösung voranzugehen hat.

7. Diskussion

7.1 Fehlergrenzen

Um einen Überblick über die zurzeit erreichbare Genauigkeit zu geben, sind in Tabelle 4 einige von uns ermittelte Löslichkeitskonstanten mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgeführt.

Tabelle 4: Standardabweichungen von Löslichkeitskonstanten

Feste Phase	$\log *K_{s0}$	Standardabweichung	J	T
Tl ₂ O ₃	-2,34	± 0,10	3,000	25°
Amorphes aktives Eisen (III) hydroxid	3,96	± 0,10	3,000	25°
ScOOH	10,50	± 0,10	1,000	25°
β-Cd(OH) ₂	14,03	± 0,02	3,000	25°
ZnO	11,39	± 0,02	0,200	25°

Die aufgeführten Standardabweichungen umfassen nur die zufälligen, nicht aber die systematischen Fehler. Um einen Anhaltspunkt über die Größe der systematischen Fehler zu erhalten, wurde von zwei Arbeitsgruppen die Löslichkeit von ε-Zn(OH)₂ in 0,200 KNO₃ bei 25°C bestimmt:

- a) SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² (mit komplexometrischer Zinkbestimmung)

$$\log *K_{s0} = 11,75 \pm 0,02.$$

⁶¹ L.G.SILLÉN und Mitarbeiter, zahlreiche Arbeiten in *Acta Chem. Scand.*

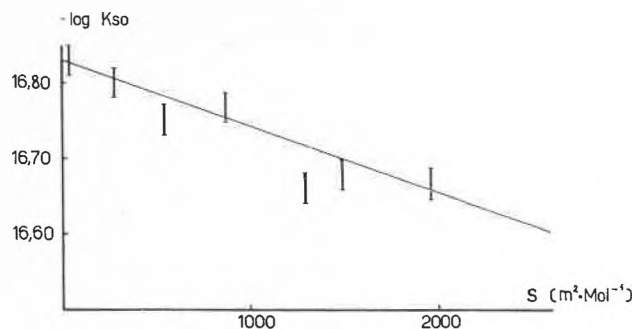


Abb. 8. Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von ZnO von der molaren Oberfläche. Die Meßpunkte geben den Mittelwert von 6 bis 8 Einzelbestimmungen. Die Gerade entspricht der Gleichung $\log K_{s0} = -16,83 + 8,7 \cdot 10^{-5} \cdot S$

- b) PINTO, EGGER und SCHINDLER³⁵ (unter Verwendung von ⁶⁵Zn)

$$\log *K_{s0} = 11,72 \pm 0,02.$$

Demnach kann man vermuten, daß die systematischen Fehler von derselben Größenordnung sind wie die zufälligen Fehler.

7.2 Anwendungen von Löslichkeitsbestimmungen

7.2.1 Relative Stabilität polymorpher Verbindungen

Löslichkeitsmessungen wurden schon seit langer Zeit zur Bestimmung der relativen Stabilität polymorpher Verbindungen beigezogen. Mit Hilfe der beschriebenen Versuchsmethodik gelingt eine einwandfreie Abklärung auch in komplizierten Systemen¹² wie Zn²⁺ — H₂O, wo neben dem amorphen noch fünf kristalline Hydroxide auftreten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien polymorpher Hydroxide

Feste Phase	Gleichgewichtskonstante	T	J	$\Delta G_{298,2}^0$ (kcal)
am. Zn(OH) ₂	$\log *K_{s0}$ 12,70	25	0,200	-131,54
β ₁ -Zn(OH) ₂	11,98	25	0,200	-132,52
β ₂ -Zn(OH) ₂	12,02	25	0,200	-132,46
γ-Zn(OH) ₂	11,96	25	0,200	-132,55
δ-Zn(OH) ₂	12,07	25	0,200	-132,40
ε-Zn(OH) ₂	11,75	25	0,200	-132,82
β-Cd(OH) ₂	14,03	25	3,000	-113,36
γ-Cd(OH) ₂ ⁶²	14,22	25	3,000	-113,10

7.2.2 Bestimmung der Freien Enthalpie von Grenzflächen fest-flüssig

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Teilchengröße bzw. der molaren Oberfläche wurde schon recht früh

⁶² P.SCHINDLER, R.OSWALD und H.GANG, unveröffentlichte Ergebnisse.

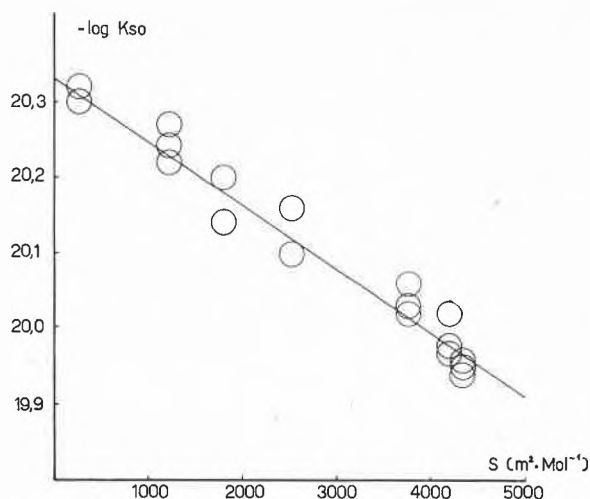


Abb. 9. Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von CuO von der molaren Oberfläche. Die Gerade entspricht der Gleichung $\log K_{s_0} = -20,33 + 8,3 \cdot 10^{-5} \cdot S$

erkannt⁶³. Aus thermodynamischen Überlegungen⁶⁴ ergibt sich für monodisperse Präparate die Beziehung

$$\begin{aligned} \log K_{s_0(S)} &= \log K_{s_0(S=0)} + 4,886 \cdot \bar{\gamma} \cdot S, \\ \log K_{s_{nm}(S)} &= \log K_{s_{nm}(S=0)} + 4,886 \cdot m \cdot \bar{\gamma} \cdot S. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Die Gültigkeit der Gl. (7.1) wurde kürzlich an CuO und ZnO-Präparaten geprüft⁶⁵ (Abb. 8 und 9). Die experimentellen Daten lassen sich durch die Gleichungen

$$\log K_{s_0} = -16,83 + (8,7 \pm 2,9) \cdot 10^{-5} \cdot S \quad \text{ZnO} \quad (25^\circ, J=0)$$

und

$$\log K_{s_0} = -20,33 + (8,3 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} \cdot S \quad \text{CuO} \quad (25^\circ, J=0)$$

wiedergegeben, wo S die nach BET³³ bestimmte molare Oberfläche (in $\text{m}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$) darstellt. Daraus ergeben sich mittlere Freie Enthalpien ($\bar{\gamma}$) von $750 \pm 250 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$

⁶³ W. H. WOLLASTON, *Philos. Trans. Roy. Soc.* 103 (1813) 57.

⁶⁴ F. VAN ZEGGEREN und G. C. BENSON, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1150; B. V. ENUSTEIN und J. TURKEVICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4502.

⁶⁵ P. SCHINDLER, H. ALTHAUS und W. MINDER, unveröffentlichte Ergebnisse.

für die Grenzfläche ZnO-H₂O und $710 \pm 230 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die Grenzfläche CuO-H₂O.

7.2.3 Ausblick

Die Berechnung der Freien Bildungsenthalpien von Oxiden und Hydroxiden aus Löslichkeitskonstanten wurde bereits erörtert. Auf Grund der erreichbaren Präzision scheint es nunmehr möglich, mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen einige Probleme der Thermodynamik aktiver Festkörper zu lösen, wobei der Bestimmung von Freien Grenzflächenenthalpien im Hinblick auf die Theorie der Kinetik der Bildung kondensierter Phasen eine gewisse Bedeutung zukommen mag.

Ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet sich in der Bestimmung der Löslichkeit nichtstöchiometrischer Oxide; hier kann ein Beitrag zur Thermodynamik der Berthollidverbindungen geleistet werden. In diesem Zusammenhang können Löslichkeiten gemischter Oxide und Hydroxide, die als Katalysatoren verwendet werden, eine gewisse Aufmerksamkeit verdienen.

Schließlich lassen sich mit Hilfe der erörterten Versuchsmethoden auch Gleichgewichte zwischen Elektrolytlösungen und festen Adsorbentien, wie Aluminiumoxid oder Silicagel, untersuchen. Gerade diese letzte Möglichkeit verdient besondere Beachtung angesichts der zunehmenden Verwendung solcher Adsorbentien in der anorganischen Analyse.

Verdankungen

Die vorliegende Zusammenfassung berichtet über Arbeiten, die im Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Direktor: Professor Dr. W. FEITKNECHT) ausgeführt wurden. Der Verfasser möchte Herrn Professor Dr. W. FEITKNECHT für die Überlassung der nötigen Apparate und Hilfsmittel und für wertvolle Anregungen bestens danken.

Im weiteren sei den Herren Prof. Dr. K. HUBER (Bern), Prof. Dr. L. G. SILLÉN (Stockholm) und Dr. G. BIEDERMANN (Stockholm) für wertvolle Diskussionen gedankt.

Der Autor dankt ferner seinen Institutskollegen Dr. H. R. OSWALD, Dr. M. BRÖNNIMANN, Dr. A. LUDI und lic.-chem. U. MANNWEILER für ihre Unterstützung bei der elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung zahlreicher Bodenkörper.

Die Arbeiten wurden finanziell unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von Statens Naturvetenskapliga Forskningsrad (Schweden).

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

Solvatation als Gleichgewichtsprozeß*

In ihrer berühmten Publikation *A Theory of Water and Ionic Solution* teilten BERNAL und FOWLER¹ die Solvatation in eine chemische und eine physikalische Hülle. Die erste Schale berechneten sie elektrostatisch aus der Anziehung zwischen dem Ion und der Wasserdipol. Für den Rest der Solvathülle, für den physikalischen Teil verwendeten sie die Bornsche Gleichung. Vereinfacht lautet der Beitrag der einzelnen Lösungsmittelmolekel der ersten Schale:

$$H_s^j = -N \frac{\epsilon \mu}{a_j^2} + H_w \quad (1)$$

wobei H_s^j die Wärme ist, die frei wird, wenn dieses j -te Molekül aus der Lösungsmittelstruktur herausgerissen wird und zur Solvathülle übergeht. N ist die Loschmidt'sche Zahl, ϵ die Elementarladung, μ der Dipol des Lösungsmittelmoleküls, a_j der Kernabstand und H_w die Enthalpie, die aufgewendet wird, um dieses Molekül aus der Lösungsmittelstruktur zu befreien. BERNAL und FOWLER nahmen an, daß sich ein Wassermolekül nur dann an der Hydratschale beteiligen könne, wenn die elektrostatische Anziehung größer ist als H_w . Dies ist allerdings eine sehr grobe Verteilungsfunktion. Eine subtilere Funktion muß folgende Bedingungen befriedigen: Wenn ein Wassermolekül beim Übergang vom Lösungsmittelgitter zur Solvatationsschale keine Energie (und zwar freie Energie, nicht Enthalpie) gewinnen kann, so gehört es mit gleicher Wahrscheinlichkeit der einen von beiden an. Übersteigt die elektrostatische

Energie H_w , bzw. die entsprechende freie Energie um ein Mehrfaches, so nähert sich die Solvatationswahrscheinlichkeit p_s dem Grenzwert 1. Andererseits muß die Wahrscheinlichkeit sich in unendlicher Entfernung vom Ion, wo die elektrostatische Energie verschwindend klein ist, dem Werte Null nähern.

Diese Bedingungen werden nur von einer Fermi-Dirac-Verteilung befriedigt:

$$p_s = 1 / (e^{G_s^j / RT} + 1) \quad (2)$$

G_s^j ist der Gewinn an freier Energie beim Übergang vom Lösungsmittelgitter zur Solvathülle. Man kann sich leicht von der Richtigkeit dieser Gleichung überzeugen. Für $G_s^j = 0$ wird die Wahrscheinlichkeit $1/2$, für $G_s^j > 0$ nähert sich p_s Null und für negative Werte von G_s^j dem Werte eins, da ja $e^{-\infty}$ gleich Null ist. Wird diese Verteilung auf alle Moleküle von Null bis Unendlich angewandt, so sollte eine Gleichung entstehen, welche der Bornschen identisch ist.

Es mag überraschend sein, daß diese Bedingungen vom Massenwirkungsgesetz erfüllt werden. Das Solvatationsgleichgewicht eines beliebigen Moleküls ist bestimmt durch die Konstante:

$$K_s^j = \frac{[M^+ S_{j-1}][S]}{[M^+ S_j]} \quad (3)$$

Schreiben wir die Gleichung in Molenbrüchen, was hier durch ein kleines x gekennzeichnet ist, so wird die Konzentration des Lösungsmittels bei unendlicher Verdünnung gleich eins. Der Grenzwert von ${}^x K_s^j$ wird dann:

$$\lim_{c \rightarrow 0} {}^x K_s^j = \frac{{}^x [M^+ S_{j-1}]}{{}^x [M^+ S_j]} \quad (4)$$

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

¹ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

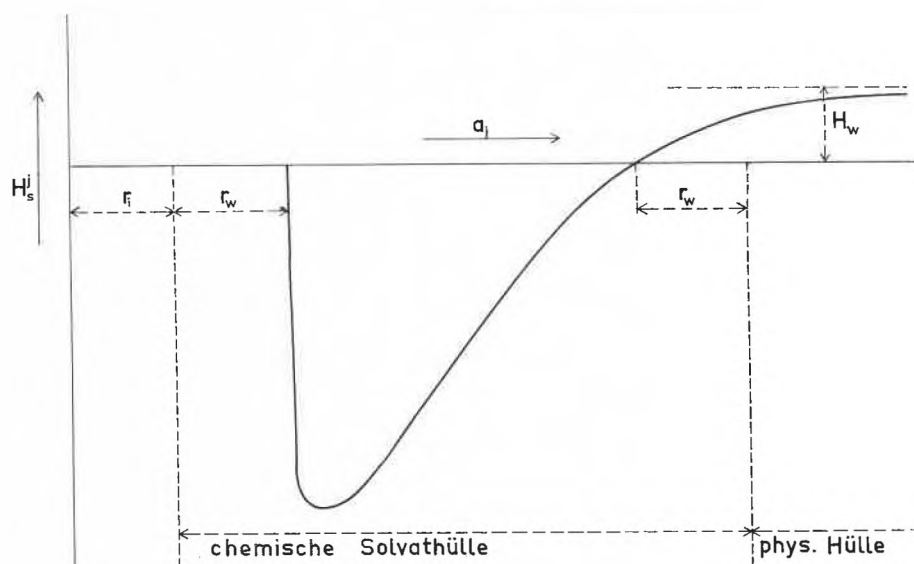
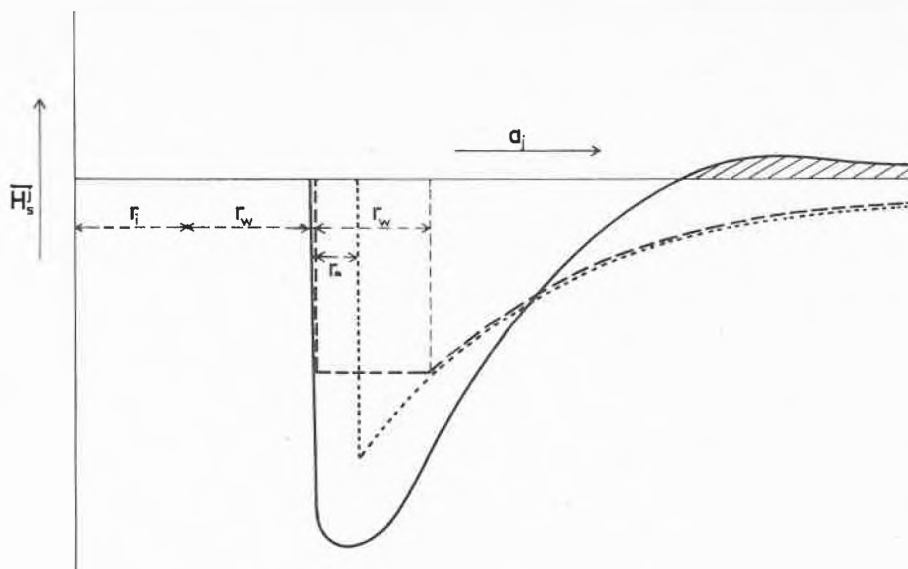


Abb. 1. Energiegewinn bzw. Energieaufwand eines einzelnen Lösungsmittelmoleküls beim Übergang von der Lösungsmittelstruktur zur Solvathülle. Bemerkenswert ist, daß die Moleküle in der Nähe des Ions einen großen Gewinn buchen, während entferntere Moleküle Energie aufwenden, welche sich asymptotische H_w nähert

Abb. 2. Mittlerer Beitrag eines Lösungsmittelmoleküls zur Solvationsenergie nach der Gleichgewichtstheorie (—), nach BERNAL und FOWLER (---) und nach der korrigierten Bornschen Gleichung (-----). Bemerkenswert ist, daß der Beitrag der physikalischen Solvathülle nach der Gleichgewichtstheorie positiv ist, im Gegensatz zu den früheren Theorien



$[M^+S_{j-1}]$ ist die Konzentration des solvatisierten Ions ohne das j -te Solvatmolekül, $[M^+S_j]$ die Konzentration des Ions mit dem j -ten Molekül. Im ersten Fall ist das j -te Molekül also ganz in die Lösungsmittelstruktur eingebaut, im zweiten Fall hat es seinen Dipol genau auf das Ion gerichtet, wozu eine oder mehrere Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen.

Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit, daß das j -te Molekül sich an der Solvathülle beteiligt als p_s^j , so wird:

$$^* [M^+S_{j-1}] = ^*c_M (1 - p_s^j) \quad (5)$$

$$^* [M^+S_j] = ^*c_M p_s^j \quad (6)$$

wobei *c_M der Molenbruch des in der Lösung vorhandenen Ions M^+ ist, ganz unabhängig von dessen Solvationszahl. Es wird also:

$$^*K_s^j = (1 - p_s^j) / p_s^j \quad (7)$$

Die Gleichgewichtskonstante kann aus G_s^j berechnet werden:

$$RT \ln ^*K_s^j = G_s^j \quad (8)$$

Durch Einsetzen und Umformen wird in der Tat eine Fermi-Dirac-Verteilung erhalten.

Diese Überlegungen dürften wohl selbstverständlich sein, bemerkenswert sind jedoch die Schlußfolgerungen, die sich daraus ziehen lassen. Durch Umklappen eines Lösungsmittelmoleküls aus der Lösungsmittelstruktur in die Solvatschale kann die potentielle Energie H_s^j gewonnen werden (Gleichung 1). H_s^j ist positiv, d.h. es wird Wärme verbraucht, wenn H_w größer ist als der elektrostatische Beitrag. Im Gegensatz dazu ist H_s^j für die Moleküle der ersten Schale immer negativ. Analog verhalten sich die freien Energien. Aus diesen läßt sich nun p_s^j berechnen. Es nehmen nicht alle Moleküle an der Solvathülle teil, sondern nur ein Anteil, der durch p_s bestimmt ist. Deshalb wird der mittlere Beitrag des j -ten Moleküls zur Solvationsenergie:

$$\overline{H_s^j} = p_s^j H_s^j \quad (9)$$

Durch Summieren über sämtliche Lösungsmittelmoleküle wird die totale Solvationsenergie erhalten:

$$H_s = \sum_{j=1}^{\infty} p_s^j H_s^j \quad (10)$$

In der nächsten Umgebung des Ions ist eine Zone mit negativer freier Energie; es wird Arbeit frei, wenn ein Lösungsmittelmolekül von der Lösungsmittelstruktur in die Solvathülle übertritt. p_s^j ist in der nächsten Nähe des Ions kaum verschieden von eins. Sämtliche dort befindlichen Moleküle gehören der Solvathülle an, welche daher mit Recht als gesättigt oder gefroren bezeichnet wird. Diese chemische Solvathülle läßt sich nun aber genauer definieren, wenn wir alle Moleküle mit p_s^j größer als $\frac{1}{2}$ und G_s^j kleiner als Null dazu rechnen.

Weiter entfernte Moleküle können nur unter Arbeitsaufwand in die Richtung des elektrischen Feldes gebracht werden. p_s^j ist kleiner als $\frac{1}{2}$ und G_s^j positiv. So groß auch immer der Arbeitsaufwand ist, ein gewisser Prozentsatz nimmt immer an der Solvathülle teil. Diese Moleküle gehören zur äußeren physikalischen Solvathülle, für welche die Bornsche Gleichung gelten sollte.

Der Beitrag der physikalischen Solvathülle zur Solvationsenergie ist im Gegensatz zur Bornschen Gleichung immer positiv. Die Theorie der Dielektrika^{2, 3} führt die dielektrische Energie lediglich auf die Energie der permanenten und induzierten Dipole im elektrischen Feld zurück. Die Bornsche Gleichung berücksichtigt also nur den Energiegewinn des zentralen Ions und vernachlässigt H_w vollständig. Die Solvationsenergie darf daher nicht als eine dielektrische Energie behandelt werden.

R. HÜMBELIN
Sandoz AG, Basel

² H. FRÜHLICH, *Theory of Dielectrics*. Oxford 1949.

³ CH. PH. SMYTH, *Dielectric behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York 1955.

Chronique Chronik Cronaca

Werner Kuhn

1899–1963

in memoriam

Am Abend des 27. August 1963 ist Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. rer. nat. h. c. WERNER KUHN, ordentlicher Professor für physikalische Chemie und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel, völlig unerwartet gestorben. Wohl wußten seine nächsten Mitarbeiter, daß sich der unermüdlich Schaffende etwas Ruhe gönnen sollte. Aber niemand, der noch kurz vorher mit ihm gesprochen und in seinen Augen die Begeisterung für die wissenschaftliche Betrachtungsweise der Natur leuchten sah, hätte den Willen Gottes geahnt, der ihn wenige Stunden später in seinem Hause über seiner von ihm so geliebten Arbeit sterben ließ.

WERNER KUHN wurde am 6. Februar 1899 in Maur (Zürich) als Sohn des Pfarrers GOTTFRIED KUHN, Dr. theol. h. c., und der HULDA geb. BANTLI geboren. Zusammen mit seinem Bruder GOTTFRIED und seiner Schwester HANNA verlebte er eine glückliche Jugend im Pfarrhaus zu Maur. Nach seiner Maturität im Jahr 1917 immatrikulierte er sich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach dem Studienabschluß als Ingenieur-Chemiker promovierte er im Jahre 1923 an der Universität Zürich mit einer Arbeit über das photochemische Verhalten des Ammoniaks. Von 1924 bis 1926 arbeitete er in Kopenhagen im Institut von NIELS BOHR, mit dem er zeitlebens in freundschaftlicher Weise verbunden blieb. In dieser Stadt fand er auch seine Lebensgefährtin, KAROLINE LAURSEN, die ihm in außerordentlich glücklicher und erfüllter Ehe die Töchter ERIKA und SIGRID schenkte. Mit den in Kopenhagen durchgeführten Arbeiten über die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie habilitierte WERNER KUHN im Jahre 1926 an der Universität Zürich. Bereits 1927 zog es ihn nach Heidelberg, um dort bis 1930 am Institut von KARL FREUDENBERG zu arbeiten, eine Zeit, welche die beiden Gelehrten in Freundschaft verbunden hat. Von Heidelberg aus führte ihn sein Weg zweimal für kürzere Zeit nach Cambridge in das Kernphysikalische Laboratorium von LORD RUTHERFORD. Als Extra-Ordinarius und Abteilungsvorsteher kam er 1930 an das Physikalisch-Chemische Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, von wo er 1936 als Ordinarius für physikalische Chemie an die Universität Kiel berufen wurde. Diesen Lehrstuhl hatte er inne, bis er 1939 einem Ruf in seine Heimat als Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Basel folgte. An dieser Stelle sei gesagt, daß WERNER KUHN während der Zeit, da er an deutschen Hochschulen gewirkt hat, den vom Nationalsozialismus und den Nürnberger Gesetzen bedrohten Kollegen in seiner stillen, aber bestimmten Art viel geholfen hat. Seit seinem Amtsantritt am 1. Mai 1939 war er mehrmals Dekan der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät und im Jahre 1955 *rector magnificus* der Universität Basel. Während seiner Tätigkeit in Basel erhielt er sieben ehrenvolle Berufungen von europäischen und überseeischen Universitäten. Für seine Treue war ihm die *alma mater basiliensis* dankbar; wohl kaum hätte sie sein Genie ersetzen können. Viele wissenschaftliche Gesellschaften und Institutionen wußten seinen Rat zu schätzen. So war er korrespondierendes Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, Vizepräsident des Redaktionskomitees der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Mitglied des Advisory Board des *Journal of Polymer Science*, Präsident der Sektion für Physikalische Chemie der Internationalen Union

für Reine und Angewandte Chemie, Mitglied des Comité Scientifique de l'Institut Internationale de Chimie Solvay und Mitglied des Stiftungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung.

Die wissenschaftliche Welt hat seine außerordentlichen Leistungen mit Preisen und Titeln geehrt, die er jeweils mit der ihm eigenen Bescheidenheit entgegengenommen hat. Im Jahre 1959 verlieh ihm die Medizinische Fakultät der Universität Kiel den Dr. med. h. c. für seine Arbeiten über die Harnkonzentrierung in der Niere, die Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät der Universität Heidelberg den Dr. rer. nat. h. c. für Arbeiten über die optische Aktivität und die Universität Bologna die Ciamician-Goldmedaille ebenfalls für seine Leistungen auf dem Gebiet der optischen Aktivität.



Werner Kuhn

Das darauffolgende Jahr 1960 brachte ihm die Crismer-Peny-Goldmedaille der Société Chimique de Belgique und aus Amerika die Foreign Honorary Membership of the American Academy of Arts and Sciences. 1962 wurde ihm der Marcel-Benoist-Preis für die physikalisch-chemische Deutung fundamentaler Lebensvorgänge, die für die Förderung des Verständnisses der Muskelkontraktion und Nierenfunktion von besonderer Wichtigkeit ist, verliehen. In diesem Jahre erhielt er von der Universität Gießen den Ludwig-Schunk-Preis, welcher ebenfalls seine Arbeiten über die Harnkonzentrierung in der Niere würdigt.

Erfüllt von seiner Tätigkeit und sprühend von Ideen ist WERNER KUHN gestorben. Seine Asche wurde auf dem Hörnli-Friedhof bei Basel beigesetzt.

Die wissenschaftliche Tätigkeit von WERNER KUHN ist von einer solchen Fülle, Vielseitigkeit und Tiefe, daß eine Darstellung und Würdigung im Rahmen dieses Aufsatzes kaum möglich ist. Umfaßt doch die Dokumentation seiner Arbeiten über 300 Publikationen. Seine frühen Untersuchungen galten zur

Hauptsache der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, welche, konsequent miteinander verknüpft, zu seiner ersten wissenschaftlichen Großtat führten. Geling es ihm doch 1934, die seit nahezu einem Jahrhundert offenstehende Frage nach der absoluten Konfiguration der von LOUIS PASTEUR im Jahre 1848 entdeckten Stereoisomeren von optisch aktiven Verbindungen zu beantworten. Daß er damals wie auch heute der wissenschaftlichen Zeit voraus war, zeigen die in den Jahren 1927 und 1928 verfaßten Arbeiten über das Absorptionsvermögen von Atomkernen für Gammastrahlen, die Polarisierbarkeit der Atomkerne und die Energieübertragung bei Kernstößen. Mit den damaligen experimentellen Hilfsmitteln konnten die von ihm erwarteten Effekte nicht gemessen werden. Der Beweis für seine Überlegungen war der nächsten Generation vorbehalten. Anlässlich seines Vortrages über Kernresonanzabsorption nicht-Doppler-verbreiterter Gammastrahlung an der Physikertagung 1962 in Stuttgart hat RUDOLF MÖSSBAUER die Arbeit von WERNER KUHN vom Jahr 1927 an erster Stelle zitiert.

Grundlegend und bahnbrechend ist seine statistische Theorie über das Verhalten fadenförmiger Makromoleküle. Auf diese Betrachtungen bauend schuf er das für kontraktile Gelsysteme fundamentale Teinochemische Prinzip, welches die direkte Umwandlung von chemischer in mechanische Energie beschreibt. Es ist dies ein thermodynamisches Prinzip, welches vollkommen ebenbürtig der Energieerzeugung durch galvanische Zellen nach NERNST oder der Arbeitsleistung durch Expansion von Gasen nach VAN'T HOFF ist. Wahrscheinlich wird die wissenschaftliche Welt die Bedeutung dieses Prinzips, welches auch in Hinsicht auf die Muskelkontraktion hochinteressant ist, erst nach einigen Jahren erfassen. Es ist tragisch, daß WERNER KUHN diese Jahre nicht mehr vergönnt waren.

Mannigfaltig sind seine Arbeiten über die Stofftrennung und die Vervielfachung von Einzeltrenneffekten in Gegenstromsystemen. Auf der einen Seite hat die Auswertung dieser Gedanken zu großtechnischen Anlagen für die Gewinnung von schwerem Wasser, welches zur Erzeugung von Atomenergie bedeutungsvoll ist, geführt. Auf der anderen Seite konnte er mit seinen Vorstellungen über das Haarnadel-Gegenstromsystem die Harnkonzentrierung in der Henle-Schleife der Niere und die Gaskompression im *rete mirabile* der Schwimmblase von Tiefseefischen verständlich machen.

Jeder, der mit wissenschaftlichen Arbeiten vertraut ist, weiß, welche Vielfalt von Experimenten und Überlegungen nötig ist, um die hier mit knappen Worten dargestellten Ergebnisse einer physikalisch-chemischen Betrachtungsweise des Naturgeschehens zu erhalten. Zur Fülle dieses Schaffens gesellen sich noch Arbeiten über das mechanische Verhalten von glasartigen Körpern. Diese Untersuchungen führten ihn in Verbindung mit seismologischen Betrachtungen zu seiner Theorie über einen kontinuierlichen Aufbau des Innern unserer Erde. Aber nicht nur dem Innern, sondern auch der Atmosphäre von Planeten hat sich sein Ideenreichtum in wissenschaftlicher Begeisterung zugewendet, so daß der Wissenschaft auch auf diesem Gebiet wertvolle Beiträge zuflossen.

All dieses Schaffen wurde von einer Persönlichkeit getragen, die sich durch Hochachtung vor dem Lebendigen und dem Nächsten auszeichnete. Seine Güte, Demut und Bescheidenheit waren ein tiefer Hintergrund, der der Größe seines Geistes einen ganz besonderen Glanz verlieh. In seinem Institut hat wahrhaftig akademische Freiheit geherrscht. Den Schwierigkeiten des Anfängers hat er ebensoviel Verständnis entgegengebracht wie dem Besserwissen des Fortgeschrittenen.

Wie nach einem Erwachen sehen seine Mitarbeiter mit verstehendem Staunen die menschliche und geistige Größe ihres Lehrers wachsen. Sein Werk und sein Erbe wird vom Geiste der Jugend weitergetragen werden. Seine Seele wird sich mit der Seele der Jugend verschmelzen und in ihr weiterleben.

Max Thürkauf



Denys Monnier, à l'occasion de son 60^e anniversaire

Monsieur le Professeur DENYS MONNIER, Directeur des Laboratoires de Chimie Analytique et de Chimie Minérale de l'Université de Genève, fête le 23 octobre 1963 son 60^e anniversaire.

Le Jubilaire, originaire de Genève, a fait toutes ses études dans cette ville. Après avoir fréquenté le collège, puis l'université il obtient en 1927 le diplôme d'Ingénieur-chimiste. Sa thèse, intitulée *Recherches sur l'action chimique jaillissant dans l'oxygène et dans des mélanges oxygène-azote*, effectuée sous la direction du Professeur E. BRINER, lui vaut en 1932 le titre de Dr ès sciences physiques et chimiques.

Ses idées précises, sa clarté d'expression, son sens inné pour tout ce qui touche la science et son enseignement le conduisent tout naturellement à une carrière pédagogique qui commença déjà pendant ses études universitaires. Il débuta dans l'enseignement privé, préparant de nombreux candidats aux examens de chimie du baccalauréat français. Dès 1936, il professe la chimie et dirige des travaux pratiques dans différentes institutions d'état telles que Cours Industriels du soir, Ecole Supérieure, Technicum.

Lorsqu'en 1945 il est appelé à occuper le poste de chef de travaux des Laboratoires de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université, sa carrière académique commence. Après son habilitation en 1947, il donne une série de cours en qualité de privat-docent; les sujets qu'il traite portent sur les bases théoriques de la chimie analytique et sur divers chapitres de l'analyse physico-chimique. En 1949, il est nommé chargé de cours et, dès 1952, professeur extraordinaire de chimie analytique spéciale. Tout en professant au Centre d'Etude Industriel de Genève, il est nommé en hiver 1959 professeur ordinaire à l'université. Sa forte personnalité avait déjà empreint les laboratoires de chimie analytique et de chimie minérale lorsque, après le décès du regretté Professeur P.-E. WENGER, il est appelé à reprendre la direction de cet Institut, charge qu'il assume depuis plus d'une année avec intelligence et beaucoup d'allant.

Comme tout savant, le Professeur MONNIER sait rester au courant des progrès rapides que fait la chimie analytique, ce qui lui vaut une rare maîtrise dans cette branche de la chimie qui est parfois fort ingrate. Ses qualités de pédagogue, qu'il a

acquises tout au long de cette ascension qu'est la hiérarchie de l'enseignement universitaire, sont apparues également dans plusieurs ouvrages didactiques, ainsi que dans de nombreuses conférences dont on l'a chargé.

A côté de cette belle activité, Monsieur le Professeur DENYS MONNIER a su trouver le temps de se vouer à d'importantes recherches dont les résultats ont un retentissement tant en Suisse qu'à l'étranger. Son œuvre scientifique montre que tout en contribuant au développement de la chimie analytique classique, il porte un intérêt tout particulier à l'élaboration de nouvelles méthodes d'analyses physico-chimiques modernes. De ses travaux parus dans plus de 100 publications et touchant divers domaines, citons parmi les principaux ceux qui ont trait, à la mise au point de dosages spectrophotométriques, potentiométriques et polarographiques de composés minéraux et organiques, à l'étude analytique de divers réactifs, aux analyses biologiques et toxicologiques, au microdosage des traces et ses applications et tout récemment, aux dosages radiochimiques des éléments après activation neutronique. Faisons une mention toute spéciale au problème du dosage de l'alcool dans le sang, sujet qui l'intéresse particulièrement. C'est en effet dès 1955 que lui a été confiée l'organisation du service de dosage de l'alcool à Genève. C'est grâce à son esprit d'initiative et à son dynamisme que fut étudié et utilisé pour la première fois en Europe cet appareil appelé «Breathalyzer», permettant de doser rapidement l'alcool dans l'haleine.

Il serait difficile de clore cet aperçu sans parler de l'homme épris de justice qu'est Monsieur le Professeur DENYS MONNIER. S'intéressant à la personnalité de ceux qui l'entourent, il sait que pour être un scientifique, il est aussi nécessaire de développer les qualités de l'Homme. Apprécié pour sa sobriété et son sens de l'humanité, il a su se faire de nombreux amis notamment parmi ses collaborateurs et étudiants.

Souhaitons au Jubilaire encore une belle carrière remplie de satisfactions ainsi qu'une bonne santé. W. Haerdi

Ehrungen

Der Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1963 wurde an Prof. Dr. M. THÜRKAUF, Basel, verliehen in Anerkennung seiner Arbeiten zur Herstellung von schwerem Sauerstoff.

Die Akademie der Naturforscher Leopoldina zu Halle ernannte Prof. Dr. V. PRELOG, Zürich, zu ihrem Mitglied.

Dr. K. H. IMHAUSEN, Leiter der Firma Imhico AG, Zürich, und Mitherausgeber der Zeitschrift *Chemische Industrie* wurde von der San-Carlos-Universität in Cebu (Philippinen) die Würde eines Ehrendoktors der Naturwissenschaften für seine Verdienste um den Aufbau der chemischen Industrie auf den Philippinen verliehen.

Der sechste «Atoms for Peace Award» wurde an Dr. E. M. McMILLAN, Direktor des Lawrence Radiation Laboratory der University of California, und Dr. V. I. VEKSLER, Institut für Kernenergieforschung in Moskau, für ihre Forschungen auf dem Gebiet der Phasenstabilität verliehen.

Ernennungen

Dr. sc. techn. WALTER PILNIK, dipl. Ing. chem. ETH, Zürich, wurde zum ordentlichen Professor und Vorsteher des neu zu errichtenden Instituts für Lebensmittelchemie und Lebensmittelbiochemie an der niederländischen Reichshochschule für Landwirtschaft in Wageningen (Holland) ernannt.

Dr. M. POTTERAT, Eidgenössische Alkoholverwaltung, Bern, wurde als Nachfolger von Dr. ED. JAAG, Biel, zum Präsidenten der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie gewählt.

Der Bundesrat hat als nebenamtliche Mitglieder der Beschwerdeabteilung beim Amt für geistiges Eigentum für die laufende Amtsdauer gewählt: Prof. Dr. E. CHERBULEZ, Genf; Prof. Dr. G. GIOVANNINI, Freiburg; Dr. K. GYR, Basel; Dr. M. LÜTHI, Burgdorf; Dr. F. SCHÜTZ, Münchenstein; Dr. J. WEIBEL, St. Gallen, und Prof. Dr. R. WIZINGER, Basel.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 14. November: Prof. Dr. CH. TAMM (Institut für organische Chemie der Universität Basel), Die Verrucarine und Roridine, eine Gruppe neuer Antibiotika

Berner Chemische Gesellschaft. 8. November: PD Dr. P. SCHINDLER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Heterogene Ionen-gleichgewichte als Grundlage moderner Trennverfahren.

Chemische Gesellschaft Zürich. 30. Oktober: Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen), Elementarschritte in Enzymreaktionen. – 13. November: Prof. Dr. K. HAFNER (Institut für organische Chemie der Universität München), Struktur und aromatischer Charakter zyklisch konjugierter nichtbenzoider Systeme.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 31. Oktober: Prof. Dr. W. F. BERG (Photographisches Institut der ETH, Zürich), Das latente Bild; Bericht aus der Turiner Tagung vom 23. bis 28. September 1963. – 14. November: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Komplexchemie des Silbers.

Fortschritte auf dem Gebiete der biologischen Behandlung von Abwasser, Klärschlamm und festen Siedlungs- und Industrieabfällen. Unter diesem Motto findet vom 6. bis 11. April 1964 in der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwas-

serreinigung und Gewässerschutz an der ETH in Zürich ein Fortbildungskurs unter der Leitung von Prof. Dr. O. JAAG statt. Das Programm umfaßt die folgenden Vorträge, Diskussionen und Besichtigungen: Über das Belebtschlammverfahren; über das Tropfkörperverfahren, biologische Kleinanlagen und die Elimination von Phosphor- und Stickstoffverbindungen aus dem Abwasser; über die Behandlung und Wiederverwendung von Stadtmüll und festen Industrieabfällen, unter spezieller Berücksichtigung des Klärschlammes; Demonstration wichtiger Methoden der chemischen, bakteriologischen, gesamtbiologischen und radiologischen Wasser- und Gewässeranalyse. Eingeladen sind schweizerische und ausländische Teilnehmer mit genügender fachlicher Ausbildung. Interessenten wenden sich für detaillierte Auskunft an das Sekretariat der EAWAG, Physikstraße 5, Zürich 7/44, Telefon (051) 32 73 30.

Kleine TECHNORAMA-Ausstellung. Der Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum hat in zwei Räumen der ehemaligen Seidenstoffweberei an der Palmstraße 11 in Winterthur aus Stücken des Sammelgutes eine kleine TECHNORAMA-Ausstellung eingerichtet. Nach telefonischer Vereinbarung mit dem Büro des TECHNORAMAS kann sie jederzeit besucht werden (Telefon [052] 81122).

Genfer Atomkonferenz 1964. Das wissenschaftliche Beratungskomitee der Vereinigten Nationen hat das Programm der dritten Genfer Atomkonferenz bekanntgegeben, welche vom 31. Au-

gust bis zum 9. September 1964 stattfinden wird. Es ist geplant, während der Konferenz eine Ausstellung durchzuführen, für deren Kosten die ausstellenden Länder aufzukommen haben.

Internationale Abwasserkonferenz. Die nächste Internationale Abwasserkonferenz findet vom 26. bis 30. August 1964 in Tokio (Japan) statt. Arbeiten, die dort vorgetragen oder referiert werden sollen, müssen bis zum 30. November 1963 bei der ATV vorliegen. Die endgültige Auswahl der vorzutragenden Arbeiten trifft eine internationale Kommission. Näheres ist zu erfahren durch die Abwassertechnische Vereinigung e.V., 53 Bonn, Bertha-von-Suttner-Platz 8.

Solid State Communications ist eine Supplement-Zeitschrift zum *Journal on the Physics and Chemistry of Solids* (Pergamon Press, New York/Oxford/London/Paris), die die «Briefe an den Herausgeber» der Hauptzeitschrift, P. AIGRAIN, erfaßt. Aufgenommen werden theoretische und experimentelle Originalbeiträge (Umfang maximal 1200 Worte) aus dem Gebiet der Festkörperforschung, ferner Kurzfassungen von Arbeiten, die später in anderen Zeitschriften erscheinen. Die Beiträge werden in Englisch, Französisch, Deutsch oder Russisch veröffentlicht mit zweisprachigen Inhaltsangaben.

Die Dosierung von Aktivkohle in Abhängigkeit von ihrer Adsorptionskapazität. «Measuring Adsorptive Capacity of Activated Carbons» ist der Titel einer neuen, 28seitigen Broschüre der Atlas Chemical Industries, Inc., die dem Planungs- und Produktionsingenieur ein wertvolles Werkzeug in die Hand gibt zum Vergleich verschiedener Typen von Aktivkohle, wie sie zur Entfernung von unerwünschten Farb-, Geruchs- oder Geschmacksverunreinigungen benutzt wird. Sie dient ebenfalls zur Ermittlung der erforderlichen Dosierung an Aktivkohle, um einen bestimmten Farbton oder eine bestimmte Geschmackspezifikation einzustellen. Die Broschüre ist unter der Bezeichnung D 87 kostenlos erhältlich bei Atlas-Goldschmidt GmbH, Söllingstraße 120, Essen (Deutschland).

Grundregeln beim Extrudieren. Es hat sich auf vielen Gebieten der Extrusion von Thermoplasten als zweckmäßig erwiesen, bei der Lösung bestimmter Aufgaben gewisse allgemeine Grundsätze zu beachten. Die Kenntnis dieser praktischen Regeln schützt oft vor Irrtümern und Fehlschlüssen. Daß es solche

Grundregeln von allgemeiner Bedeutung auf dem Gebiete der Extrusion gibt, ist selbst vielen erfahrenen Praktikern, die sich auf diesem Gebiet betätigen, nicht genügend bekannt. Aus diesem Grunde hat die Chemica AG in ihrem Bulletin Nr. 3 diese Grundregeln auch für den Praktiker verständlich dargestellt. Das Bulletin steht allen Interessenten kostenlos zur Verfügung. Anfragen sind zu richten an Chemica AG, Anglikerstraße 42, Wohlen (Aargau).

Die Chemical Specialities Research Laboratories, Box 815, Baltimore 3 (Maryland, USA), geben auf Anfrage eine Liste von über 600 erhältlichen chemischen Spezialprodukten ab.

2-Millionen-£-Laboratorien in Miete. Eine neue britische Gesellschaft, die International Research & Development Co. Ltd. in Newcastle-on-Tyne, führt Forschungsarbeiten auf folgenden Gebieten durch: Atomkern-, Elektrizitäts- und allgemeiner Maschinenbau; Elektronik; angewandte Chemie und Physik; Metallurgie, Keramik und Kristallographie. Mehr als 90 % der Kosten dieser Arbeiten stammen aus Zuwendungen. Zu den Geldgebern gehören das Euratom, das Verteidigungsministerium der Vereinigten Staaten von Amerika, die Atomenergie-Behörde von Großbritannien, andere Regierungsbehörden und viele Industriefirmen in Großbritannien und in Übersee. Alle finanziell geförderten Arbeiten bleiben vertraulich, und die geplanten Arbeitsprogramme werden ohne finanzielle Verpflichtung diskutiert. Die Gesamtkosten für die Errichtung und die Ausrüstung der Gesellschaft betrugen etwa 2 Millionen Pfund.

Neue Anlage für Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Die Kali-Chemie AG in Bad Wimpfen (Neckar) hat kürzlich eine neue Produktionsanlage für Fluorchlorkohlenwasserstoffe in Betrieb genommen.

Rexall eröffnet ein Europazentrum in Paris. Die US-amerikanische Rexall Drug & Chemical Company hat den Hauptsitz ihrer Verpackungs- und Fertigungsabteilung für Europa nach Paris verlegt. Die Gesellschaft stellt eine große Anzahl von Chemikalien, Pharmazeutika und Kunststoffprodukten her und besitzt neben Tochtergesellschaften in verschiedenen Ländern Europas auch Verpackungs- und Fertigungsbetriebe, Kunststofflaboratorien und ein Forschungszentrum für Mechanik in der Schweiz.

Economie Wirtschaft Economia

Brasilien

In Anbetracht der andauernden schwierigen Devisensituation hat sich die brasilianische Regierung entschlossen, die Einfuhr von Waren abermals zu erschweren. Laut SUMOC-Instruktion 243 sind ab sofort von dem innerhalb von 48 Stunden nach Abschluß des Kurskontraktes zu stellenden zinslosen Depot nur noch folgende Importe befreit: a) Importe von Waren aus den Ländern der ALALC; b) Importe von Waren, die in einer periodisch erscheinenden Liste besonders aufgeführt werden; c) Importe der Bundesregierung sowie der Landesregierungen und Gemeinden Brasiliens, die jedoch vorher von einer besonderen Kommission begutachtet werden müssen.

Ägypten

Das neue ägyptische Zollgesetz ist durch Dekret Nr. 66/1963 des Staatspräsidenten verkündet und im *Journal Officiel*, Nr. 142, vom 26. Juni 1963 veröffentlicht worden. Es ist mit dem Tage der Veröffentlichung in Kraft getreten. Der Schatzminister soll die erforderlichen Durchführungsbestimmungen erlassen.

Peru

Die Sociedad Nacional de Industrias in Lima hat eine Zolltarifaufgabe nach dem neuesten Stand herausgegeben, die den autonomen Zolltarif, die CATT- und ALALC-Zollzugeständnisse sowie sonstige Zollregelungen enthält. Im Tarif sind außer den Grundzollsätzen auch die zusätzlichen Zölle und Einfuhrsteuern angegeben. – Die peruanische Regierung hat zum Wiederaufbau des Departements ICA, das durch Überschwemmungen stark zerstört ist, eine zusätzliche Sonderabgabe auf alle Einfuhrwaren in Höhe von 0,5 % festgesetzt. Die Abgabe wird vom *FOB*-Wert zusätzlich 20 % berechnet und ab 18. Mai 1963 erhoben.

Argentinien

Die argentinische Regierung gab ein Regierungsdekret (Nr. 5965) bekannt, durch das ein neues Wechselrecht eingeführt wird. Die bisherigen Bestimmungen über das Wechselrecht sind in Argentinien seit mehr als hundert Jahren in Kraft und wurden nur unwesentlich im Jahre 1889 abgeändert. Die angekündigte Wechselreform wird am 1. Oktober 1963 gemeinsam mit den durch Gesetzesdekret Nr. 4776 erlassenen Vorschriften über das Scheckrecht in Kraft treten.

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1963, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	3105	16660	2370	16452	12908	80714	10716	75769
Organische chemische Erzeugnisse	29	48228	357860	49485	315598	34365	216859	31992	210184
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	40483	247005	32743	234772	6683	42486	5592	39039
Düngemittel	31a	480	1207	269	1207	5738	21984	5124	23937
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kite und Tinten . .	32	46564	303922	39653	276334	8408	47404	6783	46943
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	6423	46029	5227	37829	5229	28058	4018	22202
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4152	29375	4292	27267	3588	18931	2362	16613
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	861	5149	623	4670	1182	7734	1115	7946
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	122	1145	858	2411	516	2041	336	1793
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	28	132	21	124	312	1876	286	1811
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8308	70069	7090	72011	6292	36617	5775	36155
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	10255	64446	8986	60607	20700	128878	18449	120763
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div.e	3400	23096	3321	20240	18979	110380	16479	104125
Total		172409	1166095	154938	1069522	124900	743962	109027	707280

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +11,3% +9,0% +14,6% +5,2%

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 Juli 1963, kumulativ für Januar bis Juli 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963	Juli 1962	Total Jan.-Juli 1962
Maschinen und Apparate	206684	1404933	202596	1291104	167384	985353	142444	944012
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	50702	335878	41746	286793	50047	318471	46934	310371
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37808	243673	34344	227653	21649	134406	19167	125331
Diverse Fahrzeuge	4312	32344	6842	43568	107982	864606	97430	882635
Diverse Metalle	48045	288608	40492	276277	150180	938538	150162	1045323
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	33241	202868	22549	157693	38710	239298	26754	190952
Uhren	130856	799514	130363	787493	4345	26924	4281	25832
Chemische Erzeugnisse	172409	1166095	154938	1069522	124900	743962	109027	707280
Textilien *	91749	650821	82005	618177	106746	751347	88008	662261
Erzeugnisse übriger Industrien	110701	699339	95531	625649	533598	3082527	451049	2735853
Total	886507	5824073	811406	5383929	1305541	8085432	1135256	7629850

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +9,3% +8,2% +15,0% +6,0%

* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers. Bericht über die internationale Vortragstagung «Pro Aqua 1961» in Basel. Redaktion: H.J. SCHMASSMANN. 448 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1963. Gebunden DM 72.-. – Es handelt sich um eine Sammlung sämtlicher an der Tagung «Pro Aqua 1961» gehaltener Vorträge sowie der Ansprachen und weiterer Angaben über die Veranstaltung. Teils wurde über die Ergebnisse aktueller Forschungsarbeiten, teils über neuere Erfahrungen aus der Praxis berichtet. – Eine erste Reihe von Vorträgen ist dem Thema «Innerbetriebliche Wasserwirtschaft in der Industrie» gewidmet, einem Arbeitsgebiet, das angesichts der stets zunehmenden Wasserknappheit für immer mehr Betriebe von größter Bedeutung geworden ist. Neben der allgemeinen Darstellung des Themas werden die besonderen Fragen in den Eisenhütten, der chemischen Industrie, der Zellstoff- und Papierindustrie, der Wollwäschereien, der Petroleumraffinerien und der Atomkraftwerke besprochen. «Verölung der Gewässer» lautet das zweite Kapitel, in welchem der Schutz des Grundwassers im Hinblick auf die Erstellung von Öltankanlagen und Pipelines, ferner die Verhütung der durch die Schifffahrt hervorgerufenen Verölungsschäden behandelt werden. Unter dem Titel «Grenzflächenaktive Stoffe» folgen Vorträge über den Stand der Forschung in Großbritannien, über biologische Untersuchungen an Waschrohstoffen in Deutschland sowie über die Abwehr gegen die Detergentien in den Kläranlagen. Im Kapitel «Müllverwertung» wird über die Beseitigung von Stadtmüll, von festen Industrieabfällen und von Klärschlamm sowie über die regionale Planung bei der Behandlung fester und flüssiger Abfälle in der Schweiz berichtet. Es folgen Referate über Erfahrungen bei der Verwendung von Kehrriecht-Kompost in den Niederlanden sowie über die Anwendung von Kompost im Weinbau und in der Forstwirtschaft. Unter dem Titel «Organisation und Administration der Wasserbewirtschaftung» werden die Aufgaben der kantonalen Gewässerschutzämter und der Gemeinden besprochen und die Organisation der regional zu lösenden Maßnahmen erörtert. Als «Reinigung industrieller Abwässer» sind Referate über neuere Verfahren, namentlich zur Behandlung der Abwässer aus metallverarbeitenden Betrieben sowie der mit organischen Stoffen verunreinigten Wässer, zusammengefaßt. Im letzten Abschnitt, «Verschiedenes», folgen die Themen Meerwasserentsalzung in den USA, Radioaktivitätsüberwachung, Registrierung von Analysenwerten, Berechnung der Wasserführung in Rohrleitungen und Exkursion der «Pro Aqua» nach Zürich, als Abschluß der Tagung.

F. Zehender

Les méthodes physiques en chimie. Etude systématique de l'analyse instrumentale. Par H.A. STROBEL, traduit de l'américain par M. GUBLER et R. SCHMITT. 636 pages. Masson & Cie, Paris 1962. Cartonné toile 96 F. – Cet ouvrage, développement d'un cours universitaire, a été rédigé pour permettre au lecteur le choix et l'étude critique de l'appareillage physico-chimique destiné à des mesures précises pour des buts analytiques. Il étudie donc en détail et systématiquement la structure et le fonctionnement des instruments d'optométrie, d'électrométrie et de radioactivité. Cependant, pour permettre une meilleure compréhension, ces parties descriptives sont précédées d'un abrégé théorique d'environ 240 p. (sans démonstrations) portant sur la technique de la mesure, le calcul des erreurs, l'optique géométrique, ondulatoire et quantique, les phénomènes électriques, enfin, l'électronique (96 p.). A la fin du volume sont décrites 24 manipulations. Chacun des 18 chapitres est suivi de quelques exercices rapides (avec réponses) et d'une bibliographie assez abondante (traités et articles de périodiques). Cette bibliographie d'étend jusqu'en 1959; destinée à compléter le texte, elle est très bien faite. Le lecteur – européen ou non – habitué par sa formation universitaire à l'usage du français regrettera cependant qu'elle soit pour ainsi dire exclusivement en langue anglaise. Un complément serait le bienvenu. Le sujet que l'auteur a traité est devenu si vaste qu'un tel ouvrage ne doit pas être considéré comme un traité complet, mais, pour les nombreux sujets abordés, comme un manuel scientifiquement conçu et un guide très utile au chimiste professionnel et à l'étudiant, car il expose avec méthode et clarté les bases de l'analyse dite instrumentale, avec l'aide d'environ 300 figures et 30 tableaux (d'excellente présentation), tout en indiquant les possibilités, les limites, les pièges des instruments modernes, que bien des utilisateurs croient capables de donner, selon un mode d'emploi immuable, des réponses parfaites. Le champ étudié dans

les deux parties (optométrie et électrométrie) comprend essentiellement les divers types de spectrométrie et de photométrie (émission, absorption, fluorescence, diffusion), l'emploi de la réfraction, de la dispersion, de la polarisation rotatoire, les techniques de conductibilité électrique, de potentiométrie polarographique et méthodes modernes électrochimiques voisines, la chromatographie, l'usage des radioisotopes. Sont laissées de côté les techniques encore peu utilisées en analyse, telles que la résonance magnétique et la spectrométrie de masse. Un bon index alphabétique rend aisée la consultation. Une nouvelle édition permettra quelques corrections (l'affirmation, par exemple, p. 54, que l'hydrazine n'absorbe pas dans l'infrarouge, ou l'emploi du terme «charge»). Nous pensons que grâce à sa présentation méthodique et simultanée des bases théoriques, de la construction, du fonctionnement et de l'usage des appareillages de mesure, cet ouvrage est utile et de valeur.

B. Susz

Mass Transfer Process Calculations. Von H. SAWISTOWSKI und W. SMITH. Interscience Library of Chemical Engineering and Processing, Vol. 2. XIV + 518 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 100 s. – Die vorliegende Zusammenstellung der Methoden zur Berechnung von Stoffaustausch- und Trennprozessen ist von den Autoren als Handbuch für den Chemieingenieur und Chemiker ausgelegt worden. Die für das behandelte Gebiet erforderlichen Grundlagen werden vorausgesetzt. In den fünf Teilen werden die Thematika Absorption und Desorption, Destillation von binären Gemischen, Destillation von Mehrstoffgemischen, Lösungsmittelextraktion und Wasserkühlung behandelt. Die verschiedenen Typen der für Trenn- und Austauschprozesse verwendeten Kolonnen werden beschrieben und in Hinsicht auf die Berechnung ihrer Betriebsdaten diskutiert. Es werden dabei jeweils mehrere Methoden zur Berechnung eines bestimmten Wertes angegeben und an Hand von Beispielen vorgeführt. Bei der Ausarbeitung des Buches wurde hauptsächlich die angelsächsische Literatur zugrunde gelegt. Das Werk ist offenbar auch für den Gebrauch in Ländern mit englischem Maßsystem vorgesehen, da sämtliche bei den Rechnungsbeispielen auftretende Beträge in diesen Einheiten angegeben werden. Das vorliegende Buch darf als eine wertvolle Erweiterung der über das Gebiet der Trenn- und Stoffaustauschprozesse vorliegenden Literatur bezeichnet werden.

M. Thürkau

Polyanions et Polycations. Par M.P. SOUCHAY. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. 247 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963. Cartonné 42 F. – La maison d'édition Gauthier-Villars vient de publier le deuxième ouvrage de la collection des monographies de Chimie Minérale, intitulé *Polyanions et Polycations*, écrit par M.P. SOUCHAY. – Cet ouvrage comporte neuf chapitres présentés dans un ordre logique. – Les trois premiers chapitres sont consacrés aux définitions des polyanions, polycations, isopolyanions et hétéropolyanions, ainsi qu'aux réactions de solvolyses vues sous l'angle de la cinétique et de l'équilibre chimique. On est frappé, à la lecture de ces chapitres, par l'excellent choix d'exemples, certains devenus déjà classiques, d'autres que l'auteur a trouvés dans les travaux publiés très récemment. – Le quatrième et le cinquième chapitre ont pour objet d'exposer les diverses méthodes d'étude des polyions soit en solution, soit à l'état solide. La structure des composés chimiques à base de polyions est bien exposée. – La suite des chapitres traite en détail les composés tels que les polyphosphates et les polyarseniates, les problèmes touchant à l'emploi des échanges d'ions, la soudure verre-résine etc. Remarquons enfin qu'une bonne partie du neuvième chapitre est consacrée aux méthodes physico-chimiques utilisées dans la chimie analytique traitant les problèmes sur les polyanions et les polycations. – Les chercheurs physico-chimistes dans le domaine de la chimie minérale trouveront dans ce livre de précieux renseignements sur l'état actuel de nos connaissances relatives aux polyanions et polycations, et de ce fait nous ne saurions trop recommander la lecture de cet intéressant et important ouvrage.

D. Janjic

Textbook of Organic Chemistry. Von A. GERO. X + 677 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 72 s. – An amerikanischen Lehrbüchern der organischen Chemie besteht zurzeit kein Mangel, sondern eher ein Überangebot. Das kommt daher, daß viele Dozenten sich für ihren Kurs einen eigenen Lehrgang schreiben, um so dem Studenten die nötigen Unterlagen in die Hand zu geben. Die

Folge davon ist, daß zahlreiche dieser Lehrbücher sich vielleicht für die betreffende Schule und den betreffenden Unterricht eignen, daß der Student unserer Hochschulen aber häufig wenig Nutzen aus diesen Werken ziehen kann. Das vorliegende Buch ist eine sehr elementare Einführung in die organische Chemie. Die stoffliche Gliederung beruht im wesentlichen auf funktionellen Gruppen. Daneben werden in Spezialkapiteln verschiedene Naturstoffgruppen, Farbstoffe, Kunststoffe und, erfreulich ausgiebig, Heterocyclen besprochen. Die Behandlung des gebotenen Stoffes ist vor allem deskriptiv. Auf Reaktionsmechanismen wird nicht genauer eingegangen. Der als Einführung in die Valence-Bond-Theorie betrachtete Abschnitt ist in Wirklichkeit eine Einführung in die Resonanztheorie. Ein Kapitel über physikalische Methoden in der organischen Chemie ist zu kurz, um viel mehr als eine Aufzählung einiger Methoden geben zu können; einzig die Möglichkeiten der Infrarotspektroskopie werden anhand verschiedener Spektren etwas eingehender demonstriert. Recht nützlich sind übersichtliche Zusammenfassungen in Form von Tabellen, die am Ende der entsprechenden Kapitel über die behandelten Reaktionen orientieren. Das Buch richtet sich offenbar vorwiegend an Mediziner und Biologen, die Chemie als Nebenfach betreiben. Für Chemiestudenten ist es unseres Erachtens nicht geeignet, da, dem elementaren Charakter entsprechend, die theoretischen Grundlagen in zu vereinfachender und improvisierter Weise behandelt werden.

O. Stamm

Mécanismes électroniques en chimie organique. Par M. JULIA. 2^e édition revue et augmentée. 113 pages. Gauthier-Villars, Paris 1963. Broché 16 F. – Ce petit ouvrage, dont la 1^{re} édition date de 1960, représente la matière d'un cours donné depuis quelques années à la Faculté des Sciences de Paris. Il s'adresse ainsi avant tout aux étudiants en chimie, mais il rendra également service à tous ceux qui désirent se familiariser avec les notions fondamentales qui sont à la base des théories modernes de la chimie organique. Après une première partie consacrée à des généralités sur les orbitales, les déplacements électroniques, les acides et les bases, les ions organiques (40 p.), l'ouvrage se poursuit par une étude succincte des principaux types de réactions ioniques dans les séries aliphatique (40 p.) et aromatique (8 p.); enfin, cette nouvelle édition a été augmentée d'un chapitre, qui est le bienvenu, sur les réactions radicalaires (14 p.). – Malgré certaines omissions que l'on peut regretter (p.ex. celle des réactions moléculaires telles que la synthèse diénique, les cycloadditions de carbènes, de dipôles-1,3, etc.), il faut considérer comme une prouesse d'avoir réussi à condenser en un opuscule d'une centaine de pages l'essentiel d'une matière que l'on ne trouve d'habitude que dans de volumineux traités. Le texte est en général très clair, mais malheureusement on ne peut pas toujours en dire autant des formules et des équations, dont la présentation laisse souvent à désirer.

R. Jaunin

Molekularakustik. Eine Einführung in die Zusammenhänge zwischen Ultraschall und Molekülstruktur in Flüssigkeiten und Gasen. Von W. SCHAAFFS. XVI + 497 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 78.–. – Der Chemiker – an ihn richtet sich das vorliegende Referat – fühlt sich unter Umständen durch den ersten Teil der Wortzusammensetzung «Molekularakustik» angesprochen und tatsächlich wird er, wenn er das Buch durchsieht, darin sehr verschiedenartige Moleküle oder chemische Substanzen finden, angefangen von Helium und Schwefelsäure bis zu α -Jonon und Polystyrol. Diese und andere Substanzen werden, was ihre «Akustik» betrifft, untersucht und die Ergebnisse, vor allem Schallgeschwindigkeiten und Schallabsorptionskoeffizienten, sind in vielen Diagrammen und Tabellen wiedergegeben. Das eigentliche Anliegen des Autors ist es dann, wie in seinen zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete so auch hier, die Moleküle und die Akustik zusammenzubringen, ähnlich wie man «Struktur» (gemeint die von Molekülen) und «Farbe» zusammenbringen kann. – So ungefähr möchte der Referent die Gesamtkonzeption des vorliegenden Buches von fast 500 Seiten umschreiben. Im einzelnen informieren die Kapitel 1 bis 7 zunächst allgemein über Schallwellen, ihre Erzeugung und Messung. Die Kapitel 8 bis 14 handeln im speziellen von der Schallgeschwindigkeit, dabei werden insbesondere verschiedene Theorien diskutiert; die Kapitel 15 bis 18 betreffen in ähnlicher Weise die Schallabsorption, im kurzen Kapitel 19 wird über den Ultraschallabbau von Hochpolymeren berichtet, und Kapitel 20 bringt einiges über die akustischen Eigenschaften des flüssigen Heliums, auch eine neue Theorie des Autors des Buches. – Neue technische Mittel – hier ist es die Technik des Ultraschalls – ermöglichen neuartige Experimente, und diese liefern uns neue Aussagen über die Stoffe und Substanzen, mit denen wir als Chemiker zu tun haben. Es ist deshalb

wohl am Platz, wenn der Chemiker auch die Ergebnisse der Molekularakustik zur Kenntnis nimmt und gegebenenfalls Untersuchungen und Messungen auf diesem Gebiet veranlaßt oder selbst anstellt. Das Buch von SCHAAFFS wird ihm dabei eine große Hilfe sein. – Bei aller Anerkennung der Leistung des Verfassers und bei allem Verständnis für seine optimistische Begeisterung wollen dem Referenten das Wort «Molekularakustik» und das darin zum Ausdruck kommende, am Anfang dieses Referates skizzierte Programm nicht gefallen. Auch was das Verhalten der Materie im Ultraschallfeld betrifft, ist es wohl nötig – es genügt aber auch –, getrennt die Möglichkeiten der molekularen Beschreibung einerseits und der Kontinuumsbeschreibung andererseits zu benützen. Bei der Kontinuumsbeschreibung wäre es übrigens erwünscht, wenn die neueren Entwicklungen, mehr als es im vorliegenden Buch, insbesondere im Kapitel II geschieht, berücksichtigt würden.

F. Grün

Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus. Par G. CHARLOT et B. TRÉMILLON. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A. CHRÉTIEN. XII + 602 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1963. Relié 94 F. – Dans cette monographie, les auteurs traitent des équilibres homogènes en phase liquide. Ils étudient d'abord les réactions dues au transfert de protons (réactions acides-bases) dans des solvants peu dissociants, puis dans les solvants dissociants. Les lois et les règles valables pour ces équilibres s'appliquent aussi à la formation des complexes. De nombreux cas appartenant à cette classe de réactions sont discutés: équilibres en milieu dissociant et peu dissociant, réactions d'échange entre ions, réactions entre acides et sels, action des sels fondus ionisés. Les chapitres suivants sont consacrés aux réactions d'oxydo-réduction (transfert et échange d'électrons) en phase liquide et à la solubilité des composés peu solubles. La deuxième partie de l'ouvrage est une étude systématique des propriétés chimiques dans les divers solvants: hydrocarbures et leurs dérivés halogénés, acides organiques et minéraux, ammoniac et amines, alcools et phénols, amides et autres dérivés azotés, anhydrides, éthers et esters, halogénures minéraux et organiques. Le dernier chapitre traite des propriétés des sels fondus ionisés et leur comportement comme solvants d'autres corps. Le livre contient de nombreux tableaux de valeurs numériques concernant le domaine qu'il traite, ainsi qu'une documentation étendue (environ 3000 références bibliographiques). Il sera d'une grande utilité pour tout chimiste qui s'intéresse aux équilibres en solution et particulièrement pour l'analyste utilisant des solvants non aqueux pour résoudre des problèmes de sa discipline.

R. Flatt

Chemische und biologische Auswirkungen der Abwasserbelastung des Rheines und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft. Von W. HUSMANN. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1136. 137 Seiten. Westdeutscher Verlag Köln und Opladen 1963. Broschiert DM 69.50. – Von der chemischen Abteilung der Emschergenossenschaft und des Lippeverbandes wurden im Oktober 1959 im Lande Nordrhein-Westfalen je eine chemische und eine biologische Rheinuntersuchung zwischen Linz und der deutsch-niederländischen Grenze durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Veröffentlichung mitgeteilt werden. Da eine gleiche Untersuchung bei gleich niedrigem Wasserstand schon im Oktober 1949 vorgenommen wurde, können die Ergebnisse ohne Umrechnung direkt miteinander verglichen werden. Der Vergleich läßt erkennen, daß die Verunreinigung des Rheines im Zeitraum von 10 Jahren deutlich zunahm, und daß, wie sich der Verfasser ausdrückt, die Selbstreinigungskraft eine Minderung erfuhr. Da aber der Begriff der «Selbstreinigung» und verwandte Ausdrücke oft verschieden definiert werden, sollte in diesem Buche angegeben werden, wie das Wort Selbstreinigungskraft aufzufassen sei.

F. Zehender

Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern. Von W. HUSMANN, F. MALZ und H. JENDREYKO. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1153. 127 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Broschiert DM 54.80. – Nach einer kurzen Einführung in die Chemie, die Eigenschaften und den analytischen Nachweis der synthetischen Waschmittel berichten die Verfasser ausführlich über Ergebnisse, die sie bei Versuchen zum biologischen Abbau und zur physikalisch-chemischen Elimination von Detergentien aus Wasser und Abwasser erzielten. Das Waschmittelpapier, wie es sich heute im Hinblick auf die Gewässerreinigung stellt, wird einer gründlichen und auf das Wesentliche ausgerichteten Beurteilung unterzogen. Abwasser- und Waschmittelfachmann werden dem mit Tabellen, graphischen Darstellungen und Abbildungen ausgestatteten Buch großes Interesse entgegenbringen.

F. Zehender

Molecular Stills. Von P. RIDGWAY WATT. High Vacuum Series, Vol. 2. XII + 351 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1963. Gebunden 70 s. – Das Gebiet der Molekulardestillation wurde bis anhin in den meisten Fachwerken nur am Rande erwähnt. Im Rahmen einer Reihe von Werken, die sich mit den Problemen der Hochvakuumtechnik befassen, hat der Autor in einer Zusammenfassung die Grundzüge der Molekulardestillation und vor allem die apparativen Methoden und Möglichkeiten dargestellt. Technisch realisierte wie auch nur im Schrifttum vorgeschlagene Apparattypen sind nach ihrer Arbeitsweise geordnet und eingehend beschrieben, und anhand von Zeichnungen wird deren technische Ausführungsform erläutert. Ein umfangreiches Verzeichnis der Originalliteratur vervollständigt dieses für jeden Chemiker oder Ingenieur, der am heute stets an Bedeutung gewinnenden Gebiet der Molekulardestillation interessiert ist, sehr lesenswerte Werk. A. Guyer jr.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives**, Vol. I. Von G. ZWEIF. XIV + 637 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 24.00, Subskriptionspreis \$ 21.00.
- Mass Spectrometry of Organic Ions.** Von F. W. McLAFFERTY. XII + 730 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 24.00.
- Advances in Organic Chemistry: Methods and Results**, Vol. 3. Von R. A. RAPHAEL, E. C. TAYLOR und H. WYNBERG. 332 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 105 s.
- Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung.** Von A. SCHAEFFER. Technische Fortschrittsberichte, Band 60. XVI + 304 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1963. Gebunden DM 38.90.
- Handbuch der analytischen Chemie.** Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Band IV a: *Elemente der vierten Hauptgruppe I, Kohlenstoff, Silicium.* Von H. GRASSMANN. XVI + 220 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 61.–.
- Anorganische Chemie**, Vol. 3. Von I. NÁRAY-SZABÓ. 669 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1963. Gebunden \$ 14.–.

- The Chemistry and Function of Proteins.** Von F. HAUROWITZ. 2. Auflage. XIV + 455 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 10.00.
- Synthetische Gifte.** Chemie, Wirkung und militärische Bedeutung. Von K. H. LOHS. Zweite, überarbeitete und ergänzte Auflage. 415 Seiten. Deutscher Militärverlag, Berlin 1963. Gebunden DM 14.50.
- Residue Reviews**, Vol. 3. Von F. A. GUNTHER. 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 22.–.
- Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, Vol. 3: *Electrochemistry.* Von P. DELAHAY und C. W. TOBIAS. XII + 397 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 113 s.
- Progress in Medicinal Chemistry**, Vol. 3. Von G. P. ELLIS und G. B. WEST. X + 407 Seiten. Butterworth, London 1963. Gebunden 80 s.
- Chemie von niederen Fettsäuren und ihren Derivaten.** Von K. HEYMANN, H. SURAWSKI, H. KNAUER, H. KLAUS, G. WINKLER und L. R. DAWSON. Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band IV. XV + 313 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. Gebunden DM 55.20.
- Rates and Equilibria of Organic Reactions.** Von J. E. LEFFLER und E. GRUNWALD. XVI + 458 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 80 s.
- Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.** Von R. HAASE. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 8. XII + 552 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963. Gebunden DM 95.–.
- Statistiques Pétrolières.** Approvisionnement et Consommation. Rassemblées par le comité spécial du Pétrole. 135 Seiten. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 1963. Broschiert.
- Science and the Policies of Governments.** The Implications of Science and Technology for National and International Affairs. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 1963. Broschiert.
- Chemistry of Natural Products.** Lectures presented at the International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Melbourne, Canberra, and Sydney 1960. Herausgegeben von der IUPAC, Sektion organische Chemie. 289 Seiten. Butterworth, London 1961. Gebunden 70 s.
- Crystallography and Crystal Perfection.** Proceedings of a Symposium held in Madras 1963. Von G. N. RAMACHANDRAN. X + 374 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 75 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue +GF+ M* Fittings aus Hart-PVC für Klebeverbindung mit Hart-PVC-Rohren, ohne Kalibrieren der Rohrenden

Im Bestreben, einen für sämtliche Rohrfabrikate verwendbaren Fitting herzustellen, hat +GF+ 1955 einen Klebefitting mit konischer Bohrung herausgebracht, der mit Rohren aller Fabrikate einwandfrei verbunden werden konnte, sofern das Rohr vorgängig der Montage mit der gleichzeitig von +GF+ auf den Markt gebrachten Kalibrierhülse auf das richtige Maß kalibriert wurde. Diese Verbindungsmethode hat sich in allen Ländern bewährt. – Durch Verfeinerung der Rohrtoleranzen und Entwicklung eines Klebers mit spaltfüllenden Eigenschaften wurde aber eine kalibrierlose zylindrische Klebeverbindung angestrebt. – Dieses Ziel ist nun erreicht worden. Nachdem es +GF+ gelungen war, einen PVC-Kleber mit spaltfüllenden Eigenschaften herzustellen, und die Rohrhersteller bereit waren, Rohre mit entsprechend engen Toleranzen zu fertigen, hat sich +GF+ entschlossen, neue Fittings aus Hart-PVC mit zylindrischer Bohrung auf den Markt zu bringen. Damit soll die Verlegung von Rohrleitungen aus Hart-PVC erleichtert werden, wobei gleichzeitig Gewähr dafür geboten ist, daß die bisherige Qualität der Verbindungen nicht nur gehalten, sondern verbessert werden kann.

Die neuen mit M bezeichneten +GF+-Fittings unterscheiden sich neben äußerlichen Aspekten von den bisherigen dadurch, daß ihre Bohrung zylindrisch ist und die Z-Maße und die Klebelängen den neuesten ISO-Empfehlungen entsprechen. Das Verkaufsprogramm der +GF+-M-Fittings aus Hart-PVC umfaßt alle gebräuchlichen

Modelle für Rohre der Dimensionen 6 bis 160 mm Außendurchmesser. – Bei Verwendung dieser neuen +GF+-M-Fittings mit den, nach den neuesten ISO-Toleranzen gefertigten Rohren, besteht zwischen Rohr und Fittings grundsätzlich ein Spiel, das bei Durchmesser 160 mm maximal 0,8 mm erreicht. In vereinzelt Fällen ist andererseits auch eine Pressung von maximal 0,3 mm möglich. Letztere kommt jedoch eher selten vor, da die Fabrikation der neuen +GF+-Fittings enge Maßhaltigkeit garantiert und die Pressung nur im Extremfall der beiden Toleranzfelder von Rohr und Fitting auftritt. – Für den Verarbeiter haben sie den großen Vorteil, daß das Kalibrieren der Rohrenden wegfällt, sofern diese Rohre den ISO-Empfehlungen entsprechen.

Der Entwicklung eines Klebers wurden lange Forschungsarbeiten gewidmet. Heute ist +GF+ in der Lage, gleichzeitig mit der Einführung der neuen M-Fittings, dem Verbraucher einen besonderen Klebstoff mit spaltfüllenden Eigenschaften (Type T), welcher allen Anforderungen der neuen Technik der Klebeverbindung genügt, zur Verfügung zu stellen. Diese Lösungsmittelklebung («kalte» Schweißung) hat nach einer gewissen Trocknungszeit eine Festigkeit, welche derjenigen des Rohres mindestens gleichwertig ist.

Die Verbindung Fitting-Rohr ist sowohl in bezug auf Dichtigkeit wie auf Festigkeit, einwandfrei.

Kurz zusammengefaßt, bieten die neuen +GF+-M-Fittings den Verbrauchern folgende Vorteile: 1. Abschaffung des Kalibrierens der Rohre. 2. Eine merkliche Ermäßigung der Montagekosten. 3. Eine große Sicherheit in bezug auf die Dichtigkeit und die mechanische Festigkeit der geklebten Verbindungen.

Den Verarbeitern steht für alle technischen Fragen der erfahrene +GF+-Kundendienst zur Verfügung.

* Alle neuen +GF+-Fittings aus Hart-PVC sind mit M beschriftet.

Die pflanzlichen Plastiden im Lichte der Chemie und Biochemie*

Von E. C. GROB

Institut für organische Chemie der Universität Bern

1. Die Zelle als «Lebenseinheit»

In früheren Zeiten betrachtete man den pflanzlichen Organismus als ein lebensfähiges, zusammenhängendes Gewebe, bisweilen auch als eine lebensfähige Gallerte, über deren innern Aufbau jedoch vollständige Dunkelheit herrschte.

Durch die Erfindung des Mikroskops im 17. Jahrhundert weitete sich das Beobachtungsfeld des Menschen dermaßen, daß es ihm nunmehr möglich wurde, Dinge zu sehen, die vordem seinem Auge vollständig verborgen waren. Bei der mikroskopischen Betrachtung pflanzlicher Gewebe gaben sich diese als Verband mikroskopisch kleiner Kämmerchen bzw. Zellen zu erkennen. Die ersten Beobachtungen und Beschreibungen pflanzlicher Zellen gehen vor allem auf R. HOOKE, M. MALPIGHI und A. v. LEEUWENHOEK zurück. R. HOOKE konnte zum erstenmal den zellenartigen Aufbau des Flaschenkorkes, des Holundermarkes und anderer pflanzlicher Gewebe beobachten (Abb. 1). M. MALPIGHI indessen beschäftigte sich vorzugsweise mit den unterschiedlichen Merkmalen der Zellen und Zellverbände verschiedenartiger Pflanzgewebe, wie etwa der Wurzel-, Stengel- und Blattgewebe (Abb. 2). Dem gleichen Forscher verdanken wir auch die

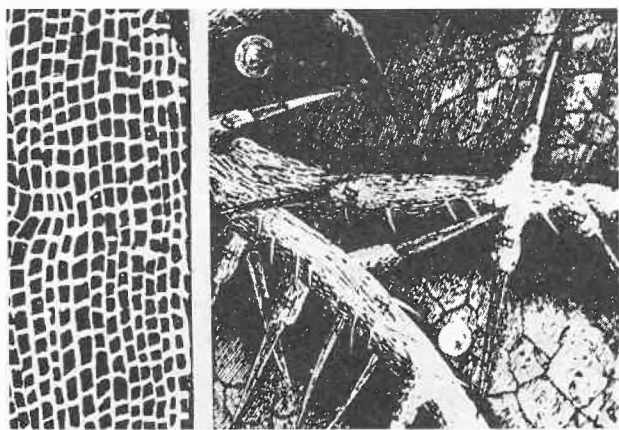


Abb. 1. Links: Korkzellen (nach R. HOOKE, 1665). Aus *La cellule et l'organisme, Histoire de la biologie*, Paris 1934

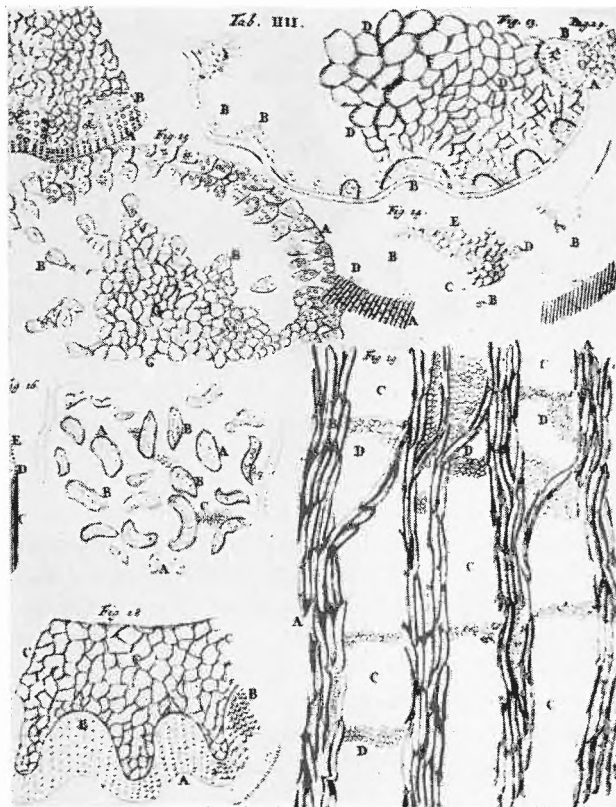


Abb. 2. Gewebeausschnitte nach M. MALPIGHI aus *Opera omnia*, Band 2 (1687)

Feststellung, daß die pflanzlichen Zellen, die von einer festen Wand umgeben sind, eine flüssige Substanz, den *Zellsaft*, enthalten. Die Entdeckung der pflanzlichen Zelle und kurz hierauf auch die der tierischen Zelle stellte einen nicht hoch genug zu wertenden Fortschritt der Wissenschaft dar. Doch verfügte man damals noch keineswegs über die Möglichkeiten, um die wirkliche Bedeutung dieser Zellen voll ermessen zu können.

Erst eine weitere Entwicklung des Mikroskops ließ neue Fortschritte erwarten. Durch die Erhöhung des optischen Auflösungsvermögens der Mikroskope gelang es nunmehr, noch feinere Zellstrukturen zu beobachten. So z. B. hatte im Jahre 1831 R. BROWN ein bisher in den Pflanzenzellen unerkannt gebliebenes Element aufgefunden, den *Zellkern*. Nur wenige Jahre darnach berich-

* Nach einem an der Sommertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1962 in Sitten gehaltenen Vortrag.

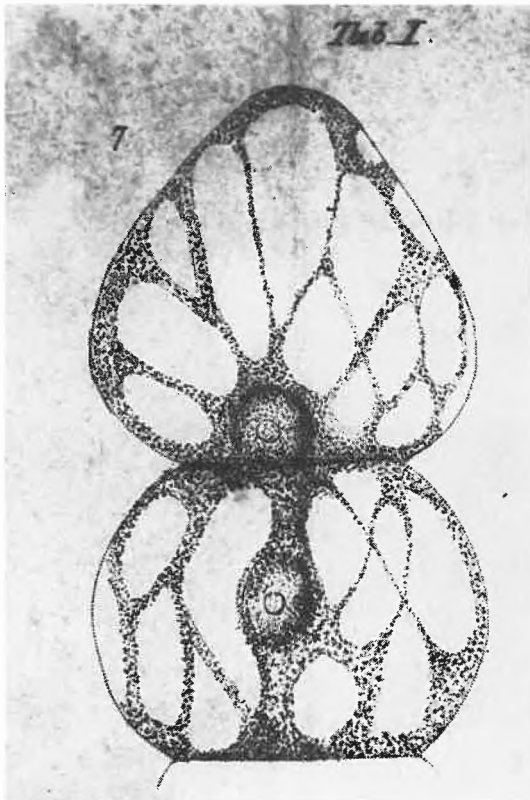


Abb. 3. Protoplasmastränge nach H. v. MOHL, *Grundzüge der Anatomie und Physiologie der Zelle* (1851)

tete M. SCHLEIDEN (1838) in einer damals aufsehenerregenden Arbeit über die Teilnahme des Zellkernes an der Neubildung von Zellen. Die exakte Deutung der Vorgänge bei der Zellvermehrung verdanken wir jedoch insbesondere den Botanikern H. v. MOHL, NÄGELI und HOFMEISTER.

HUGO v. MOHL gelang es, in den lebenden Zellen die Existenz einer Substanz nachzuweisen, welche sich nicht mit dem dünnflüssigen Zellsaft vermischt und sich scharf von diesem abgrenzt. Diese Substanz nannte er das *Protoplasma* (Abb. 3).

Die Forschungen der nachfolgenden Zeit führten immer klarer zu der Erkenntnis, daß das Protoplasma Träger der vielfältigen Lebenserscheinungen der Zelle sei. Diese Funktion vermag das Protoplasma jedoch nur innerhalb der Zelle auszuüben; somit erscheint diese uns als die kleinste «Lebenseinheit» oder, wie sich 1861 der Physiologe BRÜCKE ausdrückte, als «Elementarorganismus». Dieser Auffassung schloß sich auch R. VIRCHOW (1821–1902), einer der bedeutendsten Mediziner und Pathologen seiner Zeit, an. VIRCHOW betrachtete die Zellen eines Organismus als vollständig autonom: «... Jedes Lebewesen ist eine Summe lebendiger Einheiten, deren jede die ganzen Kennzeichen des Lebens besitzt.»

Einen ganz besonders eindrücklichen Beweis für die Lebensfähigkeit der einzelnen Zelle liefern uns die einzelligen Mikroorganismen. Viele der natürlich vorkommenden Einzeller sind imstande, die große Zahl der zum

Leben notwendigen Verbindungen, die zum Teil recht komplizierte Strukturen haben, selbständig aus einfachen Ausgangsprodukten (Nährstoffen) zu bilden. Dies zeigt uns, wie diese scheinbar primitiven Zellen über ein chemisches Leistungsvermögen ohnegleichen verfügen, so daß sich uns nunmehr die Frage aufdrängt, wie es überhaupt dazu kommen kann, daß die lebende Zelle auf ein so hohes Leistungsniveau gelangt. Um dieses außerordentliche Phänomen auch nur einigermaßen zu begreifen, wird man offensichtlich genötigt sein, etwas über die innere Struktur und Organisation der Zelle zu erfahren. Wie uns der folgende Abschnitt zeigen wird, sind wir heute über den inneren Aufbau der lebenden Zelle recht gut unterrichtet.

2. Die Organisation der lebenden Zelle

HUGO v. MOHL faßte den von ihm eingeführten Begriff Protoplasma in rein morphologisch-physiologischem Sinne auf. Erst spätere Pflanzenphysiologen, unter denen etwa BRÜCKE, HOFMEISTER und SACHS als Repräsentanten genannt sein mögen, interessierten sich für die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas. Dieses oft als «lebende Substanz» bezeichnete Protoplasma ist ein äußerst komplexes Gemisch, bestehend aus verschiedenartigen organischen und auch anorganischen Verbindungen. Unter all diesen Bestandteilen nehmen die Eiweiße eine Sonderstellung ein.

Die im voranstehenden Abschnitt geschilderten Untersuchungen haben uns dazu geführt, das Protoplasma als den eigentlichen Träger der Lebensfunktionen zu betrachten. Eine der bestbekannten und auch eigentümlichsten Lebensäußerungen ist der *Zellstoffwechsel*. In diesem Begriff «Zellstoffwechsel» ist die Gesamtheit aller für die Aufrechterhaltung des Lebens notwendigen chemischen Reaktionen eingeschlossen. Der Stoffwechsel untersteht ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten, die, solange sie eingehalten werden, der Zelle ihre Lebensfähigkeit sicherstellen. Dies besagt auch, daß das Leben der Zelle nur solange aufrechterhalten bleibt, als auch ihr Stoffwechsel tätig ist. Da der Stoffwechsel keinen Moment lang aussetzen darf, muß die Zelle während der Dauer ihres ganzen Lebens eine Vielheit verschiedenartiger chemischer Reaktionen in Gang halten. Den Ergebnissen der neueren Biochemie zufolge wird jede einzelne im Zellstoffwechsel integrierte chemische Reaktion durch ein bestimmtes, eigens dafür vorgesehenes Enzym katalysiert. So wird die Zelle genötigt, zu jeder Zeit für jede der vielen Stoffwechselreaktionen den entsprechenden Katalysator bereitzuhalten. Überdies erfordern die Regeln des Stoffwechsels, daß jeder einzelne Katalysator bzw. jedes einzelne Enzym in seiner ihm vorgeschriebenen Aktivität vorhanden ist. Damit hat aber die Zelle eine enorme Aufgabe zu erfüllen, deren sie nur dann gewachsen sein wird, wenn ihr ein entsprechend sinnreiches und fein eingespieltes Regulationssystem zur Verfügung steht. Nach den oben gemachten Aussagen muß sich die-

ses ungemein komplizierte Zellgeschehen im Protoplasma abspielen. Nachdem wir nunmehr erkannt haben, wie das Leben auf einer streng geordneten und gegenseitig abhängigen Wechselwirkung einzelner Moleküle beruht, so ist es für uns undenkbar, im Protoplasma einfach eine gestaltlose Mischung verschiedenartiger Verbindungen sehen zu wollen; d. h. das Protoplasma kann nicht einfach ein ungeordnetes Tummelfeld für einige allmächtige und alles beherrschende Moleküle sein. Viel eher würden wir erwarten, daß dieses das Zellgeschehen absolut beherrschende Ordnungsprinzip sich in irgendeiner Gestalt auch dem Protoplasma mitgeteilt hätte.

Nunmehr wollen wir versuchen, in einigen wenigen Zügen zu beschreiben, inwieweit sich die geäußerten Vorstellungen experimentell bestätigen ließen. Neuere Ergebnisse in dieser Richtung wurden durch die Ende des letzten Jahrhunderts gemachten großen Fortschritte in der mikroskopischen Technik und dann auch mit der Erfindung der Elektronenmikroskopie ermöglicht. Bei der mikroskopischen Betrachtung des Protoplasmas bot sich dieses den älteren Physiologen als eine meist etwas getrübte, farblose, zähflüssige und schleimige Substanz dar. Mit Hilfe der neuen Beobachtungsmöglichkeiten hingegen ließ sich diese Trübung auf die Existenz feiner körnchen- oder kristallähnlicher Teilchen zurückführen. Diese neuen mikroskopisch erkennbaren Zellpartikel faßte man damals unter dem morphologischen Sammelbegriff «*Mikrosomen*» zusammen.

Um diese Zellpartikel der mikroskopischen Untersuchung zugänglicher zu machen, wurde versucht, sie anzufärben. Die Anwendung spezifischer Färbef Verfahren gab nun zu erkennen, daß die Mikrosomen (im alten Sinne) aus verschiedenartigen Partikeln bestehen. Um den Rahmen unserer Betrachtung nicht zu sprengen, verzichten wir auf eine vollständige Aufzählung und Beschreibung der bis heute identifizierten Zellpartikel. Einige allgemeine Hinweise mögen genügen, um uns die enorme Bedeutung dieser Protoplasma-Bestandteile bewußt werden zu lassen.

Schon allein die Existenz verschiedenartiger, mikroskopisch feststellbarer Partikel, die, soweit wir heute wissen, alle ihre bestimmte Funktion im Zellgeschehen zu erfüllen haben, erlaubt es, Rückschlüsse auf das Vorhandensein einer inneren Zellorganisation zu ziehen.

In den letzten Jahren bemühten sich zahlreiche Forscher mit großem Erfolg um die elektronenmikroskopische Untersuchung von Zellpartikeln. Das Ergebnis dieser sehr aufschlußreichen Arbeiten entspricht durchaus den eben entwickelten Vorstellungen, indem alle Zellpartikel eine submikroskopisch erkennbare Feinstruktur aufweisen. Und zwar lassen sich die Zellpartikel nach der Art ihrer Feinstruktur voneinander unterscheiden.

In diesem Zusammenhang drängen sich die folgenden drei Fragen auf: 1. Wie werden diese Strukturen geschaffen? 2. Durch welche Kräfte werden sie zusammengehalten? 3. Besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion?



Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Mitochondrien aus Erythrocyten

Eine Antwort auf die erste Frage kann heute nicht gegeben werden. Was die zweite Frage anbelangt, so möchten wir glauben, daß es vor allem zwischenmolekulare Kräfte sind, welche den Zusammenhang der Strukturen ermöglichen. Doch liegen zu diesem Zeitpunkt noch zu wenig gesicherte Angaben vor, um abschließende Aussagen zu machen. Es ist deshalb zu hoffen, daß dieses für die Biochemie bedeutungsvolle Gebiet der zwischenmolekularen Kräfte in den nächsten Jahren die ihm angemessene Förderung erfährt. Wie im folgenden kurz dargestellt wird, darf die dritte Frage auf Grund der zurzeit vorliegenden experimentellen Ergebnisse positiv beantwortet werden.

Als Beispiel hierfür wählen wir die *Mitochondrien* (Abb. 4), die erstmals 1890 von R. ALTMANN beschrieben wurden und von ihm als Bioplasten bezeichnet wurden. Die Mitochondrien finden sich regelmäßig in allen Zellen. Ihre Größe schwankt zwischen 0,2 bis 0,5 μ im Durchmesser und 0,3 bis 5 μ in der Länge. Einen besonderen Auftrieb erfuhr die Mitochondrienforschung, als es möglich ward, Mitochondrien mit Hilfe der fraktionierten Zentrifugation von den übrigen Zellbestandteilen zu trennen. So konnte vor nicht allzulanger Zeit nachgewiesen werden, daß die Mitochondrien nichts anderes als ein Multi-Enzym-System darstellen, in welchem die darin integrierten Enzyme auf ganz vorzügliche Weise koordiniert sind. So ließen sich, nach den Arbeiten von GREEN¹, drei wesentliche Systeme unterscheiden: 1. eine beson-

¹ R. S. CRIDDLE, R. M. BOCK, D. E. GREEN und H. TISDALE, *Biochemistry* 1 (1962) 827.

dere Elektronentransportkette, 2. ein Netzwerk unlöslicher Proteine, in welchem die einzelnen Enzyme verankert sind, und schließlich 3. eine Gruppe löslicher Enzyme, welche verschiedene energiebedürftige Synthesen durchführen.

3. Die pflanzlichen Plastiden

Alle chlorophyllhaltigen Pflanzen und Organe sind zur Photosynthese befähigt, während die chlorophyllosen Organismen hiezu nicht imstande sind. Das Chlorophyll spielt in diesem Prozeß allem Anschein nach eine entscheidende Rolle. In den weitaus meisten Fällen findet man das Chlorophyll in speziell ausgebildeten Zellbestandteilen lokalisiert, die ihrer grünen Farbe wegen Chloroplasten genannt werden. Daher sind die Chloroplasten als die eigentlichen Organe der Photosynthese anzusehen. Es genügt, daran zu erinnern, daß durch die Photosynthese, unter Ausnutzung der Lichtenergie, aus CO_2 und H_2O Kohlenhydrate gebildet werden. Dabei fällt in erster Linie dem Chlorophyll die Aufgabe zu, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln. An der Biosynthese der Kohlenhydrate selbst ist jedoch das Chlorophyll nicht beteiligt. Damit aber der Aufbau der Kohlenhydrate überhaupt möglich ist, muß der Chloroplast über die hiezu erforderlichen Enzyme verfügen. In der Tat zeigte die chemische Analyse, daß die Chloroplasten proteinhaltig sind. Nach Angaben der Literatur², die sich auf die Blätter der Tomaten-, der Tabak- und der Baumwollpflanze beziehen, enthalten die Chloroplasten 35 bis 45 % des totalen Zellproteinstickstoffs, oder in bezug auf das Chloroplasten-Trockengewicht machen die Proteine 35 bis 55 % aus. Erwiesenermaßen werden die Chloroplastenproteine in den Plasten selbst gebildet. Die in der letzten Zeit durchgeführten Untersuchungen über die Biosynthese der Cytoplasmaproteine haben ergeben, daß letztere in speziellen Zellpartikeln, den Ribosomen, entstehen. So ist es weiter nicht verwunderlich, wenn vor kurzem von verschiedenen Autoren³ über die Existenz von Ribosomen in den Chloroplasten berichtet worden ist. In diesem Falle aber unterscheiden sich die Chloroplasten grundsätzlich von den übrigen Zellpartikeln, indem sie nicht mehr nur einheitliche Gebilde darstellen, sondern – biologisch gesehen – sich bereits auf einer höheren Stufe befinden.

Es ist zurzeit noch nicht völlig abgeklärt, in welchem Maße die Biosynthese der für den Proteinaufbau notwendigen Aminosäuren in den Plasten selbst vollzogen wird. Den Berichten von WHATLEY⁴ und ROSENBERG⁴ nach zu schließen, besitzen die Chloroplasten das Synthesevermögen für Glykokoll, Alanin und Asparagin-

säure, woraus zu folgern ist, daß sie über die hiezu notwendigen Enzyme verfügen müssen.

Doch damit ist die Synthesefähigkeit der Chloroplasten noch keineswegs erschöpft. Nachgewiesenermaßen enthalten die Chloroplasten außerordentlich große Mengen an Lipiden. Die Analyse hat gezeigt, daß weitaus der größte Anteil der Zell-Lipide sich in den Plasten befindet. So schwankt der Lipidgehalt der Chloroplasten, bezogen auf deren Trockengewicht, zwischen 20 und 40 %; z. B. beträgt das Verhältnis von Protein zu Lipid in den Spinatblättern: in den Chloroplasten 39:25 und im Cytoplasma 96,5:1,9.

Da allem Anschein nach die Lipide in den Plasten selbst synthetisiert werden, muß die entsprechende Enzymgarnitur vorhanden sein. Es ist jedoch noch nicht genau bekannt, auf welchem Wege die Chloroplasten die Lipide gewinnen. Das Fettbildungsvermögen der Chloroplasten kann bisweilen ganz erstaunliche Ausmaße annehmen. So finden wir beispielsweise in den Chloroplasten gewisser Braunalgen an Stelle der normalerweise enthaltenen Stärke Öltröpfchen abgelagert. D. h. in solchen Chloroplasten findet eine vollständige Umwandlung der durch die Photosynthese gebildeten Kohlenhydrate in Fette statt.

Als charakteristischen und auffälligsten Bestandteil der Chloroplasten erwähnten wir die Chlorophylle, über deren Biosynthese wir vor allem durch die bemerkenswerten Arbeiten von GRANICK⁵ unterrichtet sind. Außer den Chlorophyllen enthalten die Chloroplasten ausnahmslos auch beträchtliche Anteile verschiedener Carotinoide, deren Biosynthese⁶ ebenfalls weitgehend aufgeklärt ist. Der Sitz der Biosynthese beider Pigmentgruppen befindet sich ebenfalls in den Chloroplasten. Abschließend seien noch die als regelmäßige Bestandteile der Chloroplasten auftretenden Vitamine E und K sowie die erst vor wenigen Jahren entdeckten Ubichinone und das Plastochinon erwähnt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Wirkstoffe, deren Funktionen innerhalb der Chloroplasten zurzeit noch Gegenstand intensiver Forschungen bilden.

Die gegebene Übersicht der von den Chloroplasten produzierten Verbindungen ist ohne Zweifel unvollständig, dennoch dürfte sie genügen, um zu zeigen, welches beträchtliche Ausmaß ihre chemischen Fähigkeiten erlangt haben. Es kann also wohl festgestellt werden, daß die Chloroplasten nahezu alle lebenswichtigen Verbindungen selbst herstellen können. Damit nehmen sie unter all den bekannten Zellbestandteilen eine Sonderstellung ein, die sich darin äußert, daß die Chloroplasten innerhalb der Zelle ein recht selbständiges Dasein führen können. Die Chloroplasten werden daher vielfach als semi-autonome Gebilde bezeichnet, und damit setzen sie sich etwa auf die gleiche Entwicklungsstufe wie die Viren.

² S. GRANICK, *Am. J. Bot.* 25 (1938) 561 und A.W. GALSTON, *idem* 30 (1943) 331.

³ J. BAUDET, *Bull. Soc. Franç. Physiol. Végétale* 8 (1962) 50. M.S. ODINTSOVA, N.M. SISAQYAN, *Biokhimiya* 27 (1962) 1061.

⁴ F. R. WHATLEY *et al.* *Biochim. et Biophys. Acta* 20 (1956) 462 und R. ROSENBERG *et al.* *Nature* (London) 181 (1958) 632.

⁵ S. GRANICK in *The Cell*. Vol. II. Acad. Press, New York 1961, p. 578.

⁶ E. C. GROB, *Wiss. Veröff. Dtsch. Ges. Ernährungsforsch.* 9 (1963) 26.

Es ist klar, daß zur Bewältigung dieser umfangreichen chemischen Aufgaben die Chloroplasten mit einem beträchtlichen «Enzyminventar» ausgestattet sein müssen. Aber das Inventar allein macht noch keineswegs den funktionstüchtigen Chloroplasten aus. Es müssen, wie am Beispiel der Mitochondrien gezeigt wurde, auch in diesem Falle die Enzyme zur richtigen Zeit und am richtigen Orte zum Einsatz gelangen. Wiederum, ähnlich wie bei den Mitochondrien, gibt sich diese innere Organisation als elektronenmikroskopisch erkennbare Feinstruktur zu erkennen. Zum Unterschied der Mitochondrien lassen sich indessen schon bei lichtmikroskopischer Betrachtung kugelige Gebilde erkennen, die unter dem Namen «Grana» bekannt sind und die im Stroma eingebettet sind (Abb. 5). Die Grana, die sich ohne besondere Schwierigkeiten in funktionstüchtigem Zustande isolieren lassen, sind der Sitz der Photosynthese.

Bei der Betrachtung einer elektronenmikroskopischen Aufnahme eines Chloroplasten (Abb. 6) fallen einem in erster Linie die für diese Organelle charakteristischen feinen Lamellierungen auf. Deutlich lassen sich die etwas gröberen Lamellen des Stromas von den sehr feinen Lamellen der Grana unterscheiden. Das elektronenmikroskopische Bild der Grana zeigt, wie diese aus einer größeren Zahl einzelner Scheibchen zusammengesetzt sind, die ähnlich den Münzen einer Geldrolle aufeinander geschichtet sind.

All diese schönen elektronenmikroskopischen Aufnahmen geben uns viel vom inneren Aufbau der Chloroplasten zu erkennen, doch vermögen sie uns in keiner Weise Aufschluß zu geben über die Gesetzmäßigkeiten der molekularen Anordnungen, die, wie schon erwähnt, von ausschlaggebender Bedeutung für das biochemische Geschehen sind. Mit der Erkenntnis der Anordnung aller biochemisch aktiven Bestandteile (z. B. Enzyme) hätten wir eine Schlüsselstellung gewonnen, von der aus die Koordination des biochemischen Geschehens innerhalb eines Plasten viel besser verständlich würde. In Wirklichkeit

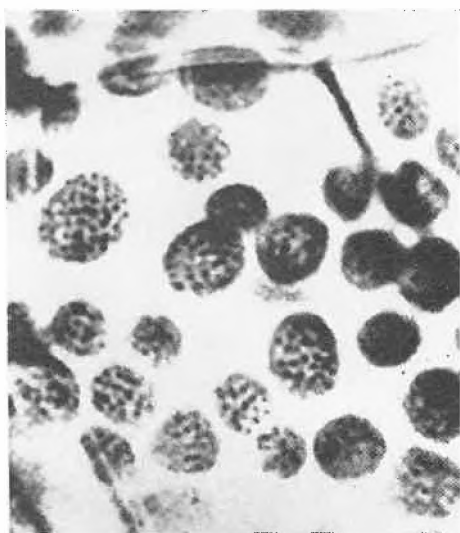


Abb. 5. Grana in Chloroplasten



Abb. 6. Chloroplast von *Elodea* (nach K. MÜHLETHALER und A. FREY-WYSSLING, *J. Biophys. Biochem. Cytol.* 6 (1959) 507)

sind wir heute vom Erkennen solcher Zusammenhänge noch weit entfernt. Ihrer Untersuchung dürften sich besondere Schwierigkeiten entgegenstellen, indem die aktiven Bestandteile selbst einem ständigen Auf- und Abbau unterliegen. Dazu gesellt sich noch eine weitere Komplikation, indem die Chloroplasten vieler Pflanzen nicht ein stationäres Stadium darstellen, sondern die Eigenschaft haben, sich in andere Formen umzuwandeln. Diese Metamorphose der Plasten und die daraus erwachsenden biochemischen Konsequenzen sollen im nächsten Abschnitt noch kurz dargestellt werden.

Außer den grünen Chloroplasten kommen in pflanzlichen Organismen hauptsächlich noch Chromoplasten und Leukoplasten vor. Die Chromoplasten unterscheiden sich rein äußerlich von den Chloroplasten in der Färbung. Da sie keine Chlorophylle enthalten, dafür aber reichlich mit Carotinoiden versehen sind, erscheinen sie gelb bis rot gefärbt. Die Leukoplasten sind, wie ihr Name schon sagt, ungefärbt, d. h. sie sind pigmentlos.

Es ist schon seit langem bekannt, daß eine Umwandlung von Chloroplasten in Chromoplasten möglich ist. Nach den Untersuchungen von FREY-WYSSLING, RUCH und BERGER⁷ soll dieser Übergang nur in der einseitigen Richtung Chloroplast-Chromoplast erfolgen. Wie STEFFEN⁸ (Abb. 7) anhand elektronenmikroskopischer Unter-

⁷ A. FREY-WYSSLING, F. RUCH und X. BERGER, *Protoplasma* 45 (1955) 97.

⁸ K. STEFFEN und H. WALTER, *Planta* 48 (1955) 592.

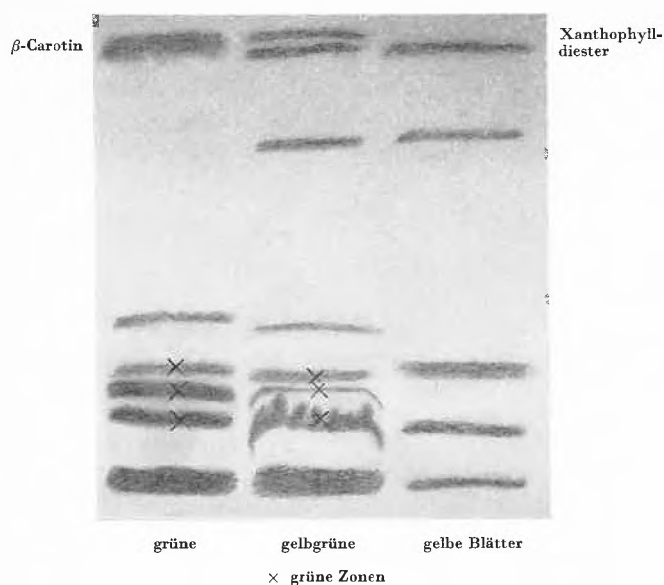


Abb. 9

Dünnschichtchromatogramm von Blättern des *Acer platanoides*

schied. Bei eintretender Reifung, d. h. mit dem Einsetzen der Verfärbung der Früchte, treten, wie die entsprechenden Chromatogramme zeigen, neue Farbstoffkomponenten auf. Vor allem bildet sich in unserem Falle Rhodoxanthin, ein Carotinoid, das in den grünen Blättern und Früchten der Eibe auch nicht in Spuren anzutreffen ist. Dies bedeutet, daß mit der Plastenumwandlung neue synthetische Fähigkeiten aufgetreten sind, währenddem für andere Pigmente, Chlorophylle, β -Carotin usw. ein Syntheseverlust eingetreten ist.

Eine ähnliche Erscheinung wie die eben beschriebene tritt uns alljährlich in besonders spektakulärer Form entgegen: als Herbstverfärbung grüner Blätter zahlreicher Laubbäume. Nach sehr sorgfältigen Untersuchungen W. EICHENBERGERS¹⁰ in unserem Laboratorium weisen die grünen Blätter verschiedenartiger Pflanzen während der Vegetationsperiode im großen und ganzen die gleichen Carotinoide auf. Außerdem konnte er feststellen, daß die Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Carotinoiden in den grünen Blättern bis in den Herbst hinein konstant bleiben. Auch die grünen Partien schon teilweise vergilbter Blätter zeigen noch die nämlichen Mengenverhältnisse. In den gelben Partien hingegen herrschen die gleichen Verhältnisse wie in den vollständig vergilbten Herbstblättern. Bei der Vergilbung treten andersartige Carotinoide auf. Die genauere Untersuchung ergab, daß 1. das β -Carotin vollständig verschwunden ist, und daß 2. die Xanthophylle nicht mehr wie in den Sommerblättern in freier Form vorliegen, sondern als Fettsäureester. Kürzlich ist es uns gelungen¹¹, den Fettsäureanteil der Carotinoidester zu bestimmen; er besteht

größtenteils aus Linolensäure. Auf die Frage, wieso im Herbst vermehrte Carotinoidester gebildet werden, läßt sich zurzeit keine definitive Antwort geben. Jedoch konnten wir immer wieder feststellen, daß die Herbstblätter gegenüber den Sommerblättern viel reicher an fett- und wachsartigen Stoffen sind, so daß wir annehmen müssen, es erfolge bei der Umwandlung der Chloroplasten in die von uns als «Herbstchromoplasten» bezeichneten Gebilde eine Intensivierung des Fettstoffwechsels. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme stehen zurzeit in Bearbeitung. Es tritt also auch hier, bei der Herbstverfärbung der grünen Blätter, eine Umstellung des Stoffwechsels ein, über deren Sinn wir heute noch nicht im klaren sind.

4. Rückblick und Ausblick

Mit diesen Darlegungen wollte ich ein – wenn gleich lückenhaftes – Bild von der Entwicklung unserer Erkenntnisse über die Zellstrukturen und deren Beziehungen zum biochemischen Geschehen der Zelle entwerfen unter besonderer Berücksichtigung der pflanzlichen Plastiden.

Eingangs dieser Ausführungen ist gezeigt worden, wie durch die Entdeckung des Mikroskops sich dem Menschen der Zugang zu den pflanzlichen und tierischen Geweben und ihren Zelleinheiten eröffnete. Die weitere Verbesserung der Beobachtungsinstrumente erlaubte sodann die Entdeckung differenzierter Partikel innerhalb des Protoplasmas, wie z. B. den Zellkern, die Plastiden, die Mitochondrien, die Ribosomen usw. Die Bemühungen um eine weitere Steigerung des optischen Auflösungsvermögens führte schließlich zum Elektronenmikroskop, das in Kombination mit der photographischen Kamera die Abbildung submikroskopischer Feinstrukturen ermöglichte.

Wohl geschah die Ergründung der Zellstrukturen vorerst aus rein morphologisch-cytologischer Sicht heraus. Bald aber führte die stürmische Entwicklung der Biochemie, die sich mit Erfolg der Erforschung des Zellstoffwechsels und der daran beteiligten Katalysatoren, der Enzyme, hingab, zu der Überzeugung, es müßten enge Beziehungen zwischen Zellgeschehen und Struktur bestehen. Sehr schön konnte dies am Beispiel der Chloroplastenumwandlung verfolgt werden. Bei der Umwandlung der Chloroplasten in Chromoplasten findet nicht nur ein vollständiger Umbau der Struktur statt, sondern gleichzeitig auch eine Neuorientierung der biochemischen Fähigkeiten.

Wir sind sodann zu der Auffassung gelangt, daß auch die elektronenmikroskopisch sichtbaren Strukturen uns noch keine Erklärung für die Koordinierung und Regulierung der unzähligen, gleichzeitig verlaufenden chemischen Reaktionen bieten können. Um den ursächlichen Zusammenhang zwischen Struktur und chemischem Geschehen zu verstehen, muß versucht werden, die molekulare Anordnung der aktiven Bestandteile in den Strukturen festzulegen. Die Erforschung dieser molekularen Anordnungen ist heute in den Vordergrund der bioche-

¹⁰ W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 975 und 1556.

¹¹ W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2411.

mischen Forschung gerückt. Den Zugang zu diesen molekularen Anordnungen zu finden, bietet naturgemäß außerordentliche Schwierigkeiten; immerhin sind, wie das Beispiel der Mitochondrien gezeigt hat, gewisse ermutigende Vorstöße gemacht worden. Unsere Anstrengungen

haben sich demgemäß besonders auf die Entwicklung neuartiger Methoden auszurichten. Damit eröffnet sich der Biochemie ein weites Feld, dessen Bearbeitung uns zweifellos dem Verständnis der Lebensvorgänge der Zelle einen bedeutenden Schritt näher bringen wird.

Molekül und Gitterbaustein im Makromolekülkristall

Von B. ECKSTEIN

Mineralogisches Institut der TH Aachen

Zusammenfassung

In den meisten anorganischen Molekülkristallen sind die periodisch angeordneten Bausteine des Gitters mit den Molekülen im chemischen Sinn identisch. In gewissen hochpolymeren Systemen dagegen sind die Schwerpunkte der Moleküle nicht-periodisch angeordnet bei periodischer Konfiguration der Grundmoleküle bzw. anderer niedrigmolekularer Baueinheiten. Diese Systeme sind also entweder als smektische Konfigurationen der Makromoleküle oder als Kristalle der Grundmoleküle zu interpretieren. Die dabei auftretenden Diskrepanzen zwischen chemischem und kristallographischem «Baustein» des Aggregats bzw. zwischen geometrischer und röntgenographischer Kristalldefinition werden diskutiert.

Bereits vor über dreißig Jahren führte H. STAUDINGER (1) in Zusammenhang mit Untersuchungen an höhermolekularen organischen Kettenmolekülen den Begriff des «Makromolekülgitters» in die Kristallographie ein. Er verstand darunter «ein Gitter, das aus *ungleich langen*, sehr großen, also aus Makromolekülen aufgebaut ist» (Hervorhebung von uns) und betonte als wesentlich für die Bildung eines derartigen Gitters, «daß gewissermaßen schon die Einzelmoleküle das Prinzip des Kristalls aufweisen, indem sie eine periodisch wiederkehrende regelmäßige Anordnung kleiner Atomgruppen zeigen». – Offenbar stellt das so definierte Makromolekülgitter einen Übergang zwischen der dreidimensional-periodischen Bausteinanordnung eines Kristalls und der nur zweidimensional-periodischen einer smektischen Phase dar und führt damit auf einen Problemkomplex, der mit dem Begriff des «Gitterbausteins» zusammenhängt und auch für parakristalline Phasen von Bedeutung ist. Dabei zeigt es sich, daß chemischer und kristallographischer «Baustein» einer Phase nicht immer gleichzusetzen sind.

In der Kristallographie niedrigmolekularer Verbindungen ist der Begriff des «Bausteins» im allgemeinen unproblematisch; die als Bausteine fungierenden Atome, Ionen oder Moleküle sind annähernd isometrisch, so daß ihre Lage durch die ihres Schwerpunkts hinreichend beschrieben ist. Entsprechend sind Diskrepanzen zwischen der geometrischen Kristalldefinition einerseits, der phänomenologischen und der röntgenographischen Definition andererseits nicht zu erwarten: Das aus den Bausteinen gebildete System ist anisotrop und liefert Einkristall-Röntgenreflexe dann und nur dann, wenn

die Bausteinschwerpunkte – bei passender Mittelung über die thermischen Schwankungen und unter Vernachlässigung der Baufehler – dreidimensional-periodisch angeordnet sind¹.

Anders liegt der Fall jedoch bei den höherpolymeren Substanzen, wobei es sich im übrigen zeigte, daß auch anorganische Systeme wie etwa Silicate oder sogar Elemente Strukturen aufbauen, die auf der Basis hochpolymerer Ketten oder Schichten zu interpretieren sind. Selbst bei nicht-periodischer Anordnung der Schwerpunkte der Makromoleküle kann ein derartiges kondensiertes System anisotrop sein und «kristalline» Röntgenreflexe liefern. Hier muß entweder eine Diskrepanz zwischen röntgenographischer und geometrischer Kristalldefinition zugegeben werden oder eine Diskrepanz zwischen chemischem und kristallographischem Baustein der Phase in dem Sinn, daß in hochmolekularen Substanzen niedrigmolekulare Baugruppen als die kristallographischen Baueinheiten («Kristallbausteine», «Gitterträger») fungieren. Das «Gittermolekül» im Sinn SCHOTTKYS würde hier also durch eine niedrigmolekulare Baugruppe des Makromoleküls – im allgemeinen ein bzw. einige Grundmoleküle – repräsentiert.

Auf die Möglichkeit einer «Quasi-Dissoziation» von Bausteinen in «Einheiten niedrigerer Ordnung» beim Übergang in höherkoordinierte Zustände (Kondensation, Kristallisation) auf Grund eines «Widerstreits zwischen inneren und äußeren Bindungen» wies in anderem Zusammenhang bereits FRENKEL (2) hin. Das Problem hat offenbar geometrische wie energetische Aspekte. *Energetisch* werden in den Kristallen der Makromolekularchemie die innermolekularen Bindungen die intermolekularen in der Bindungsstärke immer beträchtlich übertreffen, so daß beim Zusammentritt zum Makromolekülkristall *chemisch* die Einzelmoleküle (Makromoleküle!) durchaus erhalten bleiben und der Kristall als typisches *Molekül*-aggregat aufzufassen ist. Problematisch wird

¹ In den OD-Strukturen (DORNBERGER [3]) sind die Bausteinlagen in der dritten Dimension nicht-periodisch, doch läßt sich ein zugehöriges, nur teilweise besetztes dreidimensional-periodisches Gitter angeben, auf dem sämtliche Bausteinschwerpunkte liegen (4). Die Zuordnung der OD-Strukturen zu den Kristallen im eigentlichen Sinn ist noch umstritten; auch hier erweist sich eine Revision des Kristallbegriffs als wünschenswert. Das Problem zeigt gewisse Analogien zu dem des Makromolekülkristalls.

der Fall jedoch beim Übergang zu homodesmischer Bindung für die Grundmoleküle – wenn also entweder die intermolekularen mit den innermolekularen Bindungsstärken vergleichbar werden oder durch starke Vernetzung das Makromolekül selbst zum (angenähert) dreidimensional-periodischen Gebilde wird: Mit zunehmender Vernetzung eines Ensembles paralleler Kettenmoleküle erfolgt ein kontinuierlicher Übergang des Aggregats zu einem einzigen «*Übermolekül*». Dabei werden die ursprünglich intermolekularen Bindungen zu innermolekularen – die Unterscheidung zwischen beiden wird jedoch weitgehend formal. So entspricht die Wechselwirkung zwischen benachbarten Kettenenden längerer Seitenketten eines Makromoleküls durchaus intermolekularen Kräften, obgleich es sich um Teile ein- und desselben Moleküls handelt. Gerade dieses Auftreten «intermolekularer» Kräfte innerhalb eines Makromoleküls ist typisch für die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Bedeutung der niedrigmolekularen Baueinheiten gegenüber dem aus ihnen aufgebauten Makromolekül.

Während diese energetischen Betrachtungen dem chemischen Aspekt des Problems entsprechen, ist für die Kristallographie in erster Linie die *Geometrie* der Konfiguration von Interesse. Der niedrigmolekularen Baugruppe kann geometrisch auch dann hohe Bedeutung zukommen, wenn energetisch die innermolekulare Bindung noch bei weitem überwiegt, das Makromolekül also chemisch noch erhalten ist². – Unter der von STAUDINGER gemachten Voraussetzung periodischer Struktur der (linearen) Makromoleküle ist eine dreidimensional-periodische Anordnung der niedrigmolekularen Baueinheiten bei nicht-periodischer Konfiguration der Molekülschwerpunkte möglich. Ein derartig geordnetes System läßt Röntgenreflexe erwarten und wird eine Elementarzelle ergeben, die nur Bruchteile des Makromoleküls enthält – jedes Makromolekül erstreckt sich über viele Elementarbereiche. Der so gebildete «Makromolekülkristall» vereinigt also smektische Konfiguration der chemischen Bausteine – eben der Makromoleküle – mit kristalliner Konfiguration der Grundmoleküle; nach Ausweis der Röntgenbefunde ist er in seinem kristallographischen Verhalten von der monomeren Baugruppe bestimmt und weitgehend unabhängig vom detaillierten Chemismus des Systems (6). «Chemischer» und «kristallographischer» Baustein stimmen hier also nicht überein. – In nicht voll kristallisierten Phasen (Schmelzen, Vitroiden) treten die entsprechenden *parakristallinen* Konfigurationen (7) der Grundmoleküle bei niedrigerer Ordnung der Konfiguration der Makromoleküle auf.

Tatsächlich unterscheidet nur das Gitter der monomeren Gruppen den Makromolekülkristall – für den ja

per definitionem unterschiedliche Länge der beteiligten Makromoleküle, also ein Homolog-Polymer-Gemisch vorausgesetzt wurde – von der entsprechenden nematischen Mesophase. Die zweidimensionale Periodizität infolge streng reproduzierter Bausteinabstände senkrecht zur Molekülachse ist beim Zusammentritt homologer zylindersymmetrischer Kettenmoleküle ohnehin zu erwarten, sie ergibt sich bereits aus der Tendenz zu möglichst dichter Raumerfüllung. Die periodische oder nicht-periodische Anordnung in Richtung der Molekülstreckung ist durch den speziellen Chemismus des Moleküls gegeben, wobei die Lage des Gleichgewichts durch energetische und entropische Faktoren bestimmt ist. Häufig werden auch metastabile Konfigurationen mit beträchtlicher Relaxationszeit der Gleichgewichtseinstellung realisiert.

Nicht-periodische Anordnung in der Molekülrichtung ist als Gleichgewichtskonfiguration zu erwarten, wenn die Elektronendichteverteilung in den peripheren Molekülbezirken längs des Moleküls annähernd konstant ist. In diesem Fall entspricht einer Parallelverschiebung benachbarter Ketten keine wesentliche energetische Variation, so daß wegen des Entropiegewinns das Gleichgewicht bei nicht-periodischer Konfiguration auch der monomeren Gruppen liegt. Erst bei tiefen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten einer periodischen Anordnung der Monomeren (Faktor T im Entropieglied $TS!$). – Es bliebe allerdings zu diskutieren, inwieweit eine derartige nicht-periodische Elektronendichteverteilung (realisierbar dürfte sowieso nur eine schwache Modulation sein) mit der Grundvoraussetzung «in sich periodischer Moleküle» in Übereinstimmung ist.

Als Normalfall muß offenbar eine deutliche Periodizität der Elektronendichte längs des Kettenmoleküls angenommen werden, womit eine starke Variation der Wechselwirkungsenergie bei Parallelverschiebung benachbarter Ketten folgt. Damit ist die gegenseitige Lage der niedrigmolekularen Baueinheiten benachbarter Moleküle in allen drei Richtungen festgelegt, so daß ein Kristall des «Quasi-Monomeren» resultiert³, wobei die Schwerpunkte der Makromoleküle nicht-periodisch angeordnet sind. Ein Kristall der Makromoleküle würde dabei nicht nur periodische Anordnung ihrer Schwerpunkte voraussetzen, sondern wegen der Annahme des *Polymergemischs* eine Überstruktur erfordern (nur so ist bei der unterschiedlichen Kettenlänge hinreichende Dichte zu erzielen!). Selbst wenn eine derartige Konfiguration das Gleichgewicht repräsentierte, wäre ihre Ausbildung im gesamten zugänglichen Temperaturbereich wegen der hohen Entropiebarrieren extrem unwahrscheinlich. – Auch hier läßt sich jedoch aus dem Vergleich der Energie- und Entropiebilanz wieder fol-

² Die große Bedeutung der niedrig-molekularen Baugruppe als quasi-selbständige Einheit zeigt sich auch bei der thermodynamischen Behandlung hochmolekularer Lösungen, die nur unter Benutzung von «Grundmolekülen» – dem Konzentrationsmaß des Grundmoleküls (= «Quasi-Monomeren») – auf einfache Gleichungen führen. Vgl. (5).

³ Existieren für die gegenseitige Lage benachbarter Ketten n geometrisch ungleichwertige, energetisch gleichwertige bzw. fast gleichwertige Lagen, so entsteht ein Gebilde, das den *OD*-Strukturen analog ist. Die möglichen Schwerpunktlagen der monomeren Baueinheiten spannen ein Gitter auf, von dem jedoch nur $1/n$ aller Punkte mit Bausteinen belegt ist.

gern, daß – zumindest im Gebiet nicht zu tiefer Temperaturen – der Entropiegewinn der nur monomer-kristallinen Konfiguration den Energiegewinn makromolekular-periodischer Anordnung überkompensiert.

Aus entropischen Gründen ist selbst für das reine Homolog (sofern es überhaupt im Gleichgewicht existenzfähig ist, die breitere Verteilungsfunktion sich also nicht automatisch reproduziert) bei nicht zu tiefer Temperatur die Bevorzugung einer nur monomer-kristallinen Konfiguration anzunehmen. Obgleich hier die periodische Anordnung der Schwerpunkte der Makromoleküle sehr viel leichter zu realisieren ist als im Polymer-Gemisch, dürfte das Gleichgewicht nicht durch den Kristall der Makromoleküle gegeben sein. – Allerdings wurden bei diesen Überlegungen Oberflächeneffekte vernachlässigt, d. h. implizit «unendliche Systeme» vorausgesetzt. Die Energiebilanz der Oberflächen könnte das Gleichgewicht zugunsten makromolekular-periodischer Anordnungen verschieben. Im übrigen dürfte eben auf Grund dieser Oberflächeneffekte die Gleichgewichtsform dieser Systeme stark anisometrisch sein; die Faserkristalle vieler hochpolymerer Kettenmoleküle resultieren nicht als wachstumsbedingte Ungleichgewichtsformen, sondern dürften der Gleichgewichtsform zumindest nahekommen. Hier spielen interessante Probleme der mehrphasigen Gleichgewichte herein.

Zunächst scheint es naheliegend, die Bildung eines Makromolekulkristalls aus einem Polymergemisch als Effekt einer lückenlosen Mischkristallbildung zu interpretieren. Bei einem Mischkristall im eigentlichen Sinn der Kristallographie spannen jedoch die Bausteinschwerpunkte ein (dreidimensional-periodisches) Gitter auf, wobei die einzelnen gleichwertigen Gitterpunkte lediglich mit chemisch unterschiedlichen Bausteinen belegt sind. Bei der Interpretation des Makromolekulkristalls als eines Mischkristalls (der Makromoleküle!) ergibt sich jedoch nicht-periodische Anordnung der Baustein-(Makromolekül-)Schwerpunkte. Die Deutung über einen Mischkristall ist also ausgesprochen anfechtbar.

Auch der offenbar fundamentalen Bedeutung der quasi-monomeren Baueinheit der Makromolekulkristalle wird die Interpretation als Mischkristall nicht gerecht. Die Auffassung des Makromolekulkristalls als eines Kristalls der quasi-monomeren Baueinheiten (selbst im Fall eventueller zusätzlicher Periodizität der Makromolekülschwerpunkte!) bringt diese Bedeutung zum Ausdruck und dürfte den realen Gegebenheiten wesentlich näherkommen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Interpretation zu kristallchemischen Folgerungen führt, die im ersten Moment etwas überraschend anmuten.

Wird nämlich die quasi-monomere Baueinheit als «Gittermolekül», d. h. als «Träger» und Baustein des Kristalls aufgefaßt, so verliert damit der detaillierte Chemismus des Systems seine Bedeutung. Kettenlänge und – mit gewissen Einschränkungen – chemische Natur

der Kettenenden spielen keine Rolle mehr; die gesamten im Makromolekulkristall enthaltenen Homologen erscheinen als *eine* kristallchemisch einheitliche Substanz. Den Kettenenden kommt lediglich die Bedeutung chemischer Defekte in der sonst einheitlichen, eben durch das Quasi-Monomere gegebenen Wirtsphase zu. Der kristallchemisch einheitliche Charakter wird selbst dann nicht gestört, wenn (in vernünftigem Rahmen) die Endgruppen gegen andersartige ausgetauscht werden, so lange nämlich (geometrisch) Vertretbarkeit der ausgewechselten Gruppen untereinander und mit kleinen Aggregaten des Quasi-Monomeren besteht. In diesem Sinn sollten etwa die *n*-Paraffine C_nH_{2n+2} , ihre endständigen Mono- und Dialkohole $C_nH_{2n+1}OH$ bzw. $C_nH_{2n}(OH)_2$, evtl. auch Fettsäuren und Aldehyde, möglicherweise sogar noch die Amine bei hinreichender Kettenlänge «kristallchemisch gleich» sein. – Bei einer mittleren Kettenlänge von $n \approx 100$ und nicht zu breiter Verteilungsfunktion ergeben sich dabei Fehlordnungsgrade in der Größenordnung einiger Mol-% (Grund-Molenbruch!), d. h. «Fremdstoffkonzentrationen», die auch bei niedrigmolekularen Kristallen ohne weiteres zugelassen werden.

Tatsächlich ergab die Untersuchung etwa der Polyoxymethylene $R^{(1)}(CH_2O)_nR^{(2)}$, der Polymeren des Formaldehyds, daß ihre Dihydrate⁴, Diacetate und Dimethyläther das gleiche Röntgendiagramm liefern (8), wobei der Elementarabstand im wesentlichen durch die Abstände der quasi-monomeren Baugruppen $-CH_2O-$ gegeben ist. Die Kettenenden selbst entziehen sich der röntgenographischen, d. h. kristallographischen Beobachtung. Kristallchemisch liegt also offenbar tatsächlich trotz ausgeprägter konventionell-chemischer Unterschiede der verschiedenen Derivate eine «einheitliche» Substanz mit einem gewissen variablen Fremdstoffgehalt vor. – Die Einflüsse dieses «Fremdstoffgehalts» etwa auf die Löslichkeit – die Dihydrate sind im Gegensatz zu den Dimethyläthern löslich in Natronlauge – haben eine gewisse Analogie zu ähnlichen Erscheinungen in fremdstoffhaltigen niedrigmolekularen Kristallen, deren durch den Fremdstoff bewirkte Korrosionstendenz häufig ein ernstes technisches Problem darstellt. – Die Berechtigung der Interpretation des Makromolekulkristalls als eines Quasi-Monomer-Kristalls wird bei den Polyoxymethylenen weiterhin durch den auf dem quasi-monomeren Baustein basierenden Wachstumsmechanismus gesichert, doch ist der quasi-monomere Wachstumsmechanismus keinesfalls Voraussetzung für die «monomer-kristallinen» Eigenschaften des Kristalls.

Auch bei komplizierteren Makromolekülen zeigt sich eine deutliche Tendenz, hochgeordnete Strukturen auf der Grundlage eines Gitters der quasi-monomeren Gruppen aufzubauen. So ließ sich bei höhermolekularen kristallisierten Isoparaffinen röntgenographisch eine Par-

⁴ Die hier verwendete, auf STAUDINGER zurückgehende Nomenklatur ist nicht ganz korrekt – die Interpretation als Monohydrat oder als Dialkohol wäre konsequenter.

allelrichtung der Haupt- und Seitenketten nachweisen (9). Damit wird – unter beträchtlicher Deformation des Moleküls – auch für die Isoparaffine der Bautyp der Kristalle normaler Kettenmoleküle zugänglich. Die dabei benötigte «Deformationsenergie» muß sich in der Lage des Schmelzpunkts sowie im Betrag der Schmelzwärme bemerkbar machen: Die sehr viel tiefere Lage der Schmelzpunkte der Isoparaffine gegenüber den isomeren *n*-Paraffinen ist bekannt. – Im gleichen Sinn verminderter Schmelztemperaturen und -wärmen wirkt sich die im allgemeinen gegenüber den *n*-Paraffinen verminderte Packungsdichte der kristallisierten Isoparaffine aus.

Bei den Isoparaffinen muß die Tendenz zum Bau eines Gitters der Quasi-Monomeren sich offenbar gegenüber dem hohen Energiebedarf zur Deformation der Moleküle «durchsetzen» – der Gleichgewichtspunkt Schmelze/Kristall ist verschoben und die Gleichgewichtseinstellung der Kristallisation durch Energiebarrieren behindert. Etwas anders liegt der Fall bei den langkettigen *n*-Paraffinen oder ihnen verwandten Substanzen mit (im freien Molekül!) freier Drehbarkeit zwischen den Kettengliedern. Für das freie – bzw. in nicht zu konzentrierter Lösung befindliche – Molekül ist eine gestreckte Gestalt statistisch unwahrscheinlich, d.h. entropisch benachteiligt; das Gleichgewicht liegt bei gekrümmten und entsprechend verknäulten Ketten (10). Infolgedessen ist für die monomeren Baugruppen in der Lösung allenfalls eine Konfiguration zu erwarten, die dem «Porai-Koshitz-Typ» der Glasstrukturen entspricht: Lokal Gebiete fastkristalliner Konfiguration in statistischem Wechsel mit «flüssigkeitsähnlichen» Bereichen (11). Bei der Kristallisation muß eine Streckung und Ausrichtung der Ketten erfolgen, um das durchlaufende Gitter der Quasi-Monomeren aufzubauen. Dieser Prozeß erfordert (*freie* Drehbarkeit!) keine zusätzliche Energie, jedoch abnorm hohe lokale Entropieschwankungen – die Kristallisation wird durch Entropiebarrieren behindert.

Die kristallisationsfördernden Wirkungen äußerer Felder auf derartige Systeme können also sowohl in einer Verschiebung des Gleichgewichtspunkts als auch in einer Verkürzung der Relaxationszeiten der Gleichgewichtseinstellung bestehen. Wirkt die angelegte Spannung lediglich «katalysierend», so bleibt das einmal kristallisierte System auch nach Abschalten des Feldes kristallin; bei einer *Verschiebung* des Gleichgewichts dagegen (Kautschuk!) wird mit Abschalten der Spannung die weniger-geordnete Konfiguration reproduziert. Häufig liegt das Gleichgewicht bei sogenannten «partiell-kristallinen» Konfigurationen, die periodisch konfigurierte Bereiche im thermodynamischen Gleichgewicht mit «amorph konfigurierten» («flüssigkeitsähnlichen») aufweisen und als deren Grenzfall auch die Porai-Koshitz-Struktur erscheint. – In jedem Fall handelt es sich bei einer derartigen (vollständigen oder nur partiellen) Kristallisation um eine Kristallisation der Grundmole-

küle und nicht der Makromoleküle, deren Schwerpunkte sich unter der Wirkung von Druck- bzw. Zugspannungen nicht wesentlich verschieben. Besonders beim Kautschuk ist es evident, daß es sich um eine druckbedingte Kristallisation des «Quasi-Monomeren» handeln muß: Die Makromoleküle selbst sind infolge ihrer irregulären Gestalten zum Aufbau eines stabilen Gitters, d.h. zu periodischer Anordnung ihrer Schwerpunkte, überhaupt nicht befähigt. Es *kann* sich also nur um die periodische Anordnung niedrigmolekularer Baueinheiten handeln.

Während bei den meisten organischen Hochpolymeren die Makromoleküle keine periodischen Anordnungen ihrer Grundmoleküle aufweisen, sind in vielen Fällen der anorganischen Chemie die «hochpolymeren» Moleküle ein- oder zweidimensional-periodische Gebilde. Dies gilt besonders für die Ketten und Schichten der Silicatchemie – die kristallinen Silicate sind *zugleich* periodische Anordnungen der Makromoleküle (Ketten, Schichten) wie der «Grundmoleküle» (SiO_4 -Tetraeder). Entsprechend findet sich der Begriff des «Quasi-Monomer-Kristalls» in der Silicatchemie gewissermaßen schon «präformiert». Mit größter Selbstverständlichkeit werden die Ketten- und Schichtsilicate *zugleich* als Höchstpolymere wie als Kristalle von SiO_4 -Tetraedern aufgefaßt. Die Formeln werden entsprechend etwa als $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ für Band- bzw. $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ für Schichtsilicate angegeben, bezeichnen also das Makromolekül aus *n* Formeleinheiten mit $n \rightarrow \infty$; zugleich werden aber ebenso selbstverständlich die quasi-monomeren Baueinheiten – eben die SiO_4 -Tetraeder – als *die* elementaren Bausteine und Träger der Struktur betrachtet. Die Berechtigung dieser Auffassung scheint bei den Silicaten so evident, daß die ihr zugrundeliegende Problematik nicht in Erscheinung tritt. Diese wird erst bei den typischen organischen Makromolekülkristallen deutlich, bei denen auch die chemischen Konsequenzen dieser Konzeption zum Ausdruck kommen.

Die daraus folgende, nur scheinbar übertrieben freizügige Interpretation des Begriffs der «kristallchemisch einheitlichen Substanz» ist jedoch durchaus nicht so gewaltsam, wie es auf den ersten Blick erscheinen könnte. Erinnt sei z.B. an elementaren Schwefel, dessen Verhalten bei unterschiedlichen Zustandsbedingungen mit Änderungen des Molekulargewichts (Polymerisation der Schmelze in gewissen Temperaturbereichen) in Zusammenhang gebracht wird. Mehrere gemeinsam kristallisierende Homolog-Polymere sind – zumindest kristallographisch – sicher nicht mit geringerer Berechtigung als «chemisch gleich» anzusprechen, wie etwa rhombischer und plastischer Schwefel. Letzten Endes handelt es sich eben immer wieder um die Frage, ob dem Molekül oder seinen Baueinheiten, Atomen oder Quasi-monomeren, reale Bedeutung als Träger der Struktur der kondensierten Phase zukommt.

Hierin kommt noch ein weiteres physikalisch-chemisches Problem der kondensierten Phasen zum Ausdruck – das der stabilen Modifikationen eines chemi-

schen Systems und der ihnen zuzuordnenden Zustandsbereiche. Nach Möglichkeit wird dieses Problem aufgespalten in die Teilprobleme der «Molekülbildung», d.h. des Zusammentritts der Atome zu fest gebundenen Untereinheiten, und der «anschließenden» Phasenbildung, d.h. dem Zusammenschluß der Untereinheiten zum Aggregat. Tatsächlich ist diese Unterteilung jedoch nur gerechtfertigt, wenn die «inneren» Bindungen gegenüber den «äußeren» deutlich dominieren. Letzten Endes handelt es sich um die Frage der stabilen Konfiguration der im System enthaltenen *Atome*, die sowohl den Zusammentritt zu Molekülen als auch die Koordination der Moleküle im größeren Aggregat umfaßt. Die Chemie des «freien» Moleküls vernachlässigt einen dieser Teilkomplexe, so daß die Möglichkeit von Diskrepanzen gegenüber der «Chemie der kondensierten Systeme» durchaus verständlich wird. Die Erweiterung des Begriffs des «chemisch Gleichartigen» auf gleichen Bestand der Grundmoleküle entspricht der Chemie der kondensierten Phase, die «das Molekül» nicht als isolierte Einheit, sondern als Baustein des Molekülaggregats betrachtet.

Es liegt auf der Hand, daß der so gewonnene Begriff der «kristallographisch-chemischen Einheitlichkeit» eine gewisse Unschärfe aufweist. Es sind Übergangsfälle möglich, bei denen trotz gewisser Bedeutung der monomeren Baueinheit die Makromoleküle doch noch einen Betrag an «Eigenständigkeit» behalten, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Die Entscheidung, ob ein Gitter bzw. eine parakristalline Konfiguration als Kristall (Parakristall) einer wohldefinierten Verbindung oder ihrer niedrigmolekularen Baueinheiten anzusprechen ist, kann nicht immer getroffen werden; häufig ist dabei auch eine Abhängigkeit von den Zustandsparametern zu berücksichtigen. Ein derartiges System wird je nach der Problemstellung mit überwiegend chemischen oder überwiegend kristallographischen Aspekten als «einheitlich» oder als «Gemisch» bezeichnet werden. (Durch den «Fremdstoffgehalt» der Endgruppen enthält der Quasi-Monomer-Kristall «Zusätze» in der Konzentration weniger Mol-%, während die konventionell-chemische Interpretation auf ein

breites Spektrum größenordnungsmäßig gleichkonzentrierter Komponenten führt.) – Selbst bei rein kristallographischer Betrachtung kann jedoch nicht immer entschieden werden, ob ein System sinnvoller als quasi-monomer kristallin und damit «kristallchemisch einheitlich» oder als höhermolekulare nematische Mischphase zu beschreiben ist.

Es könnte so scheinen, als ob damit ein Verlust an Präzision der Terminologie verbunden wäre. Tatsächlich kommt damit jedoch nur die größere Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen zum Ausdruck, der die ältere, nur scheinbar präzisere Terminologie nicht gerecht werden konnte. Eine klare und eindeutige Fallunterscheidung setzt durch Unstetigkeiten voneinander getrennte Naturbereiche voraus und kann beim Auftreten vermittelnder Übergangsfälle nicht mehr gefordert werden. Zu diesen, zwischen idealisierten Grenztypen vermittelnden Übergangsgebieten gehört der Bereich der Makromolekülkristalle als Übergang zwischen kristallinen und nematischen Konfigurationen. Durch die Konzeption der «quasi-monomeren Kristallisation» wird der Makromolekülkristall den kristallinen Phasen zugeordnet und zugleich die enge Beziehung zwischen präkristallinen und kristallinen Konfigurationen betont.

Mein Dank gilt Frau Professor Dr. D. SCHACHNER, die es mir ermöglichte, meine Arbeiten auf dem Gebiet der kondensierten Phasen und ihrer Ordnungsprobleme fortzusetzen. Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN für kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Herrn Dr. H. PEIBST für anregende Diskussionen.

Literatur

- 1) H. STAUDINGER und R. SIGNER, *Z. Kristallogr.* 70 (1929) 193.
- 2) J. I. FRENKEL, *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*, Berlin 1957.
- 3) K. DORNBERGER-SCHIFF, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 593.
- 4) B. ECKSTEIN, *Ordnungszustände der kondensierten Phase*, in Vorbereitung.
- 5) R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Berlin 1956.
- 6) H. STAUDINGER, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 7) R. HOSEMAN und S. N. BAGCHI, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam 1962.
- 8) H. STAUDINGER et al., *Z. physik. Chemie* 126 (1927) 425.
- 9) A. MÜLLER, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 10) H. MARK, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 11) B. ECKSTEIN, *Glastechn. Ber.*, 36 (1963) 323.

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*

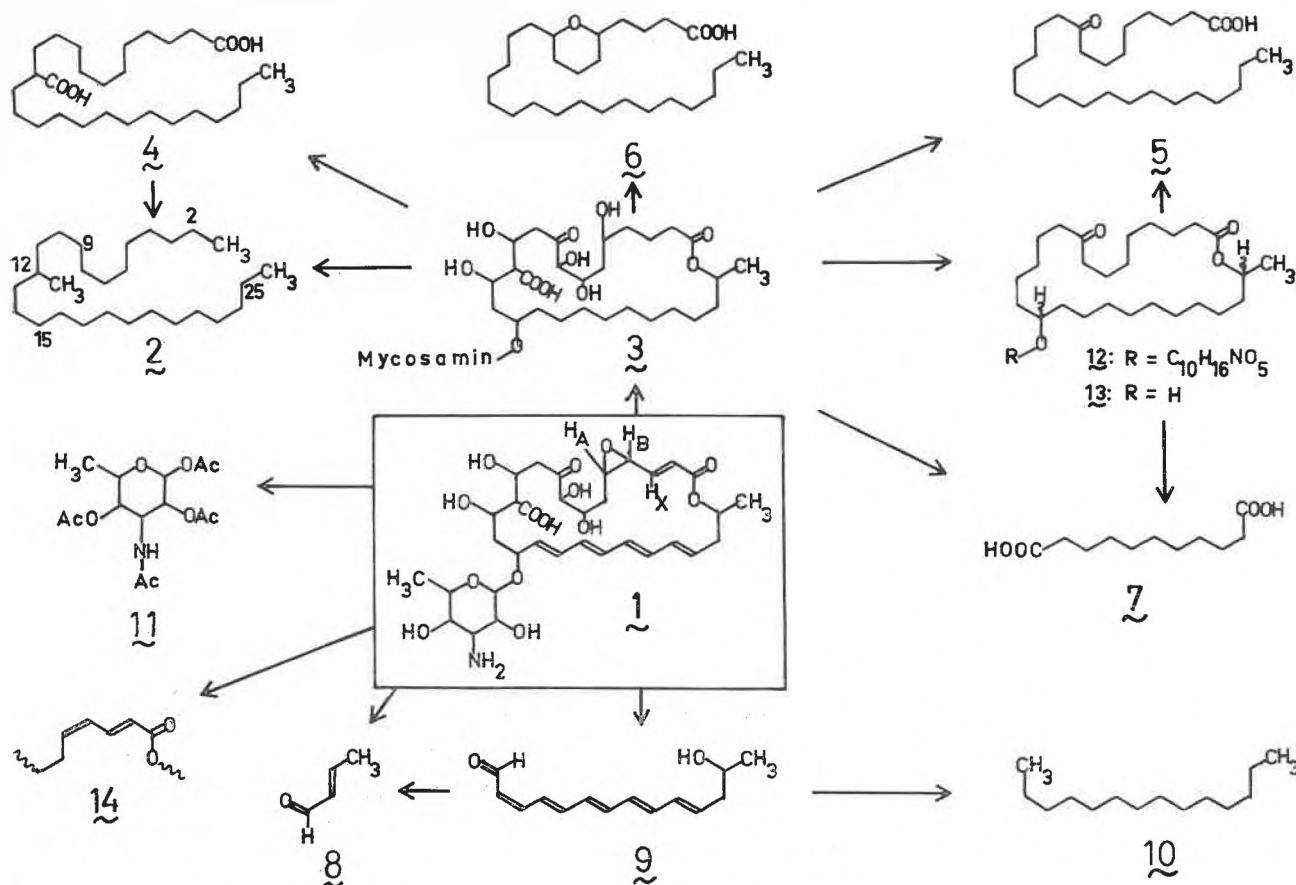
Über die Struktur von Pimaricin*

Eine erneute Strukturuntersuchung des Polyen-Antibiotikums Pimaricin hat zu Formel I geführt. Die Struktur ist in Einklang mit der Hypothese, der makrozykli-

sche Ring sei aus Acetateinheiten gebildet. Die früher vorgeschlagene Formel¹ stimmt nicht mit den neuen Ergebnissen überein und ist auch unvereinbar mit einer Acetatbiogenese.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

¹ J. B. PATRICK und R. P. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6689.



Das Kohlenstoffgerüst von Pimaricin wird durch Abbau als 12-Methylhexacosan, 2, bestimmt. Katalytische Reduktion ergibt Dodecahydropimaricin, 3, das mittels Lithiumaluminiumhydrid in ein Polyol übergeht. Mit Phosphortriiodid und Lithiumaluminiumhydrid erhält man daraus einen gesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Massenspektrum mit dem von synthetischem 12-Methylhexacosan identisch ist.

Elektrometrische Titration ($pK_{MCS} = 4.92$) und Herstellung kristalliner Alkalisalze beweisen die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe in Pimaricin.

Bei katalytischer Hydrierung von Pimaricin in Eisessig bei 250 bis 300° und 200 Atm. bilden sich folgende drei Carbonsäuren:

- 2-Tetradecyldodecandionsäure, 4 (ergibt die Lage zweier Carboxylgruppen an C-1 und C-12).
- 9-Oxohexacosansäure, 5 (beweist die Anwesenheit einer Carbonylgruppe an C-9).
- 5,9-Epoxyhexacosansäure, 6 (weist auf eine Sauerstofffunktion an C-5 hin).

Die Strukturen der obengenannten Säuren wurden durch oxydativen Abbau und durch Massen- und NMR-Spektroskopie der Methylester bestimmt.

Pimaricin zeigt das UV-Spektrum eines «all-trans»-Tetraensystems ($\lambda_{max} = 279, 290, 303$ und $318 m\mu$; $\epsilon_{303} = 75000$). Erwärmung mit Natronlauge baut Pimaricin zu 13-Hydroxy-2, 4, 6, 8, 10-dodecapentaen-1-al, 9,

ab¹. Die Struktur wird durch folgende Tatsachen bewiesen. Im NMR-Spektrum tritt das Aldehydproton als ein Dublett bei $\delta = 9.46$ ($J = 8$ c/s) auf. Reduktion von 9 zu Tetradecan, 10, das massenspektrometrisch identifiziert wurde, bestimmt die Anzahl von Kohlenstoffatomen. Pimaricin, erst mit Natriumborhydrid reduziert, dann mit Natronlauge behandelt, bildet kein Pentaenaldehyd. Deswegen kann angenommen werden, 9 entstehe durch zwei konsekutive Retroaldolreaktionen. Folglich befinden sich in Pimaricin drei Hydroxylfunktionen an C-11, C-13 und C-15.

Kuhn-Roth-Oxydationen von Pimaricin und Dodecahydropimaricin ergeben nur Essigsäure. Die NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen zwei Drei-Protonen-Dublette bei $\delta = 1.17$ und 1.45 (beide $J = 6$ c/s). Bei den Kuhn-Roth-Oxydationen werden aus Pimaricin keine gesättigten Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure oder Glutarsäure gebildet; aus Dodecahydropimaricin erhielt man allerdings Undecandionsäure, doch keine höheren Homologen. Abbau von Pimaricin mit Ozon ergibt Crotonaldehyd.

Pimaricin, saurer Acetolyse unterworfen, ergibt Tetraacetylmicosamin, 11².

Katalytische Reduktion von Pimaricin in Eisessig bei 150° und 150 Atm. gibt Verbindung 12, deren Molekulargewicht massenspektrometrisch zu 637 bestimmt wurde.

² J. D. DUTCHER, D. R. WALTERS und O. WINTERSTEINER, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 995.

Durch milde Hydrolyse mit Salzsäure in wäßrigem Aceton erhielt man das stickstofffreie Aglykon, 13 ($m/e = 424$). Das Aglykon wird mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu 9-Oxohecosansäure, 5, abgebaut. Die NMR-Spektren von 12 und 13 besitzen beide bei $\delta = 1,18$ ein Dublett ($J = 6$ c/s) einer Methylgruppe und bei $\delta = 6,00$ ein Ein-Proton-Quadruplett. Der Lactonring muß also zwischen C-1 und C-25 geschlossen sein. Oxydation von 12 und 13 mit Chrom-VI-oxyd ergab Undecandionsäure; deswegen befindet sich der Mycosamin-Rest in Pimaricin an C-15.

Wie schon erwähnt, absorbiert Pimaricin bei katalytischer Hydrierung 6 Mol. Wasserstoff. Die letzten zwei werden von einem α, β -ungesättigten Lacton und von einem Epoxyd aufgenommen. Pimaricin absorbiert im UV bei $221 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21000$); das Chromophor verschwindet nach Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator, bleibt aber unverändert bei Reduktion mit Natriumborhydrid. Da die C-1-Carboxylgruppe lactonisiert ist, muß die Doppelbindung sich zwischen C-2 und C-3 befinden.

Wenn man Pimaricin mit Kaliumjodid in Eisessig behandelt, werden größere Mengen Jod frei, was charakteristisch ist für 1,2-Epoxyde, konjugiert mit Carbonylgruppen oder Doppelbindungen³.

Bei dieser Reaktion bildet sich ein neues Chromophor, 14, $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26000$). Das NMR-Spektrum von N-Acetylpimaricin zeigt zwei Ein-Proton-Quadruplette, die den AB-Teil eines ABX-Systems repräsentieren, bei $\delta = 3,00$ und $3,40$. Diese sind den Epoxydprotonen zuzuordnen. Die beiden Quadruplette sind im Spektrum von N-Acetyldodecahydripimaricin nicht mehr vorhanden. Das Epoxyd befindet sich deswegen zwischen C-4 und C-5, konjugiert mit dem α, β -ungesättigten Lactonsystem.

N-Acetylpimaricin und N-Acetyldodecahydripimaricin verbrauchen beide 2 Mol. Natriumperjodat. Dabei werden keine flüchtigen Carbonylverbindungen gebildet. Da bei Oxydation von Pimaricin mit Chrom-VI-oxyd in Schwefelsäure oder mit Perjodat-Permanganat nach LEMIEUX-RUDLOFF keine Bernsteinsäure oder deren höhere Homologen entstehen, befindet sich an C-7, C-8 und C-9 ein Glycol-Acyloin-System.

Analysen und NMR-Spektren von Pimaricin schließen die Anwesenheit von Acyl- und anderen funktionellen Gruppen aus. Demnach besitzt Pimaricin Konstitutionsformel 1 mit einem 25gliedrigen Lacton und ist ein Vertreter der Makrolid-Gruppe.

OLOF CEDER

Inst. für organisk kemi,
Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70 (Schweden)

J. M. WAISVISZ und M. G. VAN DER HOEVEN

Kon. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek N.V.,
Delft (Holland)

R. RYHAGE

Lab. für Masspektrometri,
Karolinska Institutet, Stockholm 60 (Schweden)

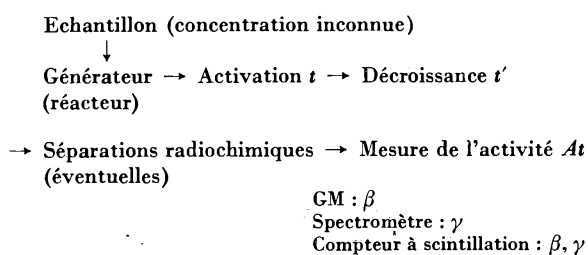
³ S. BODFORSS, *Chem. Ber.* 49 (1916) 2801.

Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides, par formation d'isotopes à courte période*

1. Introduction

Depuis quelques années, l'analyse par activation a pris un rapide développement, particulièrement dans les centres possédant une pile atomique et dans les laboratoires en relation avec eux. Cette méthode présente l'avantage, pour plusieurs éléments, d'une grande sensibilité, d'une bonne précision lorsqu'il s'agit de traces et souvent d'une grande rapidité lorsqu'il est possible de réduire le nombre de séparations nécessaires.

Principe de l'analyse



* Résumé d'une communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Sion le 31 août 1963.

Cette méthode d'analyse consiste à irradier, dans un flux de neutrons, l'échantillon dans lequel on veut déterminer les impuretés. Celles-ci étant alors transformées en isotopes radioactifs, il devient possible de les reconnaître (analyse qualitative) en déterminant les caractéristiques de cette radioactivité (type et énergie des rayonnements, et période de décroissance radioactive). On peut également « peser » ces impuretés (analyse quantitative) en mesurant l'activité des radioéléments ainsi formés, puisque cette activité est proportionnelle au poids des impuretés.

2. Dosage du Sodium, Magnésium et Chlore dans l'eau du lac Léman sans séparations chimiques

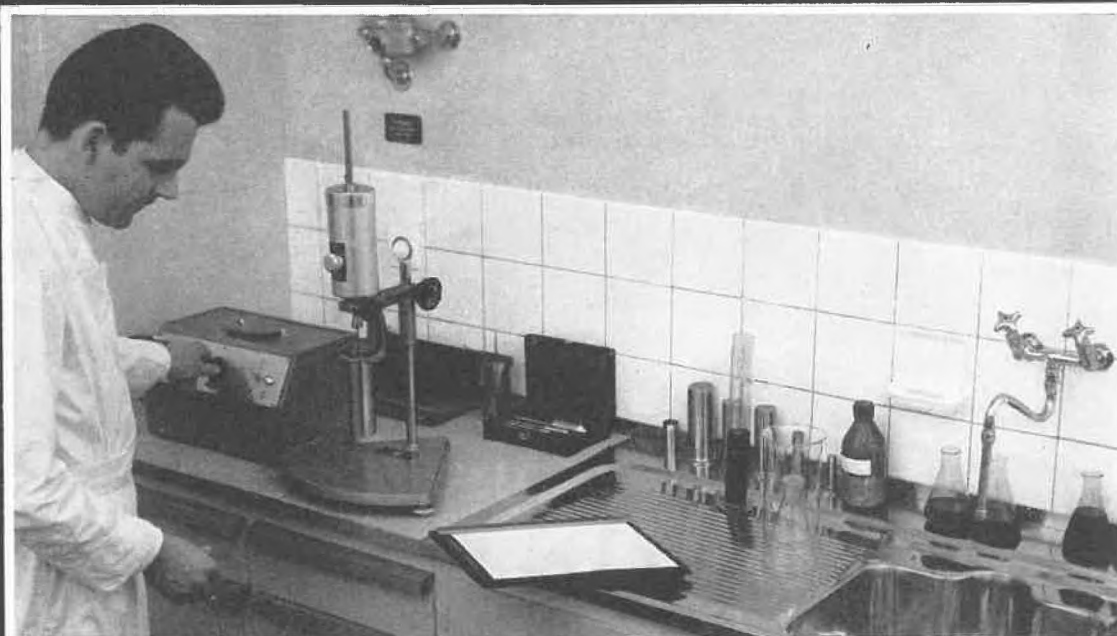
Les diverses étapes de l'analyse sont les suivantes :

1. Evaporation à sec de x litres d'eau.
2. Irradiation d'une partie du résidu (environ 0,1 g).
3. Irradiation d'un étalon: 50 ml d'une solution de NaCl 0,1 N; et 100 ml d'une solution d'acétate de magnésium contenant 1 g de Mg/l. Les irradiations ont été effectuées à Genève, au réacteur homogène A.G.N.



Viscositäts- Mess- und Regelgeräte

CONTRAVES



für Labor- und Industriebedarf

Überall wo richtiges Fliessverhalten von Flüssigkeiten und Pasten entscheidend Qualität und Preis eines Produktes beeinflusst, sollten zuverlässige und einfach zu bedienende Viscositäts-Mess- und Regelgeräte zur Verfügung stehen.

Unser Verkaufsprogramm umfasst in diesem Sektor:

EPPRECHT VISCO- UND RHEOMETER
Messinstrumente für Laboratorien.

VISCO-REGELANLAGEN

Automatische Einrichtungen zur kontinuierlichen Messung und Konstanthaltung der Viscosität im Fabrikationsablauf.

Gerne senden wir Ihnen ausführliche Unterlagen über unsere Geräte und Anlagen. Bitte verlangen Sie Bulletin 6701s

Contraves AG Zürich Schaffhauserstrasse 580

Warum Aerograph Warum

Hy-FI? Hy-FI? Hydrogen Hy-FI? Flame Hy-FI? Ionization

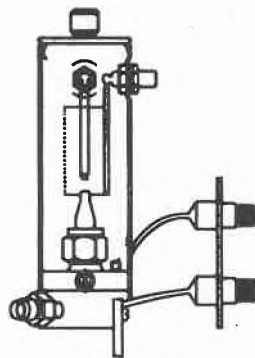
Warum stehen über 1000 Hy-FI Gaschromatographen überall in der Welt im Einsatz? Ist es seine Vielseitigkeit, die dieses Instrument so empfehlenswert macht? Bestimmt. Es gibt aber noch präzisere Vorteile, die für den Aerograph Hy-FI sprechen:

- Seine kompakte Bauweise (0,1 m² Grundfläche).
- Sein Ofen mit geringen Abmessungen, der Temperaturänderungen für handgesteuerte oder automatische Temperaturprogrammierung bis 400°C erlaubt.
- Seine Einspritzblöcke und Säulen wahlweise aus Glas oder V 2 Stahl, die das Arbeiten mit zersetzlichen Substanzen erleichtern.
- Seine mannigfaltigen Sonderzubehörteile.

Zum Aerograph Gas Chromatograph — der Aerograph-Service:

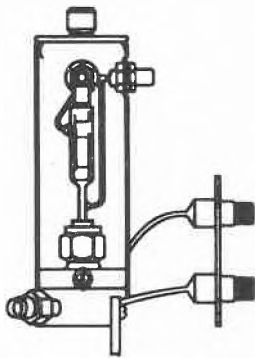
- Ersatzteillager in den meisten Ländern Europas.
- Gut ausgebildetes Service-Personal.
- Anwendungslaboratorien in USA, Frankreich und der Schweiz.
- Erfahrene technische Vertreter, die gerne mit Ihnen Ihre speziellen Gas-Chromatographie-Probleme besprechen.
- Sind Sie dem Aerograph-Literaturring schon angeschlossen? — Wenn nicht, dann schreiben Sie uns bitte Ihren Namen und Adresse. Wir werden Ihnen monatlich die bekannten Aerograph „Research Notes“ und „Previews and Reviews“ kostenlos zustellen.

Hy-FI-Flammenionisationsdetektor



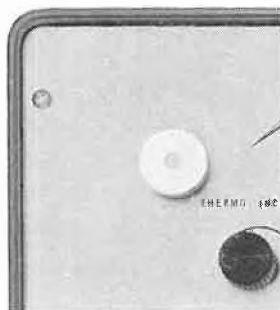
Dieser goldplattierte Hy-FI-Flammenionisationsdetektor erlaubt quantitative Messungen bei höchster Empfindlichkeit. Sein linearer Anzeigebereich erstreckt sich von 0,001 bis 100 Mikrogramm. Er lässt sich rasch und ohne weiteres gegen den Elektroneneinfang-Detektor austauschen.

Hy-FI-Elektroneneinfang-Detektor



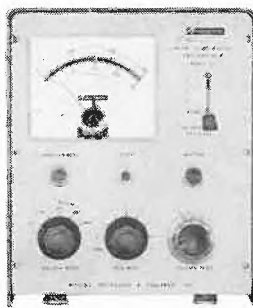
Spezifische Empfindlichkeit für Halogenide, ungesättigte Ketone, Nitrile, Nitrate und metallorganische Verbindungen lassen diesen Detektor für spezielle analytische Probleme wie z.B. für Analysen von DDT oder Blei-Tetraäthyl besonders geeignet erscheinen. Verlangen Sie das Aerograph Pesticide Bulletin.

6-Weg-Gasprobengeber



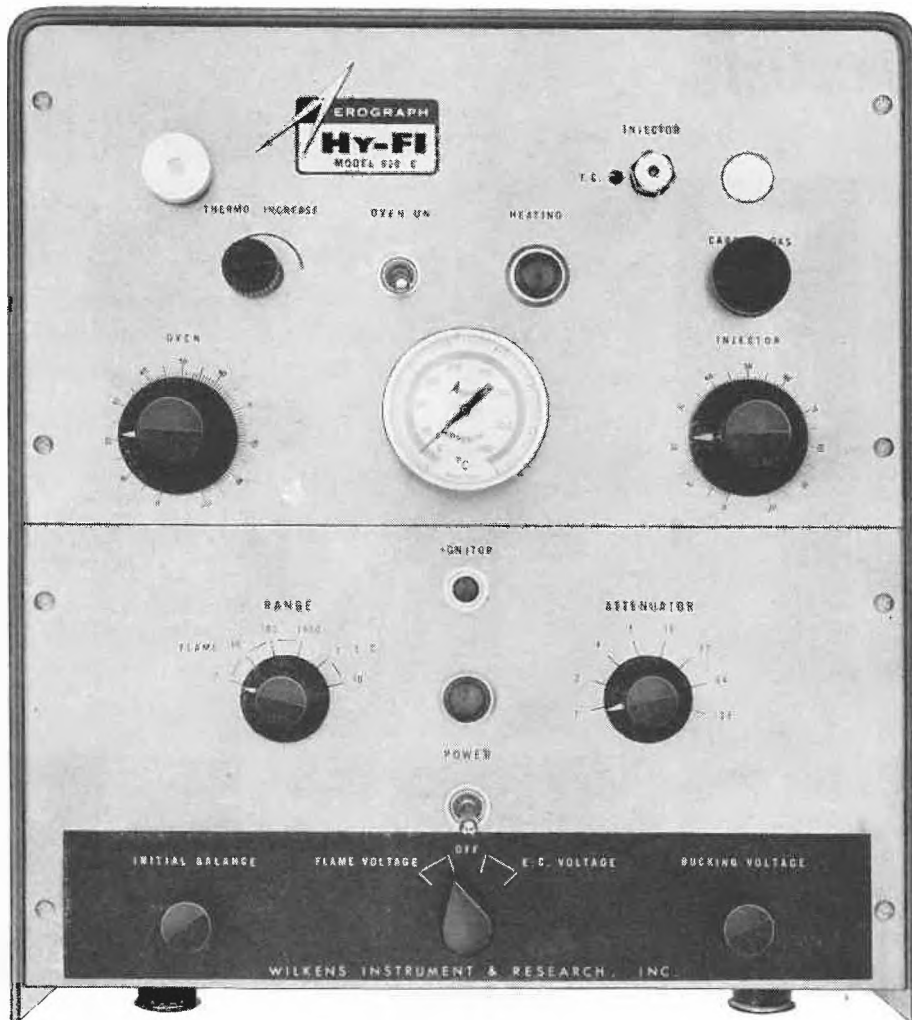
Mit Hilfe dieses exklusiven Ventils aus rostfreiem Stahl lässt sich in der Gasanalyse eine Reproduzierbarkeit von 0,1% erreichen. Lecksicheren Anschluss gewährleisten 5 «O»-Ring-Dichtungen aus Silicon, Neopren, Viton oder Kel-F.

Temperatur-Programm Steuerungseinheit



Konstante oder linear ansteigende Temperatur kann mit diesem Steuergerät erreicht werden. Ein Platinwiderstandsthermometer steuert den weiten und genau linear-programmierbaren Temperaturbereich.

A-600 Hy-FI



Wilkens

Instrument + Research AG

International Main Office for
Wilkens Instrument
and Research, Inc., USA

Postfach 734, Basel 2,
Schweiz

Vertretungen in der ganzen
Welt.

Büros in
Westdeutschland
Wilkens
Instrument & Research AG
Kontakt- und Service-Büro
Bismarckstrasse 39
Darmstadt
Telephon: 24 4 34
Telex: dmst 89 4 29

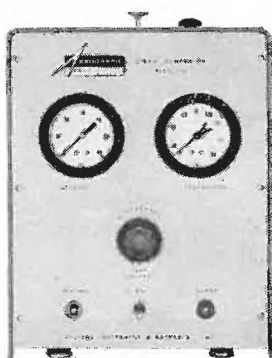
Frankreich: St. Cyr L'École
England: Manchester

Dampferzeuger

Wasserstoffherzeuger

Hy-FI Zusatzthermostat
mit Umschalter

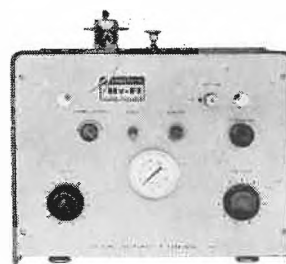
Aerograph Pyrolyзатор



Dampf als Trägergas verhindert Adsorptionseffekte und Schwanzbildung. Diese Einheit ist für den Betrieb des Hy-FI mit goldplattiertem Flammenionisationsdetektor gedacht und ist besonders zur Analyse wässriger Lösungen geeignet.



Dieser Aerograph-Wasserstoffherzeuger macht Sie von unhandlichen Stahlflaschen, Druckleitungen, Filter etc. unabhängig. Er liefert die für den Flammenionisationsdetektor nötige filtrierte Luft und den Wasserstoff.



In vielen Fällen leistet ein Zusatzthermostat mit Umschalter dem Hy-FI angegliedert soviel wie ein zweiter kompletter Gas-Chromatograph. Der Zusatzthermostat ist analog zu dem im Hy-FI verwendeten.

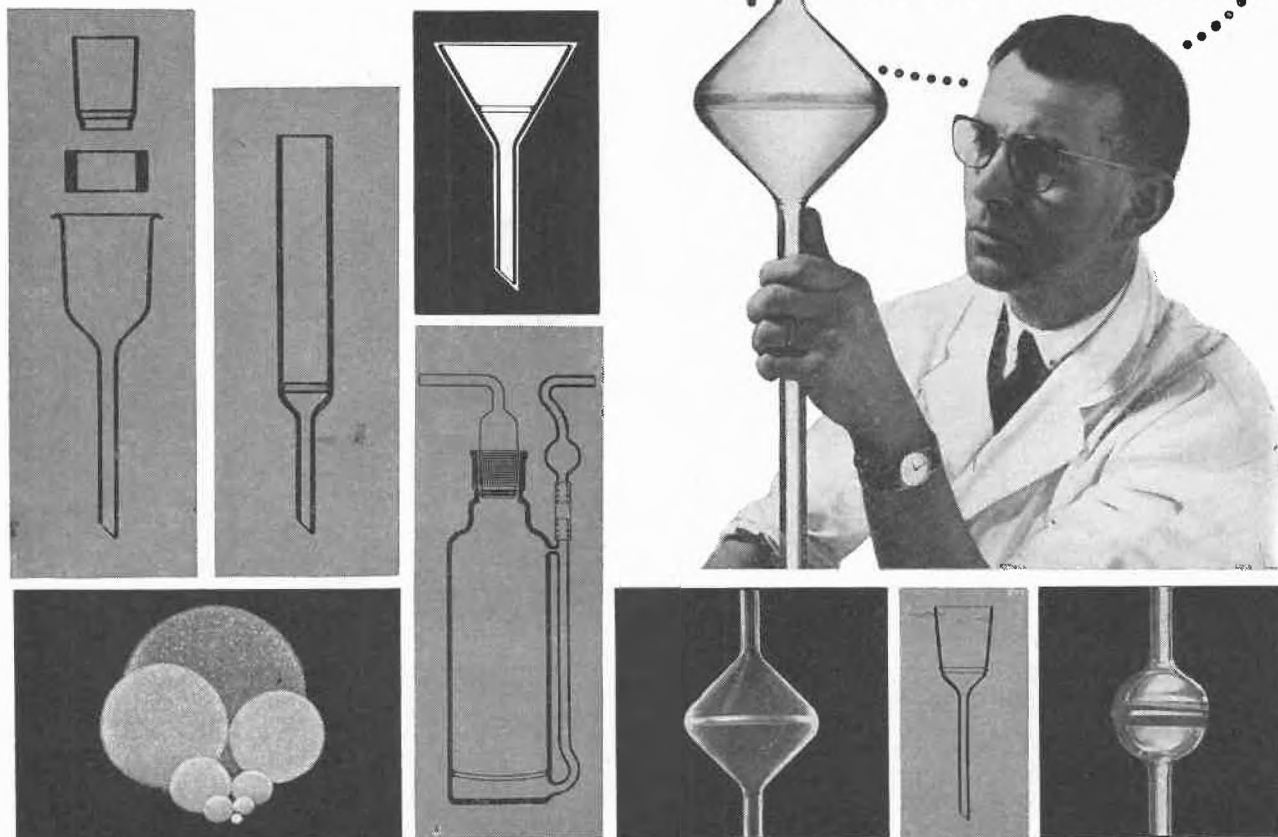


Nichtflüchtige Stoffe ergeben bei der thermischen Fragmentierung charakteristische Spaltprodukte. Die Kombination des Pyrolyзатор mit dem Hy-FI-Chromatograph eignet sich hervorragend für Analysen dieses Typs, wobei sowohl Flammenionisations- als auch Elektroneneinfang-Detektoren verwendet werden können.

Ob Gas oder Flüssigkeit

**stets wird
eine vollständige
Filtration erzielt.**

KONSTANTE POROSITÄT
GLEICHMÄSSIGER
FILTRATIONS DURCHFLUSS



119

DAMOUR

Die porösen Filterplatten aus gesintertem 7740 PYREX-Glas, hergestellt von SOVIREL, lassen bei der Filtration keine Fremdkörper in die Flüssigkeit ein. Sie sind unempfindlich gegenüber der Korrosion und verursachen nur einen unbedeutenden Druckabfall.

Ihre Porosität wird entsprechend den zu filternden Stoffen errechnet. In jedem Fall ist sie einheitlich und garantiert die beste Verteilung der Flüssigkeit.

Auf Grund ihrer einfachen Reinigung und Unveränderlichkeit können PYREX-Filterplatten unbegrenzt benutzt werden.

Sie lassen sich in die verschiedenen PYREX-Geräte einfügen und lösen auf diese Weise die Probleme des genauen Filtrierens in den Laboratorien.

Diese Marke, in das
Glas eingebrannt,
bürgt für PYREX-
Glasartikel,
Hersteller SOVIREL.



Poröse Filterplatten

PYREX FRANCE

hergestellt durch **SOVIREL**

27, RUE DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2^e FRANCE
Sté A. T. A. 7, cours de Rive, GENEVE

201 P de l'Institut de Physique. Les échantillons ont été soumis pendant 5 et 10 min à un flux de neutrons de $5 \cdot 10^9$ n/cm²·sec; le porte-échantillon est introduit dans le cœur de la pile au moyen d'une canne à laquelle il est fixé par un ruban adhésif.

4. Spectrométrie avec le spectromètre gamma SAIP modèle SAM 60, à 60 canaux, muni d'un cristal plat de NaI (Tl), diamètre 7,5 cm, hauteur 7,5 cm.

Emetteurs gamma trouvés

Réactions	Energies (MeV)	Périodes
$^{26}_{12}\text{Mg} (n, \gamma) ^{27}_{12}\text{Mg}$	0,84 1,01	9,45 min
$^{23}_{11}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}_{11}\text{Na}$	1,36 2,75	15 h
$^{37}_{17}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}_{17}\text{Cl}$	1,59 2,16	37,5 min

Dans les conditions d'irradiation, il ne se forme aucun autre radioisotope émetteur de gamma en quantité décelable.

Dosage du sodium

Une première méthode permettant d'éviter les séparations chimiques, consiste à laisser décroître les isotopes de courtes périodes (celles du ^{38}Cl et du ^{27}Mg). En effet, après un temps correspondant à 5 à 6 fois la période du ^{38}Cl , les activités dues au ^{27}Mg et au ^{38}Cl ont pratiquement disparu, ce qui permet de doser quantitativement le sodium au spectromètre gamma, sur le pic de 1,36 MeV, une correction est faite pour ramener l'activité de cet isotope au temps de sortie de la pile.

Dosage du magnésium et du chlore

La méthode par séparation instrumentale, nous permet de doser quantitativement et immédiatement après irradiation, les trois éléments activés. La mesure sur le photopic du ^{38}Cl (1,59 MeV) nous donne directement la teneur en chlore. Par contre, la détermination du ^{27}Mg est gênée par les interférences du ^{24}Na , et du ^{38}Cl ; mais un dispositif mécanique approprié nous permet de soustraire ces activités parasites, et l'activité du magnésium

est comparée à celle d'un étalon de concentration connue. On procédera de même pour le ^{24}Na en soustrayant les activités du ^{38}Cl et du ^{27}Mg .

Résultats

Cl: 1,4 – 1,6 mg/l,
Mg: 4,4 – 4,6 mg/l,
Na: 2,0 – 2,1 mg/l.

3. Dosage du Sodium dans le sang et l'urine

1. Minéralisation par HNO_3 concentré de 50 ml d'urine humaine, et de 20 ml de sang de bœuf.
2. Irradiation du résidu et de l'étalon dans les mêmes conditions que précédemment.
3. Spectrométrie gamma.

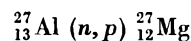
Le seul élément décelé est le ^{24}Na . La grande quantité de cet élément contenue dans les liquides biologiques est gênante pour le dosage d'autres éléments, c'est pourquoi, nous avons mis au point pour nos essais ultérieurs, une méthode de séparation du sodium sur résine échangeur de cations.

Résultats

Nous avons trouvé, 270 mg de Na dans 100 ml de sang, et 220 mg de Na dans 50 ml d'urine. Ces résultats correspondent avec les valeurs moyennes données dans les tables.

4. Sensibilité

La sensibilité est nécessairement limitée par le flux de la pile. Il est possible dans nos conditions d'activation de doser des quantités de 2 à 10 microgrammes de ces éléments. Dans certains cas, les neutrons rapides qui accompagnent toujours les neutrons thermiques peuvent produire des réactions parasites (n, p) et fausser les résultats. Ainsi, lors de dosages d'échantillons d'aluminium 99,998, nous avons trouvé 4 à 4,5 % de magnésium du à la réaction suivante:



J. SELZ, W. HAERDI et D. MONNIER

Laboratoires de Chimie Minérale,
de Chimie Analytique et de Microchimie
de l'Université. Ecole de Chimie de Genève

Isomerie des Dischwefeldifluorides *

Die in der vorangegangenen Veröffentlichung von F. SEEL und D. GÖLITZ¹ ausgesprochene Vermutung, daß Dischwefeldifluorid auf Grund seines IR-Spektrums als «Thio-thionylfluorid», $\text{S}=\text{SF}_2$, zu betrachten sei

(Symmetrie C_s , $\nu_1 = 715$, $\nu_2 = 757$, $\nu_3 = 533$, $\nu_4 = 333$, $\nu_5 = 693$, $\nu_6 = 417$ cm⁻¹), ist überraschend schnell durch Analyse des Mikrowellenspektrums von S_2F_2 bestätigt worden, das von R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON²

* Eingegangen am 23. September 1963. Vorläufige Mitteilung.

¹ F. SEEL und D. GÖLITZ, *Chimia* 17 (1963) 207.

² R. L. KUCZKOWSKI und E. B. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2028.

nach der Methode von H. DAVY³ und anderen⁴⁻⁸ aus Silberfluorid und Schwefel dargestellt worden ist. Die Identität des von den genannten Arbeitsgruppen untersuchten, nach sehr verschiedenen Methoden dargestellten Produktes beweisen gut übereinstimmende Massenspektren.

Im Gegensatz zu den einander in sehr befriedigender Weise ergänzenden Mitteilungen der genannten Autoren steht eine Veröffentlichung von O. GLEMSER, W. D. HEUSSNER und A. HAAS⁹, in der darüber berichtet wird, daß aus Silberfluorid und Schwefel hergestelltes Dischwefeldifluorid eine sehr unbeständige Verbindung ist, die bereits bei tiefen Temperaturen spontan und quantitativ in Schwefel und Schwefeldifluorid, SF₂, zerfällt. Diese Art der Spaltung des S₂F₂-Moleküls unter Erhaltung der Gesamtzahl der S-S- und S-F-Bindungen erscheint im Falle des Thiothionylfluorids energetisch unmöglich, weil sowohl aus dem IR- als auch aus dem Mikrowellenspektrum hervorgeht, daß die S-S-Bindung in SSF₂ wesentlich stärker ist als eine S-S-Einfachbindung, ja ebenso stark ist wie die Doppelbindung im S₂-Molekül; d. h. die Reaktion $S=SF_2 \rightarrow \frac{1}{8}(S-)_8 + SF_2$ kann nicht verlaufen. (Anders liegen die Verhältnisse bei der Zersetzung von Thiothionylfluorid in S₈ und SF₄¹; denn hier entstehen aus 2 Doppelbindungen 3 Einfachbindungen: $2 S=SF_2 \rightarrow (S-S-S-) + SF_4$.)

Dieser Widerspruch veranlaßte uns zu einer erneuten eingehenden Untersuchung der Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid. Auf Grund der genauen Kenntnis des IR-Spektrums des aus S₂Cl₂ und KF dargestellten Thiothionylfluorids¹, konnten wir nunmehr feststellen, daß außer diesem und Schwefeltetrafluorid bei der Reaktion von Schwefel mit AgF noch das S₂F₂-Isomere «Difluordisulfan», F-S-S-F, entsteht.

Difluordisulfan ist ebenso wie Thiothionylfluorid farblos. (Die Umsetzung von AgF mit S liefert auch in geringer Menge ein nur bei tiefen Temperaturen beständiges orangefarbiges Produkt¹⁰). Bei 10 cm Schichtdicke zeigt das IR-Spektrum von FSSF bis 10 mm Hg Gasdruck nur

zwei starke Absorptionsbanden im NaCl und CsBr-Bereich bei 713 cm⁻¹ ~ ν_s(SF) und 680 cm⁻¹ ~ ν_{as}(SF), die einen wesentlich geringeren Abstand haben als die SF-Banden in Thionylfluorid (58 cm⁻¹) und Thiothionylfluorid (64 cm⁻¹). Außerdem ist die erste Bande, ν_s(SF), im Gegensatz zu den gleich starken SF-Banden von SOF₂ und SSF₂ wesentlich schwächer als die zweite. Das IR-Spektrum von FSSF läßt also darauf schließen, daß dessen Moleküle die Konfiguration C₂ («Gauche»-Struktur) mit starker Annäherung an C_{2h} (planare trans-Struktur) haben. Beide S₂F₂-Isomere unterscheiden sich auch durch ihre Massenspektren.

Difluordisulfan steht bezüglich seiner Flüchtigkeit zwischen Schwefeltetrafluorid (Sdp. -38°C) und Thiothionylfluorid (-11°C); es siedet bei etwa -30°. Sehr auffällig ist, daß FSSF im Gegensatz zu SSF₂ Glas bei Raumtemperatur kaum angreift. (Möglicherweise hatten M. TRAUTZ und K. EHLMANN⁶ sowie L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN⁸, welche diese Eigenschaft von S₂F₂ bestätigen, im Gegensatz zu W. LUCHSINGER⁷, der dies bezweifelt, reineres Difluordisulfan in Händen.) Auch in anderer Hinsicht unterscheiden sich die beiden S₂F₂-Isomeren durch ihr chemisches Verhalten. So wird FSSF im Gegensatz zu SSF₂ durch flüssiges Distickstofftetroxyd rasch zu Nitrosylfluorsulfonat, NOSO₃F oxydiert. (Flüssiges SSF₂ läßt sich unzersetzt mit flüssigem N₂O₄ mischen; erst bei höheren Temperaturen reagiert das Gasgemisch zu SO₂, SOF₂, SO₂F₂ und NO.) Ein spontaner Zerfall des Difluordisulfans bei niedrigen Temperaturen konnte (in Übereinstimmung mit früheren Angaben^{6,8}) nicht beobachtet werden. Alkalimetallfluorid katalysiert die Umwandlung von FSSF in SSF₂. Die Stabilitäts-Sequenz der nunmehr gut bekannten niederen Schwefelfluoride ist: $2 FSSF < 2 SSF_2 < \frac{3}{8} S_8 + SF_4$.

Die Existenz des Difluorsulfans, FSSF, konnte inzwischen auch durch Mikrowellenspektroskopie nachgewiesen werden¹¹.

¹⁰ Offensichtlich handelt es sich hierbei um festes (polymeres?) Dischwefelmonoxyd, S₂O, das als gasförmiges Monomeres SSO als Produkt der Umsetzung von FSSF mit Glas bei niedrigen Drucken IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Anm. bei der Korrektur).

¹¹ R. L. KUCZKOWSKI, Privatmitteilung an die Autoren (Zusatz bei der Korrektur).

F. SEEL und R. BUDENZ

Institut für anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Bestimmung der Bildungskonstanten der o-Phenylendiamin-Kupfer(II)-Komplexe in wäßriger Lösung*

Summary

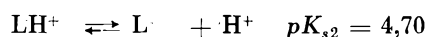
Complex formation between cupric ion and o-phenylenediamine has been studied by means of spectrophotometric and potentiometric measurements. The results obtained by the two methods are in good agreement. For the formation constants

of the two in aqueous solution existing complexes Cu(II)L and Cu(II)L₂ the values $\log K_1 = 4,43 \pm 0,05$ and $\log K_2 = 3,75 \pm 0,03$ ($T = 25^\circ C$, $I = 0,4$) have been established.

In einigen kürzlich veröffentlichten Arbeiten wird o-Phenylendiamin als Substrat für metallionenkatalysierte Oxydationen mit Sauerstoff und Wasserstoffper-

* Eingegangen am 5. Oktober 1963.

oxyd verwendet¹⁻³. Im Hinblick auf weitere derartige Untersuchungen war es interessant, nähere Angaben über Komplexbildungsreaktionen von *o*-Phenylendiamin in wäßriger Lösung zu erhalten⁴. Wir fanden, daß für die Bestimmung der Bildungskonstanten der Kupfer(II)-*o*-Phenylendiaminkomplexe sowohl potentiometrische als auch spektrophotometrische Verfahren in Frage kommen. Über UV-Absorptionsspektren und Basizität des Liganden liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor⁵⁻⁸. Die Resultate stimmen mit Ausnahme derjenigen in einer 1963 erschienenen Arbeit⁸ sehr gut miteinander überein und decken sich überdies mit unseren eigenen Messungen, die folgende Resultate ergaben:



$$\varepsilon_1 = 2,9 \cdot 10^3 \quad \varepsilon_2 = 1,6 \cdot 10^3 \quad \varepsilon_3 = \text{etwa } 80$$

Die hierbei verwendeten Abkürzungen und Symbole bedeuten:

$\text{L} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{LH}^+ = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NH}_3^+$, $\text{LH}_2^{++} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2^{++}$
 ε_1 = molarer Extinktionskoeffizient von L im Absorptionsmaximum bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ in $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, entsprechend ε_2 und ε_3 = Extinktionskoeffizienten von LH^+ bzw. LH_2^{++} .

Die potentiometrischen Messungen wurden mit einem «Methrom» Potentiometer E 187 unter Verwendung einer kombinierten Glaselektrode «Methrom» EA 121 X durchgeführt. Für die spektrophotometrischen Untersuchungen benutzten wir ein «Beckmann» Spektrophotometer DB mit automatischem Schreiber «Varicord», Mod. 43. Die Messungen wurden in 1-cm-Quarzküvetten durchgeführt. Die Titrationsen führten wir in einem thermostatisierten «Methrom»-Titriergesäß durch. Der Küvettenraum des Spektrophotometers war ebenfalls thermostatisiert. Die Temperatur wurde bei allen Messungen konstant auf $25 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten. Zur Verhinderung der Autoxydation des *o*-Phenylendiamins spülten wir die Lösungen vor und während der Messung mit 99,99% Stickstoff, der zur Entfernung der Sauerstoffspuren durch eine saure V^{+2} -Lösung hindurchgeleitet wurde.

Zur Herstellung der Lösungen verwendeten wir die folgenden Substanzen: *o*-Phenylendiamin Merck, Schmelzpunkt 102° , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ p. A. Merck, KNO_3 p. A. Merck, NaClO_4 p. A. Fluka sowie Titrisol Merck für eingestellte Säure- und Basenlösungen. Die *o*-Phenylendiaminlösung wurde vor jeder Messung neu hergestellt, da sie relativ unbeständig ist. Annähernd konstante Ionenstärke erhielten wir durch Zugabe von 0,4-M NaClO_4 bei den spektrophotometrischen, bzw. 0,4-M KNO_3 bei den potentiometrischen Messungen.

Zur Bestimmung der zweiten Säuredissoziationskonstanten des Liganden wurde eine 10^{-2} -M-Lösung mit einem Überschuß an 0,1-M HNO_3 versetzt, dann mit 0,1-M NaOH titriert und aus der so erhaltenen Titrationskurve direkt pK_{s2} abgelesen.

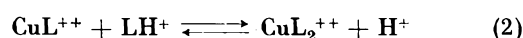
Um die erste Säuredissoziationskonstante und die Absorptionsspektren der verschiedenen protonierten Formen des *o*-Phenylendiamins zu ermitteln, haben wir bei verschiedenen pH-Werten im Bereich 0,1-N NaOH bis 3-N HClO_4 das Absorptionsspektrum einer $2,5 \cdot 10^{-4}$ -M-Lösung im Wellenlängenbereich $\lambda = 320 - 260 \text{ m}\mu$ aufgenommen.

Zur potentiometrischen Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurde eine 10^{-2} -M-*o*-Phenylendiaminlösung mit einem Überschuß an 0,1-N HNO_3 versetzt und mit 0,1-N NaOH titriert. Aus den in gleicher Weise unter Zusatz von Cu^{++} erhaltenen Titrationskurven bestimmten wir den Mehrverbrauch an NaOH . Die Cu^{++} -Konzentration war immer klein gegenüber der Ligandenkonzentration.

Die spektrophotometrische Bestimmung der Komplexbildungskonstanten beruht auf der Beobachtung, daß die Extinktion wäßriger *o*-Phenylendiaminlösungen beim charakteristischen Absorptionsmaximum bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ nach Zugabe von Cu^{++} -Ionen stark abnimmt. Die Extinktion von verdünnten Cu^{++} -Lösungen ist bei dieser Wellenlänge zu vernachlässigen, ebenso die Extinktion des als Neutralsalz zugegebenen NaClO_4 . Wird Cu^{++} bei pH zwischen 4 und 5 in etwa zehnfachem Überschuß zu *o*-Phenylendiaminlösung gegeben, strebt die Extinktion bei weiterem Zufügen von Cu^{++} einem von Null verschiedenen Grenzwert zu, aus dem der Extinktionskoeffizient des an Cu^{++} gebundenen Liganden berechnet werden kann, da unter diesen Bedingungen praktisch alles *o*-Phenylendiamin an Cu^{++} gebunden vorliegt. – Wir fügten aus einer 3-ml-Bürette zu 100 ml einer 10^{-4} -M- Cu^{++} -Lösung genau abgemessene Mengen 10^{-2} -M-*o*-Phenylendiaminlösung. Durch Zugabe von verdünnter HClO_4 bzw. NaOH wurde ein bestimmter pH-Wert im Bereich 4–5 eingestellt. Dann ermittelten wir die Extinktion der Lösung bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$. Bei allen Messungen war die Ligandkonzentration groß gegenüber der Cu^{++} -Konzentration.

Nach BJERRUM^{9,10} berechneten wir aus den experimentellen Daten die Bildungsfunktion $\bar{n} = f([L])$, wobei $\bar{n}$ gleich der Anzahl Ligandenmoleküle pro Cu^{++} -Ion und $[L]$ gleich der Konzentration an freiem Ligand ist. Da alle Messungen bei pH-Werten größer als 3 durchgeführt wurden, ergab sich eine wesentliche Vereinfachung für diese Berechnungen: $[\text{LH}_2^{++}]$ ist zu vernachlässigen, so daß sich die totale Ligandenkonzentration $[L]_t$ in metallfreien Lösungen nur aus $[L]$ und $[\text{LH}^+]$ zusammensetzt. Da die Messungen bei hoher konstanter Ionenstärke durchgeführt wurden, konnten mit guter Näherung an Stelle der Aktivitäten Konzentrationen in die Rechnung eingesetzt werden.

Der bei der potentiometrischen Methode experimentell ermittelte Mehrverbrauch an NaOH beruht auf den Reaktionen (1) und (2) und ist somit dem durch die Komplexbildung verbrauchten LH^+ äquivalent zu setzen. Nach Berücksichtigung der Basizität des Liganden (3) erhalten wir aus dieser Beziehung die Ausdrücke (4) und (5) zur Berechnung der Bildungsfunktion.



$$K_{s2} = [\text{H}^+] [\text{L}] / [\text{LH}^+] \quad (3)$$

¹ S. FALLAB, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 631.

² S. FALLAB, *Chimia* 15 (1961) 576.

³ S. FALLAB und H. ERLÉNMEYER, *Experientia* 19 (1963) 374.

⁴ Bisher ist nur die Isolierung von *o*-Phenylendiaminkomplexen als Festkörper näher untersucht worden, z. B. W. HIEBER *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* 180 (1929) 89, woraus wir keine Hinweise auf die auszuführende Arbeit entnehmen konnten.

⁵ R. KUHN und F. ZUMSTEIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1926, 496.

⁶ L. DOUB und J. M. VANDENBELT, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2414.

⁷ T. ANNO und A. SADÔ, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 620.

⁸ P. K. GALLAGHER, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 807.

⁹ J. BJERRUM, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, Kopenhagen 1941.

¹⁰ H. L. SCHLÄFER, *Komplexbildung in Lösung*, Berlin 1961.

$$\bar{n} = \frac{\Delta [\text{NaOH}] \left(1 + \frac{K_{s2}}{[\text{H}^+]}\right)}{[\text{Cu}^{++}]_t} \quad (4)$$

$$[\text{L}] = \frac{[\text{L}]_t - \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}} \quad (5)$$

Bei der spektrophotometrischen Methode beruht die beobachtete Abnahme der Extinktion E_{287} darauf, daß das komplex gebundene *o*-Phenylendiamin viel schwächer absorbiert als das freie. Wir berechneten den molaren Absorptionskoeffizienten für komplex gebundenes L bei $\lambda = 287 \text{ m}\mu$ zu $\varepsilon_4 = 4,8 \cdot 10^2$. Für die Extinktion der Lösungen, die Cu^{++} und *o*-Phenylendiamin enthalten, gilt die Beziehung (6). Die bekannte totale Ligandenkonzentration in diesen Lösungen setzt sich nach (7) zusammen. Aus den Gleichungen (6) und (7) leiten wir unter

$$E_{287} = [\text{L}] \varepsilon_1 + [\text{LH}^+] \varepsilon_2 + \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t \varepsilon_4 \quad (6)$$

$$[\text{L}]_t = [\text{L}] + [\text{LH}^+] + \bar{n} [\text{Cu}^{++}]_t \quad (7)$$

Berücksichtigung der Basizität des Liganden (3) die Ausdrücke (8) und (9) zur Berechnung der Bildungsfunktion her.

$$[\text{L}] = \frac{E_{287} - [\text{L}]_t \varepsilon_4}{\varepsilon_1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}} \varepsilon_2 - \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}\right) \varepsilon_4} \quad (8)$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_t - [\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{s2}}\right)}{[\text{Cu}^{++}]_t} \quad (9)$$

Die graphische Auswertung der Bildungsfunktion als sogenannte Bildungskurve⁹ in der Form $\bar{n} = f(p[\text{L}])$, wobei $p[\text{L}] = -\log [\text{L}]$ ist, ergab gute Übereinstimmung der potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen, obschon mit stark verschiedenen Totalkonzentrationen an Cu^{++} und Ligand gearbeitet wurde. Die Bildungskurven zeigen die typischen Merkmale für Systeme, die 2 Komplexe der Zusammensetzung MeL und MeL_2 bilden⁹. Aus ihrem Verlauf können für die Komplexbildungskonstanten die Näherungswerte $K_1 = 4 \cdot 10^4$ und $K_2 = 4 \cdot 10^3$ abgelesen werden.

Mit Einführung der Bruttobildungskonstanten $\beta_1 = K_1$ und $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ kann die Bildungsfunktion in der Form (10) erhalten werden, die eine genauere Berech-

nung der Stabilitätskonstanten erlaubt⁹. Das lineare Gleichungssystem (10)

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [\text{L}] \beta_1 + (\bar{n} - 2) [\text{L}]^2 \beta_2 = 0 \quad (10)$$

liefert für die bei unseren Experimenten eingehaltenen Bedingungen eindeutige Lösungen für β_1 und β_2 , wenn beliebige Punkte der Bildungskurve zur Berechnung verwendet werden. Die mit Hilfe von (10) erhaltenen Resultate sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

	Potentiometrisch	Kolorimetrisch	Mittelwert
$\log K_1$	$4,46 \pm 0,01$	$4,40 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,05$
$\log K_2$	$3,76 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,02$	$3,75 \pm 0,03$

Die gute Übereinstimmung der durch zwei voneinander völlig unabhängigen experimentellen Verfahren erhaltenen Bildungskonstanten der Cu^{++} -*o*-Phenylendiaminkomplexe ist bemerkenswert. Die rasche Einstellung der Komplexbildungsgleichgewichte war für die Anwendung der beiden Methoden notwendige Voraussetzung, da nach längerer Zeit auch bei sorgfältigem Arbeiten Autoxidation des Liganden eintritt. Die Cu^{++} -*o*-Phenylendiaminkomplexe sind in Lösung überdies durch eine blau-violette Färbung feststellbar. Trotzdem sind Untersuchungsmethoden, die auf Absorptionsmessungen im sichtbaren Teil des Spektrums beruhen, weniger gut geeignet, denn die Extinktionen sind zu schwach. Beim Arbeiten in konzentrierteren Lösungen entstehen Niederschläge, deren Analyse in Übereinstimmung mit⁴ die Zusammensetzung $\text{CuL}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuL}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergab. Diese Festkörper sind intensiv blau-violett gefärbt. Einige orientierende Versuche zeigten uns, daß das Löslichkeitsprodukt für diese Festkörper z. B. nach (11) zu formulieren ist. In 0,1-M KNO_3 -

$$K_L = [\text{CuL}_2^{++}] [\text{NO}_3^-]^2 \quad (11)$$

Lösung bildet sich bei pH 6,0 ein Niederschlag, wenn die Konzentration an CuL_2^{++} größer ist als etwa $2 \cdot 10^{-3}$ -M.

Ein Vergleich mit den Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-Äthylendiaminkomplexe¹¹ zeigt, daß die *o*-Phenylendiaminkomplexe des Cu^{++} wesentlich weniger stabil sind, was auf Grund der geringeren Basizität der aromatischen $-\text{NH}_2$ -Gruppen ohne weiteres verständlich ist.

K. WÜTHRICH und S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

¹¹ J. BJERRUM und E. J. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297. Für die Kupfer(II)-Äthylendiaminkomplexe wurden in 1-N KNO_3 bei $T = 25^\circ\text{C}$ die Stabilitätskonstanten ermittelt:
 $\log K_1 = 10,72$, $\log K_2 = 9,31$.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Der Marcel-Benoist-Preis 1962 wurde an Dr. ALFRED HÄSSIG, Privatdozent an der Medizinischen Fakultät der Universität Bern und Leiter des Zentrallaboratoriums des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes, verliehen in Anerkennung seiner zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten, insbesondere seiner Studien über die Immunologie der abnormalen Serumproteine und seine Verdienste um die Entwicklung des Zentrallaboratoriums. Dieses Institut liefert einer Großzahl von Spitälern und Ärzten Blut sowie Blutfraktionen. Durch die wissenschaftliche Zusammenarbeit mit vielen Forschern leistet es unserm Lande wertvolle Dienste und hat sich dadurch internationales Ansehen erworben.

Der Nobelpreis für Medizin 1963 wurde zu gleichen Teilen an die Briten ANDREW HUXLEY und ALLAN HODGKIN, beide Trinity College in Cambridge, und den Australier Sir JOHN ECCLES verliehen für ihre Forschungen auf dem Gebiet der Reiz- und Sperrmechanismen der peripheren und zentralen Nervenzellenmembranen.

Der John-Scott-Preis 1963, der vor 147 Jahren von JOHN SCOTT, einem Chemiker aus Edinburgh, gestiftet wurde mit der Auflage, ihn an denjenigen zu verleihen, der jeweils die nützlichste Erfindung für die Menschheit gemacht habe, wurde an Prof. Dr. G. NATTA, Ordinarius für industrielle Chemie an der Technischen Hochschule Mailand, verliehen. Der Preis besteht aus 2000 Dollar, einer Medaille und einer Urkunde.

Anlässlich der diesjährigen Hauptversammlung der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* wurden folgende Wissenschaftler geehrt: Prof. Dr. W. KLEMM, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Münster, erhielt die *Carl-Duisberg-Plakette* in Anerkennung seiner Verdienste um die Weiterentwicklung der präparativen Methodik und der theoretischen Vorstellungen der anorganischen Chemie. – Dr.-Ing. O. ROELLEN, ehemaliger Prokurist der Ruhrchemie AG, wurde die *Adolf-von-Baeyer-Denkmünze* verliehen in Anerkennung seiner

Verdienste um die Auffindung der sogenannten Oxo-Reaktionen. – Prof. Dr. F. SEEL, Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Saarbrücken, erhielt in Anerkennung seiner zahlreichen grundlegenden Untersuchungen auf verschiedensten Gebieten der anorganischen Chemie, insbesondere der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und der Fluorchemie, den *Alfred-Stock-Gedächtnispreis*. – Prof. Dr. J. SCHÖRMÜLLER, Direktor des Instituts für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Berlin, erhielt die *Joseph-König-Denkmünze* für seine Verdienste um die Aufklärung von Enzymvorgängen in Lebensmitteln und ihre Auswirkung auf die Technik und Lagerhaltung.

Berufung. Dr. ALOYSIO JANNER wurde zum Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Nimwegen (Niederlande) ernannt. Dr. JANNER doktorierte im Jahre 1959 an der Universität Zürich unter Prof. Dr. A. THELLUNG.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat wählte als ordentlichen Professor für Molekulare Biologie chemischer Richtung Titulatprofessor Dr. ROBERT SCHWYZER, zurzeit Vicedirektor und Leiter der pharmazeutischen Forschungsabteilung der Ciba AG in Basel und Privatdozent für spezielle Gebiete der organischen Chemie an der Universität Zürich.

Universität Genf. Dr. CHARLES ENZ wurde zum außerordentlichen Professor für spezielle theoretische Physik ernannt.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat ernannte als Nachfolger von Professor M. DOLIVO, der in das Lehramt für Physiologie übertritt, Dr. GEORGES PETERS auf den Lehrstuhl für Pharmakologie an der medizinischen Fakultät. Professor PETERS ist zurzeit Privatdozent an der Universität Basel und Chef der Forschungsabteilung der Ciba AG in Basel.

Universität Neuenburg. Der Neuenburger Staatsrat hat Dr. ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD zum Professor für organische Chemie ernannt.

Informations Informations Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 5. Dezember: Prof. Dr. A. W. JOHNSON (Department of Chemistry, University of Nottingham, England), The Vitamin B₁₂-Coenzyme.

Berner Chemische Gesellschaft. 6. Dezember: 1. Dr. K. BERNEIS (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Zum chemischen Wirkungsmechanismus einer neuen Klasse von Cytostatica: Methylhydrazinverbindungen. 2. Prof. Dr. H. AEBI (Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Zur Biochemie der Peroxyde und Peroxydasen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 4. Dezember: Prof. Dr. A. W. JOHNSON (Department of Chemistry, University of Nottingham, England), The Chemistry of the Vitamin B₁₂-Coenzyme.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 28. November: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für Wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München), Eigenschaften des entwickelten photographischen Bildes (Bericht aus der Turiner Tagung, 23. bis 28. September 1963). – 12. Dezember: Dr. F. BESTENREINER (Agfa AG, Camera-Werk, München), Über die spektrale Empfindlichkeit von Selenphotoelementen.

Société chimique de Genève. 15 novembre: A. S. DREIDING (professeur à l'Institut de Chimie organique de l'Université de

Zürich), Titre non encore connu. – 29 novembre: CH. TAMM (professeur à l'Institut de chimie organique de l'Université de Bâle), Les verrucarines et les roridines, un groupe de nouveaux antibiotiques. – 13 décembre: Une séance de communications par les membres de l'Université de Genève et de l'industrie privée genevoise. Titres des communications encore inconnus.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. An der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt (Demoll-Hofer-Institut) in München findet vom 2. bis 6. März 1964 ein abwasserbiologischer Einführungskurs statt unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN. Die Themen: Methodik. Die Leitformen bei Gewässerunreinigungen. Wasserhygiene. Mechanische und biologische Abwasserreinigung. Radioaktivität. Anmeldungen sind bis zum 29. Februar 1964 an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, München 22, Kaulbachstraße 37, zu richten, wo auch das detaillierte Programm erhältlich ist. Die Kursgebühren betragen einschließlich der Fahrtkosten für zwei Exkursionen DM 70.–.

Die 37. Internationale Brüsseler Messe wird vom 30. April bis 11. Mai 1964 in den Brüsseler Centenaire-Hallen abgehalten.

1. Internationaler Kongreß für Vakuumtechnik und Raumforschung (CIVRES). Dieser Kongreß findet vom 29. Juni bis 3. Juli 1964 in Paris statt und wird organisiert durch die Société Française des Ingénieurs et Techniciens du Vide, 147 ter A, boulevard de Strasbourg, Nogent-sur-Marne (Seine, France).

6. Internationaler Kongreß für Biochemie. Vom 26. Juli bis 1. August 1964 findet in New York der 6. Internationale Biochemie-Kongreß, betreut von der IUPAC, statt. Hauptthemen sind: Nucleinsäuren. Proteine, Peptide und Aminosäuren. Biochemische Genetik. Mechanismus der Enzymwirkung. Kohlenhydrate. Lipide und Steroide. Zellorganisation. Stoffwechsel und seine Regulierung. Bioenergetik. Näheres ist zu erfahren durch die American Society of Biological Chemists, 9650 Wisconsin Avenue, Washington 14 (D.C., USA).

2. Internationaler Kongreß über Histochemie und Cytochemie. Diese Veranstaltung findet vom 16. bis 21. August 1964 in Frankfurt am Main statt. Auskunft erteilt Prof. Dr. T. H. SCHIEBLER, Anatomisches Institut der Universität Kiel.

Die 10. Internationale Tagung über Vitalstoffe, Ernährung und Zivilisationskrankheiten wird vom 14. bis 20. September 1964 in Salzburg abgehalten. Für Auskunft wende man sich an die Internationale Gesellschaft für Ernährung und Vitalstoffe, Berneroder Straße 61, Hannover-Kirchrode.

Chemische Reaktionstechnik. Unter diesem Thema veranstaltet das Koninklijk Instituut van Ingenieurs und die Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging unter dem Patronat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 15. bis 17. September 1964 in Amsterdam ein 3. Europäisches Symposium. Hauptthema: Die Konfrontation von Wissenschaft und Praxis bei der Entwicklung chemischer Prozesse. Auskunft erteilt Dr. J. HOOGSCHAGEN, c/o A.K.U. N.V., Velperweg 76, Arnhem (Niederlande).

Zur Feier des 200. Geburtstages von JOHN DALTON, der in den September 1966 fällt, sollen in Manchester verschiedene Veranstaltungen stattfinden. Geplant ist vorläufig eine Konferenz von Spezialisten auf dem Gebiete der Geschichte der Naturwissenschaften, gefolgt von einer Reihe von weiteren Tagungen. Das Programm sieht auch eine Ausstellung und gesellschaftliche Anlässe vor.

Eine Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften soll wenn möglich noch vor Ende dieses Jahres gegründet werden. Dieser Beschluß wurde auf der diesjährigen internationalen Tagung der britischen Biochemical Society in Oxford gefaßt.

Eine europäische Rostgradskala für die visuelle Beurteilung von bewitterten Rostschutzanstrichen. Das Comité Européen des Associations de Fabricants de Peintures et d'Encres d'Imprimerie beauftragte 1959 einige Sachverständige aus mehreren westeuropäischen Ländern, eine praktisch anwendbare Rostgradskala auszuarbeiten, die in ganz Westeuropa Gültigkeit erhalten sollte. Sie liegt nun vor und zeigt in zehn guten Schwarz-

weißaufnahmen die stufenweise fortschreitende Rostbildung. Ein knapper Text in sieben europäischen Sprachen gibt Hinweise zum Gebrauch der Skala. Diese kann in der Schweiz bei allen Mitgliedern des Verbandes schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten bezogen werden.

Electroanalytical Abstracts. Diese neue internationale Zeitschrift für die Dokumentation aller Gebiete der elektroanalytischen Chemie und der fundamentalen Elektrochemie erscheint seit 1963 im Verlag Birkhäuser, Basel. Das Abonnement kostet Fr. 150.—, das Einzelheft Fr. 36.—.

Neues Produktionsverfahren in der Organochemie. Nach jahrelangen Forschungen ist es dem zentralen Forschungslaboratorium der Monsanto Chemical Company gelungen, eine neue und wirtschaftliche elektrochemische Methode für die Großproduktion organischer Chemikalien zu finden. Das Neuartige besteht darin, daß nach einem kommerziell verwertbaren Verfahren mit elektrischer Energie eine Anzahl verschiedener organischer Moleküle in komplexere Molekularkörper umgewandelt werden können. Die Methode kann kontinuierlich angewendet werden, solange die Moleküllkonzentrationen und der Säuregehalt der flüssigen Lösungen sorgfältig kontrolliert werden. Zum erstenmal wurde das neue Verfahren bei der Herstellung von Adipinnitril angewendet. Eine Gruppe von Chemikern und Ingenieuren der Gesellschaft hat eine elektrochemische Zelle entwickelt und gebaut, in der das Verfahren während einiger Zeit kontinuierlich und erfolgreich zur Anwendung kam. Der Bau dieser Zelle und die Entwicklung neuartiger Behandlungs- und Rückgewinnungsmethoden wurde notwendig, weil elektrische Energie bisher noch nie in dieser Art verwendet wurde.

Du Pont de Nemours International S. A. und die Firma Autolac S. A. in Genf haben einen Vertrag unterzeichnet, wonach die Aktiva der Autolac S. A. von Du Pont International übernommen werden. Die Autolac S. A. besaß seit 1947 die Exklusivvertretung für Du-Pont-Farben und kaschierte Gewebe in der Schweiz.

Zusammenarbeit einer britischen Firma mit den Farbwerken Hoechst AG. Das britische Chemie-Unternehmen Revertex Ltd. strebt weltweite technische und kommerzielle Zusammenarbeit mit den Farbwerken Hoechst AG an. Zurzeit sind Verhandlungen über eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet von thermoplastischen Kunstharzen und von Polyvinylalkohol-Verbindungen im Gange.

Die Scientific Design Company in New York gibt bekannt, daß Arbeiten im Gange sind, um für die Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc in Chalampe (Haut-Rhin) eine Anlage zur Herstellung von Cyclohexanon, unter Anwendung des von Scientific Design neu entwickelten hochselektiven Verfahrens für die Oxydation von Kohlenwasserstoff mit Luft in flüssiger Phase, zu errichten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

75. Jahresversammlung
in Romanshorn am 13./14. September 1963

Hauptvortrag

E. SCHUMACHER (Zürich), *Einsatz der Massenspektrometrie in der chemischen Analytik*

Die Vielseitigkeit der Massenspektrometer (MSP.) als analytische Hilfsmittel rührt von der Variationsmöglichkeit der Ionenquellen- und Auffängersysteme her. Eine kurze Übersicht

instrumenteller Art zeigt die Grundlagen der Wirkungsweise. Die Feld-, Elektronenstoß-, Funken und Therm-Ionenquellen werden besprochen und von Auffängersystemen die elektrometrischen Detektoren (Einfach- und Doppelauffänger; Elektronenvervielfacher als interner Vorverstärker) sowie der Photoplatteendetektor bei doppelfokussierenden Instrumenten.

Die analytischen Anwendungen betreffen:

MSP. als *Präzisionswaage*: Atommassen; Molekülmassen. Die Genauigkeit von Molekulargewichten doppelt fokussierender MSP. erlaubt die Summenformel festzulegen.

Qualitative und quantitative Analyse von reinen Stoffen: Die Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit ergibt oft Aus-

kunft über die Herkunft des Stoffes (Isotopeneffekte bei H, C, O, eventuell S). Das Molekulargewicht und die Isotopen Linien des Molekellions legen die Elementaranalyse fest. Schließlich liefert die Elektronenstoß-Ionenquelle ein für das Verkettungsschema charakteristisches Fragmentspektrum.

Von Gemischen: Besonders die Feldionenquelle (Drahtquelle nach BECKEY) erlaubt komplexe Gemische flüchtiger Stoffe qualitativ (Molekularlinie, Isotope Linien) und quantitativ (Intensität und charakteristische Empfindlichkeit) zu analysieren. Moderne Hilfsmittel verdampfen die Probe bei schwererflüchtigen oder thermolabilen Stoffen erst in der Ionenquelle (Direktinlaßsystem; Verdampfung der Probe eventuell durch den Elektronenstrahl). Dabei entstehen, besonders bei geringen Substanzmengen, zeitlich stark variable Ionenströme, so daß Simultanregistrierung aller Massen mit Photoplattendetektor nötig wird (im Labor des Referenten durch Herrn R. TAUBENEST entwickelt). Die darauf enthaltene Information wird mit einer elektronischen Rechenmaschine ausgewertet.

Spurenanalyse: Die MSp. können in verschiedener Weise geringste Spuren ermitteln: z. B. Isotopenverdünnungsanalyse mit stabilen Eichisotopen (bis 10^{-14} g); Funkenionenquelle (Spurenmoleküle bis 10^{-3} p.p.m.); Spuren in Gasen bis 10^{-14} g, z. B. als Substanz-spezifischer Detektor für Gaschromatographie.

Leichtflüchtige Proben sind am leichtesten zu handhaben; doch sind mit den Funken- und Therm-Ionenquellen auch metallische und salzartige Festkörper zu untersuchen.

Autoreferat

Kurzvorträge

J. BÄUMLER und S. RIPPSTEIN (Basel), *Zur Mikroquecksilberbestimmung*

Unter den Bestimmungsmethoden für kleinste Mengen von Quecksilber ist das Stocksche Verfahren umständlich und setzt große Übung und Erfahrung voraus, während die Verwendung des Dithizonreagens wegen dessen Unspezifität oft zu hohe Werte liefert.

Den Hauptnachteil der geringen Spezifität des Dithizonverfahrens versuchen wir auf folgende Weise zu beheben:

Das Quecksilberdithizonat wird mittels der Dünnschichtchromatographie gereinigt, wodurch eine Abtrennung der störenden Begleitstoffe (insbesondere des Kupfers und des oxydierten Dithizons) erreicht wird. Nach diesem zugleich qualitativen Nachweis des Quecksilbers wird der Fleck von der Chromatographieplatte abgelöst und im Spektrophotometer bei 483 m μ quantitativ ausgemessen.

Im Dünnschichtchromatogramm lassen sich noch 0,1 γ Quecksilber gut erkennen, während bei der anschließenden spektrophotometrischen Auswertung die Nachweisgrenze bei etwa 0,2 γ , entsprechend einer Extinktion von 0,04, liegt. Das Verfahren eignet sich, wie anhand von Beispielen gezeigt wird, für Quecksilberbestimmungen an Körnern, die mit Saatbeizmitteln behandelt sind, an Dermoplastverbänden und an «sanitized» Textilwaren sowie bei toxikologischen Analysen (Urinproben).

Die Kombination des Dithizonverfahrens mit der Dünnschichtchromatographie ist eine einfache, spezifische Methode zur Bestimmung von Quecksilber in kleinsten Mengen. Der Zeitbedarf ist gering; für eine Analyse werden ungefähr drei Stunden Zeit benötigt. Die Arbeitstechnik ist einfach, so daß Analysen auch von Laborhilfspersonal ausgeführt werden können.

Autoreferat

W. KÜBLER (St. Gallen), *Qualitative und quantitative Analyse der Phosphate (mit Film)*

In der Einleitung wurden Bedeutung, geschichtlicher Rückblick, Eigenschaften, Nomenklatur, Darstellungsweisen und Einteilung für kettenförmige und ringförmige Phosphate behandelt.

Bezüglich der Nomenklatur soll festgehalten werden, daß die heute noch übliche, aber falsche Bezeichnung Hexametaphosphat durch die neuen, richtigen Ausdrücke Grahamsalz oder hochmolekulares Polyphosphat zu ersetzen ist. Die Bezeichnung Metaphosphat ist nur für die ringförmigen Vertreter der polymeren Phosphate zu gebrauchen, von denen das Trimetat und das Tetrametaphosphat bekannt sind. Die Analyse definierter Einzelphosphate, wie Ortho-, Pyro-, Tripoly- und Grahamsalz, bereiten keine allzu großen Schwierigkeiten. Erst im Gemisch und insbesondere bei Anwesenheit von mittel- und hochkondensierten Polyphosphaten können sich Komplikationen einstellen, die vielfach zu unsicheren Ergebnissen führen. Aus einem Gemisch können Ortho-, Pyro-, Tripoly- und Polyphosphat gemäß Angaben des von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie herausgegebenen Büchleins *Seifen und Waschmittel* gravimetrisch bestimmt werden. Diese gangbare, aber zeitraubende Analysenmethode wird heute durch die raschere und genauere papierchromatographisch-colorimetrische Methode ersetzt. Die Phosphate werden mit Methanol aus einer wäßrigen Waschmittellösung ausgefällt, papierchromatographisch getrennt, entwickelt, die Phosphatzonen ausgeschnitten, mit Perchlorsäure aufgeschlossen, hydrolysiert und die Phosphatgehalte unter Verwendung von Eichkurven photometrisch als Molybdänblau bestimmt. Die Analyse von diversen Phosphatmodellgemischen ergab nach dieser Methode praktisch analytisch genaue Resultate.

Zur bildlichen Erläuterung der besprochenen Analysenmethode wurde ein an der EMPA (Abteilung III) aufgenommener Farbfilm gezeigt.

Autoreferat

L. SCHMID (Wien), *Crackprodukte von Fettbegleitstoffen*

In Fortsetzung der Versuche zur Untersuchung der Hitzezerstellungsprodukte von Sterinen wird auf eine methodische Verbesserung bei der Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe hingewiesen. Es ist dies die Verwendung der Zonenschmelze. Wenn man nämlich im Gange der Aufarbeitung des rohen Reaktionsgemisches der Crackprodukte soweit vorangekommen ist, daß im wesentlichen nur mehr Homologe oder Isomere des gleichen Ringsystems in einer Fraktion angereichert sind, dann gelingt es, den höchstschmelzenden Bestandteil weitgehend rein zu isolieren. Dies gelang für die Darstellung des 1,2-Cyclopentenophenanthrens und bei der des 1-Methylchrysens aus dem Ergosterin.

Von den Crackprodukten des Ergosterins wird aus der schwerflüchtigen Fraktion eine Substanz vom Schmelzverhalten 318–323°C isoliert. Während aus dem UV-Spektrum nur der Charakter einer aromatischen mehrkernigen Verbindung herauszulesen war, konnte aus dem Massenspektrum mit Sicherheit das Vorliegen von Substanzen der Massenzahlen 252, 266, 280, 294 und 308 hergeleitet werden. Aus dem Spektrum konnte weiter auf das Vorliegen von Homologen mit den Massenzahlen 264, 278, 292 und 306 geschlossen werden.

Autoreferat

O. WANGER (Bern), *Spektrophotometrische Messung des Lichtdurchlasses von reinen und verunreinigten Spriten im UV-Wellenbereich*

Zur Beurteilung und zur Reinheitsbestimmung von Feinsprit gewinnen die optischen Untersuchungsmethoden immer mehr an Bedeutung. Vor allem aber sind es die spektrophotometrischen Bestimmungsmethoden, die das größte Interesse gefunden haben.

Lange begnügte man sich mit Messungen im sichtbaren Spektrum. Doch mit der Verbesserung der Apparaturen boten auch die Messungen im UV-Bereich keine großen Schwierigkeiten mehr.

Gestützt auf die Feststellung, daß die in Spriten enthaltenen Verunreinigungen die Absorptionsfähigkeit des Äthylalkohols im UV-Wellenbereich stark verändern, ist es möglich, durch

den Vergleich mit ganz reinen Spriten die Reinheit anderer Sprite zu bestimmen.

Da es aber schwer ist, im Handel einen chemisch sehr reinen Sprit zu finden, wie gemachte Messungen gezeigt haben, wird als Vergleichssubstanz Luft verwendet, deren Durchlässigkeit für alle Messungen auf 100 % festgelegt ist. Die Schichtdicke beträgt 5 cm.

Die Lichtdurchlässigkeit eines Sprites, welche vom Gehalt an Verunreinigungen abhängig ist, wird in Prozenten der Luftdurchlässigkeit ausgedrückt.

Für die Reinheitsbewertung eines Sprites wird dessen Lichtdurchlässigkeit bei 254,6 nm gemessen. Bei dieser Wellenlänge haben ganz reiner Alkohol und Luft die gleiche Lichtdurchlässigkeit. Zudem hat Benzol bei dieser Wellenlänge eine sehr starke Absorption, was für die Reinheitsbestimmung von absolutem Alkohol, der nach dem Benzolverfahren entwässert wurde, wichtig ist.

Diese Methode, welche keine Substanzverluste zur Folge hat, ist sehr rasch und erlaubt, die Reinheit eines Sprites durch einen reproduzierbaren Wert zu charakterisieren, welcher andern physikalischen Konstanten gleichgestellt werden kann. Es wäre von Vorteil, diesen Wert auch in den üblichen Analysenberichten anzuführen.

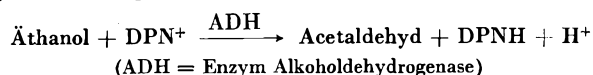
Weiter gestattet die Messung der Lichtdurchlässigkeit die Qualitätsveränderungen von Spriten, die mit verschiedenen Materialien in Kontakt gekommen sind, zu verfolgen sowie wertvolle Angaben über die Arbeitsweise von Rektifikationsanlagen zu erhalten.

Abschließend soll erwähnt werden, daß u. E. die optische Messung der Reinheit eines Sprites nie die Degustation ersetzen wird, die es allein erlaubt, ein Endurteil über die Qualität der Sprite abzugeben.

Autoreferat

K. MAYER (Wädenswil), *Über die Anwendung enzymatischer Methoden zur Getränkeanalyse*

Seit einigen Jahren werden verschiedene in Form hochgereinigter Handelspräparate erhältliche Enzyme vermehrt zu analytischen Zwecken, insbesondere bei Blutuntersuchungen, eingesetzt. Die angewendeten enzymatisch katalysierten Reaktionen beruhen zumeist auf der Hydrierung oder Dehydrierung der zu erfassenden Verbindungen. Eine daran stöchiometrisch gekoppelte DPN⁺-Reduktion bzw. DPNH-Oxydation (DPN⁺ = Coenzym Diphosphopyridinnucleotid) erlaubt die photometrische Bestimmung bei $\lambda = 366$ oder $334 \text{ m}\mu$. Beispielsweise erfolgt die enzymatische Äthanolbestimmung nach folgendem Prinzip:



Die Berechnung ergibt sich aus:

$$\text{Mole Äthanol/Küvette} = \frac{\Delta E \cdot V}{\epsilon \cdot d},$$

wobei ΔE die Extinktionsdifferenz, V die Verdünnung, ϵ der Extinktionskoeffizient für DPNH und d die Küvettschichtdicke in cm darstellt.

Die quantitative Erfassung ist naturgemäß vom vollständigen Substratumsatz abhängig. Die Voraussetzung hiezu wird geschaffen durch reichliche Enzym- und Coenzymzugaben zum Reaktionsgemisch und Ablaufenlassen der Reaktion im optimalen pH- und Temperaturbereich, so daß das Gleichgewicht stark auf die rechte Seite verschoben ist.

Der Referent berichtet über Methoden zur enzymatischen Bestimmung von Äthanol, L(–)-Äpfelsäure, Glycerin und L(+)-Milchsäure in Wein, Traubensaft und Gärsubstraten. Neben der hohen Spezifität dieser Verfahren finden sich weitere Vorzüge in der Genauigkeit, Einfachheit der Handhabung und den kleinen hierfür benötigten Problemengenen.

Autoreferat

M. WINTER (Genf), *Über flüchtige Schwefelverbindungen der Erdbeere*

In frischen zerstoßenen Erdbeeren konnten Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Dimethyldisulfid identifiziert werden.

Eine Dosierung des Schwefelwasserstoff-Gehaltes der Erdbeeren wird beschrieben. Diese ergab Konzentrationen von 0,001 bis 0,002 mMol H₂S/kg Früchte. Ganze, unbeschädigte Erdbeeren geben keinen Schwefelwasserstoff ab.

Die Konzentrationen des Methylmercaptans und Dimethyldisulfids sind äußerst gering und liegen im Bereiche von 1 p.p.b. (1 γ /kg Früchte). Deren Identifizierung gelang nur unter Einsatz des Massenspektrometers, und der benutzte Analysengang wird detailliert beschrieben.

Autoreferat

K. HÜNI (Liebfeld-Bern), *Arsenpräparate als Futterzusatz bei der Geflügelmast und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von Fleisch und Leber*

Bei Zulage organischer Arsenverbindungen (substituierte Phenylarsonsäuren) zum Futter landwirtschaftlicher Nutztiere kann schnelleres Wachstum und bessere Gesundheit beobachtet werden, das Arsen reichert sich jedoch im Fleisch und in der Leber der Tiere etwas an. In je einem Versuch mit 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure (50 mg je kg Futter) und Arsanilsäure (90 mg je kg Futter) wird das Ausmaß der Anreicherung bei der Geflügelmast untersucht. Der Arsengehalt des Muskelfleisches stieg dabei von 0,3 bis 0,5 mg Arsen je kg Fleisch-trockensubstanz auf 0,5 bis 0,9 mg. Bei der Leber stieg der Arsengehalt von 0,2 bis 0,5 mg auf 2,8 bis 4,1 mg je kg Lebertrockensubstanz. Eine Giftwirkung beim Genuß solcher Lebensmittel ist nicht zu befürchten. Trotzdem erhebt sich die Frage, ob die Verfütterung von wesensfremden Substanzen, die in den Lebensmitteln angereichert werden, nicht schon aus grundsätzlichen Erwägungen zu verbieten sei.

Autoreferat

BARBARA BZOWSKA (Zürich), *Zur Methodik der Untersuchung der Eiqualität*

Die Methodik und apparative Ausrüstung zur Untersuchung folgender Merkmale der inneren und äußeren Eiqualität werden beschrieben: Eigewicht, Bruchfestigkeit der Eischale, spezifisches Gewicht, Schalendicke, Eiklar- und Eidotterindex. Auf Grund von Literaturangaben und eigenen Untersuchungen werden Genauigkeit und Schwankungsbreite der Messungen mitgeteilt und die Faktoren diskutiert, welche die geprüften Merkmale beeinflussen.

Autoreferat

M. ROULET (Liebfeld-Bern), *Der Gesamtkreatiningehalt von Rindfleisch – ein Qualitätsmerkmal?*

Da die objektive Bewertung frischen Fleisches ziemlich große Schwierigkeiten bereitet, sollte untersucht werden, ob vielleicht der Gehalt einer Fleischprobe an Gesamtkreatinin Auskunft über deren Qualität zu geben vermöchte.

Das Untersuchungsmaterial wurde mit verdünnter Salzsäure aufgeschlossen, das Aufschlußgut filtriert und das Filtrat zur Kreatininbestimmung nach VON FELLEBERG verwendet.

Die Analysenergebnisse sind sehr gut reproduzierbar: der Vertrauensbereich eines Mittelwertes aus zwei Bestimmungen beträgt $\Delta \bar{x} = \pm 0,0032\%$ Gesamtkreatinin abs. (P 95 %, 12 FG).

Rund 80 Fleischproben sind untersucht worden, zumeist *M. longissimus dorsi* von Rindern und Ochsen. Die gefundenen Werte liegen im allgemeinen zwischen 0,4 und 0,5 % Gesamtkreatinin (Beispiele: *M. longissimus dorsi* 0,474 %, *M. psoas maior* 0,479 %, *M. trapezius* 0,396 %).

Um eine Bezugsgröße zu erhalten, bestimmte der Verfasser jeweils auch den Gehalt an Rohprotein (6,25 N). Ferner erfolgten an der Metzgereifachschule in Spiez subjektive Prüfungen der Proben auf Zartheit und Schmackhaftigkeit.

Graphische Darstellungen veranschaulichen die Untersuchungsergebnisse.

Erwartungsgemäß weist elastin- und kollagenärmeres Fleisch ein günstigeres Verhältnis Kreatinin/6,25 N auf als bindegewebereiches. Der Verfasser kommt daher zum Schluß, daß die Kenntnis des Kreatiningehaltes die Beurteilung der Reinheit des Muskelgewebes erlaube und der Kreatiningehalt ein Qualitätsmerkmal darstelle.

Autoreferat

A. RAMUZ (Lausanne), *Le contrôle de la radioactivité dans les denrées alimentaires en Amérique.*

Erfahrungsaustausch über Oberflächenuntersuchungen mit Elektronen

Unter diesem Titel veranstaltete Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich, am 27. September 1963 eine Tagung, die von sieben Professoren und Wissenschaftlern aus ganz Europa besucht war. Der Vormittag war der Demonstration der in den letzten Jahren

fertiggestellten Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Oberflächen-Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung gewidmet (vgl. NZZ, Technik, Nr. 3834 [149] vom 25. September 1963). Die neuen Geräte sind speziell für hohe Objekttemperaturen und sauberes Arbeiten im Ultravakuum entwickelt worden. In seiner Begrüßungsansprache bei Tisch betonte Herr Direktor Dr. h. c. GEORG PEYER die Bedeutung des fortwährenden Kontaktes mit den Hochschulen sowie der persönlichen Leistung jedes Mitarbeiters, ohne welche bei den heutigen raschen wissenschaftlichen Fortschritten und den stark gestiegenen Entwicklungskosten kein Erfolg möglich ist. Im Anschluß an eine Filmvorführung von Herrn Dr. DÜKER vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart über «Schmelzvorgänge im Elektronen-Emissionsmikroskop» entwickelte sich eine rege Diskussion über die Möglichkeiten und Probleme der Untersuchung von Oberflächen mit Elektronen. Das vielseitige Interesse und die große Teilnahme an dieser Tagung zeigen, daß die Bedeutung der Oberflächenforschung in raschem Ansteigen ist, wobei die Kombination von Beugung, Emissionsmikroskopie und Ionenätzung große Möglichkeiten bietet.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1963, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2314	18974	2362	18814	11822	92536	11926	87695
Organische chemische Erzeugnisse	29	48723	406583	39736	355334	28099	244958	30466	240650
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	35173	282178	37414	272186	5725	48211	5192	44231
Düngemittel	31a	319	1526	308	1515	7484	29468	4465	28402
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . .	32	38869	342791	36299	312633	6799	54203	7041	53984
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	5616	51645	5545	43374	3794	31852	3631	25833
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3729	33104	3569	30836	2653	21584	2383	18996
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	530	5679	627	5297	1447	9181	1077	9023
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	62	1207	247	2658	346	2387	327	2120
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	9	141	8	132	320	2196	309	2120
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	5868	75937	6358	78369	6132	42749	5046	41201
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	7505	71951	7909	68516	18222	147100	17470	138233
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div.e	3510	26606	3291	23531	14929	125309	13858	117983
Total		152227	1318322	143673	1213195	107772	851734	103191	810471

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+5,9%

+8,6%

+4,4%

+5,1%

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 August 1963, kumulativ für Januar bis August 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahrs, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963	August 1962	Total Jan.-Aug. 1962
Maschinen und Apparate	168145	1573078	167966	1459070	142473	1127826	119862	1063874
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	42116	377994	42331	329124	44313	362784	41751	352122
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	32288	275961	29242	256895	19762	154168	17302	142633
Diverse Fahrzeuge	4136	36480	6743	50311	85150	949756	105641	988276
Diverse Metalle	36154	324762	31564	307841	132555	1071093	128597	1173920
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	26105	228973	20400	178093	26168	265466	25680	216632
Uhren	92907	892421	75923	863416	3314	30238	3055	28887
Chemische Erzeugnisse	152227	1318322	143673	1213195	107772	851734	103191	810471
Textilien *	82654	733475	77104	695281	101280	852627	86925	749186
Erzeugnisse übriger Industrien	104117	803456	94830	720479	439437	3521964	419269	3155122
Total	740849	6564922	689776	6073705	1102224	9187656	1051273	8681123

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +7,4% +8,1% +4,8% +5,8%

* Ohne Position 5910.01.

Jugoslawien

Im jugoslawischen Amtsblatt Nr. 25 vom 26. Juni 1963 wurden ergänzende Vorschriften zum jugoslawischen Patentgesetz bekanntgegeben. Die Neuordnung betrifft die Errichtung von Patentbüros, die sich mit der Beratung bzw. Bearbeitung von Patentsachen, Muster-, Modell- und Warenzeichen befassen.

Kolumbien

Das kolumbianische Landwirtschaftsministerium wird in Kürze Lizenzen für die Einfuhr von chemischen Pflanzenschutzmitteln erteilen, da allein an der Atlantikküste 75 000 ha mit solchen Mitteln behandelt werden müssen. Die Importüberwachungsstelle habe Einfuhranträge von über 1 Mio US-\$ in Bearbeitung.

Dänemark

Das dänische Finanzministerium hat am 21. September 1963 auf Grund des Art. 3 des Dumpinggesetzes die Erhebung eines Antidumpingzoll auf Phthalsäureanhydrid aus Österreich in Höhe von 0,25 dKr. je kg und aus der Bundesrepublik Deutschland in Höhe von 0,11 dKr. je kg angeordnet. Diese Antidumpingzölle werden zusätzlich zu den regulären Einfuhrzöllen erhoben.

Chile

Mit Zirkular Nr. 324 vom 10. September 1963 hat die chilenische Zentralbank neue Richtlinien für die Registrierung von Lizenzverträgen mit ausländischen Firmen und die Überweisung von Lizenzgebühren nach dem Ausland erlassen. Es wurde ein Register eröffnet, in das innerhalb von 30 Tagen alle zwischen chilenischen und ausländischen Firmen bestehenden Lizenzverträge, die Vereinbarungen über den Transfer von Währungsbeträgen nach dem Ausland enthalten, aufzunehmen sind. Nach Ablauf einer Frist von 30 Tagen werden nur noch Anträge auf Überweisung von Lizenzgebühren für eingetragene Lizenzverträge genehmigt.

Jemen

Die Regierung der Arabischen Republik Jemen hat folgende neue Zollvorschriften erlassen: Zollgesetz Nr. 5/1963, Zolltarif für die Ein- und Ausfuhr, Durchführungsbestimmungen zum Zolltarif. Die Herausgabe von englischen Übersetzungen der Texte ist vorgesehen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 4. Von A. COTTON. 577 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 115 s. – Die thematische Spannweite des neuesten Bandes der Serie zeigt recht unsanft die Dimensionen auf, welche heute das Gebiet der anorganischen Chemie angenommen hat. Im ersten Buch im Buch (K.A. BECKER, K. PLIETH und I.N. STRANSKI) werden eingehend die polymorphen Modifikationen des Arsentrioxids, im speziellen Struktur, Stabilitätsbereiche, Phasenübergänge, unter Berücksichtigung gewisser experimenteller Techniken behandelt. Andernorts postulierte Regeln betreffend Übergangsprozesse verschiedener Modifikationen werden mit den Befunden an Arsentrioxid konfrontiert, und die Divergenzen werden interpretiert. Eine geradezu klassische Abhandlung «Die nephelauxetische Reihe» (C.K. JÖRGENSEN) knüpft an empirische Befunde EPFRAIMS aus dem Jahre 1926 (Rotverschiebung von Absorptions-

banden der Lanthaniden in Salzen und Salzlösungen) an und vermittelt in der Folge die Interpretation an Hand von spektroskopischem Tatsachenmaterial von Übergangsmetallkomplexen in Kombination mit der Ligandfeldtheorie. Der dabei ausgeschaltete nephelauxetische Effekt führt zu der für die Chemie wichtigen Folgerung, daß die Metall-Ligand-Bindung nachweisbar partiell-kovalenten Charakter aufweisen kann und generell eine MO-theoretische Betrachtungsweise fordert. Es wird natürlich vorausgesetzt, daß der Leser Bekanntschaft mit der Ligandfeldtheorie geschlossen hat. – Ein Stück chemische Systematik wird im Abschnitt «Peroxis, Superoxis und Ozonide der Metalle der Gruppen Ia, IIa, und IIb» dargelegt (NILS-GÖSTA VANNERBERG), wobei die Kristallstrukturen spezielle Berücksichtigung erfahren. – Der Stand der Chemie der polynuclearen Oxokomplexe des sechswertigen Wolframs, deren Eigenschaften klare Information recht schwer zugänglich machen,

wird im nächsten Teil (D.L.KEPERT) umrissen. Man muß an die Herausgeber die Frage richten, ob eine Review von Befunden, die sich insgesamt noch zu keinem klaren Bild zusammenfügen lassen, wirklich «progress in inorganic chemistry» darstellt. – Besser gerechtfertigt ist die Übersicht über die Phosphonitrielpolymere (C.D.SCHMULBACH), deren Bearbeitung in den letzten zwanzig Jahren rapid intensiviert worden ist. Die Verteilung von präparativen Hinweisen, Angaben über verschiedene Daten (insbesondere auch NMR-Daten) und tabellarischen Zusammenfassungen bekannter Verbindungen erscheint sehr zweckmäßig. Mehr als die Hälfte der zitierten Arbeiten ist ab 1959 erschienen. – Viele neuere Arbeiten sind auch im Abschnitt «Der Trans-Effekt in Metallkomplexen» eingeschlossen und kommentiert (F.BASOLO und R.G.PEARSON), in dem zwangsläufig in erster Linie von Platinkomplexen die Rede ist. Überzeugend geht aus der kompetenten Darstellung hervor, wie problematisch die Rationalisierung von kinetischem Tatsachenmaterial noch ist; der Abschnitt vermittelt somit indirekt den Hinweis, daß nur die profunde Untersuchung ausgewählter Systeme wesentlich neue Gesichtspunkte eröffnen kann. – Den Abschluß des Buches macht der im letzten Band angekündigte zweite Teil der Trilogie «Die Kopplung von Vibrationen und Elektronenbewegung in entarteten Zuständen anorganischer Komplexe» (A.D.LIEHR), welcher nun dreifach bahntarteten Zuständen und Komplexen niedrigerer Symmetrie (als oktaedrischer und tetraedrischer Koordinations-sphäre entspricht) gewidmet ist. Mit dieser exklusiven Originalab-handlung legt der Autor offensichtlich den Grundstein für die Behandlung einer Serie von Problemen, die nach Andeutungen des Verfassers nur wenigen Auserwählten zuzumuten ist. W. Schneider

Adsorption and Collective Paramagnetism. Von P.W.SELWOOD. 189 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 7.50. – Der Autor faßt in dieser Monographie die Resultate einer neuen Methode zum Studium der Chemisorption zusammen. An Metallpulvern, welche sogenannten kollektiven Paramagnetismus zeigen, können bei Adsorption flüchtiger Verbindungen aus der Gasphase experimentell erfassbare Änderungen der Magnetisierung auftreten, die prinzipielle Aussagen über die Wechselwirkung von Adsorbens und Adsorbat zulassen. Eine gewichtige Reihe von experimentellen Arbeiten stammt aus den Laboratorien des Verfassers und verleiht dem Buch den Charakter eines Berichtes aus erster Hand. Nach einer kurzen Übersicht über Probleme und Methoden der Oberflächenchemie, magnetische Phänomene im allgemeinen und das Verhalten kleiner ferromagnetischer Teilchen im speziellen (Dimensionen von der Größenordnung 10 bis 100 Å) wird die experimentelle Methode zur Bestimmung des Grenzwertes der Magnetisierung von Metallpulvern mit freier und belegter Oberfläche besprochen. Einen relativ großen Raum nehmen anschließend experimentelle Daten über das allgemein am eingehendsten bearbeitete System Nickel-Wasserstoff ein. Im weiteren erfährt man viele experimentelle Tatsachen über das Verhalten von C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , C_6H_{10} , C_6H_{12} , Ar, Kr, N_2 , O_2 , H_2S an Nickelpulver als Adsorbens. Es ist ein Vorteil der Darstellung SELWOODS, daß er sich auf die Phänomenologie konzentriert, was sich mit seinem Hinweis begründen läßt, im ganzen Bereich der Oberflächenchemie seien für kein einziges Molekül die Verhältnisse bei der Chemisorption mit aller wünschbaren Klarheit zu interpretieren. Aus diesem Grunde wird man in den wenigen Formulierungen (Strichformeln) der Bindung Adsorbens-Adsorbat eher eine Verlegenheitslösung sehen als fundierte Interpretation. Das Buch richtet sich in erster Linie an Leser, die sich mit Oberflächenchemie, bzw. heterogener Katalyse beschäftigen, doch dürfte auch jeder andere Chemiker interessiert feststellen, wie sich in den dargelegten Befunden grundlegende chemische Tatsachen widerspiegeln. W. Schneider

Organic Functional Group Analysis. Von F.E.CRITCHFIELD. VIII + 187 Seiten. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1963. Gebunden 42 s. – Für den qualitativen Nachweis funktioneller Gruppen sind in den letzten Jahren physikalische Methoden in die organische Chemie eingeführt worden, welche die erwünschten Informationen mit sehr kleinen Substanzmengen zu liefern vermögen. Damit parallel ging vielfach eine Verfeinerung der chemischen Methoden, welche für die quantitative Erfassung der funktionellen Gruppen geeignet sind. Das zu referierende Werk bringt als Volume 8 der International Series of Monographs on Analytical Chemistry auf 171 Seiten eine Sammlung übersichtlich geordneter Vorschriften zur quantitativen Bestimmung der häufigsten Gruppen. Die Sammlung erfaßt die Bestimmung von Carbonsäuren, Phenolen, Epoxiden, Carbonsäureestern, Alkoholen, Iminen, Aminen, Amiden, Nitrilen, aromatischen Nitroderivaten Aldehyden, Ketonen, vic.

Glykolen, Säureanhydriden, Peroxiden, Mercaptanen, Disulfiden, Sulfate und Sulfonate. Außerdem ist ein Kapitel der quantitativen Bestimmung der C=C-Bindung gewidmet. – Die Vorschriften sind klar formuliert. Die chemischen Grundlagen der Analysemethoden sind durch übersichtliche Strukturformeln dargestellt.

O.Schindler

Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester. Von G.SCHRADER. Dritte neubearbeitete Auflage. XIII + 444 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 44.–. – Das vorliegende Buch begegnet einem dringenden Bedürfnis. Das Gebiet der organischen Phosphorverbindungen hat sich in den letzten Jahren derart stürmisch entwickelt, daß es für den einzelnen fast unmöglich geworden ist, sich darin noch zurechtzufinden. Dr.SCHRADER hat nun das Kunststück fertig gebracht, in einem einzigen Buch dem Suchenden in kürzester Zeit einen guten, für die meisten Ansprüche genügenden Überblick zu vermitteln. – In knapper, sehr klarer und übersichtlicher Darstellung sind für jede Verbindung die wichtigsten physikalischen, chemischen und toxikologischen Eigenschaften angegeben. Es war eine originelle Idee des Verfassers, am Schluß jedes Kapitels eine Zusammenstellung chemisch verwandter Verbindungen zu bringen; dadurch wird das Buch besonders wertvoll und bietet bedeutend mehr als ein bloßes Tabellenwerk. Als Dokumentationshilfsmittel leistet das Buch vorzügliche Dienste; es ist mit Zitaten reichlich belegt, und die Literatur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Gleichzeitig aber ist der Text von einem Praktiker für die Praxis geschrieben und gibt dem Fachmann unmittelbar kundige Anleitung und Anregung für seine tägliche Arbeit im Laboratorium. Dem Chemiker der sowohl synthetischen als auch analytischen Arbeitsrichtung, aber auch dem Biologen, Pharmakologen und Mediziner kann das Buch ohne Vorbehalt empfohlen werden. Max Rottenberg

Nouveau Traité de Chimie minérale. Publié sous la direction de P.PASCAL. Tome XX/2. L + 1154 pages. Masson et Cie, Paris 1963. Relié 212 F. – Le tome XX de ce traité est consacré aux alliages et aux combinaisons entre métaux. Nous avons déjà fait la récénsion, dans ce journal, du premier fascicule. Le deuxième fascicule renferme les diagrammes de phases des alliages binaires et ternaires, ils sont accompagnés de nombreux tableaux, de commentaires appropriés et d'exposés explicatifs. La bibliographie est considérable, plus de 7400 références; elle s'arrête, généralement, fin décembre 1961. – On distingue cinq parties principales. Les alliages du cuivre et de l'argent (228 pages): ce chapitre est l'œuvre de R.COLLONGUES et comprend 9 paragraphes: alliages du cuivre avec les éléments non métalliques légers, avec les métaux alcalins, alcalino-terreux et terres rares, avec les métaux réfractaires, avec les métaux précieux, avec le béryllium, le magnésium et les éléments du groupe IIB, avec les éléments des groupes IVB, VB et VIB. – Les alliages d'or sont présentés par M.OSWALD (63 pages) avec 523 références. – P.FAUCONNIER et R.LAPASSADE traitent des alliages monétaires en 52 pages. On y trouve d'utiles renseignements sur la composition des alliages du moyen âge à nos jours, et 9 tableaux très complets des dates d'émission, de retraits, des valeurs, dimensions, poids et composition des monnaies du XX^e siècle. La quatrième partie, très importante puisqu'elle comprend 524 pages (M.OSWALD) s'intitule: alliages des métaux réfractaires de transition: alliages des métaux des groupes IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIB et VIIIC (selon la nomenclature adoptée dans cet ouvrage, VIA comprend le Ti, Zr et Hf). – Enfin l'ouvrage se termine par les alliages des métaux lourds facilement fusibles présentés par P.PASCAL et dont les principaux paragraphes sont: alliages de zinc, de cadmium, du mercure, de gallium, d'indium, de thallium, d'étain, de plomb, d'antimoine et de bismuth avec les métaux et les métalloïdes, alliages ternaires ou plus complexes. D.Monnier

Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes. Par R.BERTHON. Monographies de chimie minérale, publiées sous la direction de A.CHRÉTIEN. 272 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1962. Relié 38 F. – L'étude des équilibres hétérogènes à plus de deux constituants indépendants exige l'utilisation de diagrammes spatiaux. L'auteur traite dans la première partie de la monographie le cas général d'un système à 3 degrés de liberté et son diagramme dans l'espace tridimensionnel. Il choisit une représentation vectorielle et attribue à chacune des variables indépendantes une direction dans l'espace. On se sert couramment d'une représentation bidimensionnelle pour définir les coordonnées d'un point distinct situé dans un diagramme spatial. En projetant un tel diagramme sur un plan, on obtient un diagramme perspectif, mais cette opération entraîne une indétermination. Il devient donc né-

cessaire de le compléter par un diagramme auxiliaire, dont les différents types sont présentés. – Les chapitres suivants sont consacrés aux systèmes isothermes et à leurs diagrammes « ouverts » ou « fermés ». On trouve ensuite un chapitre concernant l'extension aux systèmes quaternaires qui exigent la suppression d'une variable pour la représentation sous forme de diagrammes. Il s'agit en particulier de systèmes aqueux contenant 5 ions, dont il y a lieu de distinguer 2 types: 4 cations + 1 anion ou 1 cation + 4 anions et 3 cations + 2 anions ou 2 cations + 3 anions. Puis les méthodes de représentation des polythermes sont exposées. – Dans la deuxième partie du livre, les applications des diagrammes de solubilité sont discutées: établissement des chemins de cristallisation par évaporation isotherme, cristallisation par déplacement isotherme, cristallisation par variation de température. – Le présent livre est d'une conception très originale et unique dans son genre. Partant d'un type de représentation très général, l'auteur arrive aux diagrammes courants, en fixant les conditions requises. La monographie rendra d'excellents services aux chercheurs qui étudient la solubilité dans des systèmes compliqués.
R. Flatt

Advances in Food Research, Vol. 11. Von C. O. CHICHESTER, E. M. MRAK und C. P. STEWART. X + 454 Seiten. Academic Press, New York/London 1962. Gebunden \$ 14.50. – Seit ihrem ersten Erscheinen zu Beginn des letzten Jahrzehnts liegt nun von dieser Reihe von Übersichtsberichten aus dem Gebiete der Lebensmittel-forschung bereits der elfte Band vor. Die Beiträge erstrecken sich auf lebensmittelchemische, -biologische und -technologische Themen und vereinen Zusammenfassung und Ausführlichkeit in ausgewogener Weise. M. A. JOSLIN gibt einen kritischen Überblick über die Geschichte der Protektinforschung und diskutiert eingehend die neuesten Erkenntnisse und die immer noch offenen Fragen über die Struktur des nativen Pektins. Die Arbeit ist größtenteils im Institut von H. DEUEL an der ETH entstanden. Mehr technologisch orientiert ist M. GLICKMANS Beschreibung von neun natürlichen Polysacchariden (Verdickungsmitteln) und ihrer vielseitigen Verwendung in der Lebensmittelindustrie. Eine weitere Arbeit aus der Lebensmittelindustrie befaßt sich mit der Chemie des Tees und dessen Veränderungen bei der Umwandlung zu Schwarztee. Ein interessantes Kapitel berichtet zudem über die Ergebnisse der organoleptischen Prüfung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Tees (WILLIAM H. STAHL). Über die erst in neuerer Zeit systematisch bearbeiteten Enzymreaktionen in Lebensmitteln mit kleinem Wassergehalt berichtet L. ACKER, wobei er nicht nur die bisherigen Forschungsergebnisse an den wichtigsten Lebensmittelkategorien zusammenfaßt, sondern auch die grundlegenden Bedingungen diskutiert, die derartige Reaktionen ermöglichen bzw. verhindern. Einen wertvollen Beitrag zum Problem der Lebensmittelkonservierung bietet I. BOSUND in der Beschreibung der Wirkung von Benzoesäure und Salicylsäure auf die Enzymsysteme von Mikroorganismen. In ausgesprochen technologischem Rahmen bewegt sich die Arbeit von STANLEY E. CHARM über Art und Bedeutung des flüssig-konsistenten Zustandes und über die Rolle, welche dieser bei apparativen Konstruktionen für die Verarbeitung von Lebensmitteln spielt. Die Probleme sind auch mathematisch ausführlich behandelt. – Das Werk kommt dem immer größer werdenden Bedürfnis nach zusammenfassenden Arbeiten in schönster Weise entgegen und ermöglicht dennoch durch die sehr zahlreichen Verweisungen das Zurückgreifen auf die Originalliteratur.

E. Baumgartner

Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. 6. Von R. T. HOLMAN, W. O. LUNDBERG und T. MALKIN. XIV + 364 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 5. – Der sechste Band von *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, schließt in üblicher Art an die 1952 begonnene Reihe dieses Werkes an. Folgende zehn Kapitel werden reviewartig behandelt: 1. Plasmalogens; 2. The Synthesis of Phospholipids; 3. Fatty Acid Oxidation; 4. Fatty Acid Biosynthesis; 5. Relationship of Dietary Fats to Atherosclerosis; 6. Lipids, Blood Coagulation and Occlusive Vascular Disease; 7. The Chemistry of Serum Lipoproteins; 8. Lipoproteins of the Fowl-Serum, Egg and Intracellular; 9. Ozonolysis of Fatty Acids and their Derivatives; 10. Recent developments in the Glyceride Structure of Vegetable Oils. – Im Gegensatz zu Band 5, in welchem mehrheitlich technologische Probleme behandelt werden, liegt der Hauptakzent bei Band 6 erneut vermehrt auf der heute sehr aktuellen Biochemie der Lipide. – Werke wie dieses erfüllen in der heutigen Flut von Einzelpublikationen eine außerordentlich wichtige Aufgabe, indem die neuen Ergebnisse geordnet und gewertet werden und damit auch dem «Nicht-Lipoid-Chemiker» die Möglichkeit

geben, sich bei Bedarf sehr rasch über ein Spezialgebiet ins Bild zu setzen. – Der einzige wirkliche Nachteil dieses Bandes ist wohl der, daß einzelne Kapitel bereits um einige Jahre überholt sind. So wurde z. B. das Kapitel 2 über die Synthese von Phospholipiden bereits 1959 dem Verlag zur Verfügung gestellt. Man möchte im allgemeinen wünschen, daß ein 1963 herausgegebenes «Progress of...» die Literatur mindestens bis und mit 1961 vollständig berücksichtigt. Es ist deshalb erfreulich, wenn der Herausgeber beabsichtigt, in Zukunft die Kapitel einzeln, unmittelbar nach Eintreffen beim Verlag herauszugeben, wobei man nach vollständigem Erscheinen die Einzelhefte binden kann.
P. Zahler

Chemical Applications of Group Theory. Von F. A. COTTON. X + 295 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 88s. – Der Autor hat sich die Aufgabe gestellt, den interessierten, aber mathematisch nicht besonders geschulten Chemiker in die Gruppentheorie und ihre Anwendungen insbesondere in der Quantenchemie einzuführen. Das Buch gliedert sich in zwei Hauptabschnitte. Im Teil 1 werden die Prinzipien, d. h. die abstrakte Gruppentheorie, Darstellungstheorie und der Zusammenhang mit der Quantenmechanik erläutert. Der 2. Teil gilt ganz den Anwendungen in der organischen und metallorganischen Chemie: Konstruktion von hybridisierten Orbitals, molecular Orbitals und Ligandenfeldtheorie. Daneben werden auch die Symmetrieeigenschaften der Vibrationsspektren behandelt. Das Buch ist in einem nützlichen Anhang mit den Charaktertabellen aller wichtigen Symmetriegruppen ausgerüstet. – Das vorliegende Werk zeigt, wie schwierig es ist, ein leichtfaßliches Buch über ein abstraktes, mathematisches Thema zu schreiben, ohne die formale Geschlossenheit einer Theorie zu verletzen. Professor COTTON ist dem Ziel erstaunlich nahe gekommen, ohne jedoch alle Wünsche zu befriedigen. Besonders im ersten Teil spürt man oft zu stark eine Kompromiß-Bereitschaft auf Kosten der mathematischen Konsequenz, so daß die formale Schönheit der Gruppentheorie, die auch einen mehr experimentell interessierten Naturwissenschaftler begeistern kann, Schaden leidet und vielleicht gerade deshalb schwerer faßlich wird. Der Verzicht auf komplizierte Beweise ist sicher von Vorteil, aber unvollständige Beweise schaden mehr als daß sie nützen (vgl. Beweis betreffend Ordnung von Untergruppen in Kapitel 2.3). Jedoch auch im zweiten Teil sind kleinere Ungenauigkeiten zu finden, die besonders den Anfänger irreleiten könnten (z. B. Kapitel über Fermi-Resonanz). – Trotzdem kann das Buch, besonders dessen zweiter Teil, dem quantenchemisch interessierten Chemiker zur Lektüre empfohlen werden. Die Anwendungen zeugen von der Verbundenheit des Autors mit der praktischen Verwendung der Gruppentheorie. Sie sind wirklich leichtfaßlich beschrieben und führen mitten in aktuelle Probleme der Quantenchemie.
R. Ernst

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 5. Herausgegeben von H. MIESSNER. 1113 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1962. Gebunden DM 120.–. – Der neueste Band der Serie von Fortschrittsberichten, die nun über eine Zeit von zehn Jahren vorliegt, umfaßt die Jahre 1960/61. In 31 Abschnitten werden von namhaften Kennern der einzelnen Gebiete die neuesten Entwicklungen der Verfahrenstechnik erläutert. Die kritische Beurteilung der Fachgebiete, verbunden mit über 9000 Schriftumsangaben, erlaubt jedem Leser, sich nicht nur über den heutigen Stand gründlich zu orientieren, sondern auch die Veröffentlichungen über ein ihn interessierendes Einzelproblem ohne allzugroße Mühe aufzufinden. Mancher Ingenieur, Wissenschaftler oder Betriebspraktiker dürfte beim Studium dieses auf breiter Basis ausgelegten Werkes auch neue Anregungen für seine berufliche Tätigkeit erfahren.
A. Guyer jr.

Kleine Technologie des Erdöls. Von H. RUF. Zweite, neubearbeitete Auflage. 312 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963. Gebunden Fr. 42.–. – Das große Gebiet der Technologie des Erdöls in einem etwa 300 Seiten umfassenden Werk zusammenzufassen, stellt an den Autor die Forderung, eine sorgfältige Auswahl des Stoffes zu treffen und dem Stand der rasch fortschreitenden Entwicklung in jeder neuen Auflage Rechnung zu tragen. Diese Forderungen sind in der neu bearbeiteten zweiten Auflage voll erfüllt worden. Nach einer interessanten kurzen Einführung über Entstehung, Erbohren, Transport und Lagerung von Erdöl werden im besonderen die Eigenschaften der Erdölprodukte und deren Bestimmungs- und Testmethoden behandelt. Die Erdöl-Aufbereitungsverfahren sind, getrennt nach physikalischen und chemischen Methoden, unter Verwendung vieler Fließbilder, Tabellen und Illustrationen klar und sich auf das Wesentliche beschränkend dargestellt. Ein letzter Teil zeigt in gedrängten Umrissen die Möglichkeiten des Ersatzes von Rohöl für die Erzeugung von Chemie-Grundstoffen und leitet anschließend

über zu einer Übersicht der wichtigsten Petrochemikalien und einigen Herstellungsverfahren. – Das Buch stellt eine sehr lesenswerte Einführung in die Methoden der Gewinnung und Aufarbeitung der Roh-Erdöle dar. Die bis in die neueste Zeit nachgeführten Literaturzitate weisen auch den Weg zum vertieften Studium eines Spezialgebietes.

A. Guyer jr.

Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen. Von W. UTERMARCK und W. SCHICKE. Zweite, neubearbeitete und ergänzte Auflage. XXXII + 715 Seiten. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963. Gebunden DM 75.–. – Die erste Auflage des Utermarck erlebte bisher bekanntlich zweimal einen unveränderten Neudruck. Die nunmehr vorliegende Auflage ist neu überarbeitet worden. Der Umfang des Nachschlagewerkes ist praktisch gleich geblieben. Damit dies erreicht werden konnte, sind seltene Verbindungen zugunsten neuer wichtiger weggelassen worden. Die Anordnung der Verbindungen nach steigendem Schmelzpunkt ist beibehalten worden. Neu aufgenommen wurden die Schmelzpunkte eutektischer Gemische zahlreicher Stoffe mit einigen «Standard-Verbindungen aus den Kofertabellen». Neben genauen Angaben über die physikalisch-chemischen Daten wie Dichte, Siedepunkt und Löslichkeit finden sich in der letzten Kolonne Angaben über charakteristische Reaktionen und Schmelzpunkte von funktionellen Derivaten der betreffenden Verbindung. Vorwort, Vorbemerkungen, Abkürzungen, Kopfleisten der Kolonnen sowie Textangaben der Kolonnen in Form eines Stichwortverzeichnis sind viersprachig (deutsch, englisch, französisch, russisch) gehalten. Als weitere Hilfsmittel zur leichteren Auffindung von Verbindungen enthält das Werk ein alphabetisches Trivialnamenregister und ein Formelregister aller 3213 aufgeführten Registerverbindungen. Der Utermarck-Schicke bedarf keiner besonderen Empfehlung. Chemiker wie Pharmazeuten haben schon während ihrer Studienzeit und im Laboratorium der späteren Praxis seine Brauchbarkeit erfahren dürfen. Die Ausstattung des Werkes läßt keine Wünsche offen.

H. Schaltegger

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von A. R. KATRITZKY. XII + 476 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 15.00. – Es ist hier ein neuer Versuch zu diskutieren, die Buchfolgen der Fortschrittsberichte auf dem Gebiet der organischen Chemie um eine zu bereichern. Im speziellen befaßt sich die neue Serie mit den Fortschritten der heterozyklischen Chemie. Solche Fortschritte können dem Leser entweder laufend einzeln (Zentralblatt, Abstracts, Teilhefte) oder gebündelt als Übersichtsreferate vermittelt werden. Letzteres ist die Absicht der vorliegenden «Advances». Sie stellen sich damit in die Reihe der *Chemical Reviews*, der *Angewandten Chemie* und ähnlicher Institutionen. Während ELDERFIELDS *Heterocyclic Chemistry* und auch WEISSBERGERS Folge *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* bandweise die Ergebnisse auf dem Gebiet der 5- bzw. 6-Ring-Heterozyklen mit 1, 2, 3 usw. Heteroatomen präsentieren – eine Anordnung, die das Wiederauffinden einer bestimmten Klasse erleichtert –, bringt KATRITZKY Beiträge aus weit auseinanderliegenden Gebieten, und es stellt sich die Frage, wie man später beim Auftauchen eines bestimmten heterozyklischen Problems herausfindet, daß es z. B. gerade in KATRITZKY, Volume 1, zu finden ist. Die Existenzberechtigung sehen wir für solche Folgen darin, daß sie die Zeit, bis ELDERFIELD oder WEISSBERGER die ersten Ergänzungsbände herausgeben, überbrücken können, um dann nachher in solche konsequent geordnete Werke verarbeitet zu werden. – KATRITZKY selbst ist kein Unbekannter, hat er doch kürzlich ein Buch über *Heterocyclic Chemistry* veröffentlicht, das wir seinerzeit im Vergleich zu ADRIAN ALBERTS und S. M. BADGERS gleichnamigen Werken als nicht völlig befriedigend taxiert haben. – Dem gegenüber zeichnet sich der vorliegende Band, was Aufmachung und Inhalt der einzelnen Beiträge anbetrifft, durch ein gutes Niveau aus. Folgende sind die Beiträge: S. GRONOWITZ (University of Uppsala), Recent Advances in the Chemistry of Thiophenes; R. M. ACHESON (Queen's College and University of Oxford), Reactions of Acetylenecarboxylic Acids and their Esters with Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds; D. BEKE (Technical University, Budapest), Heterocyclic Pseudo Bases; J. GUT (Academy of Science, Prague), Aza Analogs of Pyrimidine and Purine Bases of Nucleic Acids; W. L. F. ARMAREGO (Australian National University, Canberra), Quinazolines; A. R. KATRITZKY und J. M. LACOWSKI (University of Cambridge and University of Texas), Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds: I. General Discussion and Methods of Study; II. Six-Membered Rings. Allein die Durchsicht dieser Titel zeigt, daß es sich um eine heterogene, ziemlich wahllos getroffene Auswahl heterozyklischer Probleme handelt. Da jedes Kapitel ein ganzes, für sich abgeschlossenes Gebilde ist, muß auch jedes für sich beurteilt werden.

Und hier haben wir festzustellen, daß – wenn auch der Abschnitt über Pseudobasen etwas knapp ausgefallen ist – die Beiträge gründlich und gut sind, so daß sich die neue Folge trotz der geschilderten Beschränkung in der Verwendbarkeit vermutlich durchsetzen wird und auch zur Anschaffung zu empfehlen ist.

A. Marxer

Über die atmosphärische Korrosion von Stahl. Von B. MARTI. Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft schweizerischer Lackfabrikanten, Heft 6. IV + 49 Seiten. Im Eigenverlag des Verbandes schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten, Zürich 1963. Broschiert Fr. 19.50. – Die vorliegende Monographie bildet in der Korrosionsliteratur insofern eine Ausnahme, da der Verfasser eingehend die Art und die Zusammensetzung der *Korrosionsprodukte* beschreibt. – Unter verschiedenen klimatischen Bedingungen wurde der Korrosionsvorgang an Stahlproben mit und ohne Anstrich untersucht. Interessant ist der Vergleich der Freibewitterungsversuche mit den Ergebnissen, die in Schnellbewitterungs- und Kurzprüfgeräten der EMPA erhalten wurden. Die Korrosionsprodukte wurden röntgenographisch, mikroskopisch, spektralanalytisch und zum Teil nach der Methode der Differentialthermoanalyse untersucht. Der theoretische Teil, der etwa zwanzig Seiten einnimmt, befaßt sich u. a. mit dem Vergleich verschiedener Rostbildungen sowie mit den möglichen Mechanismen der atmosphärischen Korrosion. – Das sorgfältig ausgestattete Büchlein ist nicht nur dem Farbenfachmann, sondern vor allem dem theoretisch interessierten Korrosionschemiker zu empfehlen.

R. Grauer

Grundlagen der anorganischen Chemie. Von H. KAUFMANN und L. JECKLIN. Zweite, verbesserte Auflage. 136 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963. Broschiert Fr. 7.20. – Die erste Auflage dieses kleinen Einführungsbuches, die 1960 noch beim Verlag Sauerländer erschien, ist in *Chimia* 15 (1961) 409 von E. REY besprochen worden. Der vom damaligen Rezensenten abgegebenen, ganz ausgezeichneten Beurteilung können wir uns nur anschließen. Die Gelegenheit, Studierende und Schüler von Techniken und Gymnasien auf dieses didaktisch vorzügliche Büchlein erneut hinzuweisen, wollten wir aber nicht ungenützt lassen. Der Text entspricht weitgehend dem der ersten Auflage. Neu wurden die relativen Atomgewichte von 1961 eingeführt, und die Nomenklatur ist ganz den heute geltenden IUPAC-Richtlinien angepaßt worden.

Red.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie.* Von W. PRITZKOW. X + 266 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1963. Gebunden DM 26.40.
- Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I. *General Aspects.* Von G. A. OLAH. XXXIV + 1031 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 220 s.
- Radionuclide.* Von K. SCHMEISER. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage von *Radioaktive Isotope*. XII + 282 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 59.–
- Zwischenprodukte-Tafeln.* Von O. HORN. 20 Tafeln. Verlag Hanser, München 1963. Kartonierte DM 7.80.
- Das Kleben von Kunststoffen.* Von O. JORDAN. Zweite, erweiterte Auflage. Kunststoff-Verarbeitung, Folge 7. 100 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Broschiert DM 8.80.
- Techniques de laboratoire en chimie organique.* Von B. WIBERG. XII + 240 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1963. Gebunden 38 F.
- Präparative Methoden der organischen Chemie*, Lieferung 2: *Grundverbindungen I.* Von E. POULSEN NAUTRUP, IRMA JÜRGING und D. HOPPE. Bestell-Nummer org. präp. II. Standardmethoden der praktischen Chemie. VIII + 50 Seiten gelocht für Ordner. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. DM 5.90.
- Application of Distillation Techniques to Radiochemical Separations.* Von J. R. DEVOE. Nuclear Science Series, Radiochemical Techniques, Nr. 3108. VI + 29 Seiten. National Academy of Science. National Research Council, Washington 1962. Broschiert \$ 0.50.
- Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 1206: *Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit Cellulose-Ester-Papieren.* Von F. MICHEEL, H. SCHWEPPE, P. ALBERS, W. SCHMINKE und W. LEFFELS. – *Ein neues Verfahren zur Peptid-Synthese (Oxazolidonverfahren).* Von F. MICHEEL, S. THOMAS, H. HANEKE und W. MECKSTROTH. 55 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1963. Broschiert DM 29.80.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neubenennung der ®Cibacron-Farbstoffe

Im Jahre 1957 ist die CIBA mit den ersten Cibacron-Farbstoffen auf den Markt gekommen. Das Farbstoffsortiment von anfänglich 8 Farbstoffen ist bis heute – dank intensiver Forschungstätigkeit der CIBA – auf 35 Typen angewachsen. Mit dem Sortiment ist aber auch die Zahl der Applikationsverfahren gestiegen: die CIBA-Applikationsforschung hat in Färbung und Druck eine Reihe neuer Verfahren entwickelt, die eine Anpassung des Cibacron-Prinzips an alle textilen Aufmachungsformen, an die verschiedensten apparativen Gegebenheiten und an individuelle betriebliche Wünsche gestatten.

Um dem Färber und Drucker bei der Vielfalt von Farbstoffen und Verfahren die Auswahl der für ein bestimmtes Verfahren bestgeeigneten Marken zu erleichtern, haben wir die bisherigen Farbstoffbezeichnungen mit einem Suffix ergänzt, wozu folgende Buchstaben dienen:

E Farbstoff verhält sich besonders günstig im Auszieh-Färbeverfahren (Aufziehcharakteristik, Rendement).

P Farbstoff verhält sich besonders günstig in den Foulard-Färbeverfahren (Padding) und im Druck (Printing); besonders leicht auswaschbar.

D Vor allem für den Druck empfohlen.

A Allround-Produkt, nach allen Verfahren anwendbar.

Die Suffix-Bezeichnung weist auf die besondere Eignung eines Farbstoffs für ein bestimmtes Verfahren hin; sie bedeutet jedoch keineswegs eine absolute Beschränkung dieses Farbstoffs auf das betreffende Verfahren.

Nach diesen Gesichtspunkten ergibt sich für die Cibacron-Farbstoffe folgende Neubenennung:

Cibacron-	Bisherige Bezeichnung	Neue Bezeichnung
brillantgelb	3 G	3 G-P
gelb	G	G-A
gelb	R	R-A
goldgelb	2 R	2 R-A
brillantorange	2 G	2 G-E
brillantorange	G	G-E
brillantorange	GP	G-P
braun	4 GR	4 GR-A
braun	3 GR	3 GR-A
rotbraun	G	G-E
rotbraun	RP	R-P
scharlach	4 GP	4 G-P
scharlach	2 G	2 G
scharlach	—	2 G-E*
scharlach	RP	R-P
brillantrot	2 GP	2 G-P
brillantrot	B	B-A
brillantrot	BD	B-D
brillantrot	—	2 B-E*
brillantrot	3 B	3 B-A
brillantrot	3 BD	3 B-P
rubin	2 RP	2 R-P
rubin	R	R-E
violett	2 R	2 R-A
blau	2 R	2 R-A
blau	3 G	3 G-A
brillantblau	BR	BR-P
brillantblau	C4 GP	C4 G-P
türkisblau	G	G-E
türkisblau	GF	GF-P
brillantgrün	C4 G	C4 G-A
olive	—	G-P*
schwarz	BG	BG-A
schwarz	RP	R-D
schwarz	2 PD	2 P-D

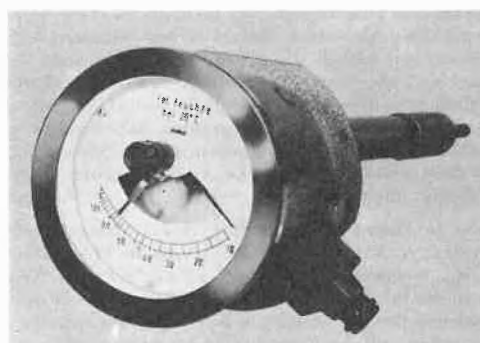
* steht vor der Ausgabe

® Registrierte Marke

Wir hoffen, daß die Neubezeichnung der Cibacron-Farbstoffe die Übersicht über das Sortiment erleichtere und die richtige Wahl der Farbstoffe für ein gegebenes Verfahren ermögliche.

Neue Jumo-Regler der Firma M. K. Juchheim, Fulda

Neu auf dem Markt ist ein einfacher preiswerter Lithium-Chlorid-Feuchteregler mit Bimetallmeßfeder und mechanischer Zeigerabtastung. Der Meßteil liefert bei 90° Zeigerausschlag ein verhältnismäßig hohes Zeigereinstellmoment, wodurch eine sichere Funktion des Regelkontaktes gegeben ist. Das Gerät zeichnet sich durch eine Anzeigegenauigkeit von etwa $\pm 2,5\%$ bei einem Skalenumfang von 10 bis 100 % rel. Feuchte aus. Hervorzuheben ist ferner, daß der LiCl-Meßeinsatz ausgetauscht werden kann. Für die Anwendung bei staubhaltigen Gasen oder Luft wird ein Spezialfilter um den LiCl-Meßeinsatz vorgesehen, der eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit hat und die Meßgenauigkeit nicht wesentlich beeinträchtigt. Die Konstruktion und der Aufbau des neuen Feuchtereglers ergeben vielseitige Anwendungs- und Einbaumöglichkeiten.



Jumo-Feuchtigkeitsregler mit Lithium-Chlorid-Fühler



Jumo-Regler mit geringer Einbautiefe

Ein neuer Regler mit induktiver Zeigerabtastung in genormtem Quadratgehäuse 144 × 144 mm spricht besonders den Verbraucher an, der in seinen Meßwarten, Schalttafeln, Apparaten, Maschinen usw. eine geringe Einbautiefe für das anzeigende Regelgerät hat.

Bei einer Einbautiefe von nur 100 mm einschließlich der Anschlußklemmen wird der Zweipunktreger oder Ein-Aus-Regler komplett mit eingebautem Schaltverstärker und Netzteil für den induktiven Kontakt ausgerüstet. Ferner können in den Regler bei Drehspulmeßwerken die Thermoelement-Bruchsicherung und bei Kreuzspulmeßwerken die Meßstromquelle mit eingebaut werden.

Die verwendeten Dreh- oder Kreuzspulmeßwerke entsprechen der Genauigkeitsklasse 1 und haben bei Thermoelement-Meßbereichen einen Innenwiderstand von etwa 10000 Ohm/V. Wie die Meßwerke, wurden auch die Baueinheiten der induktiven Zeigerabtastung von den bewährten Profilreglern übernommen. Die vollkommen wartungsfreie induktive Zeigerabtastung hat sich bei diesen Reglern als sehr zuverlässig und funktionssicher erwiesen. Abtastköpfe und Oszillatoren sind in Kunstharz vergossen.

Anwendung des Matrizenkalküls in der chemischen Thermodynamik *

Von B. MILIČEVIĆ

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Einleitung

In der jüngsten Zeit ist eine zunehmende Anwendung von Matrizen in der Thermodynamik, Kinetik und Reaktionstechnik bemerkbar geworden. Dabei hat sich der übersichtliche und zeitsparende Formalismus der Matrizen- bzw. Vektorrechnung als besonders vorteilhaft für die Problemformulierung erwiesen, insbesondere wenn anschließend die Anwendung von Rechenmaschinen vorgesehen ist.

Im folgenden soll anhand von mehreren Beispielen ein Einblick in diese Art der Behandlung der Thermodynamik gegeben werden, wobei nicht unerwähnt bleiben darf, daß dadurch die beiden Haupttätigkeitsgebiete von JOSIAH WILLARD GIBBS – die Thermodynamik¹ und die Vektorrechnung² – eigentlich eng miteinander in Zusammenhang gebracht werden können.

Die Notation in diesem Artikel unterscheidet sich zum Teil von derjenigen in den Originalarbeiten, aber nur auf diese Weise ist es möglich gewesen, Verwechslungen zu vermeiden. Im Text werden keine Erklärungen über Matrizenrechnung gegeben, jedoch sind im Appendix die für das Verständnis des Stoffes notwendigen Begriffe zusammengefaßt, wobei für Einzelheiten auf die entsprechende Literatur hingewiesen werden muß³.

1. Ableitung thermostatischer Zusammenhänge

Die besondere Symmetrie der thermostatischen Gleichungen ermöglicht es, sie in eine ganz einfache Matrizenform zusammenzufassen. Die gewonnenen Matrizengleichungen liefern dann schnell Resultate, die sonst nach anderen Rechenmethoden⁴ zu erhalten sind.

1.1. Das Einkomponentensystem

Es wird ein homogenes makroskopisches System betrachtet, und zwar für den Fall, wenn keine äußeren Felder vorhanden sind und die Grenzflächenerscheinungen vernachlässigt werden können. Die Energie U dieses Systems sowie die drei Legendreschen Transformationen, die Enthalpie H , die Gibbsche Funktion G und die Helmholtzsche Funktion F , können als Funktionen der thermodynamischen Variablen (P = Druck, V = Volumen, S = Entropie und T = Temperatur) dargestellt werden. Bekanntlich gilt

$$G = H - ST \quad (1.1.1)$$

$$F = G - PV \quad (1.1.2)$$

$$U = F + ST \quad (1.1.3)$$

$$H = U + PV \quad (1.1.4)$$

oder auch

$$G = F + PV \quad (1.1.5)$$

$$F = U - ST \quad (1.1.6)$$

$$U = H - PV \quad (1.1.7)$$

$$H = G + ST \quad (1.1.8)$$

Wenn jetzt aus (1) und (7) das H , aus (2) und (8) das G , aus (3) und (5) das F und aus (4) und (6) das U eliminiert werden, folgt:

$$\begin{aligned} G - U &= PV - ST \\ F - H &= -ST - PV \\ U - G &= -PV + ST \\ H - F &= PV + ST \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Nach KYAME⁵ werden nun folgende Vektoren und Matrizen⁶ definiert:

* Am 7. November 1963 im Kolloquium des Laboratoriums für physikalische Chemie der ETH vorgetragen.

¹ J. W. GIBBS, *The Scientific Papers*, Vol. I, Dover Publ. Inc., New York 1961.

² J. W. GIBBS, *op. cit.*, Vol. II.

³ Vgl. z. B. R. BELLMAN, *Introduction to Matrix Analysis*, McGraw-Hill, New York 1960; R. ZURMÜHL, *Matrizen*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1961.

⁴ P. W. BRIDGMAN, *Physic. Rev.* (2) 3 (1914) 273; A. N. SHAW, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* 234 (1935) 299; H. GÜNTARD und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 925; H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 15b (1960) 421.

⁵ J. J. KYAME, *Amer. J. Physics* 25 (1957) 67.

⁶ Zum Unterschied von skalaren Größen werden in folgenden Vektoren (kleine Buchstaben) und $r \times k$ Matrizen (große Buchstaben) mit dick ausgezogener Schrift bezeichnet. Grundsätzlich werden nur Spaltenvektoren verwendet. Die in Skalarproduktion auftretenden Zeilenvektoren sind demnach als transportierte ($\sim$) Spaltenvektoren angegeben.

der Variablenvektor

$$\chi = \begin{bmatrix} P \\ T \\ V \\ S \end{bmatrix} \quad (1.1.10)$$

der «Potential»-Vektor

$$\varnothing = \begin{bmatrix} G \\ F \\ U \\ H \end{bmatrix} \quad (1.1.11)$$

die Kyame-Matrix

$$K = \begin{bmatrix} V & -S & 0 & 0 \\ 0 & -S & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P & T \\ V & 0 & 0 & T \end{bmatrix} \quad (1.1.12)$$

die Einheitsmatrix

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.1.13)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial G}{\partial T} \\ \frac{\partial F}{\partial T} \\ \frac{\partial U}{\partial T} \\ \frac{\partial H}{\partial T} \end{bmatrix}_P = \begin{bmatrix} V & -S & 0 & 0 \\ 0 & -S & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P & T \\ V & 0 & 0 & T \end{bmatrix}$$

sowie die Matrix

$$I = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.1.14)$$

Das Gleichungssystem (9) lautet demnach in Matrizenform

$$(I - K) \varnothing = K \chi. \quad (1.1.15)$$

Nach der Differenzierung von (15) und der Trennung der zueinander zugehörigen Variablen und Potentials folgt

$$I d\varnothing = -(dK) \chi \quad (1.1.16)$$

bzw.

$$d\varnothing = K d\chi. \quad (1.1.17)$$

Die beiden Gleichungen (16) und (17) geben die vereinigten Hauptgesetze der Thermodynamik wieder, wobei die letzte Gleichung wegen ihrer Einfachheit besonders vorteilhaft ist.

Nach der Matrizenmultiplikation bekommt man aus (17) sofort die bekannten Beziehungen

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT \\ dF &= -SdT - PdV \\ dU &= -PdV + TdS \\ dH &= VdP + TdS \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

Die Gleichung (17) kann auch als Ausgangspunkt für die Berechnung von partiellen Ableitungen dienen. Für irgendwelche zwei Variablen des Vektors χ gilt nämlich

$$\left(\frac{\partial \varnothing}{\partial x} \right)_y = K \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_y, \quad (1.1.19)$$

und es folgt z. B. für $x = T$ und $y = P$

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{\partial V}{\partial T} \\ \frac{\partial S}{\partial T} \end{bmatrix}_P = \begin{bmatrix} -S \\ -S - P \frac{\partial V}{\partial T} \\ -P \frac{\partial V}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial T} \\ T \frac{\partial S}{\partial T} \end{bmatrix}_P \quad (1.1.20)$$

Wenn z eine dritte Variable von χ ist, gilt für die zweiten Ableitungen

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\partial \varnothing}{\partial x} \right)_y \right]_w = \left(\frac{\partial K}{\partial z} \right)_w \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_y + K \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\partial \chi}{\partial y} \right)_x \right]_w \quad (1.1.21)$$

bzw. im Falle nur zweier Variablen

$$\left(\frac{\partial K}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial K}{\partial x} \right)_x \left(\frac{\partial \chi}{\partial y} \right)_x, \quad (1.1.22)$$

wobei die Gleichung (22) die bekannten Maxwellschen Beziehungen in Matrizenform wiedergibt. Für das konkrete Beispiel (20) folgt aus (22) sofort

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (1.1.23)$$

Es sei noch bemerkt, daß anstatt der Kyame-Matrix K selbstverständlich auch anders zusammengesetzte Matrizen verwendet werden können, wodurch nur die Reihenfolge der Gleichungen geändert wird.

1.2. Das Mehrkomponentensystem

Der in 1.1. verwendete Matrizenformalismus kann auch für Mehrkomponentensysteme verallgemeinert werden⁷. Unter den schon erwähnten Bedingungen soll das System aus r -Komponenten bestehen, welche sich im chemischen Gleichgewicht befinden. Wenn mit n_i die Molenzahl der i -ten Komponente bezeichnet wird, ist die Zusammensetzung des Systems durch den Vektor

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_r \end{bmatrix} \quad (1.2.1)$$

gegeben. Da weiterhin für das chemische Potential der i -ten Komponente

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P} \quad (1.2.2)$$

bzw. abgekürzt geschrieben

$$\mu_i = \mu_{1i} = \mu_{2i} = \mu_{3i} = \mu_{4i} \quad (1.2.3)$$

gilt, definieren CARROLL und KYAME⁷ die Matrix

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1r} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2r} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \cdots & \mu_{3r} \\ \mu_{41} & \mu_{42} & \cdots & \mu_{4r} \end{bmatrix} \quad (1.2.4)$$

womit man anstatt (1.1.17) zur Matrizengleichung

$$d\Phi = \mathbf{K} d\chi + \mathbf{M} d\mathbf{n} \quad (1.2.5)$$

kommt. Das entsprechende Integral lautet jetzt

$$(\mathbf{I} - \mathbf{I}) (\Phi - \mathbf{M} \mathbf{n}) = \mathbf{K} \chi. \quad (1.2.6)$$

Für Systeme, welche aus mehreren Phasen (Index π) bestehen, ist weiterhin

$$d\Phi = \sum_{\pi} (\mathbf{K}_{\pi} d\chi_{\pi} + \mathbf{M}_{\pi} d\mathbf{n}_{\pi}) \quad (1.2.7)$$

und

$$(\mathbf{I} - \mathbf{I}) (\Phi - \sum_{\pi} \mathbf{M}_{\pi} \mathbf{n}_{\pi}) = \sum_{\pi} \mathbf{K}_{\pi} \chi_{\pi} \quad (1.2.8)$$

zu setzen.

⁷ P. J. CARROLL jr. und J. J. KYAME, *Amer. J. Physics* 30 (1962) 282.

2. Vektorielle Darstellung der thermodynamischen Zustandsfunktionen

Neben der Anwendung der Matrizen in der Thermodynamik als Rechenhilfe können Überlegungen auf Grund des Vektorbegriffes auch zu einem tieferen Verständnis der Struktur der thermodynamischen Zustandsfunktionen führen.

2.1. Thermodynamische Feldtheorie⁸

Es soll wiederum ein homogenes geschlossenes System betrachtet werden, welches aus r Komponenten zusammengesetzt ist. Durch chemische Reaktionen zwischen den Systemkomponenten kann jedoch die ursprüngliche Zusammensetzung des Systems verändert werden, wobei die jeweilige Zusammensetzung durch den Vektor $\mathbf{n}$ (1.2.1), welcher einen Euklidischen E_r^n -Raum aufspannt, eindeutig bestimmt ist. Es wird nun als Postulat angenommen, daß die Gibbssche Fundamentalgleichung auch für Nichtgleichgewichtszustände gültig ist, insofern sich das System nicht sehr weit vom Gleichgewicht befindet⁹.

Bei isotherm-isobaren Bedingungen kann demnach für das betrachtete System die Gibbssche Funktion G als eine skalare Punktfunktion von $\mathbf{n}$ definiert werden, d. h.

$$G = G(\mathbf{n}). \quad (2.1.1)$$

Der Gradient dieses Skalarfeldes

$$\tilde{\mathbf{g}} \equiv \text{grad } G \quad (2.1.2)$$

soll im weiteren *Gibbsian* genannt werden. Im Falle, daß im System nur drei Komponenten anwesend sind, muß wegen (2) immer auch

$$\text{rot } \tilde{\mathbf{g}} = \tilde{\mathbf{0}} \quad (2.1.3)$$

gelten. Mit anderen Worten kann unter der gegebenen Einschränkung das Feld des Gibbsians als ein wirbelfreies Vektorfeld betrachtet werden. Der Ausdruck (3) führt sofort zu

$$\frac{\partial g_i}{\partial n_j} = \frac{\partial g_j}{\partial n_i}, \quad (2.1.4)$$

wobei die letzte Bedingung auch für beliebiges r gültig bleibt¹⁰.

⁸ B. MILIČEVIĆ, Auszüge aus einer bis zurzeit unveröffentlichten Arbeit.

⁹ Vgl. J. PRIGOGINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publishers, New York 1961, S. 93.

¹⁰ Der entsprechende Satz für mehrdimensionale Räume lautet: Wenn mit $\mathbf{g}$ ein absoluter Vektor bezeichnet ist, dann wird der schiefssymmetrische absolute Tensor

$$C_{ij} \equiv \frac{\partial g_i}{\partial n^j} - \frac{\partial g_j}{\partial n^i}$$

identisch gleich Null sein, wenn und nur wenn $\mathbf{g}$ den Gradienten eines absoluten Skalars darstellt.

Das totale Differential von (1) ist durch das Skalarprodukt

$$dG = \tilde{g} d\mathbf{n} = (d\tilde{\mathbf{n}}) \mathbf{g} \quad (2.1.5)$$

gegeben. Da aber G nach Definition eine Eulersche positiv homogene Funktion der Dimension 1 ist, muß als Integral von (5)

$$G = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{g} \quad (2.1.6)$$

gesetzt werden. Aus (5) und (6) folgt demnach unmittelbar

$$\tilde{\mathbf{n}} d\mathbf{g} = 0. \quad (2.1.7)$$

Der Ausdruck (7) ist in der Thermodynamik als die Gibbs-Duhem-Gleichung bekannt und verlangt für jeden vom Gleichgewicht nicht zu weit entfernten Zustand des Systems die Orthogonalität der beiden Vektoren. Das totale Differential des Gibbsians kann auch als

$$d\mathbf{g} = \mathbf{G}' d\mathbf{n} \quad (2.1.8)$$

geschrieben werden, wobei wegen (4) $\mathbf{G}'$ eine symmetrische Matrix

$$\mathbf{G}' = \tilde{\mathbf{G}}' = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_r} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} & & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_r} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_r} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_r} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_r^2} \end{bmatrix} \quad (2.1.9)$$

darstellt. Nach dem Einsetzen von (8) und (7) bekommt man die bilineare Form

$$\tilde{\mathbf{n}} \mathbf{G}' d\mathbf{n} = 0. \quad (2.1.10)$$

Da ferner für beliebiges $d\mathbf{n}$ die bilineare Form (10) gleich Null bleiben muß, folgt als Nullvektor

$$\tilde{\mathbf{n}} \mathbf{G}' = \tilde{\mathbf{o}}. \quad (2.1.11)$$

Die Vektorgleichung (11) stellt die bekannten thermodynamischen Beziehungen zwischen partiellen molaren Größen dar.

2.2. Die Matrix der thermodynamischen Eigenschaften

Analog der Gleichung (2.1.6) können auch andere Zustandsfunktionen für Mehrkomponentensysteme als Skalarprodukte ausgedrückt werden, wie z. B.

$$H = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{h} \quad (2.2.1)$$

oder

$$S = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{s}. \quad (2.2.2)$$

Um die Werte dieser Funktionen bei verschiedenen Temperaturen zu bekommen, transformiert WIEDERKEHR¹¹ die Vektoren $\mathbf{g}$, $\mathbf{h}$ und $\mathbf{s}$ in ein Produkt einer Matrix $\mathbf{W}$ und der entsprechenden temperaturabhängigen Vektoren, welche er durch ein Approximationsverfahren berechnet. Die Gleichungen (2.1.6), (1) und (2) lauten demnach

$$\begin{aligned} G &= \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\gamma} \\ H &= \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\kappa} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

$$S = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\sigma}$$

Die thermischen Vektoren von WIEDERKEHR haben die folgende Gestalt

$$\boldsymbol{\gamma} = \begin{bmatrix} T(1 - 1/n T) \\ -T^{2/2} \\ -T^{3/6} \\ -T^{4/12} \\ -3T^{-1/2} \\ 1 \\ -T \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\kappa} = \begin{bmatrix} T \\ T^{2/2} \\ T^{3/3} \\ T^{4/4} \\ -T^{-1} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} 1/n T \\ T \\ T^{2/2} \\ T^{3/3} \\ -T^{-2/2} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.4)$$

wobei T in Kilograd Kelvin eingesetzt wird. Die Werte der Elemente der Matrix

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{17} \\ w_{21} & w_{22} & & w_{27} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ w_{r1} & w_{r2} & \dots & w_{r7} \end{bmatrix} \quad (2.2.5)$$

können aus einer Tabelle abgelesen werden, welche ebenfalls von WIEDERKEHR für eine Anzahl von chemischen Elementen und Verbindungen berechnet wurde¹¹.

Ein Beispiel: in einem gegebenen Moment enthält ein System 16 Mole Wasserdampf, 84 Mole Wasserstoff, 78 Mole Kohlenmonoxid, 6 Mole Kohlendioxid und 20 Mole Kohlenstoff. Die Temperatur beträgt 1500°K und der Druck 2 atm. Unter der Voraussetzung, daß die Mischungsenthalpie gleich Null ist, welchen Wert hat die Enthalpie des betrachteten Systems?

¹¹ R. R. V. WIEDERKEHR, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1192.

Aus den Formeln (3), (4), (5) und der Tabelle von WIEDERKEHR folgt unmittelbar

$$H = [16 \ 84 \ 78 \ 6 \ 20] \begin{bmatrix} 8.1450 & 3.01067 & -0.58002 & 0.038404 & -0.754 & -61.778 & 52.504 \\ 5.7441 & 1.63599 & -0.24848 & 0.016153 & -0.072 & -1.449 & 38.231 \\ 8.1394 & 0.49549 & -0.09277 & 0.006585 & -0.619 & -30.212 & 55.264 \\ 13.6505 & 0.78634 & -0.14275 & 0.010832 & -1.325 & -101.398 & 62.953 \\ 5.9526 & 0.09009 & 0.04753 & -0.004650 & -0.946 & -4.138 & 5.267 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1.500 \\ 1.125 \\ 1.125 \\ 1.265 \\ -0.6667 \\ 1.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$$

bzw. nach Durchführung der Multiplikation $H = -1712.070$ kcal.

3. Chemische Reaktionen

Entsprechend dem Rahmen dieses Artikels werden hier die chemischen Reaktionen nur von der thermodynamischen bzw. thermostatischen Seite her diskutiert. Für die Anwendung der Matrizenrechnung in der Reaktionskinetik kann auf die ausführliche Abhandlung von WEI und PRATER¹² hingewiesen werden.

3.1. Thermostatische Bedingungen für das Gleichgewicht⁸

Bekanntlich ist die Thermostatik auf einem Extremumprinzip aufgebaut, welches ein Maximalisieren der Entropie bzw. Minimalisieren der Komponenten des Vektors $\tilde{O}$ für einen bestimmten Zustand des Systems – genannt Gleichgewicht – verlangt.

Ganz allgemein genommen würde das z. B. im Falle der Gleichung (2.1.1) heißen, die notwendigen und hinreichenden Bedingungen zu finden, welche für das Bestehen eines relativen Minimums der Funktion G erforderlich sind.

Nach den Regeln der Differentialrechnung ist die notwendige Bedingung für das Bestehen eines Extremums von G durch

$$dG = 0 \quad (3.1.1)$$

bzw.

$$\tilde{g} = \tilde{o} \quad (3.1.2)$$

gegeben, unter der Voraussetzung, daß im Bereich des Extremums die Funktion G stetig und nach allen Komponenten von n differenzierbar ist.

Im Falle, daß die Funktion G in der Umgebung des Extremums stetig und zweimal stetig differenzierbar ist sowie (1) bzw. (2) erfüllt, kann auch die hinreichende Bedingung für das Bestehen eines Minimums gefunden werden. Zu diesem Zweck betrachtet man die Taylorsche Reihe

$$\Delta G = \tilde{g} dn + \frac{1}{2!} d\tilde{n} G' dn + \dots, \quad (3.1.3)$$

und man spricht von einer für das Bestehen des Minimums hinreichenden Bedingung, wenn

$$d^2 G = \frac{1}{2} d\tilde{n} G' dn > 0 \quad (3.1.4)$$

gilt bzw. wenn die quadratische Form (4) positiv definit ist.

Das in 2.1 betrachtete System wurde durch die Nebenbedingung, daß es geschlossen ist, charakterisiert, d. h. als Massenerhaltungsgesetz gilt

$$\tilde{m} n = \text{konst.} \quad (3.1.5)$$

bzw.

$$\tilde{m} dn = 0, \quad (3.1.6)$$

wenn mit m der Vektor der Molekulargewichte der im System anwesenden Komponenten bezeichnet ist. Die notwendige Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichtes unter Berücksichtigung der Nebenbedingung (6) kann nun mittels der Lagrangeschen Multiplikationsregel gefunden werden, d. h. man setzt

$$dG - \lambda \tilde{m} dn = (\tilde{g} - \lambda \tilde{m}) dn = 0, \quad (3.1.7)$$

wobei, da dn beliebig sein kann, gleich

$$g = \lambda m = \mu \quad (3.1.8)$$

folgt, wenn mit λ der konstante Lagrangesche Multiplikator und mit μ der Vektor der chemischen Potentiale bzw. der Gleichgewichtswert des Gibbsians bezeichnet ist.

3.2. Chemische Formeln in Matrizenform

Neuerdings hat SPIALTER¹³ den interessanten Vorschlag gemacht, die Strukturformeln der chemischen Verbindungen in Form von quadratischen Matrizen zu schreiben, was für die Anwendung in den Computern besonders vorteilhaft ist. Dabei kann entweder mit der Matrix selbst oder mit ihrer Determinante operiert werden. Die neue chemische Symbolik ist aus den folgenden Beispielen verständlich:

$$\text{H-Cl} \quad \det \begin{bmatrix} \text{H} & 1 \\ 1 & \text{Cl} \end{bmatrix} = \text{HCl} - 1$$

$$\text{O=C=O} \quad \det \begin{bmatrix} \text{C} & 2 & 2 \\ 2 & \text{O} & 0 \\ 2 & 0 & \text{O} \end{bmatrix} = \text{CO}^2 - 8\text{O}$$

¹² J. WEI und C. D. PRATER, The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems, *Advances in Catalysis* 13 (1962) 204–392.

¹³ L. SPIALTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2012.

(Null = 0, Sauerstoff = O), wenn die Regel beachtet wird, daß auf der Hauptdiagonale die Atome der chemischen Verbindung aufgetragen sind und die Bindungen zwischen den Atomen mit Zahlen angegeben werden.

Die chemische Thermodynamik ist zwar an der Struktur der Verbindungen kaum interessiert, jedoch kann aus der Strukturformelmatrix der Begriff des Atomvektors abgeleitet werden, welcher in der Stöchiometrie eine Rolle spielt. Jede Spaltersche Matrix kann nämlich als ein Matrizenprodukt dargestellt werden, z. B. im Falle von HCl als

$$\begin{bmatrix} \text{H} & 1 \\ 1 & \text{Cl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{H} & 0 \\ 0 & \text{Cl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1/\text{H} \\ 1/\text{Cl} & 1 \end{bmatrix}$$

wobei die erste Matrix des Produktes nur die Verbindung zwischen H und Cl symbolisiert und die zweite Matrix die Bindungsart zwischen den beiden Atomen angibt. Nun kann auch

$$\begin{bmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{H} & 0 \\ 0 & \text{Cl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

geschrieben werden, wodurch man zum symbolischen Vektor der Atomarten gelangt.

3.3. Stöchiometrie¹⁴

Nochmals soll das schon beschriebene homogene System betrachtet werden. In ihm sollen $b_1, b_2, \dots, b_r$ unter sich verschiedene Verbindungen vorhanden sein. Diese Verbindungen können analog 3.2 ebenfalls mittels eines symbolischen Vektors $\mathbf{b}$ charakterisiert werden. Wenn jetzt im System s Reaktionen simultan ablaufen, ist die Stöchiometrie durch die Matrixgleichung¹⁵

$$\tilde{\mathbf{N}} \mathbf{b} = \mathbf{o} \quad (3.3.1)$$

gegeben, wobei $\tilde{\mathbf{N}}$ die sogenannte stöchiometrische Matrix und mit $\mathbf{o}$ der Kolonnen-Nullvektor bezeichnet ist. (Im Falle nur einer einzigen Reaktion wird $\tilde{\mathbf{N}}$ durch den entsprechenden stöchiometrischen Vektor $\tilde{\mathbf{v}}$ und der Nullvektor durch den Skalar Null ersetzt.) Die Elemente von $\tilde{\mathbf{N}}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{rs} , welche für entstehende Stoffe positiv und für verschwindende Stoffe negativ zu zählen sind.

Es ist nun leicht einzusehen, daß die Zahl der voneinander unabhängigen Reaktionen im betrachteten System dem Rang der Matrix $\tilde{\mathbf{N}}$ entsprechen wird. Also, mit anderen Worten, wird die Bedingung, daß alle s -Reaktionen unabhängig sind, durch den Rang s der Matrix gegeben sein.

Jede von den Verbindungen ist aus chemischen Elementen zusammengesetzt. Wenn $e_1, e_2, \dots, e_q$ es alle Elemente sind, welche in den Verbindungen $b_1, b_2, \dots, b_r$ vorkommen und ϵ_q die Zahl der Atome e_q in der Verbindung b_r ist, dann gilt

$$\mathbf{b} = \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{e}, \quad (3.3.2)$$

wobei $\tilde{\mathbf{E}}$ die Matrix der Atomkoeffizienten ϵ_q , und $\mathbf{e}$ den symbolischen Vektor der Atomarten bedeuten.

Unter Bezugnahme auf das Erhaltungsgesetz der Atomarten folgt aus (1) und (2)

$$(\tilde{\mathbf{N}}\tilde{\mathbf{E}}) = \tilde{\mathbf{0}} \quad (3.3.3)$$

($\tilde{\mathbf{0}}$ entweder Nullmatrix oder Nullvektor.) Allgemein genommen gilt $r \geq q$, aber auch $s \leq (r-1)$. Ein Beispiel: $b_1 = \text{KClO}_3$, $b_2 = \text{KCl}$ und $b_3 = \text{O}_2$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} \text{KClO}_3 \\ \text{KCl} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{K} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{bmatrix} = \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{e}. \quad (3.3.4)$$

Der Rang von $\tilde{\mathbf{E}}$ ist in diesem Fall 2, aber der Rang von $\tilde{\mathbf{N}}$ ist trotz der Beziehung (3) nicht ohne weiteres zu bestimmen.

Wenn jedoch mit $x_1, x_2, \dots, x_q$ die Grammatome der im System anwesenden chemischen Elemente und mit $n_1, n_2, \dots, n_r$ die Mole der bestehenden Verbindungen bezeichnet werden, dann gilt

$$\mathbf{x} = \mathbf{E} \mathbf{n}. \quad (3.3.5)$$

Im Falle, daß es p Beziehungen zwischen den Kolonnen von $\mathbf{E}$ gibt, ist der Rang von $\mathbf{E}$ gleich $(q-p)$. Durch (5) werden also insgesamt $(q-p)$ unabhängige Beziehungen zwischen den $n_1, n_2, \dots, n_r$ definiert, und es bleiben $(r-q+p)$ Beziehungen übrig, welche durch die Stöchiometrie definiert werden sollen. Die Gibbssche Regel der Stöchiometrie lautet demnach

$$s \leq r - q + p. \quad (3.3.6)$$

Für das unter (4) diskutierte Beispiel gilt $s = 3 - 3 + 1 = 1$, also es kann nur eine unabhängige Reaktion zwischen KClO_3 , KCl und O_2 existieren. Die stöchiometrische Gleichung (1) lautet demnach

$$[-2 \quad 2 \quad 3] \begin{bmatrix} \text{KClO}_3 \\ \text{KCl} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix} = 0,$$

und die Beziehung (3) ist ebenfalls befriedigt, denn es gilt

¹⁴ R. ARIS und R. H. S. MACH, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 2 (1963) 90.

¹⁵ Vgl. z. B. W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER, *Chem. Eng. Sci.* 14 (1961) 231.

$$\begin{bmatrix} -2 & 2 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = \tilde{\sigma}.$$

Die Gibbssche Regel gibt nur die obere Grenze der Zahl der unabhängigen Reaktionen an. Für die Einzelheiten der Bestimmung der wirklichen Zahl der Reaktionen in einem konkreten Fall kann z. B. auf den Artikel von ARIS und MACH¹¹ hingewiesen werden.

3.4. Chemisches Gleichgewicht

Für die Berechnung komplexer chemischer Gleichgewichte sind, inspiriert durch die Arbeit von WHITE, JOHNSON und DANTZIG¹⁶, mehrere Methoden für die Anwendung an Rechenmaschinen ausgearbeitet worden¹⁷. Im folgenden soll aber die Diskussion nur auf die thermodynamische Formulierung des Problems beschränkt werden.

Der Einfachheit wegen wird nur eine einzelne chemische Reaktion

$$\tilde{\mathbf{v}} \mathbf{b} = 0 \quad (3.4.1)$$

betrachtet⁸. Wenn jetzt als dimensionslose Größe das Ausmaß der Reaktion ξ eingeführt wird, dann gilt definitionsgemäß

$$d\mathbf{n} = \mathbf{v} d\xi \quad (3.4.2)$$

und

$$\frac{d\xi}{dt} = v, \quad (3.4.3)$$

wobei t die Zeit und v die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁸ bezeichnen. Aus (2.1.5) folgt nun mittels (2) und (3)

$$-\frac{dG}{d\xi} = -\tilde{\mathbf{v}} \mathbf{g} = A \quad (3.4.4)$$

bzw.

$$-\frac{dG}{dt} = -\tilde{\mathbf{v}} \mathbf{g} v = A v, \quad (3.4.5)$$

womit A die von DE DONDER¹⁹ definierte Affinität der Reaktion gegeben ist.

Die notwendige Bedingung, daß sich die Reaktion (1) im Gleichgewicht befindet, ist durch das thermostatische Extremumprinzip gegeben, d. h. es muß

$$-\tilde{\mathbf{v}} \boldsymbol{\mu} = A = 0 \quad (3.4.6)$$

bzw.

$$-\tilde{\mathbf{v}} \boldsymbol{\mu} v = A v = 0 \quad (3.4.7)$$

gültig sein. Aus (4) folgt mittels (2) und (2.1.8)

$$\frac{d^2 G}{d\xi^2} = -\frac{dA}{d\xi} = \tilde{\mathbf{v}} \mathbf{G}' \mathbf{v}, \quad (3.4.8)$$

und die hinreichende Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichtes lautet

$$\tilde{\mathbf{v}} \mathbf{G}' \mathbf{v} > 0, \quad (3.4.9)$$

was für ideale Systeme, von welchen hier die Rede ist, immer gilt, unter der Voraussetzung, daß die Bedingung (6) erfüllt ist²⁰.

Abschließend sei noch bemerkt, daß G eine Liapunovsche Funktion²¹ ist, wie das WEI²² hervorgehoben hat und ihre Zeitableitung (5) als Ausgangspunkt für den Aufbau der chemischen Kinetik dienen kann^{12, 22}.

4. Fundamentale Formen der Thermodynamik

Wie TISZA²³ gezeigt hat, können einige wichtige thermodynamische Zusammenhänge in Matrizenform sehr übersichtlich dargestellt werden. Die dabei auftretenden quadratischen Formen sind dann auch für die Diskussion der thermostatischen Stabilität von ausschlaggebender Bedeutung.

4.1. Die Matrizen der Legendreschen Transformationen²⁴

Für ein geschlossenes Einkomponentensystem können z. B. folgende zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV \\ -dP &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V dS - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S dV \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

aufgeschrieben werden oder in Matrizenform

$$d \begin{bmatrix} T \\ -P \end{bmatrix} = U d \begin{bmatrix} S \\ V \end{bmatrix}, \quad (4.1.2)$$

wobei die Elemente der Matrix U mit

$$u_{ss} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, u_{sv} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = u_{vs}, u_{vv} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \quad (4.1.3)$$

¹⁶ W. B. WHITE, S. M. JOHNSON und G. B. DANTZIG, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 751.

¹⁷ L. M. NAPHTALI, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 263 und *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 387; G. B. DANTZIG und J. C. DEHAVEN, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2620; H. B. LEVINE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3049; R. G. ANTHONY und D. M. HIMMELBLAU, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 1080.

¹⁸ Vgl. z. B. I. PRIGOGINE, *op. cit.*, S. 8.

¹⁹ TH. DE DONDER, *L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris 1927.

²⁰ Vgl. J. PRIGOGINE und R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, englische Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans, Green & Co., London 1954, S. 217.

²¹ Vgl. z. B. J. LA SALLE und S. LEFSCHETZ, *Stability by Liapunov's Direct Method*, Academic Press, New York 1961.

²² J. WEI, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 1578.

²³ L. TISZA, *Ann. Physics* 13 (1961) 1; vgl. auch: L. TISZA, On the General Theory of Phase Transitions, in *Phase Transformations in Solids* von SMOLUCHOWSKI, MAYER und WEYL ed., John Wiley & Sons, New York 1951.

²⁴ Vgl. auch H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1960.

gegeben sind. Wie nun zu zeigen ist, liefern bestimmte Austauschoperationen an der Matrix $\mathbf{U}$ eine Matrix, in welcher das $\mathbf{U}$ mit einer ihrer Legendreschen Transformationen ersetzt ist. So bekommt man

$$d \begin{bmatrix} -S \\ -P \end{bmatrix} = \mathbf{F} d \begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix}, \quad (4.1.4)$$

wenn bei diesem Austauschschritt als Pivotelement u_{ss} gewählt wurde (Vorzeichen von S geändert). Dabei hat die Matrix $\mathbf{F}$ folgende Gestalt

$$(4.1.5) \quad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{u_{ss}} & \frac{u_{sv}}{u_{ss}} \\ \frac{u_{vs}}{u_{ss}} & \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{ss}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} & \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{bmatrix}$$

Wenn als Pivotelement u_{vv} genommen wird (Vorzeichen von P geändert), folgt

$$d \begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix} = \mathbf{H} d \begin{bmatrix} S \\ P \end{bmatrix}, \quad (4.1.6)$$

wobei die Matrix $\mathbf{H}$ jetzt mit

$$(4.1.7) \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{vv}} & -\frac{u_{sv}}{u_{vv}} \\ -\frac{u_{vs}}{u_{vv}} & \frac{1}{u_{vv}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} & \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \end{bmatrix}$$

gegeben ist. Schließlich liefert die Inversion von $\mathbf{U}$ (Vorzeichen von S und P geändert) die Matrixgleichung

$$d \begin{bmatrix} -S \\ V \end{bmatrix} = \mathbf{G} d \begin{bmatrix} T \\ P \end{bmatrix}, \quad (4.1.8)$$

in welcher

$$(4.1.9) \quad \mathbf{G} = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} -u_{vv} & -u_{vs} \\ -u_{sv} & -u_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} & \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{bmatrix}$$

die Kehrmatrix $\mathbf{U}^{-1}$ mit veränderten Vorzeichen an der Hauptdiagonale und

$$D = u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2 \quad (4.1.10)$$

bedeuten.

Es ist offensichtlich, daß die Inversion nur dann möglich ist, wenn $\mathbf{U}$ eine nichtsinguläre Matrix darstellt, d. h. es muß

$$D = \det \mathbf{U} \neq 0 \quad (4.1.11)$$

gelten.

4.2. Thermostatische Stabilität und quadratische Formen

Es soll nun als Beispiel die homogene quadratische Form

$$d^2 U = \frac{1}{2} \tilde{\chi}' \mathbf{U} \chi' \quad (4.2.1)$$

betrachtet werden, wobei mit $\tilde{\chi}'$ der Vektor $d[S V]$ bezeichnet ist. Die hinreichende thermostatische Bedingung, daß sich das besprochene Einkomponentensystem im stabilen Gleichgewicht befindet, verlangt wie bekannt

$$d^2 U > 0 \quad (4.2.2)$$

oder mit anderen Worten: die quadratische Form (1) muß positiv definit sein. Um einen expliziten Ausdruck

dieser Aussage zu bekommen, kann die Matrix $\mathbf{U}$ der Form einer bestimmten Transformation unterworfen werden. Wie nun TISZA²³ gezeigt hat, gibt nur die kongruente Transformation der Matrix $\mathbf{U}$ ein physikalisch sinnvolles Resultat, entsprechend der besonderen, affinen²⁵ Beschaffenheit des Raumes, mit welchem man hier in der Tat zu tun hat.

Wenn demnach als eine nichtsinguläre lineare Transformation

$$\chi' = \mathbf{T} \eta \quad (4.2.3)$$

²⁵ Vgl. W. BLASCHKE, *Vorlesung über Differentialgeometrie, II. Affine Differentialgeometrie*, Verlag Springer, Berlin 1923, oder Dover Publ. Inc., New York 1945.

gesetzt wird und

$$T = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{u_{vs}}{u_{ss}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.2.4)$$

und

$$\begin{aligned} \eta_1 &= dS + \frac{S}{V} dV \\ \eta_2 &= dV \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

bedeuten, folgt

$$d^2U = \frac{1}{2} \tilde{\eta} \tilde{T} U T \eta. \quad (4.2.6)$$

Für $\tilde{T} U T$ erhält man dabei eine Diagonalmatrix

$$\tilde{T} U T = \begin{bmatrix} \tau_{11} & 0 \\ 0 & \tau_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{ss} & 0 \\ 0 & \frac{D}{u_{ss}} \end{bmatrix}, \quad (4.2.7)$$

und die quadratische Form wird somit auf eine Summe von Quadraten

$$d^2U = \frac{1}{2} \{ \tau_{11} (\eta_1)^2 + \tau_{22} (\eta_2)^2 \} \quad (4.2.8)$$

reduziert.

Nach einem Satz der Matrizenrechnung ist nun (1) nur dann positiv definit, wenn alle Diagonalelemente von (7) größer als Null sind, also es gilt

$$\tau_{11} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad (4.2.9)$$

und

$$\tau_{22} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \quad (4.2.10)$$

wobei wegen (10) auch

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (4.2.11)$$

erfüllt sein muß. In den Ausdrücken (9) und (10) erkennt man leicht das Prinzip von LE CHATELIER.

Schlußendlich sei noch bemerkt, daß ebenfalls

$$\tau_{11} \tau_{22} = \det U \quad (4.2.12)$$

gelten muß und demnach für ein stabiles System auch $\det U$ größer als Null zu sein hat.

5. Schlußbemerkung

Wie die wenigen möglichst einfach gewählten Beispiele zu zeigen vermögen, kann die Thermodynamik vollständig mit dem Matrizenformalismus ausgedrückt werden, wobei man mit leicht durchführbaren Verallgemeinerungen zur sehr konzisen Darstellung ihrer Gesetzmäßigkeiten gelangen kann.

6. Appendix: Matrizen

Mit Matrix bezeichnet man rechteckig angeordnete Schemas

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1r} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{s1} & a_{s2} & \dots & a_{sr} \end{bmatrix} = [a_{sr}]. \quad (1)$$

von Größen a_{sr} , welche Elemente der Matrix genannt werden.

Jede Kolonne der Matrix wird als Kolonnenvektor und jede Zeile der Matrix wird als Zeilenvektor bezeichnet.

Vertauscht man in einer Matrix die Kolonnen- mit den Zeilenvektoren, so erhält man eine transponierte Matrix

$$\tilde{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & \dots & a_{s1} \\ a_{12} & a_{22} & \dots & a_{s2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1r} & a_{2r} & \dots & a_{sr} \end{bmatrix} = [a_{sr}]. \quad (2)$$

Eine Matrix, bestehend aus lauter Nullen, wird Nullmatrix genannt, und eine Matrix, deren Elemente auf der Hauptdiagonale alle gleich Eins sind und alle anderen gleich Null sind, wird Einheitsmatrix genannt.

Jeder quadratischen Matrix kann eine Größe zugeordnet werden, welche als ihre Determinante bezeichnet wird und deren Wert nach der Regel

$$\det A = \sum (-1)^h a_{1r_1} a_{2r_2} \dots a_{sr_s} \quad (3)$$

berechnet werden kann, wenn das Zusammenzählen über alle Permutationen von $r_1, r_2, \dots, r_s$ durchgeführt wird und h die Zahl der zur Herstellung der natürlichen Reihenfolge notwendigen Platzwechsel bedeutet.

Von einer quadratischen Matrix, welche nichtsingular ist, d. h. deren Determinante verschieden von Null ist, kann die Kehrmatrix gebildet werden, indem man

$$A^{-1} = \frac{1}{\det A} A_{adj} \quad (4)$$

setzt, wobei A_{adj} adjungierte Matrix genannt wird. Die Elemente von A_{adj} sind die algebraischen Komplementen jedes Elementes der Matrix A , und zwar in der transponierten Anordnung. Der Ausdruck

$$x = Ay \quad (5)$$

wird lineare Vektortransformation genannt und kann als ein Gleichungssystem aufgefaßt werden, dessen Auflösung durch

$$y = A^{-1} x \quad (6)$$

gegeben ist. Die Ableitung der Kehrmatrix A^{-1} kann nun auch stufenweise durchgeführt werden, indem je eine Komponente der beiden Vektoren x und y ausgetauscht wird. Eine solche Austauschoperation ändert die Transformationsmatrix folgendermaßen: Das den ausgetauschten Vektorkomponenten entsprechende Matrixelement (Pivotelement) geht in seinen reziproken Wert über, die übrigen Elemente der Pivotkolonne werden durch das Pivotelement dividiert, die der Pivotzeile noch mit eingegengesetzten Vorzeichen vorgesehen und die Elemente im Rest der Matrix werden dadurch gewonnen, daß von ihnen das Produkt der Elemente (dem Pivot gegenüberliegende Diagonale, geteilt durch das Pivot) abgezogen wird.

Zwei Matrizen können nur dann multipliziert werden, wenn die Zahl der Komponenten der Zeilenvektoren einer Matrix der Zahl der Komponenten der Spaltenvektoren der anderen Matrix gleich sind, z. B.

$$AB = [a_{ij}] [b_{jk}] = \left[\sum_j a_{ij} b_{jk} \right], \quad (7)$$

wobei allgemein

$$AB \neq BA \quad (8)$$

gilt. Das Produkt aus einem Zeilenvektor und einem Spaltenvektor wird Skalarprodukt genannt, da als Resultat eine skalare Größe entsteht. Das entsprechende Produkt aus einem Spaltenvektor und einem Zeilenvektor ergibt dagegen als Resultat eine Matrix.

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

Compteur proportionnel 4π pour les contrôles de l'activité absolue *

Introduction

Parmi les méthodes de mesures absolues de la radioactivité de noyaux émetteurs de rayons β purs, celle qui nous est apparue à la fois pouvoir se prêter le mieux à un emploi systématique en routine sans exiger un appareillage trop complexe et nécessiter de longues manipulations, et présenter toutes les garanties de reproductibilité, est certainement le comptage en géométrie 4π dans un détecteur proportionnel à gaz.

En principe, lors des mesures en géométrie 4π , la source est placée au centre du détecteur; ainsi toutes les radiations émises traversent une partie du volume sensible et sont détectées.

Pratiquement cependant, il est indispensable qu'un certain nombre de conditions soient satisfaites pour que le résultat corresponde bien à l'activité absolue de la source mesurée:

- a) Il faut d'abord que l'efficacité intrinsèque du détecteur aux radiations soit égale à l'unité: $\varepsilon = 1,00$.

La probabilité d'être détectée d'une particule traversant le volume sensible du compteur définit l'efficacité intrinsèque.

Pour des gaz de comptage comme le méthane et avec un champ électrique suffisant, il suffit que l'interaction primaire produise un minimum de paires d'ions pour amorcer le processus de multiplication ionique et donner lieu à la formation d'une impulsion¹.

Compte tenu des dimensions des détecteurs, seules les particules β dont l'énergie est inférieure à 400 eV ne satisfont pas à cette condition. Elles ne représentent généralement pas plus de 0,1 %, même pour les transitions β les moins énergétiques. L'efficacité intrinsèque devrait donc être égale à l'unité.

Il pourrait résulter d'impulsions doubles ou multiples créées par une seule particule dans le compteur ou dans la chaîne électronique, que l'efficacité intrinsèque dépasse l'unité. Dans le compteur proportionnel, la probabilité de formation d'impulsions doubles est bien moindre que dans le compteur de Geiger-Müller.

- b) Le rapport à 4π de l'angle solide sous lequel la source voit le volume sensible du compteur définit le *facteur géométrique*. Pour le compteur 4π , il doit être égal à l'unité ($G = 1,00$). Comme la source doit être centrée dans le compteur il faut que son support soit construit de sorte qu'il n'introduise pas d'angle mort. Ceci est d'autant plus nécessaire que la source est plus étendue. Les sources et les supports non-conducteurs de l'électricité sont une cause fréquente de diminution de la géométrie, car ils provoquent des distorsions du champ électrique et réduisent le volume sensible à proximité de la source.
- c) Le rapport du nombre des particules β non-absorbées au nombre total des particules β , ou *facteur d'absorption* du support, doit être égal à l'unité ($T = 1,00$). Parmi les supports réalisables, il faut citer les membranes métalliques minces – imposant une correction importante et relativement incertaine – et les membranes synthétiques environ dix fois plus minces, rendues conductrices par une métallisation à l'or. Toute-

* Communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Sion le 31 août 1963.

¹ B. D. PATE et L. YAFFE, Disintegration-Rate Determination by 4π -Counting, Part. I, II, III, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 610–32, 929–37, 1656–68.

fois, la préparation de ces dernières est délicate pour être reproductible en travail rapide de routine.

- d) L'autoabsorption des radiations β dans la substance même de la source doit être négligeable, c'est-à-dire que le *facteur d'autoabsorption*, ou rapport du nombre de particules β non-absorbées par la source au nombre des particules émises au sein de celle-ci, soit égal à l'unité ($S = 1,00$). C'est certainement le plus gros handicap de la méthode. Il peut être évité, par l'emploi de substances radioactives accompagnées de très peu d'entraîneur. Cependant cela n'est vraiment possible qu'avec les composés à haute activité spécifique.
- e) Lors du travail dans la région de Geiger-Müller, les pertes de comptage dues au temps mort élevé du compteur limitent l'activité mesurable au $m\mu C$. Avec le compteur proportionnel, dont le temps mort est très réduit, il est possible de travailler avec des sources bien plus intenses. Les pertes de comptage sont alors essentiellement dues à l'électronique associée. Pour pouvoir préciser la correction de comptage, on impose souvent à l'installation un temps de résolution déterminé. Enfin la mesure du *mouvement propre* du détecteur en l'absence de source, mais en présence d'un support vierge, permet de soustraire du taux de comptage de la source les impulsions qui ne la concernent pas.

Méthode développée en vue d'une application courante

La méthode de mesure absolue par comptage proportionnel en géométrie 4π est susceptible d'atteindre une précision de l'ordre de 1 % au prix de mesures délicates, incompatibles avec les contrôles rapides nécessités par les applications courantes. En routine, une bonne reproductibilité est la condition importante alors qu'une précision bien moindre, d'environ 5 %, est généralement suffisante.

C'est pourquoi nous avons pris d'emblée le parti suivant qui simplifie beaucoup les opérations :

- a) Le domaine des tensions de fonctionnement des compteurs proportionnels au méthane se situe au-dessus de 3000 V comme le montrent des publications récentes^{2, 3}. De telles tensions exigent un générateur peu courant et nécessitent d'excellents isolants. Grâce à l'emploi d'un fil de tungstène très fin (diamètre 10μ), mais régulier, nous avons pu ramener les tensions de fonctionnement à près de 2000 volts. Par ailleurs nous avons renoncé au remplissage du compteur sur une rampe à haut vide et avons travaillé avec des compteurs 4π à circulation gazeuse. Le gain de temps est considérable mais cela suppose une surveillance attentive du débit gazeux.

- b) Après plusieurs essais nous avons préféré, pour la routine, l'emploi de supports métalliques aux membranes synthétiques métallisées dont la préparation est laborieuse. Les membranes métalliques sont confectionnées à partir de feuille d'aluminium épaisse d'environ 1μ . Relativement rigides et bonnes conductrices, elles permettent d'obtenir un champ électrique reproductible au voisinage de la source. Ainsi l'étendue du volume sensible est indépendante de la tension appliquée dans un large domaine.

La préparation des supports en aluminium est rapide. Lors de l'évaporation de la solution radioactive pour la confection des sources, le support résiste bien au traitement thermique; l'emploi de certaines solutions acides ou basiques demande par contre des précautions particulières. Enfin, l'épaisseur de la feuille est constante et diminue l'incertitude sur le facteur d'absorption, qui doit être déterminé avec soin, indépendamment de la mesure de routine et pour chacun des différents radioisotopes dont on envisage la mesure.

Les facteurs d'absorption sont déterminés par deux méthodes, extrapolation à l'origine de la courbe d'absorption obtenue avec une source sous laquelle on dispose des supports d'épaisseurs croissantes, comptage séparé puis simultané des impulsions de chaque demi-compteur (voir plus loin) d'une part, et la méthode du sandwich, améliorée par MANN et SELIGER d'autre part.

- c) Nous avons enfin choisi de contrôler l'activité absolue avant de diluer les solutions radioactives de base qui sont le plus souvent sans entraîneur. L'adjonction de traces d'isotope stable n'introduit qu'une faible autoabsorption, mais elle évite les erreurs dues à l'adsorption aux parois des récipients utilisés.

Ce procédé ne convient toutefois pas à tous les cas et nous devons encore étudier la manière de corriger l'autoabsorption.

Description de l'installation

Le compteur proportionnel utilisé est représenté à la figure 1. Ses deux parties principales, ou demi-compteurs, sont facilement séparables pour permettre l'introduction de la source. En outre, chaque demi-compteur peut être démonté, pour faciliter son entretien (décontamination, polissage).

Chaque anode est alimentée séparément. L'entrée du préamplificateur est disposée de telle manière qu'il soit possible d'interrompre le comptage de l'un ou l'autre demi-compteur sans le priver de son alimentation en haute tension.

Le gaz de comptage, du méthane pur, alimente en parallèle les deux cavités du compteur. Le débit, réglé par un manodétendeur et un tube capillaire, est contrôlé à la sortie par un dispositif qui permet le comptage des bulles. L'étanchéité est assurée par un cordon de PVC soudé et un serrage convenable de l'ensemble qui nous a donné toute satisfaction.

La *haute tension* utilisée pour les essais est du type Baird Atomic n° 319; la stabilisation est meilleure que $0,3\%$; elle fournit respectivement $600\mu A$ à $100\mu A$, sous une tension variable de 1 à 5 kV; elle a été modifiée et réétalonnée avec précision pour permettre une mesure précise et reproductible des tensions à ± 3 volts; cependant des instruments moins élaborés sont suffisants en routine.

² K. MARTINSSON, *Absolute Measurements with a 4π -Counter*, AE-5, 2nd revised edition, Aktiebolaget Atome Energi, Stockholm 1959.

³ G. BERTOLINI et O. TERRACINI, *Standardisation of Alpha and Beta Emitters by 4π -Counter*, Part I: *The Counter*, CNI-15, Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari, Centro di Studi Nucleari di Ispra.

Un *préamplificateur* à gain 5 transmet sous basse impédance (75Ω) les impulsions du compteur à l'*amplificateur*. Ce dernier est formé de deux unités en série, la première d'un gain fixe de 100, la seconde d'un gain variable de 5 à 100. Le discriminateur qui suit fixe un seuil entre 10 et 100 volts. Enfin, l'échelle utilise cinq décades électroniques; son temps de résolution est inférieur à $5 \mu s$.

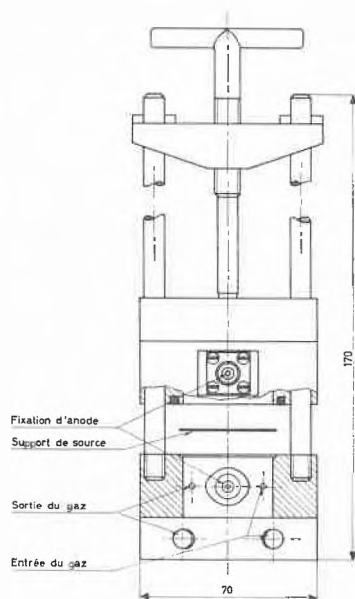


Fig. 1

Les *membranes-support* sont constituées par de la feuille d'aluminium de $1 \mu^*$ (épaisseur massique de $230 \mu g/cm^2$) découpée approximativement aux dimensions de l'anneau d'aluminium (diamètre extérieur 38 mm, diamètre intérieur 32 mm, épaisseur 0,5 mm), puis fixée à l'aide d'un vernis très dilué à l'acétate d'amyle et enfin tendue; après séchage à l'air chaud, l'excès de la membrane qui dépasse l'anneau est délicatement enlevé.

Pour préparer les sources, on dépose 10 à 50 mg d'une solution aqueuse stable du radioélément à mesurer sur une surface centrée de 10 à 20 mm². La quantité exacte de solution déposée ne peut être déterminée volumétriquement; une courbe d'évaporation est établie en pesant le dépôt toutes les 30 secondes puis extrapolée au moment du dépôt. Les solutions utilisées sont décrites ci-après:

Isotope	$E_{\beta max}$	Nature chimique
P-32	1,712 MeV	Na_2HPO_4 aq.
Cl-36	0,714 MeV	$NaCl$ aq.
Ca-45	0,256 MeV	$CaCl_2$ aq.
C-14	0,158 MeV	CH_3COONa aq.
Ni-63	67 KeV	$NiCl_2$ aq.

Dans le cas du Ni-63, afin d'éviter l'attaque de l'aluminium par cette solution acide, nous avons déposé préalablement une goutte d'ammoniaque très diluée au sein de laquelle nous avons ajouté la solution de nickel, les quantités étant très approximativement stœchiométriques. Malgré l'activité spécifique élevée des solutions, l'autoabsorption ne peut être négligée que dans les cas du P-32 et Cl-36.

* Nous remercions la firme Nyffeler-Corti S.A., Kirchberg BE, qui nous a fourni gratuitement ces feuilles.

Résultats obtenus

a) Efficacité intrinsèque

Pour les mesures courantes, le gain a été fixé à $2,5 \cdot 10^4$ et le discriminateur à 10 volts. Les plateaux commencent un peu au-dessus de 2000 volts et s'étendent sur au moins 300 volts, avec une pente de 0,3 à 0,5 % / 100 V.

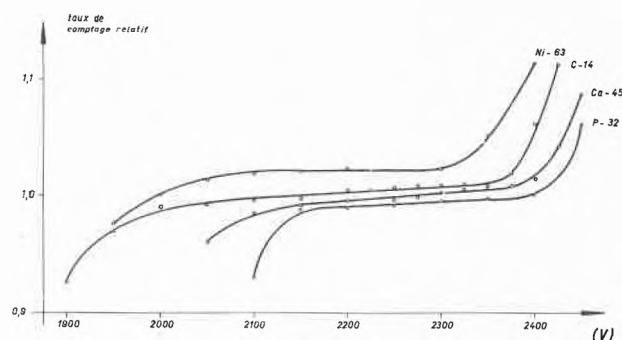


Fig. 2

La figure 2 donne les courbes de taux de comptage-tension appliquée pour quatre émetteurs β purs, P-32, Ca-45, C-14, Ni-63; l'ionisation spécifique variant inversement avec l'énergie, les plateaux commencent d'autant plus tôt que l'énergie maximum β est plus basse. Ce graphique nous montre que le compteur est apte à mesurer l'activité absolue des radioéléments émetteurs β dans une large gamme d'énergies avec une incertitude de 1 à 2 %. La valeur un peu élevée de la pente pourrait être diminuée par l'emploi d'un amplificateur de haute performance et en imposant à l'installation de mesure un temps de résolution constant et assez élevé.

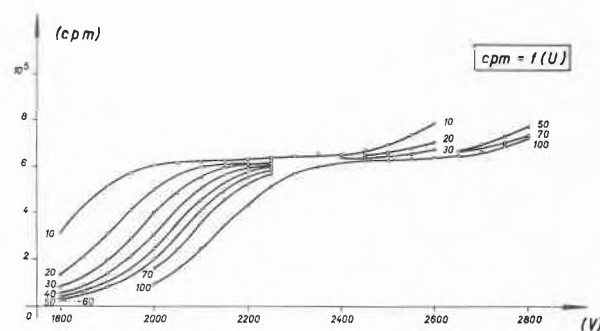


Fig. 3. Palier à discrimination croissante

La figure 3 donne le taux de comptage en fonction de la tension appliquée, à tension de discrimination croissante, et montre bien l'élévation du début du plateau avec celle de la tension du discriminateur. Elle confirme d'autre part le fonctionnement correct du compteur dans le domaine proportionnel et notamment son efficacité intrinsèque convenable.

Nous considérons que c'est le taux de comptage au début du palier qui représente le mieux le taux de désintégration puisque l'efficacité intrinsèque est sensiblement

égale à l'unité. Dans ces conditions, l'erreur sur le taux de comptage est de l'ordre de 1 %.

b) Facteur géométrique

Nous avons d'abord vérifié la symétrie du compteur par rapport au plan du support de source. Une même source disposée normalement d'abord, puis retournée, donne les mêmes taux de comptage.

Pour contrôler la géométrie 4π du compteur, des sources ponctuelles ont été placées en divers points sur la membrane-support; taux de comptage et plateaux ont été déterminés pour chacun de ces points.

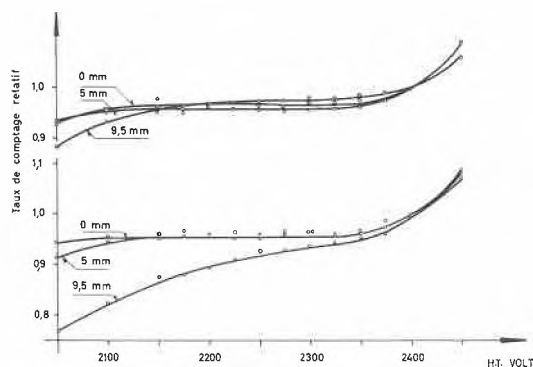


Fig. 4

La figure 4 donne les paliers pour une source décentrée de 9,5 mm et déplacée six fois de 60° . Même pour ce décentrage important, deux positions donnent encore un palier convenable et un taux de comptage pratiquement égal à celui d'une source d'activité égale placée au centre.

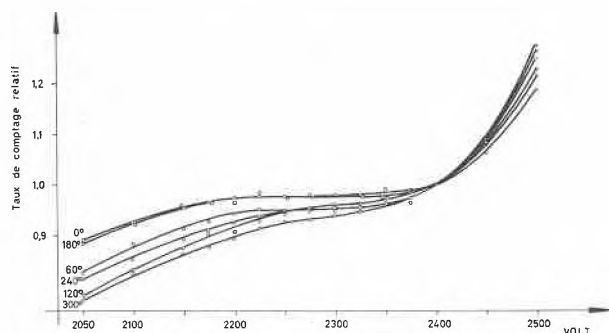


Fig. 5

Ceci est confirmé par la figure 5 qui donne pour deux cas extrêmes les paliers obtenus respectivement pour une source centrée, ou décentrée de 5 mm et de 9,5 mm. Dans

le cas d'un décentrement de 5 mm, tous les paliers sont convenables.

En conclusion ce genre de courbes nous permet d'estimer que le facteur géométrique est constant à moins de 1 % à l'intérieur d'un rayon de 5 mm; pour autant que l'on mesure le taux de comptage au début du palier, cette condition n'est pas limitative, car la plupart de nos dépôts n'excèdent pas un diamètre de 2 mm.

c) Atténuation dans le support d'aluminium

Dans le domaine d'énergies allant du P-32 au Ca-45, il est possible de tracer des courbes d'absorption assez exactes pour que l'extrapolation donne une valeur du facteur d'absorption précise à mieux de 1 %. Pour le C-14 l'extrapolation est plus délicate et l'erreur sur son appréciation atteint déjà 2 %. Enfin, dans le cas du Ni-63, la correction dépasse 10 % et l'incertitude absolue est de 4 à 5 %, donc considérable.

Conclusion

Par ce travail préliminaire, nous avons obtenu des conditions qui permettent la mesure absolue de préparations radioactives, avec une précision meilleure que 5 %. Ces conditions sont telles qu'une détermination de routine soit parfaitement réalisable avec un appareillage relativement simple et dans un temps assez court. Toutefois, ces conclusions ne sont valables que pour autant que l'autoabsorption puisse être négligée. Enfin dans le cas des émetteurs β d'énergie très faible (au-dessous de 100 KeV) la correction d'absorption entraîne des erreurs qui peuvent dépasser la précision indiquée ci-dessus.

Résumé

Une méthode de routine est proposée pour la mesure absolue d'émetteurs β purs par comptage proportionnel en géométrie 4π . Les conditions choisies permettent des mesures rapides avec une précision de l'ordre de 5 %, pour autant que l'autoabsorption puisse être négligée, et qu'il ne s'agisse pas d'émetteurs dont l'énergie maximum β soit inférieure à 100 KeV.

Summary

A routine method is proposed for the measurement of pure β -emitters by 4π -proportional counting. The conditions are determined to give rapid absolute measurements, with an error better than 5 %, provided self absorption is negligible, and β -energy is greater than 0,1 MeV.

P. LERCH, J. J. GOSTELY et R. LEMP

Institut de Radiophysique Appliquée,
Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Zur Kristallchemie des Sulfosalzes Marrit *

Die Kristallart Marrit ist bis jetzt die einzige, welche seit der Wiedererschließung der Minerallagerstätte Len-

genbach (Binnatal, Kanton Wallis) im Jahre 1958¹ noch nicht wieder gefunden worden ist (vom Liveingit abgesehen, dessen Existenz überhaupt fraglich ist). Wir sind

* Mitteilung Nr. 145 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Teil 12 der Arbeiten über Sulfide und Sulfosalze. Eingegangen am 9. November 1963.

¹ W. NOWACKI, *Mitt. naturforsch. Ges. Bern* [N. F.] 18 (1960) 35-43; *Uerner Mineralien Freunde* 1 (1963) 115-9.

daher Herrn Dr. G.F. CLARINGBULL vom British Museum (Natural History, Department of Mineralogy) in London sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns einen kleinen Marritkristall (Größe etwa 1 mm), den SOLLY seinerzeit vermessen hatte (Nr. xii – 34; BM. 87130), für unsere Zwecke zur Verfügung gestellt hat.

Die Röntgenaufnahmen (Präzessions- und Weissenberg-Diagramme) ergaben die Gitterkonstanten $a_0 = 7,291 \pm 0,008$, $b_0 = 12,68(5) \pm 0,034$, $c_0 = 5,998 \pm 0,005$ Å, $\beta_0 = 91^\circ 13' \pm 2'$ mit $a_0 : b_0 : c_0 = 0,5748 : 1 : 0,4728$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem morphologisch bestimmten Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5763 : 1 : 0,4739$ und $\beta = 91^\circ 15'$.² Die Raumgruppe ist $C_{2h}^5 P2_1/a$. Da die Dichte wegen der geringen Menge, die zur Verfügung stand, pyknometrisch nur ungenau bestimmt werden konnte ($d > 4,3 \text{ g cm}^{-3}$), steht der Zellinhalt noch nicht ganz genau fest (vgl. unten).

Die chemische Zusammensetzung des Marrit wurde an einem Splitter von etwa $(0,004 \text{ mm}^3)$ Größe ($= 2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$) mittels der elektronischen Mikrosonde (Typus Cameca) bestimmt³. Es ergaben sich die Werte: Pb = 41 ± 1 , Ag = $23,7 \pm 1,5$, As = $17,9 \pm 0,5$ und S = $18,8 \pm 1$, $\Sigma = 101,4\%$. Marrit ist also ein reines Pb-Ag-Arsensulfosalz; bis jetzt das einzige dieser Art. Eine mögliche Formel wäre Pb Ag As S_3 , was durch die Strukturbestimmung noch definitiv bestätigt werden muß. Reine Ag-As-Sulfosalze sind Proustite und Xanthokon (beide Ag_3AsS_3), Smithit und Trechmannit (beide Ag As S_2); Ag-haltig sind noch Hutchinsonit (etwa 0,1%), Lengenbachit (8,7%) und Pearceit ($\text{Ag, Cu}_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ (im Lengenbach bis jetzt nicht gefunden). Marrit ist vermutlich das As-Analogon zu Freieslebenit Pb Ag Sb S_3 , der ähnliche Gitterkonstanten ($a_0 = 7,53$, $b_0 = 12,79$, $c_0 = 5,88$, $\beta_0 = 92^\circ 14'$) und dieselbe Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/a$ ⁴ aufweist. Nimmt man für Marrit auch $Z = 4$ Formeleinheiten Pb Ag As S_3 an, so erhält man eine röntgenographische Dichte $d_x = 5,822 \text{ g cm}^{-3}$, was in plausibler Nähe von $d_x = 6,2 \text{ g cm}^{-3}$ der Sb-Verbin-

dung Freieslebenit liegt. Die theoretische Zusammensetzung ergibt sich zu Pb = 42,62, Ag = 22,19, As = 15,41, S = 19,78 %, in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Mikroanalyse. Die Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Marrit

	Mineral	PbAgAsS ₃
Pb	$41,0 \pm 1,0\%$	42,62%
Ag	$23,7 \pm 1,5\%$	22,19%
As	$17,9 \pm 0,5\%$	15,41%
S	$18,8 \pm 1,0\%$	19,78%
Σ	101,4%	100,00%

Tabelle 2: Gitterkonstanten und Raumgruppe von Marrit und Freieslebenit

	Marrit	Freieslebenit
a_0	$7,291 \pm 0,008$ Å	7,53 Å
b_0	$12,68(5) \pm 0,034$	12,79
c_0	$5,998 \pm 0,005$	5,88
β	$91^\circ 13' \pm 2'$	$92^\circ 14'$
Raumgruppe	$C_{2h}^5 - P2_1/a$	$C_{2h}^5 - P2_1/a$

Marrit ist meistens mit einer noch nicht näher untersuchten Schicht überzogen und ist Binnit oder Pyrit zum Verwechseln ähnlich. – Eine vollständige Kristallstrukturbestimmung ist im Gange.

Wir danken den Herren M. CAPITANT und C. BAHEZRE vom Bureau de Recherches Géologiques et Minières in Paris, welche die Mikrosondenanalyse ausführten, für ihre Hilfe herzlich; ebenso dem Schweizerischen Nationalfonds und der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung der Arbeit. Der eine von uns (B.J.W.) ist der American-Swiss Foundation for Scientific Exchange für ein Reisestipendium zu Dank verpflichtet.

B. J. WUENSCH und W. NOWACKI

Mineralogisches Institut der Universität Bern

Die gegenseitige Beziehung der Boswell-Säuren und eine Ursa $\rightarrow$ Oleanan-Umwandlung

Ein Schlüssel zur Festlegung der Struktur¹ und Stereochemie^{2,3} des α -Amyrins (I , $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{OH}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$) und gleichzeitig auch das erste Beispiel einer direk-

ten Umwandlung eines Ursantriterpenoids in ein Oleanantriterpenoid war die säurekatalysierte Isomerisation des Ursa-9(11):12-dien-3 β -yl-acetates (III , $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{OAc}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$) in Oleana-11:13(18)-dien-3 β -yl-acetat (IV , $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{OAc}$, $\text{R}_3 = \text{Me}$)⁴.

* Eingegangen am 16. November 1963.

¹ G. G. ALLAN, *Chem. & Ind.* 1958, 529.² G. G. ALLAN und F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 1955, 2125.³ G. G. ALLAN, M. B. E. FAYEZ, F. S. SPRING und R. STEVENSON, *J. Chem. Soc.* 1956, 456.⁴ G. G. ALLAN, J. M. BEATON, J. I. SHAW, F. S. SPRING, R. STEVENSON, J. L. STEWART und W. S. STRACHAN, *Chem. & Ind.* 1955, 281.

Diese bemerkenswerte Reaktion hat wohl einen viel weiteren Geltungsbereich in stereochemischen Untersuchungen im Triterpenoidgebiet. Zur Veranschaulichung berichten wir nun über ein zweites Beispiel einer direkten Ursan→Oleanan-Umwandlung, das auch gleichzeitig die Beziehung der isomeren α - und β -Boswell-Säuren des Weihrauchs zueinander festlegt.

Diese Säuren, zuerst von TSCHIRCH und HALBEY⁵ als ein Gemisch isoliert, wurden dann von WINTERSTEIN und STEIN⁶ getrennt und später von RUZICKA, JEGER und Mitarbeitern⁷⁻⁹ als 3 α -hydroxyolean-12-en-24-an-Säure und 3 β -Hydroxyurs-12-en-24-an-Säure formuliert. Dabei

haben die Hydroxylgruppen entgegengesetzte und verschiedene Konfiguration.

Es wird nun ein direkter chemischer Beweis mitgeteilt, der die Stereoidentität der Hydroxyl- und der Carboxylfunktionen (und der Konfigurationen an C₅, C₈, C₁₀, C₁₃, C₁₇) und jene vor kurzem vorgeschlagenen Formulierungen für die α - (II, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) und β -Säuren (I, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) unterstützt, die aus Betrachtungen der Molekularrotationen abgeleitet waren^{10, 11}.

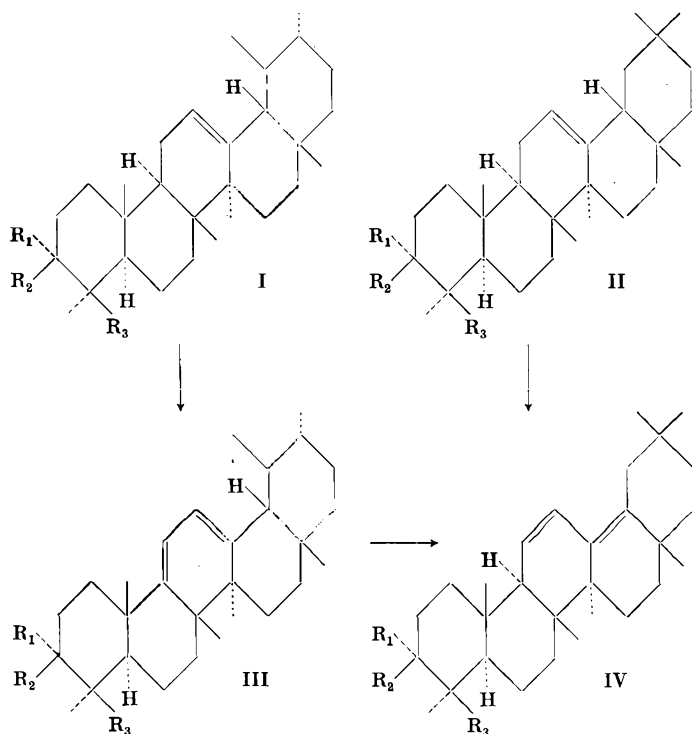
Demgemäß wurde β -Boswell-Säure (I, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) durch Methylierung, Acetylierung und Oxydation mit Bromsuccinimid¹² in das homoannulare Dien (II, R₁ = OAc, R₂ = H, R₃ = COOMe), F.: 173 bis 175°, $[\alpha]_D + 335^\circ$, λ_{max} 2820 Å ($\epsilon = 9750$) überführt.

Wenn diese Ursanverbindung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Essigsäure für 24 Stunden am Rückfluß erhitzt wurde, so erhielt man in 84prozentiger Ausbeute das heteroannulare Dien-Acetat (IV, R₁ = OAc, R₂ = H, R₃ = COOMe), das mit dem aus α -Boswell-Säure (II, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOH) durch Methylierung, Acetylierung und Dehydrierung mit Selen-dioxyd erhaltenen *Oleanan* heteroannular konjugierten Dien-Acetat, F.: 180 bis 182°, $[\alpha]_D - 70^\circ$, λ_{max} 2420, 2500 und 2600 Å ($\epsilon = 28700, 32600$ und 21200) identisch war. Daneben entstand bei dieser Reaktion noch der verwandte Alkohol (IV, R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = COOMe).

Daher sind die Konfigurationen der funktionellen Gruppen in Ring A der beiden Boswell-Säuren ohne Zweifel identisch.

Von allen neuen Verbindungen wurden gute Analysenwerte erhalten.

G. GRAHAM ALLAN*



⁵ A. TSCHIRCH und O. HALBEY, *Arch. Pharm.* 236 (1898) 487.

⁶ A. WINTERSTEIN und G. STEIN, *Z. physiol. Chem.* 208 (1932) 9.

⁷ L. RUZICKA und W. WIRZ, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 948, 23 (1940) 132, 24 (1941) 243.

⁸ O. JEGER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 7 (1950) 59.

⁹ B. BISCHOF, O. JEGER und L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1911.

¹⁰ W. KLYNE und W. M. STOKES, *J. Chem. Soc.* 1954, 1979.

¹¹ J. L. BETON, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.* 1956, 2904.

¹² L. RUZICKA, O. JEGER und W. INGOLD, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1859.

* Früher: Royal College of Science and Technology, Glasgow (Scotland). Gegenwärtige Anschrift: Weyerhaeuser Co., 3400 13th Ave. S. W., Seattle (Washington 98134, U.S.A.).

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Der Nobelpreis für Chemie 1963 wurde dem Deutschen Professor KARL ZIEGLER, Mühlheim, und dem Italiener Professor GIULIO NATTA, Mailand, zuerkannt für ihre großen Verdienste auf dem Gebiete der Erforschung der langkettigen Polymeren. Durch ZIEGLERS metallorganische Katalysatoren kann Äthylen heute schon bei gewöhnlichem Druck in Polyäthylen umgewandelt werden, was die Herstellung dieses Kunststoffes entscheidend verbilligt hat. NATTA fand, daß metallorganische

Katalysatoren zu einer Matrize werden und dem Produkt eine Regelmäßigkeit in der Anordnung der Bausteine aufzwingen, die bei den alten Verfahren nicht erreicht werden konnte und die den Kunststoffen verbesserte Eigenschaften verleiht.

Den Nobelpreis für Physik 1963 erhielt Professor EUGEN P. WIGNER, USA, zur einen Hälfte und Frau Professor MARIA GEOPPERT-MAYER, Universität Kalifornien, und Professor HANS D. JENSEN, Universität Heidelberg, teilen sich in die andere Hälfte.

Arnold-Eucken-Preis. Dr. H. RÖCK, Trostberg in Oberbayern, wurde von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure mit dem Arnold-Eucken-Preis ausgezeichnet in Anerkennung seiner Verdienste um die Erforschung der Thermodynamik von Mischphasen und der Verfahren zu ihrer Trennung.

Dr. Dr. h. c. ROBERT KÄPPEL, Verwaltungsratspräsident der Ciba AG, Basel, wurde von der Universität Freiburg der Titel eines Dr. rer. nat. h. c. verliehen.

Die Universität Paris ernannte Prof. Dr. W. PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der ETH, Zürich, zum Ehrendoktor.

Die medizinische Fakultät der Universität Basel verlieh den Titel eines Ehrendoktors an Dr. sc. techn. ADOLF KREBSER, Direktor der J. R. Geigy AG, Basel, der mit seinem Unternehmungsgeist und seinem Wissen das Ansehen schweizerischen Schaffens gemehrt hat und zwischen Medizin und Industrie engere Beziehungen herzustellen wußte.

Die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Basel ernannte VICTOR E. WEISSKOPF, Generaldirektor des Europäischen Kernforschungszentrums in Genf, zu ihrem Ehrendoktor. WEISSKOPF hat zum erstenmal die Gammastrahlprozesse ihrem Wesen nach verstanden und das optische Modell der Kernmaterie entwickelt.

Der Preis der Universität Basel (Amerbach-Preis) 1963 wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät den Doktoren L. BROWN, Washington, H. RUDIN, Basel, und H. R. STRIEBEL, Basel, zugesprochen, die in einer Gemeinschaftsarbeit mit Professor P. HUBER und E. BAUMGARTNER die erste künstliche Quelle polarisierter Deuteronen als neuartiges Hilfsmittel für die Untersuchung von Kernprozessen

eingesetzt und damit ein außerordentlich wirksames Werkzeug für die experimentelle kernphysikalische Forschung geschaffen haben.

Die Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern verlieh den Titel eines Ehrendoktors an EDWARD P. HENDERSON, Kurator der Mineralogisch-Petrographischen Sammlung, insbesondere der Meteoritensammlung des United States National Museum in Washington, mit der Laudatio: Dem hervorragenden Meteoritenforscher und Förderer der kernphysikalischen Meteoritenforschung an der Universität Bern.

Universität Basel, PD Dr. med. HUGO BEIN wurde zum Extraordinarius für Pharmakologie ernannt.

Universität Neuenburg. Dr. JEAN-PIERRE BARGETZI wurde zum Professor für Biochemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat ernannt auf den 1. April 1964 zu außerordentlichen Professoren: PD Dr. NORBERT IBL für Elektrochemie und PD Dr. WALTER SCHNEIDER für anorganische Chemie.

Technikum Burgdorf. Als Lehrer für Chemie wurde Dr. PETER JAKOBER, Zürich, gewählt.

Eastman Research AG, Zürich. Zum neuen Direktor der Eastman Research AG in Zürich wurde Dr. R. H. HASEK ernannt, der seit zwanzig Jahren bei der Eastman Company in Kingsport (Tennessee) als Forscher tätig war. Der bisherige Direktor, Dr. N. H. SHEARER, kehrte nach Kingsport zurück.

Prof. Dr. Robert Flatt †

In Lausanne ist Prof. Dr. ROBERT FLATT, Ordinarius für anorganische und analytische Chemie an der Universität Lausanne, im Alter von 66 Jahren gestorben. Ein Nachruf folgt im nächsten Heft.

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen

Am 31. Oktober wurde in Würenlingen das neuerstellte Hot- und Isotopen-Laboratorium in Anwesenheit von Herrn Bundesrat Dr. H. P. TSCHUDI, Vorsteher des Eidgenössischen Departementes des Inneren, offiziell in Betrieb genommen. Damit ist eine weitere wichtige Etappe im Ausbau des Schweizerischen Reaktorforschungszentrums abgeschlossen worden. Das neue Laboratorium wurde innerhalb 2½ Jahren erbaut und eingerichtet und kostete 13,5 Millionen Franken.

Das Gebäude* wurde aus Sicherheitsgründen in drei bau- und installationstechnisch unabhängige Trakte aufgeteilt:

1. Inaktiver Gebäudetrakt mit Büroräumen, Garderoben, Betriebsanlagen und Verteilstationen der Installationen.
2. Radiochemietrakt mit Radiochemie- und Isotopenlaboratorien für die chemische Untersuchung mäßig aktiver Fissionsprodukte und der Spaltstoffe Uran-233 und Plutonium-239 sowie für die Produktion von Radioisotopen.
3. Hotzellentrakt, enthaltend fünf mit Manipulatoren ausgerüstete Hotzellen, Bedienungs-, Dekontaminations- und Werkstatt Räume sowie Abluft- und Abwasseraufbereitungsanlagen.

Die Hotzellen gestatten das gefahrlose Handhaben offener Aktivitäten bis über 100 000 Curie (entsprechend der Aktivität von etwa 100 kg Radium).

Bei der Einrichtung wurde den Sicherheitsmaßnahmen höchste Aufmerksamkeit geschenkt. Schutz des Personals vor Strahlung und Aufnahme aktiver Stoffe und Verhinderung des Austrittes von Aktivität in die Umgebung durch Abwässer und Abgase muß unter allen Bedingungen gewährleistet sein. Die

* Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Heft Nr. 9 (September) des Jahrgangs 5 (1963) der Zeitschrift *Neue Technik*, Zürich.

Anlage in Würenlingen kann diesbezüglich als vorbildlich gelten.

In den neugeschaffenen Laboratorien sollen vor allem die folgenden drei Aufgabenkomplexe bearbeitet werden.

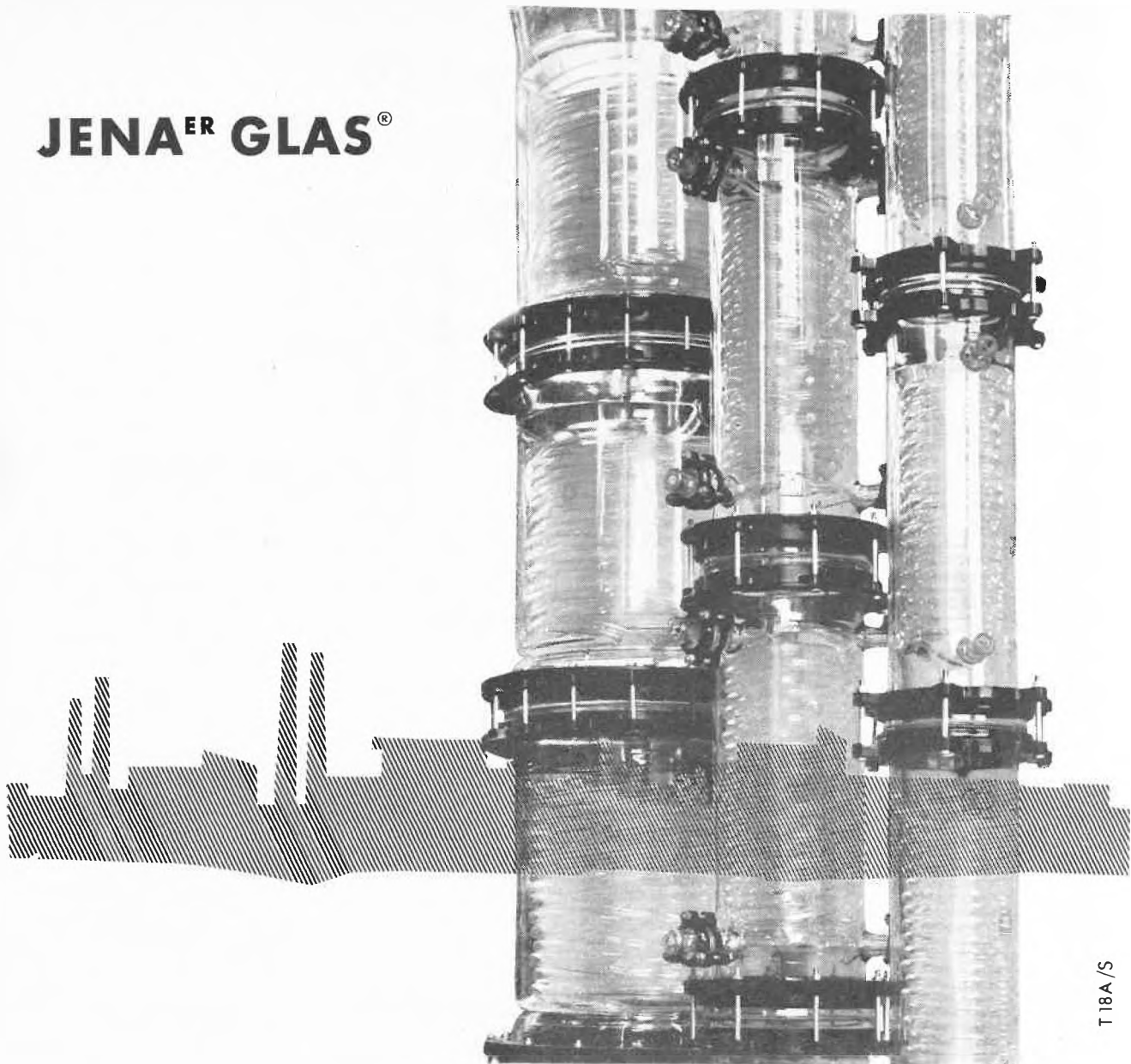
1. Die Gruppe Radioisotope, die bereits seit einigen Jahren in teilweise improvisierten Anlagen gearbeitet hat, wird nun in die Lage versetzt, den schweizerischen Bedarf an Radioisotopen kurzer Haltbarkeit zu decken. Neben Rohisotopen aller Art, die keiner chemischen Aufbereitung bedürfen, werden in Zukunft die trägerarmen, d. h. reinen Radioisotope der Elemente Jod-131, Schwefel-35, Gold-198 (kolloidal), Yttrium-90, Fluor-18 und jodmarkierte Eiweißstoffe für diagnostische und therapeutische Anwendungen in der Medizin, ferner gekapselte Strahlenquellen mit radioaktivem Kobalt-60 und Iridium-192 für industrielle Zwecke und zur Materialprüfung hergestellt.

2. Ein weitzielendes Forschungsprogramm ist chemischen und metallurgischen Untersuchungen mit Plutonium gewidmet. Die guten Spaltungseigenschaften dieses künstlichen Elementes lassen Plutonium als den Kernbrennstoff der Zukunft erscheinen. Es bildet sich in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang aus U-238, das 99% des natürlichen Urans ausmacht.

3. Das umfangreichste Tätigkeitsprogramm jedoch umfaßt die Untersuchungen hochaktiver Bestrahlungseinrichtungen und bestrahlter Brennstoffelemente, wie sie die Entwicklungsarbeiten von Leistungsreaktoren für wirtschaftlich arbeitende Kernkraftwerke zur Abklärung der Materialeigenschaften unter Bestrahlung erfordern.

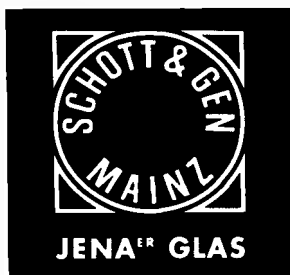
Bereits in der allernächsten Zeit wird das Hotlabor seine Leistungsfähigkeit unter Beweis zu stellen haben, wenn im Auftrag des OECD-Dragon-Projektes ein erstes Bestrahlungsexperiment aus einer Serie von Brennstoffprüfversuchen mit

JENA^{ER} GLAS[®]



T 18 A / S

DURAN 50[®]



der korrosionsfeste Werkstoff für

Wärmeaustauscher

Wärmedurchgangszahl K für Kondensatoren : 300

Maximale Temperaturbelastung 200° C · Tempera-
turwechselbelastung 150° C · Kondensatorfläche je
Bauelement 0,3-5 m².

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ

Vertretung für die Schweiz: LOUIS SCHLEIFFER · Feldmeilen (Zürich) · Fernsprecher 051 / 73 13 91

Warum Aerograph Warum

Hy-FI? Hy-FI? Hydrogen Hy-FI? Flame Hy-FI? Ionization

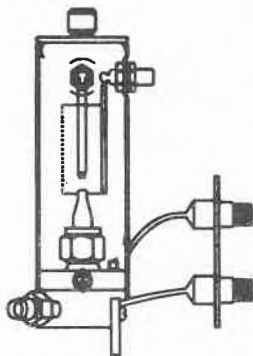
Warum stehen über 1000 Hy-FI Gaschromatographen überall in der Welt im Einsatz? Ist es seine Vielseitigkeit, die dieses Instrument so empfehlenswert macht? Bestimmt. Es gibt aber noch präzisere Vorteile, die für den Aerograph Hy-FI sprechen:

- Seine kompakte Bauweise (0,1 m² Grundfläche).
- Sein Ofen mit geringen Abmessungen, der Temperaturänderungen für handgesteuerte oder automatische Temperaturprogrammierung bis 400°C erlaubt.
- Seine Einspritzblöcke und Säulen wahlweise aus Glas oder V 2 Stahl, die das Arbeiten mit zersetzlichen Substanzen erleichtern.
- Seine mannigfaltigen Sonderzubehörteile.

Zum Aerograph Gas Chromatograph — der Aerograph-Service:

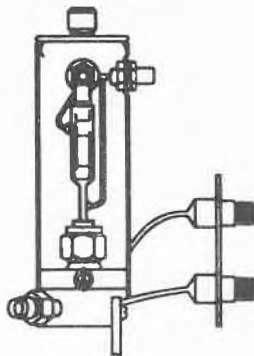
- Ersatzteillager in den meisten Ländern Europas.
- Gut ausgebildetes Service-Personal.
- Anwendungslaboratorien in USA, Frankreich und der Schweiz.
- Erfahrene technische Vertreter, die gerne mit Ihnen Ihre speziellen Gas-Chromatographie-Probleme besprechen.
- Sind Sie dem Aerograph-Literaturring schon angeschlossen? — Wenn nicht, dann schreiben Sie uns bitte Ihren Namen und Adresse. Wir werden Ihnen monatlich die bekannten Aerograph «Research Notes» und «Previews and Reviews» kostenlos zustellen.

Hy-FI-Flammenionisationsdetektor



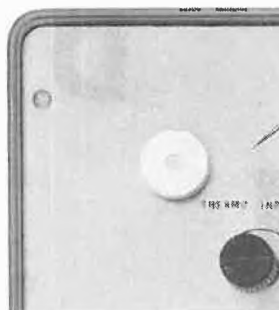
Dieser goldplattierte Hy-FI-Flammenionisationsdetektor erlaubt quantitative Messungen bei höchster Empfindlichkeit. Sein linearer Anzeigebereich erstreckt sich von 0,001 bis 100 Mikrogramm. Er lässt sich rasch und ohne weiteres gegen den Elektroneneinfang-Detektor austauschen.

Hy-FI-Elektroneneinfang-Detektor



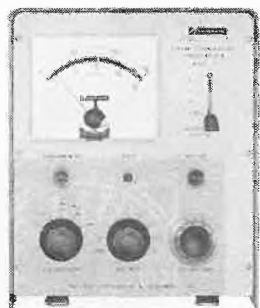
Spezifische Empfindlichkeit für Halogenide, ungesättigte Ketone, Nitrile, Nitrate und metallorganische Verbindungen lassen diesen Detektor für spezielle analytische Probleme wie z.B. für Analysen von DDT oder Blei-Tetraäthyl besonders geeignet erscheinen. Verlangen Sie das Aerograph Pesticide Bulletin.

6-Weg-Gasprobengeber



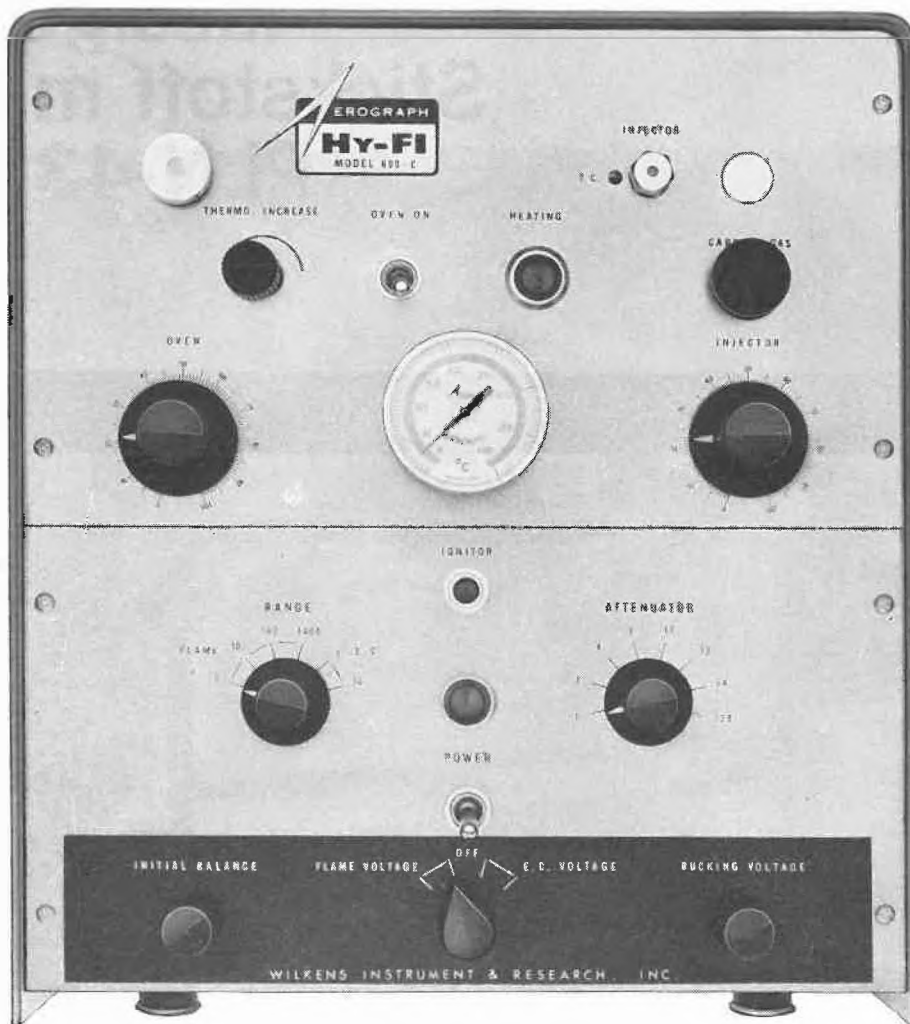
Mit Hilfe dieses exklusiven Ventils aus rostfreiem Stahl lässt sich in der Gasanalyse eine Reproduzierbarkeit von 0,1% erreichen. Lecksicheren Anschluss gewährleisten 5 «O»-Ring-Dichtungen aus Silicon, Neopren, Viton oder Kel-F.

Temperatur-Programm Steuerungseinheit



Konstante oder linear ansteigende Temperatur kann mit diesem Steuergerät erreicht werden. Ein Platinwiderstandsthermometer steuert den weiten und genau linear-programmierbaren Temperaturbereich.

A-600 Hy-Fi



Wilkins

Instrument + Research AG

International Main Office for
Wilkins Instrument
and Research, Inc., USA

Postfach 734, Basel 2,
Schweiz

Vertretungen in der ganzen
Welt.

Büros in
Westdeutschland
Wilkins
Instrument & Research AG
Kontakt- und Service-Büro
Bismarckstrasse 39
Darmstadt
Telephon: 24 4 34
Telex: dmst 89 4 29

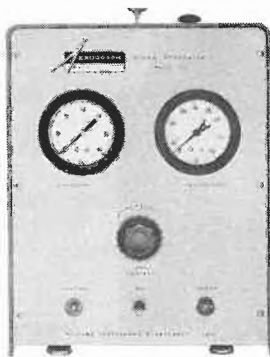
Frankreich: St. Cyr L'École
England: Manchester

Dampferzeuger

Wasserstoffherzeuger

Hy-Fi Zusatzthermostat
mit Umschalter

Aerograph Pyrolysator



Dampf als Trägergas verhindert Adsorptionseffekte und Schwanzbildung. Diese Einheit ist für den Betrieb des Hy-Fi mit goldplattiertem Flammenionisationsdetektor gedacht und ist besonders zur Analyse wässriger Lösungen geeignet.



Dieser Aerograph-Wasserstoffherzeuger macht Sie von unhandlichen Stahlflaschen, Druckleitungen, Filter etc. unabhängig. Er liefert die für den Flammenionisationsdetektor nötige filtrierte Luft und den Wasserstoff.



In vielen Fällen leistet ein Zusatzthermostat mit Umschalter dem Hy-Fi angegliedert soviel wie ein zweiter kompletter Gas-Chromatograph. Der Zusatzthermostat ist analog zu dem im Hy-Fi verwendeten.



Nichtflüchtige Stoffe ergeben bei der thermischen Fragmentierung charakteristische Spaltprodukte. Die Kombination des Pyrolysators mit dem Hy-Fi-Chromatograph eignet sich hervorragend für Analysen dieses Typs, wobei sowohl Flammenionisations- als auch Elektroneneinfang-Detektoren verwendet werden können.

Internationale Farbtagung in Luzern. In Straßburg wurde ein internationaler Ausschuß ins Leben gerufen, der den Auftrag hat, die Internationale Farbtagung 1965 zu organisieren. Diese Farbtagung wird wahrscheinlich anfangs Juni 1965 in Luzern stattfinden und unter dem Thema «Die Farbe aus wissenschaftlicher und praktischer Sicht» stehen. Der Vorsitz des Aktionsausschusses liegt in den Händen von Professor Y. LEGRAND, Paris, und Dr. E. GANZ, Basel. Das Sekretariat führt Professor M. RICHTER, Berlin 45, Unter den Eichen.

Macropak 1964. Die 7. Internationale Verpackungsmesse «Macropak» wird vom 14. bis 21. April 1964 in der RIA in Amsterdam stattfinden. Sie bietet einen Überblick über alle

Arten von Verpackungsmaterialien, Verpackungen und Verpackungsmaschinen.

Jahrestreffen 1964 der Verfahrens-Ingenieure. Diese Veranstaltung wird vom 4. bis 7. Oktober 1964 in Basel stattfinden.

Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures. Dieser vom Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques und der Association des Ingénieurs en Anti-corrosion organisierte Kongreß findet in der Zeit vom 8. bis 13. Juni 1964 in Cannes (Frankreich) statt. Die Unterlagen für die Anmeldung können bezogen werden beim Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques (C.R.E.O.), 1, quai Branly, Paris 7^e.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Reservieren Sie sich den 1. Februar 1964 für die Generalversammlung und Wintertagung 1964!

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat beschlossen, die Generalversammlung und Wintertagung 1964 mit Jahresessen am Samstag, den 1. Februar 1964, in Bern durchzuführen. Als Thema der Tagung wurde

Moderne Probleme der Stereochemie

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 beim Sekretariat des SchV, Falkenstrasse 12, Zürich 8.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 31. August 1963 in Sitten

Geschäftlicher Teil

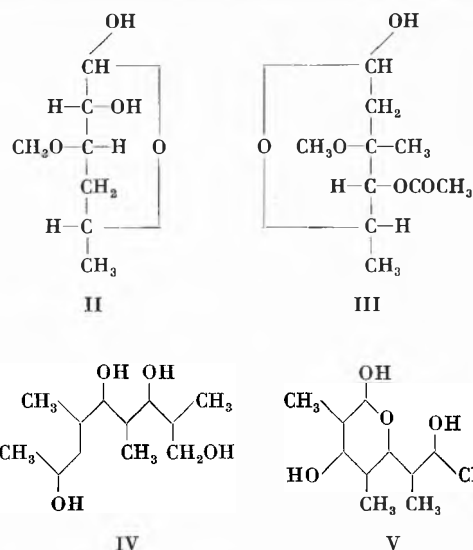
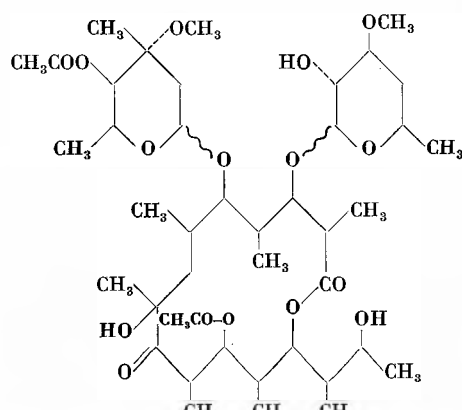
Das vollständige Protokoll des geschäftlichen Teiles kommt in einem Supplementum zu *Helvetica Chimica Acta* zum Ausdruck. Die nächste Winterversammlung findet am 22. Februar 1964 in Freiburg statt.

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvorträge

E. C. GROB (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Die pflanzlichen Plastide im Lichte der Chemie und Biochemie* (in *Chimia* 17 [1963] 341 veröffentlicht).

W. KELLER-SCHIERLEIN (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Die Konstitution des Lankamycins*



Als wichtigste Abbauprodukte des Makrolid-Antibiotikums Lankamycin (I) wurden erhalten:

1. die beiden Zuckerbausteine D-Lankavose (II) und 4-O-Acetyl-L-Arcanose (III);
2. ein C₁₂-Bruchstück des Aglykons (IV) und
3. ein C₁₁-Bruchstück des Aglykons (V).

Durch weitere Umwandlungen dieser Abbauprodukte sowie mit Hilfe von spektroskopischen Methoden konnte die Konstitution des Lankamycins im Sinne von Formel I vollständig aufgeklärt werden.

Autoreferat

Kürzere Vorträge

P. LERCH, P. BERCIER et J. J. GEERING (Institut de Radio-physique Appliquée de l'Université de Lausanne), *Installation perfectionnée pour la mesure de très faible radioactivité* (wird als Kurze Mitteilung im Januarheft der *Chimia* 1964 erscheinen).

P. LERCH, R. LEMP et J. J. GOSTELY (Institut de Radiophysique Appliquée de l'Université de Lausanne), *Compteur proportionnel 4π pour les contrôles de l'activité absolue* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 17 [1963] 378 publiziert).

P. LERCH et M. COSANDEY (Institut de Radiophysique Appliquée de l'Université de Lausanne), *Inhibition (Quenching) des solutions scintillantes par les alcools aliphatiques**

Lors de la mesure de la radioactivité d'une substance dissoute dans une solution scintillante, la réponse du détecteur ainsi constitué dépend de la composition de la substance à mesurer. De nombreux composés organiques, bien qu'incolores et parfaitement solubles dans la phase scintillante, ont une action inhibitrice bien marquée (*quenching*). On sait notamment que la hauteur moyenne $\bar{I}$ de l'impulsion à la sortie du tube photomultiplicateur d'électrons est d'autant diminuée que la concentration de l'inhibiteur est plus élevée.

Lors des déterminations pseudo-spectrométriques β , qui permettent la mesure simultanée de l'activité de plusieurs radioisotopes émetteurs β d'énergies différentes, il doit en résulter une augmentation du pouvoir de résolution P capable de gêner la discrimination entre les activités d'émetteurs β d'énergies rapprochées.

Le travail a porté sur les alcools aliphatiques suivants: méthanol, éthanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, butanol-2, 2-méthylpropanol-2, pentanol-2 et 2-méthylbutanol-2, ajoutés en proportions croissantes à une solution scintillante composée de 5 g de PPO et 50 mg POPOP par litre de toluène.

Pour chacun des alcools ci-dessus, nous avons vérifié la proportionnalité entre la concentration de l'inhibiteur, et le rapport des hauteurs moyennes d'impulsion obtenues en l'absence et en présence d'inhibiteur d'une part, et le carré du pouvoir de résolution d'autre part. L'examen des pentes des deux séries de droites ainsi déterminées a montré que l'effet inhibiteur des alcools aliphatiques sur chacun des deux paramètres étudiés est faible pour le méthanol, mais augmente régulièrement lorsque l'on s'élève dans la série des alcools normaux; pour les alcools secondaires et plus encore pour les alcools tertiaires, l'inhibition est bien diminuée, mais elle croît cependant aussi avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone.

* Le texte complet du travail paraîtra prochainement dans *Helv. Chim. Acta*.
Autoreferé

P. LERCH et C. VUILLEUMIER (Radiochemisches Laboratorium, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Préparations microcristallines d'hydroxyapatite calcique et de ses dérivés* (wird als Kurze Mitteilung im Januarheft der *Chimia* 1964 erscheinen).

W. FEITKNECHT und A. DURTSCHI (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Über pyrophores Eisen*

Feinteiliges Eisen wurde durch Reduktion von verschieden hoch dispersen Formen von Fe_3O_4 und von amorphem Eisenhydroxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 300°, 400° und 500° hergestellt. Die sich relativ langsam bildenden Eisenkeime wachsen schon während der Reduktion auf Kosten von Eisenatomen, die von mehreren Oxidkriställchen heran-

diffundieren. Längeres Erwärmen nach beendeter Reduktion verursacht vor allem eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche durch Zusammenwachsen der Kriställchen.

Maßgebend für das pyrophore Verhalten sind nicht die Größe der Kriställchen oder deren Fehlordnung, sondern die Größe der spezifischen Oberfläche. Selbstentzündung in Luft bei Zimmertemperatur tritt ein, wenn die spezifische Oberfläche größer als etwa $3\text{ m}^2/\text{g}$ ist.

Pyrophores Eisen kann inaktiviert werden durch Überleiten einer Mischung von Stickstoff mit wenig ($\sim 2\%$) Sauerstoff. Dabei steigert sich die Temperatur der Probe um einen konstanten Betrag. Die Dauer der Erwärmung ist proportional der spezifischen Oberfläche. Die Eisenteilchen überziehen sich mit einer Oxidschicht, deren Dicke, berechnet aus der Dauer der Erwärmung, wie durch Gasheizextraktion bestimmt, 13 Å beträgt. Dies entspricht ungefähr 6 Atomlagen Sauerstoff oder $1\frac{1}{2}$ Elementarzellen von Fe_3O_4 .

Durch Auflösen des Eisens mit einer Lösung von Jod in Methanol können die Oxidfilme isoliert werden. Sie zeigen unter dem Elektronenmikroskop die Formen der Eisenteilchen. Sie sind röntgenamorph, geben aber ein Elektronenbeugungsdiagramm mit Spinellreflexen.

Werden die inaktiven Eisenproben sehr rasch erwärmt, so tritt bei einer bestimmten Temperatur Entzündung ein. Diese Entzündungstemperatur liegt um so höher, je kleiner die spezifische Oberfläche ist. Beim Grenzwert der spezifischen Oberfläche für Selbstentzündung, d.h. für $O_s \approx 3\text{ m}^2/\text{g}$ beträgt die Entzündungstemperatur der inaktivierten Probe 250°. Die Wärmemenge, die bei der Bildung des schützenden Oxidfilms frei wird, führt bei sehr rascher Reaktion gerade zu einer Erwärmung auf ungefähr diese Temperatur.

Autoreferat

R. HÜMBELIN (Universität Basel), *Solvation als Gleichgewichtsprozeß* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 17 [1963] 331 veröffentlicht).

J. SELZ, W. HAERDI et D. MONNIER (Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève), *Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides par formation d'isotopes à courte période* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 17 [1963] 354 veröffentlicht).

C. MOUSSEBOIS et F. ELOY (Union Carbide, European Research Associates, Bruxelles), *Etude des propriétés chimiques de l'oxadiazole-1, 2, 4 en relation avec son degré d'aromaticité* (wird demnächst in extenso in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

C. MOUSSEBOIS et J. F. OTH (Union Carbide, European Research Associates, Bruxelles), *Etude spectroscopique de l'oxadiazole-1, 2, 4 en relation avec son degré d'aromaticité* (wird demnächst in extenso in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

R. SCHWYZER und P. SIEBER (Universität Zürich und Ciba AG, Basel), *Die Totalsynthese von ACTH* (eine ausführliche Publikation ist für *Helv. Chim. Acta* 47 [1964] vorgesehen).

O. CEDER (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stockholm), J. M. WAISVISZ, M. G. VAN DER HOEVEN und R. RYHAGE. *Über die Struktur von Pimaricin* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 17 [1963] 352 veröffentlicht).

H. DETERMANN (Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt am Main), *Untersuchungen über die Plasteinreaktion*

Unter der Plasteinreaktion versteht man die Rückreaktion der enzymatischen Proteinhydrolyse. Aus Eiweißhydrolysat isolierte niedermolekulare Peptide lassen sich in konzentrier-

ter wäßriger Lösung mit Hilfe von Pepsin unter Austritt von Wasser zu Polypeptiden (Plastein) kondensieren^{1,2}; ebenso reagiert das synthetische Pentapeptid Tyrosyl-isoleucyl-glycyl-glutamyl-phenylalanin (I)³. Bei Abwandlung der Aminosäuren im Inneren von I bleibt die Kondensierbarkeit dann erhalten, wenn sich das Monomere hinreichend gut in Wasser löst^{4,5}. In der vorliegenden Untersuchung⁶ wird zunächst der Einfluß seiner Kettenlänge auf das Kondensationsvermögen untersucht. Unter Beibehaltung der endständigen Aminosäuren in I zeigt sich, daß das Oligopeptid aus mindestens vier Bausteinen bestehen muß. Die Natur der aminoendständigen Aminosäure des Pentapeptids I scheint für die Kondensierbarkeit keine Rolle zu spielen, während der Ersatz des carboxylendständigen Phenylalanins durch Alanin ein völlig inaktives Pentapeptid ergibt. Von allen untersuchten Peptiden wurden die *pK*-Werte gemessen. Sie sind für die α -Carboxylgruppen ähnlich (3,4 bis 3,7), während bei den Ammoniumgruppierungen erwartungsgemäß größere Unterschiede auftraten (7,3 bis 8,3). Es besteht aber kein Zusammenhang zwischen dem daraus errechneten Zwitterionenanteil der einzelnen Peptide und der Plasteinaktivität. Aus diesem neuen Tatsachenmaterial wird der Schluß gezogen, daß es in erster Linie strukturelle Merkmale sind, die ein Peptid unter Pepsinkatalyse kondensierbar machen. Möglicherweise wird in der konzentrierten wäßrigen Lösung unter Zusammenlagerung durch «hydrophobe Bindungskräfte» die Aktivierungsenergie für die Knüpfung einer neuen Peptidbindung herabgesetzt und dadurch die Kondensation ermöglicht.

¹ TH. WIELAND, H. DETERMANN und E. ALBRECHT, *Liebigs Ann. Chem.* 633 (1960) 185.

² H. DETERMANN und O. ZIPP, *ibid.* 649 (1961) 203.

³ H. DETERMANN und TH. WIELAND, *Makromol. Chem.* 44-46 (1961) 312.

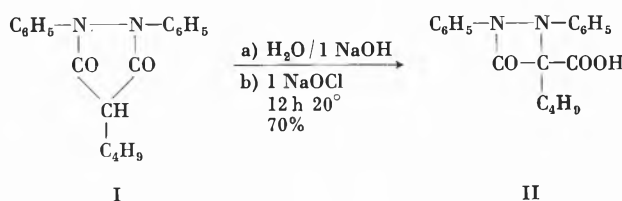
⁴ H. DETERMANN, O. ZIPP und TH. WIELAND, *Liebigs Ann. Chem.* 651 (1962) 172.

⁵ H. DETERMANN und H. J. TORFF, *ibid.*, im Druck.

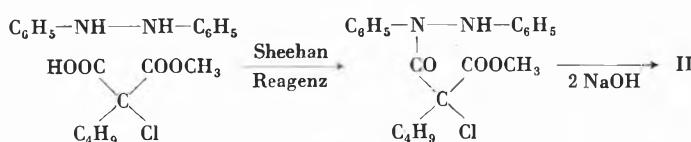
⁶ H. DETERMANN, K. BONHARD, R. KÖHLER und TH. WIELAND, *Helv. Chim. Acta*, im Druck. *Autoreferat*

R. PFISTER und F. HÄFLIGER (Forschungslaboratorium der J.R. Geigy AG, Basel), *Über eine Ringverengung von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxypyrazolidinen*

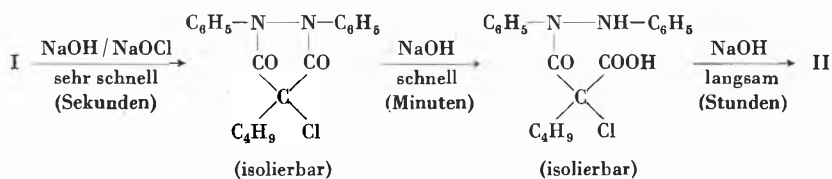
Der Umsatz von Phenylbutazon (I) mit Chlorlauge führt unter Ringverengung zur 1,2-Diazetidondicarbonsäure II.



Die Struktur von II wurde durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie durch folgende unabhängige Synthese bewiesen.



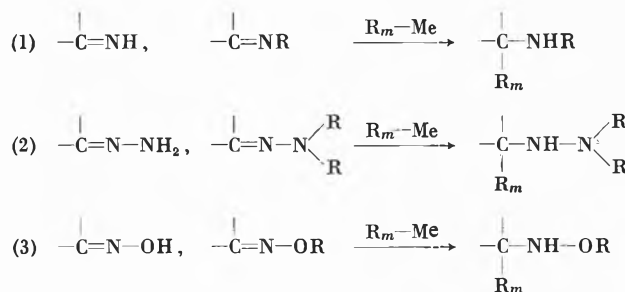
Der Reaktionsverlauf der Ringverengung konnte durch vorzeitige Unterbrechung des Umsatzes sowie durch UV-spektroskopische Untersuchungen wie folgt aufgeklärt werden.



Die Variabilität der Substituenten ist beschränkt, hingegen können in Gegenwart von genügend Lauge verschiedene halogenierende Reagenzien verwendet werden. Die Ringkontraktion konnte bisher nur auf die Barbitursäurereihe übertragen werden. Hier fallen nicht die analogen Hydantoincarbonsäuren an, sondern die decarboxylierten Hydantoine. Da diese Reaktion viel schneller abläuft, konnten keine Zwischenprodukte isoliert werden. Die Ringverengung wurde rein formal mit der Perkin-Umlagerung und mit der Quasi-Favorskii-Umlagerung verglichen. Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen. *Autoreferat*

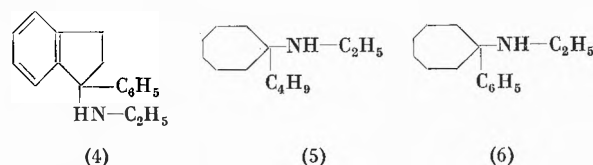
A. MARXER und M. HORVATH (Ciba AG, Basel), *Additionen an die C=N-Bindung*

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die Addition von Organometallverbindungen an die C=N-Bindung von Schiffchen Basen (1), Hydrazone (2) und Oximen (3) zu erreichen.

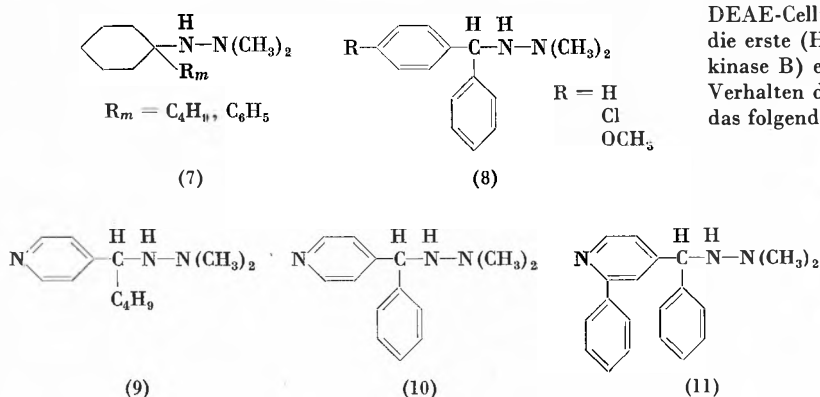


Nach der Literatur ist die Reaktion nur im Fall (1) gelungen, (2) und (3) lieferten lediglich Spaltprodukte. Es war möglich, die gesuchten Anlagerungsprodukte, im Gegensatz zu den Angaben der Literatur, auch aus Hydrazone und Oximen zu erhalten. Wir gingen dabei von N- bzw. O-alkylierten Ausgangsmaterialien aus.

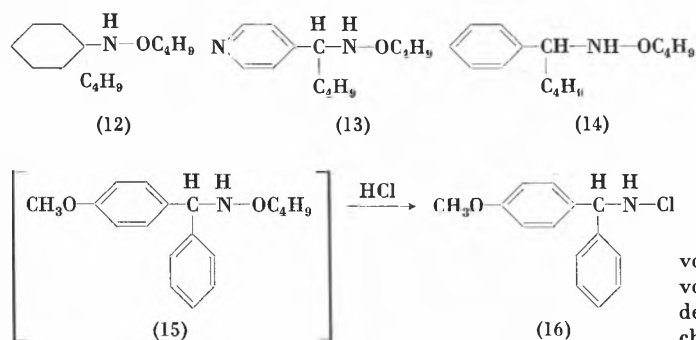
Auch die Schiffchen Basen wurden einer eingehenden Prüfung unterzogen. Sie erwiesen sich als reaktionsfähiger als die Hydrazone und dienten als Testsubstanzen. Von den Organometallverbindungen brachten die Organolithiumverbindungen die besten Ausbeuten. Die Anlagerung von Phenyllithium an das Imin des Cyclohexanons war bereits durch GODEFROI *et al.* (Parke Davis) beschrieben worden. Aus Cyclopentanonimin konnten wir kein Umsetzungsprodukt gewinnen, wohl aber mit seinem Benzoderivat, dem Indanon, Produkt (4). Cycloheptanonäthylimin lieferte die beiden Anlagerungsverbindungen (5) und (6).



In der Reihe der uns vor allem interessierenden Hydrazone und Oxime gewannen wir aus methyliertem Cyclohexanonhydrazone die Verbindung (7), aus Benzaldehydhydrazonen die Verbindungsreihe (8) und aus Pyridinaldehydhydrazonen den Typ (9) und (10) mit (11) als Nebenprodukt.



O-Butyloxime gaben, wenn auch mit Schwierigkeiten, nur mit Butyllithium Additionsprodukte, nämlich die Verbindungen (12), (13) und (14), während mit Phenyllithium stürmische Reaktionen eintraten, bei deren Aufarbeitung isolierte N-Chloramine, z. B. (16), für den richtigen Gang der Synthese – über (15) – zeugten.

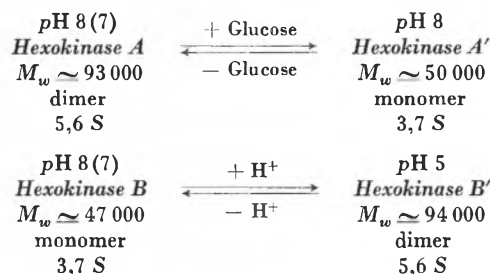


Autoreferat

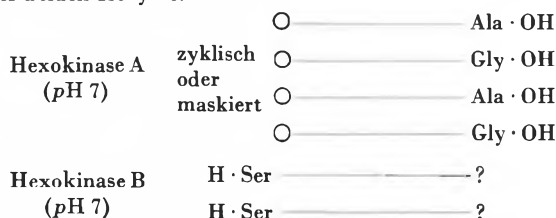
A. RAMEL, E. A. BARNARD und H. K. SCHACHMAN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Zoology Department, Kings College, London, und Virus Laboratory, University of California, Berkeley), Über die makromolekulare Organisation und das aktive Zentrum der Hefe-Hexokinase*

Hochaktive, mehrfach umkristallisierte Hexokinase aus Bäckerhefe, läßt sich in der Ultrazentrifuge bei pH 7 in zwei homogene Komponenten zerlegen, deren Sedimentationskoeffizienten, 5,6 S bzw. 3,7 S, in roher Näherung die Dimer-Monomer-Beziehung $S_2 = S_1^3/2^2$ befriedigen. In der Nähe des I.P. (pH 5) sedimentiert das gesamte Material mit 5,6 S, während eine entsprechende Umwandlung der 5,6-S- in die 3,7-S-Partikel bei pH 8 nur nach Zusatz von Glucose, Mannose oder Fructose beobachtet wird. Zucker, die von Hexokinase nicht phosphoryliert werden, sind ohne Einfluß. Beide Umwandlungen sind völlig reversibel. Ein analoges Verhalten beobachtet man im elektrischen Feld; mit dem Unterschied

jedoch, daß bei pH 8 auch in Gegenwart von Glucose zwei Komponenten mit deutlich verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit vorliegen. Dieser Sachverhalt zeigt eindeutig, daß die 3,7-S-Partikel bei pH 8 wohl hydrodynamisch einheitlich, aber chemisch heterogen sind. Das gleiche Ausgangsmaterial läßt sich auch chromatographisch bei pH 5,5 an DEAE-Cellulose in zwei Komponenten trennen, von denen die erste (Hexokinase A) schon bei kleiner, die zweite (Hexokinase B) erst bei hoher Ionenstärke eluiert wird¹. Über das Verhalten der einzelnen Komponenten in der U.Z. informiert das folgende Schema.



Hexokinase A ebenso wie Hexokinase B dissoziiert in Gegenwart von Na-dodecylsulfat in enzymatisch inaktive Unter-einheiten, deren $M_w \sim 23\,500$ beträgt². Die Resultate der Endgruppenanalyse, obwohl noch vorläufig und unvollständig, ergeben dasselbe Bild für die makromolekulare Organisation der beiden Isozyme.



Untersuchungen am aktiven Zentrum des Enzyms hatten vorerst zum Gegenstand die Frage nach dem Vorhandensein von SH-Gruppen und, im bejahenden Fall, nach ihrer Bedeutung für die enzymatische Aktivität (siehe die widersprechenden Aussagen in ³ und ⁴). Titriert man mit CH_3HgNO_3 oder PCMB in Wasser bei 25°, so findet man keine SH-Gruppen. In 5,4-M Guanidin können bei 2° jedoch 3,4 bis 4,1 SH-Gruppen pro Molekül ($M_w = 47\,000$) titriert werden. Aminosäure-Totalanalyse nach Oxydation mit Perameisensäure ergibt 4 Cy · SO_3H . Die üblichen SH-Reagentien haben bei 25°, wenn nicht in sehr großem Überschuß vorhanden, keinen Einfluß auf die Aktivität. Sie inaktivieren aber rasch bei Temperaturen $> 30^\circ$; ebenso Na-bromacetat. Die Inaktivierungsgeschwindigkeit wird auch hier erst groß oberhalb 30° und zeigt nochmals einen scharfen Anstieg beim Übergang von pH 7 zu pH 8. Nach vollständiger Inaktivierung (pH 8, 35°) mit C^{14} -bromacetat konnten im isolierten Protein $3,9 \pm 0,4$ C^{14} -Carboxymethylgruppen gefunden werden. Die Resultate zeigen, daß 1 bis 4 SH-Gruppen pro Molekül ($M_w = 47\,000$) in einem oder mehreren aktiven Zentren beteiligt sein müssen und daß diese Gruppen erst oberhalb 30° – vermutlich nach teilweiser Entfaltung des Moleküls – für die erwähnten Reagentien zugänglich werden⁵.

¹ Siehe auch: K. A. TRAYSER und S. P. COLOWICK, *Arch. Biochem. Biophys.* 94 (1961) 177.

² A. RAMEL, E. STELLWAGEN und H. K. SCHACHMAN, *Fed. Proc.* 20 (1961) 387.

³ K. BAYLEY und E. C. WEBB, *Biochem. J.* 42 (1948) 60.

⁴ L. BERGER, M. W. SLEIN, S. P. COLOWICK und C. F. CORI, *J. Gen. Physiol.* 29 (1946) 379.

⁵ E. A. BARNARD und A. RAMEL, *Biochem. J.* 84 (1962) 728.

Autoreferat

* Arbeit ausgeführt im Viruslabor während eines Aufenthaltes von A. R. als Stipendiat der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie und des U.S. Public Health Service und von E. A. B. als Stipendiat der Rockefeller Foundation. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

A. V. WILLI (Universität Bern), *Zur Theorie des Lösungsmittel-Isotopeneffektes auf Säure-Base-Gleichgewichte und auf Geschwindigkeiten säurekatalytischer Reaktionen mit vorgelegten Gleichgewichten*

Aus der Differenz der Freien Energien von flüssigem H_2O und D_2O bei 25° (4292 cal) läßt sich das folgende Zustandssummenverhältnis berechnen: $Q_{D_2O}/Q_{H_2O} = 1416$. Bei Kombination mit dem Wert der Konstante $L = 11,0$ für das Gleichgewicht: $2D_3O^+ + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 3D_2O$ erhält man: $Q_{D_2O}/Q_{H_2O} = 16100$. Für die Berechnung des Lösungsmittel-Isotopeneffektes auf die Aciditätskonstante einer organischen Säure ROH benötigt man noch ein weiteres Zustandssummenverhältnis, das man aus folgender Näherung ermittelt: $Q_{ROD}/Q_{ROH} \approx (Q_{D_2O}/Q_{H_2O})^{1/2}$. Hierbei wird angenommen, daß die Differenz der Freien Energien im wesentlichen durch die Nullpunktsenergie differenz gegeben ist und daß diese für eine OH-Bindung in ROH gerade halb so groß ist wie für zwei OH-Bindungen in H_2O . Man berechnet dann:

$$K_H/K_D = Q_{H_3O^+} \cdot Q_{D_2O} \cdot Q_{ROD} / Q_{D_3O^+} \cdot Q_{H_2O} \cdot Q_{ROH} \approx 3,3.$$

In entsprechender Weise ergibt sich mit Hilfe der Annahme: $Q_{R_2OD}/Q_{R_2OH} \approx (Q_{D_2O}/Q_{H_2O})^{1/2}$ für den D_2O -Isotopeneffekt auf die Acidität O-protonierter Kationensäuren R_2OH^+ : $K_H/K_D \approx 2,2$. Dieses Resultat stimmt etwas besser mit den experimentellen Daten überein als das der analogen Berechnungen von BUNTON und SHINER, die von den in flüssiger Phase gemessenen OH-Schwingungsfrequenzen ausgehen.

Bei Weiterführung dieser Gedankengänge läßt sich zeigen, daß für die Acetal-Hydrolyse (Mechanismus: $H_3O^+ + S \rightleftharpoons SH^+ + H_2O \rightarrow$ Produkte) der kinetische Lösungsmittelisotopeneffekt innerhalb der folgenden Grenzen liegen muß: $1/2,2 > k_H/k_D > 1/3,3$ (experimentelle Werte bei $1/2,7$). Für den kinetischen Isotopeneffekt auf die allgemeine Säurekatalyse (durch HA) der Enolisierung von Aceton (S) gilt: $k_H/k_D = (K_{HA}/K_{DA}) / (K_{SH}/K_{SD})$. Mit Essigsäure und Chloressigsäure als Katalysatoren ergeben sich die Resultate $3,36/2,2 = 1,53$ und $2,74/2,2 = 1,25$ in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten 1,54 bzw. 1,22.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint später an anderer Stelle. *Autoreferat*

K. WIELAND (Physikalisches Institut der Universität Basel), *Über die chemische Bindung der Halogenide der II. Vertikalgruppe*

Die Metalle der II. Vertikalgruppe sollten *a priori* keine chemische Bindung eingehen, da sie als Gase, wie He, eine spinabgesättigte Elektronenschale 1S_0 im Grundzustand bilden. Daß sie es trotzdem tun, ist nur mit Hilfe von angeregten Zuständen verständlich. Daher kann die Analyse von Bandenspektren, die mit den in Frage kommenden angeregten Termen kombinieren, für das Verständnis der chemischen Bindung aufschlußreich sein. Entscheidend hierbei ist lediglich die erste Bindung D_1 des gasförmigen Radikals $M-X$ (M = Metall, X = Halogen). Das Verständnis für das Zustandekommen der zweiten Bindung $D_2(X-MX)$ bietet, ähnlich wie bei den einwertigen Verbindungen der Alkalimetalle, keine besonderen Schwierigkeiten.

Das Ergebnis spektroskopischer Untersuchungen zeigt nun, daß die Bindung $D_1(M-X)$ weniger auf dem Triplet-Term 3P des Metalls als vielmehr auf dem aus den Ionen M^+ und X^- gebildeten Ionenzustand beruht. Je kleiner die Energiedifferenz der Ionisationsenergie I des Metalls, vermindert um die Elektronenaffinität E des Halogenatoms, ist, d. h. je näher der Ionenzustand über dem *a priori* instabilen Grundzustand des Radikals MX liegt, desto mehr erhält dieser Ionencharakter und damit größere Stabilität. Durch Vergleich mit den bekannten Bindungsverhältnissen der Moleküle HF und NaCl in Gasphase ergibt sich, daß der Ionenzustand der Halogenide der 2. Nebengruppe (Zn, Cd, Hg) als angeregter Term (B) nahe über dem schwach bindenden Grundzustand liegt, bei den Halogeniden der 2. Hauptgruppe (Be bis Ba) aber praktisch mit dem ziemlich stark bindenden Grundzustand selbst identisch ist. In beiden Fällen ist die Bindung $D_1(M-X)$ um ein Mehrfaches kleiner als die Bindung $D_2(X-MX)$, während bei «normalen» Molekülen der Formel MX_2 die beiden Bindungswerte von gleicher Größenordnung sind oder im umgekehrten Zahlenverhältnis stehen, wie folgende Zahlenwerte (in kcal/mol) in untenstehender Tabelle zeigen. *Autoreferat*

R. MÜLLER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Redoxreaktionen in Saphir*

Nickel- und Kobaltionen, die in Saphir eingebaut sind, können oberhalb $800^\circ C$ beziehungsweise $1100^\circ C$ mit Wasserstoff reduziert werden. Dabei wird der gelbe nickelhaltige Saphir farblos, der grüne kobalthaltige grau-grün. Durch Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff werden die Ionen wieder oxydiert. Der Vorgang ist reversibel.

Im IR-Spektrum findet man eine breite Bande bei 3000 cm^{-1} mit einer Linienbreite von 200 cm^{-1} . Diese Bande rührt von einer Wasserstoffbrücke im Saphir her. Neben dieser O-H ... O²⁻-Streckschwingung gibt es noch vier schwächere Banden zwischen 2500 und 1900 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden ist für nickelhaltigen und kobalthaltigen Saphir verschieden. Dies zeigt, daß sich die Wasserstoffionen in unmittelbarer Nähe der reduzierten Metallionen befinden.

Das mit Wasserstoff reduzierte Nickel wird durch Bestrahlen in einer Kobaltquelle wieder oxydiert. Im IR verschwinden die Banden zwischen 2500 und 1900 cm^{-1} , die Wasserstoffbrückenbande bleibt jedoch bestehen. Die bei der Oxydation des Nickels frei werdenden Elektronen reduzieren keine Wasserstoffionen, sondern werden von Fehlstellen im Kristall eingefangen. *Autoreferat*

M. LARDON (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *EPR-Spektren von Nioblösungen*

Verschiedene Lösungen von Niobtetrachlorid wurden im Hinblick auf eine Abhängigkeit ihres Elektronenresonanzspektrums vom Lösungsmittel und von der Temperatur untersucht. Die Proben wurden durch elektrolytische Reduktion von Niobpentachlorid in alkoholischen Salzsäuren hergestellt, wobei zum Nachweis des vierwertigen Niobs ein Polarograph diente.

Für die Beschreibung des Flüssigkeitsspektrums bei Zimmertemperatur wurde folgender Spin-Hamilton-Operator verwendet:

Molekül	HgJ ₂	HgCl ₂	CdJ ₂	ZnCl ₂	CaCl ₂	CaF ₂	OH ₂	SO ₂	CO ₂	NO ₂
$D_1(M-X)$	8	24	36	~ 50	64	~ 75	103	123	256	150
$D_2(X-MX)$	60	80	57	~ 100	169	~ 200	116	131	126	72
D_2/D_1	7,5	3,3	1,6	2,0	2,6	2,7	1,1	1,06	0,5	0,5

$$H_{op} = g \beta S_3 H_3 + a \vec{S} \vec{I}$$

g = g -Faktor

β = Bohrsches Magneton

S = Elektronenspin ($S = 1/2$)

I = Kernspin ($I = 9/2$)

a = Hyperfeinstrukturkonstante

Die Eigenwerte dieses Operators wurden exakt berechnet, und der Vergleich mit dem Experiment lieferte den g -Faktor und die Hyperfeinstrukturkonstante für die verschiedenen Lösungsmittel. Dabei zeigte es sich, daß mit steigender Größe des Alkoholmoleküls (Methanol, Äthanol und Isopropanol wurden verwendet) der g -Faktor zunahm, während die Hyperfeinstrukturkonstante kleiner wurde.

Kühlte man die Flüssigkeiten auf 77°K ab, so erstarrten sie glasartig. Im Gegensatz zu den Messungen bei Zimmertemperatur wurde in den Gläserspektren die Anisotropie der Umgebung des ungepaarten Elektrons durch das Auftreten der doppelten Anzahl von Hyperfeinstrukturlinien deutlich sichtbar.

Autoreferat

H. HUNZIKER (Institut für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Strukturbestimmung mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse*¹

An einem einfachen Beispiel wird gezeigt, wie eine Strukturfrage durch Vergleich der Infrarotspektren mit berechneten Spektren gelöst werden kann. Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Propin wurden acht isotope Varianten des 2-Chlorpropens hergestellt:

1. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{HCl} = \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$
2. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{DCl} = \text{CHD}=\text{CCl}-\text{CH}_3$
3. $\text{DC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{HCl} = \text{CHD}=\text{CCl}-\text{CH}_3$
4. $\text{DC}\equiv\text{CCH}_3 + \text{DCl} = \text{CD}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$
5. $\text{DC}\equiv\text{CCD}_3 + \text{DCl} = \text{CD}_2=\text{CCl}-\text{CD}_3$
6. $\text{DC}\equiv\text{CCD}_3 + \text{HCl} = \text{CHD}=\text{CCl}-\text{CD}_3$
7. $\text{HC}\equiv\text{CCD}_3 + \text{DCl} = \text{CHD}=\text{CCl}-\text{CD}_3$
8. $\text{HC}\equiv\text{CCD}_3 + \text{HCl} = \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CD}_3$

Weil die Anlagerung stereospezifisch erfolgt, entstehen bei 2 und 3 sowie bei 6 und 7 *cis-trans*-Isomeren. Auf Grund einer Normalkoordinatenanalyse wird die Frage entschieden, ob der Chlorwasserstoff in *cis*- oder *trans*-Stellung angefügt wird.

Die symmetrischen Grundschnitungen der *cis-trans*-Isomeren wurden mit Hilfe der Kraftkonstanten von Äthylen, Äthan, asymmetrischem Dimethyläthylen und Methylchlorid berechnet. Der Vergleich der Resultate mit den Infrarotspektren ergab eindeutig, daß die Anlagerung in *trans*-Stellung erfolgt.

Bei den antisymmetrischen Grundschnitungen lieferte die Rechnung mit übernommenen Kraftkonstanten kein eindeutiges Resultat. Die Spektren der in den Reaktionen 1, 4, 5 und 8 entstehenden Varianten wurden daher benützt, um mit Hilfe eines Iterationsverfahrens verbesserte Kraftkonstanten für 2-Chlorpropen zu berechnen. Bei der Anwendung dieser Konstanten auf die *cis-trans*-Isomeren folgte ebenfalls, daß der Chlorwasserstoff in *trans*-Stellung addiert wird.

Es ist möglich, daß die geschilderte Anwendung der Normalkoordinatenanalyse dank der Entwicklung der Rechenautomaten an Bedeutung gewinnt. In diesem Zusammenhang ist besonders auf die Arbeiten von J. H. SCHACHTSCHNEIDER und R. G. SNYDER² hinzuweisen.

¹ Die Arbeit wird voraussichtlich in *Helv. Chim. Acta* publiziert werden.

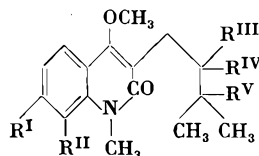
² R. G. SNYDER und J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 85.

Autoreferat

A. RÜEGGER und D. STAUFFACHER (Sandoz AG, Basel), *Über neue Alkaloide aus Lunasia amara*

Aus der Rinde der von Neuguinea stammenden Varietät *repanda* von *Lunasia amara* konnten neben den bekannten 2-Chinolon-Alkaloiden Lunacridin, Hydroxylunacridin und Hydroxylunidin sowie dem bekannten 4-Chinolon-Alkaloid Lunacrin zwei bisher unbekannte 2-Chinolon-Alkaloide, die wir Lunidin und Lunidonin nannten, isoliert werden.

Lunacridin und Lunidin bilden ein Mischkristallat vom Smp. 91 bis 96°, das mit Hilfe von Massen- und NMR-Spektrum als solches erkannt wurde. Die präparative Trennung gelang über die Acetylderivate der beiden Alkaloide. Lunidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, Smp. 65 bis 66°, weist das gleiche UV-Spektrum wie Hydroxylunidin und die gleiche optische Drehung wie Lunacridin (Smp. 84 bis 85°, $[\alpha]_D^{20} = +28^\circ$ in Alkohol) auf. Das neue Alkaloid Lunidin kann, analog der Überführung von Lunacridin in Lunacrin, in den optischen Antipoden des bekannten Alkaloids (–)-Lunin überführt werden.



$\text{R}^I, \text{R}^{III}, \text{R}^V = \text{H}; \text{R}^{II} = \text{OCH}_3; \text{R}^{IV} = \text{OH}$: Lunacridin

$\text{R}^I, \text{R}^{III} = \text{H}; \text{R}^{II} = \text{OCH}_3; \text{R}^{IV}, \text{R}^V = \text{OH}$: Hydroxylunacridin

$\text{R}^I, \text{R}^{II} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$; $\text{R}^{III} = \text{H}; \text{R}^{IV}, \text{R}^V = \text{OH}$: Hydroxylunidin

$\text{R}^I, \text{R}^{II} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$; $\text{R}^{III}, \text{R}^V = \text{H}; \text{R}^{IV} = \text{OH}$: Lunidin

$\text{R}^I, \text{R}^{II} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$; $\text{R}^{III}, \text{R}^{IV} = \text{O}; \text{R}^V = \text{H}$: Lunidonin

Das zweite neue Alkaloid, Lunidonin, hat die Bruttoformel $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, Smp. 114 bis 115°, ist optisch inaktiv und enthält eine Carbonylgruppe. Es kann auch durch milde Oxydation mit Chromsäure aus Lunidin gewonnen werden.

Eine ausführliche Beschreibung wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

Autoreferat

P. CERUTTI und H. GÖTH (Institut für Organische Chemie der Universität Zürich), *Photoreaktionen von N-Heterozyklen*

Im ersten Teil des Referates wurde über die Photoreaktion von Benzaliminderivaten in methanolischer Lösung berichtet, die unter reduzierender Dimerisation und Einbau einer Methylbrücke zu Imidazolidinderivaten führt. So wurden ausgehend von 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin (I) in 35 bzw. 9% Ausbeute meso- bzw. *raz.*-N,N'-Methylen-bis-[1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-isochinoly], von 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin (II) meso- und *raz.*-N,N'-Methylen-bis-[6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-isochinoly] in 10 bzw. 15% Ausbeute und ausgehend vom offenkettigen Edukt Benzal-methyl-imin meso- und *raz.*-1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolidin zu je 13% erhalten. Die Photoprodukte von I und II wurden auf nicht-photochemischem Wege nachsynthetisiert, wobei ausgehend von I als Zwischenprodukte meso- und *raz.*-bis-[1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-isochinoly] dargestellt wurden.

Im zweiten Teil wurde die Photochemie von Acridin und seinen Derivaten in methanolischer bzw. äthanolischer Lösung behandelt. Neben dem Photoreduktionsprodukt Acridan und seinen Derivaten wurde das schon von verschiedenen Autoren untersuchte schwerlösliche, kristalline Hauptphotoprodukt des Acridins auf Grund von NMR-Spektren als 9,10,

9',10'-Tetrahydro-biacridyl (9,9') identifiziert und damit die von ZANKER und SCHNITH vorgeschlagene Struktur bestätigt. Ausgehend von 9-Methyl-acridin und 10-Methyl-acridiniumchlorid, konnten die analogen in 9,9'-Stellung verknüpften, dimeren Produkte dargestellt werden. Im Mittelpunkt des Interesses stand aber die neuentdeckte reduzierende 9- α -Hydroxy-alkylierung des Acridins und seiner Derivate. Man erhielt dabei von Acridin in 9% Ausbeute 9-Hydroxymethyl-acridan, in 7% Ausbeute, 9- α -Hydroxyäthyl-acridan, während 9-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan aus 9-Methylacridin in 13% Ausbeute entstand. In besserer Ausbeute isolierte man die entsprechenden Produkte beim Einsetzen der quartären Verbindungen 10-Methyl-acridiniumchlorid bzw. 9,10-Dimethyl-acridiniumchlorid, wo 10-Methyl-9-hydroxymethyl-acridan in 28%, 10-Methyl-9- α -hydroxyäthyl-acridan in 13%, 9,10-Dimethyl-9-hydroxymethyl-acridan in 39% Ausbeute erhalten wurden.

Autoreferat

E.C.GROB und W.EICHENBERGER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Über die natürlich vorkommenden Luteinmonoester*

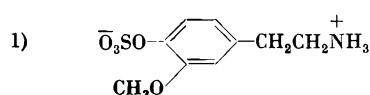
Es wurde über das Vorkommen von Luteinmonoestern in gelben Herbstblättern von *Acer platanoides* berichtet, welche Lutein-3-linolenat und wahrscheinlich auch einen Lutein-3'-ester enthalten.

Über die Arbeit wird demnächst in *Helv. Chim. Acta* ausführlich berichtet.

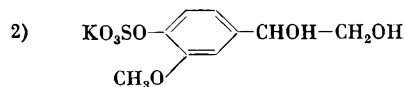
Autoreferat

B.HEGEDÜS (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthesen von Schwefelsäureestern einiger Produkte des Catecholamin-Stoffwechsels*

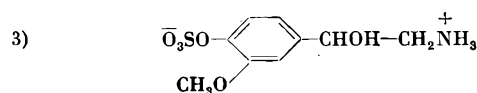
Es wird über Synthesen von folgenden vier Schwefelsäureestern von Produkten des Catecholamin-Stoffwechsels berichtet:



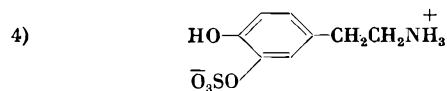
3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy-phenäthylamin



Kaliumsalz des (3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy-phenyl)-1,2-äthandiols



3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy- β -hydroxy-phenäthylamin



3-Hydroxysulfonyloxy-4-hydroxy-phenäthylamin

Die Arbeit wird demnächst in *extenso* in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Autoreferat

H.DAHN und H.P.SCHLUNKE (Laboratoire de chimie organique de l'Université de Lausanne), *Wanderung von Carbon-ester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung* (wird als Kurze Mitteilung im Januarheft der *Chimia* 18 [1964] veröffentlicht).

K.BERNAUER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Pronuciferin, ein Dienon-Alkaloid aus *Nelumbo nucifera* Gaertn.*

Aus den Keimblättern des asiatischen Lotus, *Nelumbo nucifera* GAERTN., konnte ein Alkaloid $C_{19}H_{21}NO_3$, Pronuciferin, isoliert werden. Auf Grund von IR-, UV- und NMR-Daten und der nachstehend beschriebenen Reaktionen wird für Pronuciferin die Strukturformel I abgeleitet¹.

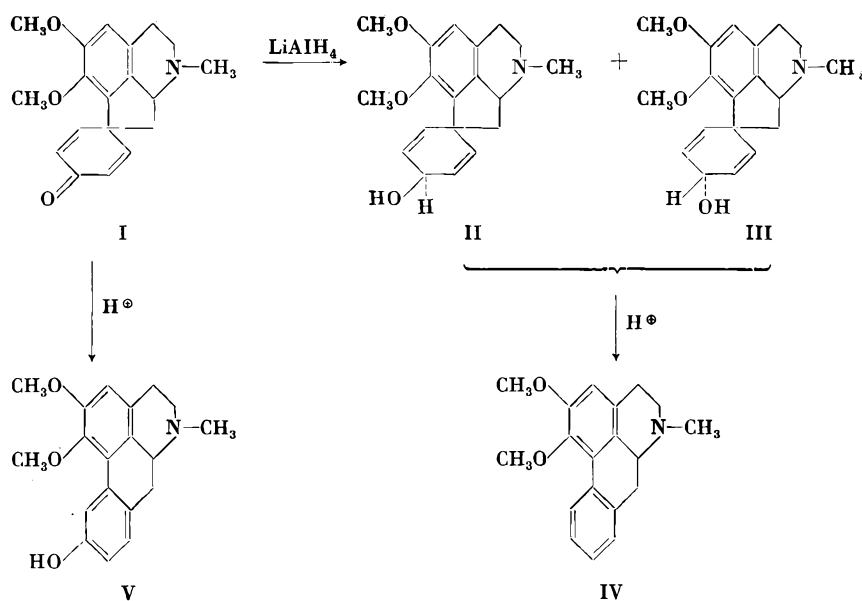
Bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ geht I in ein Gemisch der diastereomeren Alkohole II und III über, das durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt werden kann. Aus beiden Alkoholen entsteht durch säurekatalysierte Dienon-Benzol-Umlagerung das Alkaloid (-)-Nuciferin (IV).

Dienon-Phenol-Umlagerung des Pronuciferins liefert 3-Hydroxy-5,6-dimethoxy-aporphin (V), dessen Konstitution NMR-spektroskopisch bewiesen wird.

Pronuciferin ist identisch mit der von HAYNES und STUART aus *Croton* sp. isolierten² «Base A».

¹ Vgl. K. BERNAUER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1783.

² *J. Chem. Soc.* 1963, 1784, 1789.



Autoreferat

Verband Schweizerischer Abwasserfachleute

Besichtigung von Gewässerschutzanlagen. Den Mitgliedern des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute war am 4. und 5. Oktober 1963 Gelegenheit geboten, an einer Exkursion nach Bayern teilzunehmen, um Bauwerke zur Ableitung und Reinigung von Abwässern zu besichtigen. Unter der Führung des Vorstehers und eines Ingenieurs des Bayerischen Landesamtes für Wasserversorgung und Gewässerschutz in München wurde das Schlierachtal und das Gebiet des Tegernsees besucht, wo die Sanierung der Abwasserhältnisse besonders dringlich ist. Vor allem ist es die Stadt München, die wegen der Sicherung ihrer Trinkwasserquellen im Mangfalltal an der Erstellung von zwei im Bau befindlichen Kläranlagen großes Interesse hat. Aber auch für die Kurorte am Schliersee und am Tegernsee ist die Reinigung der Abwässer eine Notwendigkeit. Zudem ist zu erwähnen, daß der Tegernsee vor weiterer Verunreinigung bewahrt werden muß. Bereits heute fließen ihm keine Schmutzwässer aus den umliegenden Gemeinden mehr zu; denn eine um den See herumführende Ringleitung und die erstellten Pumpwerke leiten sämtliche Abwässer unterhalb des Sees in

den Mangfallbach. Auf diese Weise wird verhindert, daß die Eutrophierung, d. h. die Anreicherung von Pflanzennährstoffen im See und somit ein übermäßiges Algenwachstum, weiter zunimmt. Dabei handelt es sich grundsätzlich um gleiche Bauwerke, wie sie gegenwärtig in der Schweiz am Hallwilersee erstellt werden. Auch hier werden konsequent alle Abwässer nach dem Seeabfluß geleitet, wo die Kläranlage für die Gemeinden am Hallwilersee gebaut wird. Durch das Fernhalten von Pflanzennährstoffen vom See soll mit der Zeit ein Rückgang der Algenproduktion erzielt werden.

Das Klärwerk «Schlierachtal» wird nach seiner Inbetriebnahme die Abwässer der Gemeinden Schlierach, Hausham und Diesbach sowie einiger Industriebetriebe aufnehmen. Die Anlage ist für eine Abwassermenge von 40000 Einwohnern berechnet. – Das Klärwerk «Tegernsee» wird erstellt für die Abwässer der Gemeinden Bad Wiessee, Gmund, Kreuth, Rottach-Egern und die Stadt Tegernsee sowie von zwei Papierfabriken, einer Brauerei und einer Molkerei. Der Abwasserzufluß wird bei voller Belastung einer Abwassermenge von 50000 Einwohnern entsprechen. Beide Kläranlagen sind großzügig geplant und enthalten genügend Raumreserven für den Zuwachs in den nächsten zwanzig bis dreißig Jahren. Rund die Hälfte der Kosten werden durch Beiträge des Bundes, des Landes Bayern, des Regierungsbezirks und des Landkreises aufgebracht. Obwohl zwischen der Bauweise in Bayern und derjenigen in der Schweiz keine wesentlichen Unterschiede bestehen, fielen bei der Besichtigung doch manche Verschiedenheiten in der Lösung von Detailfragen auf.

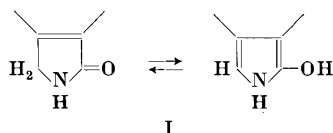
F. Zehender

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Séance du 23 octobre à Lausanne

H. PLIENINGER (Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg), *La Chimie des Pyrrolones et des Alkoxy-pyrroles*

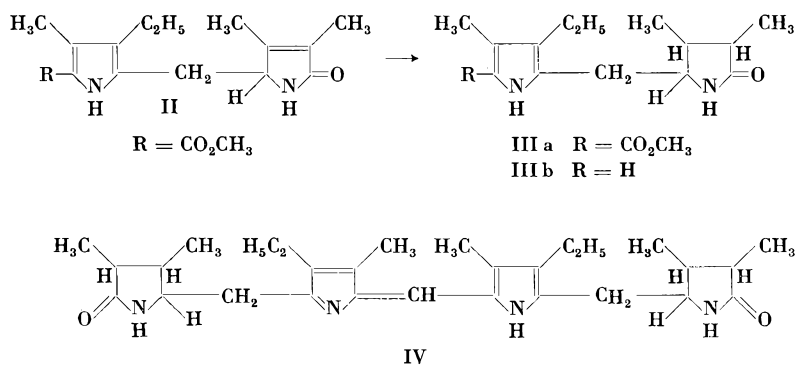
Δ³-Pyrrolone vom Typ I sind aus mehreren Gründen interessant: erstens wegen ihrer Tautomerieprobleme, die in einem Zusammenhang mit den Gallenfarbstoffen stehen, deren äußere Ringe Pyrrolonringe sind; weiterhin als Bausteine zur Darstellung von Gallenfarbstoffen, deren Synthese noch aussteht (Stercobilin und D-Urobilin).



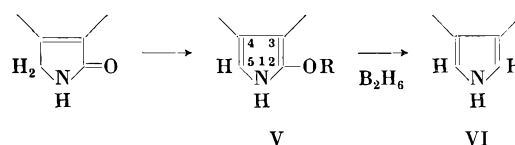
Schließlich sind zweikernige pyrrolonähnliche Verbindungen die Ursache der Stokvis-Reaktion (Pentdyopent-Reaktion), die in der klinischen Diagnose eine Rolle spielt.

Es wird berichtet, auf welchem Wege heute die Pyrrolone relativ leicht zugänglich sind, und anhand von IR- und Kernresonanzspektren nachgewiesen, daß die Δ³-Pyrrolone und ihre Alkylderivate in der Lactamform vorliegen.

Die Doppelbindung ist durch Einbeziehung in die Resonanz wenig reaktionsfähig. Die katalytische Hydrierung erfolgt erst bei 80° mit Raney-Nickel und 130 atü Wasserstoff. Hierbei entstehen Alkylpyrrolidone mit *cis*-ständigen Alkylgruppen. Die entsprechenden *trans*-Verbindungen erhält man bei der Reduktion mit Na in flüssigem Ammoniak. Auch Pyrrolmethyl-pyrrolone vom Typ II lassen sich hydrieren (zu IIIa). Aus IIIb läßt sich nun mit *o*-Ameisensäureester und BF₃ die

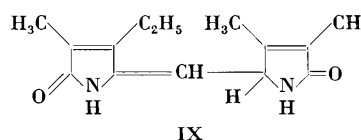
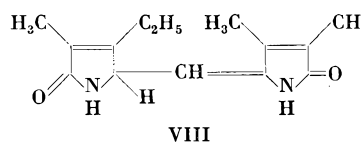
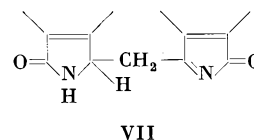


Verbindung IV darstellen; es handelt sich um die erste Totalsynthese eines Stercobilinoids. Für die Synthese des rac. Stercobilins bestehen keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr. Weiterhin wird über Reaktionen der 2-Alkoxy-pyrrole V berichtet, die aus den Pyrrolonen mit Triäthylxonium-fluorborat entstehen. Sie sind auffallend basisch und reagieren sehr leicht in der 5-Stellung mit elektrophilen Reagenzien. Besonders wichtig ist die Umsetzung der Alkoxy-pyrrole mit Diboran, die zu den *aa'*-freien Pyrrolen VI führt. Diese sind für Synthesen auf dem Gallenfarbstoff- und Porphyringebiet wichtige Ausgangsmaterialien.



Die Umsetzung mit Diboran ergibt auch einen günstigen Übergang von den Oxindolen zu den Indolen, und von Tetrahydronaphlostyrenen in die Benz-(cd)-indolreihe.

Schließlich wird auf zweikernige Pyrrolone eingegangen, die im Zusammenhang mit der Stokvis-Reaktion interessieren. Nach v. DOBENECK liegt hier der Typ VII zugrunde. Man kann diese Verbindungen auch ausgehend von den Alkoxy-pyrrolen (über Dialkoxydipyrromethene) gewinnen. Man kann aus den Pyrrolonen aber auch tautomere Verbindungen vom Typ VIII darstellen; diese zeigen merkwürdigerweise erst in der Alkalischemelze die Rotfärbung der Stokvis-Reaktion. Offenbar ist die Enolisierung behindert. Dies erkennt man auch daran, daß es gelingt, das Tautomerenpaar VIII und IX darzustellen.



Autoreferat

Séance du 11 novembre 1963 à Lausanne

Prof. Dr. H. LABHART (Ciba AG, Basel), *Physikalische Aspekte der Photochemie*

Die Energie der Quanten von sichtbarem und ultraviolettem Licht ist von der gleichen Größenordnung wie die chemischen Bindungsenergien. Absorption eines solchen Quants bedeutet daher einen wesentlichen Eingriff in die Struktur einer Molekel.

Nach Absorption eines Lichtquants geht in dichten Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern das Molekül innerhalb 10^{-12} sec in den tiefsten angeregten Singulettzustand über. Diese Zeit reicht im allgemeinen nicht aus für den Ablauf photochemischer Reaktionen. Durch Emission von Fluoreszenzlicht, durch Verwandlung von Energie in Wärme oder durch Übergang in den tiefsten Triplettzustand wird innerhalb 10^{-6} bis 10^{-8} sec der tiefste Singulettzustand deaktiviert. Verschiedene Untersuchungen (z. B. von DÖLLER und FÖRSTER über die Dimerisierung angeregter Pyrenmoleküle) haben gezeigt, daß in dieser Zeit in nicht zu viskosen Lösungsmitteln bei genügend hohen Konzentrationen auch bimolekulare Reaktionen ablaufen können. Infolge der großen Lebensdauer von 10^{-3} bis 1 sec des tiefsten Triplettzustandes wird dieser selbst bei relativ kleiner Entstehungsrate stark bevölkert und spielt daher bei photochemischen Reaktionen oft die ausschlaggebende Rolle (z. B. nach Untersuchungen von PORTER bei der Pinacolisierung von Benzophenon).

Um photochemische Reaktionen in ähnlicher Weise voraus-sagen zu können wie thermische Reaktionen von Molekülen im Grundzustand, ist es nötig, die Eigenschaften in den erwähnten, für die Photochemie ausschlaggebenden angeregten Zuständen zu kennen. «Self consistent field»-Pariser-Parr-Pople-Berechnungen ermöglichen eine befriedigende Abschätzung der Eigenschaften angeregter Moleküle. Die Voraussagen bezüglich der Ladungsverteilung in den tiefsten angeregten Singulettzuständen einiger mono- und disubstituierter Benzolderivate konnten durch experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes aus der Beobachtung der Bandenverschiebung in starken elektrischen Feldern nachgeprüft und bestätigt werden¹. Photochemische Chlorierung von Chlorbenzol führte in Übereinstimmung mit der anhand der theoretischen Ladungsverteilung aufgestellten Vermutung teilweise zu *m*-Dichlorbenzol, welches bei der thermischen Reaktion nur in sehr geringem Maße erhalten wird.

¹ *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1314.

Autoreferat

Die Eidgenössische Strahlenschutzverordnung und ihre Vollzugsvorschriften

Im Oktober dieses Jahres sind vom Eidgenössischen Departement des Innern ergänzende Vorschriften zur Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung erlassen worden und am 1. November 1963 in Kraft getreten. Diese neuen Verfügungen befassen sich mit drei künstlichen Strahlenquellen, die schon lange vor Beginn des Atomzeitalters verwendet wurden und die nicht nur für das Betriebspersonal, sondern auch für die Allgemeinheit von Bedeutung sind. Es handelt sich um die medizinischen Röntgenanlagen, die Leuchtzifferblätter an Uhren und die Schuhdurchleuchtungsapparate. An einer von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie einberufenen Pressekonferenz, die unter der Leitung von Professor P. LERCH stand, orientierten berufene Fachleute in fünf Kurzreferaten über die neue Strahlenschutzverordnung im allgemeinen und die drei neu hinzugekommenen Verfügungen im speziellen.

Dr. R. SCHÄETI (Generalsekretär der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt, Luzern), *Juristische Aspekte*

Die am 1. Mai 1963 in Kraft getretene Strahlenschutzverordnung will ihr Ziel vor allem durch Vorschriften über Verwaltungs- und über technische Maßnahmen erreichen. Ein ausgewogenes

System von Bewilligungspflichten soll verhüten, daß gefährliche Tätigkeiten ohne Vorprüfung der nötigen Sachkenntnis und Schutzvorkehrungen ausgeübt werden. Zuständig für Bewilligungserteilungen sind für die Ein- und Ausfuhr das Eidgenössische Gesundheitsamt (EGA) und für die übrigen Fälle die Kantone. Ausgenommen hiervon sind Atomanlagen, radioaktive Kernbrennstoffe und Rückstände, die dem Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement und der Eidgenössischen Kommission für die Sicherheit von Atomanlagen unterstehen. Für Heimarbeit dürfen keine Bewilligungen erteilt werden. Besondere Bedeutung wird der Kontrolle der technischen Sicherheitsvorkehrungen beigemessen, die bei den der obligatorischen Unfallversicherung unterstehenden Betrieben durch die SUVA, in allen übrigen Fällen durch das EGA ausgeführt werden. Neben den technischen Vorschriften sieht die neue Verordnung auch medizinisch-prophylaktische Maßnahmen vor, die bis zum Arbeitsausschluß gehen können. Die Eidgenössische Strahlenschutzverordnung deckt sich mit internationalen Bestimmungen, was der Schweiz erlaubt, am 1. August dieses Jahres das entsprechende Abkommen der Internationalen Arbeitsorganisation zu ratifizieren.

Dr. G. WAGNER (Chef der Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes), *Biologische und technische Aspekte*

Da das beginnende Atomzeitalter zu einer zunehmenden Strahlenbelastung des Menschen führt, hat man auch diejenigen Strahlenquellen, die schon vorher existierten, einer kritischen Prüfung unterzogen. Die Wirkung großer Strahlendosen auf den menschlichen Organismus ist heute recht gut bekannt, über die Wirkung kleiner Dosen weiß man dagegen noch weit weniger. Eine der wichtigsten Fragen ist die, ob es einen Schwellenwert für Strahlenwirkungen gibt. Bis zum Beweis des Gegenteils muß damit gerechnet werden, daß es keinen solchen Schwellenwert gibt. Die Wahrscheinlichkeit eines Strahlenschadens wird zwar bei kleinen und kleinsten Dosen verschwindend gering, aber nie gleich Null. Daraus ergibt sich das Grundprinzip, dem die Strahlenschutzgesetzgebung heute in allen Ländern folgt: *Die Strahlenbelastung des Menschen soll reduziert werden, wo immer dies möglich ist.* Künstliche Strahlenbelastungen können durch geeignete Vorschriften und Apparaturen und vor allem durch Disziplin der verantwortlichen Personen reduziert werden. Dies gilt besonders in der Medizin, der Uhrenindustrie und bei den Schuhdurchleuchtungsapparaten. Bei den Schuhdurchleuchtungsapparaten ging es bei der Ausarbeitung der Strahlenschutzverordnung hart an einem allgemeinen Verbot vorbei. Es waren formalrechtliche Gründe, die – zum Bedauern des EGA – ein Verbot als zu strenge Maßnahme erscheinen ließen.

R. LE COULTRE (Chef der Technischen Abteilung der Fédération Suisse des Associations de Fabricants d'Horlogerie, Biel), *Uhren mit Leuchtzifferblättern*

Die Leuchtfarbe der Zifferblätter von Uhren besteht größtenteils aus Zinksulfid, das durch eine winzige Menge radioaktiver Substanz aktiviert wurde. Es gibt diese Leuchtzifferblätter seit mehr als fünfzig Jahren, und sie bildeten wahrscheinlich die erste industrielle Anwendung der Atomenergie. Des Problems einer eventuellen Gesundheitsschädigung wurde man sich indessen erst im Zusammenhang mit den Atomexplosionen bewußt. Im Mai 1959 wurde eine wissenschaftliche Kommission der Uhrenindustrie gegründet, die dieses Problem untersuchen und eine auf die schweizerische Uhrenindustrie anwendbare Sicherheitsnorm ausarbeiten sollte. Die neuen Verfügungen über Leuchtzifferblätter stützen sich auf die Untersuchungen dieser Kommission. Vom 1. Januar 1964 an dürfen nur noch Uhren in den Handel kommen, die den folgenden Vorschriften entsprechen:

- Es wird eine Höchstgrenze der Aktivität für die am meisten verwendeten Isotope festgesetzt, die nicht nur der Gefahr der äußeren Bestrahlung Rechnung trägt, sondern auch der rein zufälligen, daß diese Substanzen eingeatmet oder verschluckt werden. Die schweizerische Uhrenindustrie hofft, daß diese Sicherheitsnorm als Grundlage für eine internationale Norm dienen kann.
- Die Verfügung unterscheidet zwischen gewöhnlichen Uhren und Spezialuhren (z. B. zum Tauchen, für Piloten), für welche höhere Aktivitäten gestattet sind, die aber meldepflichtig sind. Für Taschenuhren ist die Verwendung von radiumhaltiger Leuchtfarbe untersagt.

Auf industrieller Ebene gelten folgende Vorschriften:

- Die Fabrikation von Leuchtfarbe muß in spezialisierten Fabriken erfolgen.
- Die Übermalung der Zifferblätter und Zeiger darf nur in Ateliers ausgeführt werden, die den neuen Sicherheitsvorschriften entsprechen. Die Heimarbeit muß verschwinden.
- Reparaturen an Leuchtzifferblättern dürfen ebenfalls nur noch in spezialisierten Ateliers ausgeführt werden.

Dr. H. R. RENFER (Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Radiologie und Nuclearmedizin, Bern), *Medizinische Röntgenanlagen*

Die seit Jahrzehnten bestehenden Richtlinien der Schweizerischen Gesellschaft für Radiologie und Nuclearmedizin zum Strahlenschutz in medizinischen Betrieben bildeten die Basis für die Ausarbeitung der neu vorliegenden Verfügung. Die neuen Vorschriften bedingen eine Reihe von Abänderungen und Verbesserungen an den bestehenden Röntgenanlagen, die zum

Teil mit erheblichen Kosten verbunden sind. Immerhin entsprechen die bisherigen Röntgenanlagen bereits weitgehend den verlangten Anforderungen, da die Hersteller schon seit Jahren die internationalen Empfehlungen berücksichtigten. Die intensivere Ausbildung des Arztes in Radiologie, speziell in Hinsicht auf Strahlenbiologie, Strahlenschäden und Strahlenschutz, wird sicher auch ihre Früchte tragen und trotz des immer noch steigenden Umfanges der medizinischen Strahlenanwendung die Belastung des Patienten auf das wünschbare Minimum herabsetzen.

Dr. E. WETTSTEIN (Oberingenieur der Materialprüfanstalt und Eichstätte des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, Zürich), *Schuhdurchleuchtungsapparate*

Schuhdurchleuchtungsapparate werden in der Schweiz seit Mitte der dreißiger Jahre angewendet. Ein generelles Verbot, wie beispielsweise in Frankreich, würde zwar der Strahlenschutzforderung ideal entsprechen, doch konnte der Nachweis erbracht werden, daß sich die Apparate so bauen lassen, daß eine ernstliche Gefährdung für das Personal und die Kunden ausgeschaltet werden kann. Immerhin ist nach der neuen Verfügung ihre Anwendung für Kinder unter zehn Jahren verboten, weil sich im Fuß- und Beinskelett von Kindern noch blutbildendes Knochenmark befindet. Die Rückbildung dieses roten Knochenmarkes erfolgt im wesentlichen im Alter von sechs bis zehn Jahren. Schon vor dem Inkrafttreten der Verordnung wurden freiwillig etwa fünfhundert Apparate durch Umbau den neuen Vorschriften angepaßt. Für die übrigen Apparate ist eine Übergangsfrist bis Ende 1964 festgelegt. Sämtliche Apparate müssen künftig in Zeitabständen von drei bis fünf Jahren am Aufstellungsort nachgeprüft werden.

T. B.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat September 1963, kumulativ für Januar bis September 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahrs, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962
Maschinen und Apparate	194761	1767860	189441	1648511	114345	1242171	116026	1179900
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	52752	430746	49628	378752	47465	410247	45020	397142
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37564	313524	34340	291235	18717	172881	17022	159655
Diverse Fahrzeuge	3827	40307	4403	54714	86175	1035931	83663	1071939
Diverse Metalle	46847	371609	40370	348211	131033	1201927	131949	1305869
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	36459	265432	33230	211323	48282	313747	27724	244356
Uhren	136073	1028494	131748	995164	3593	33831	3708	32596
Chemische Erzeugnisse	153032	1471357	148665	1361860	107681	959549	95073	905544
Textilien *	98455	830864	93859	789140	114669	967297	92259	840708
Erzeugnisse übriger Industrien	125586	930041	109242	829721	464911	3986475	406253	3562111
Total	885356	7450234	834926	6908631	1136871	10324056	1018697	9699820

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 6,0 % + 7,8 %

+ 11,6 % + 6,4 %

* Ohne Position 5910.01.

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1963, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963	September 1962	Total Jan.-Sept. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	2204	21178	2115	20929	12169	104705	10736	98431
Organische chemische Erzeugnisse	29	44668	451251	48142	403476	30164	275126	29767	270417
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	34983	317161	34168	306354	5102	53313	4151	48382
Düngemittel	31a	397	1923	188	1703	4906	34374	3167	31569
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitten und Tinten . .	32	39779	382570	35697	348330	7164	61367	6181	60165
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	6643	58288	5164	48538	4459	36310	3352	29185
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4143	37249	4008	34844	2614	24198	2218	21214
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	671	6350	768	6065	941	10122	1079	10102
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	105	1312	230	2888	340	2727	258	2378
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37c	7	148	21	153	513	2708	377	2497
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	6303	82241	6742	85111	5911	48798	5985	47186
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	9736	81687	8249	76765	16789	163883	13951	152184
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div.e	3393	29999	3173	26704	16609	141918	13851	131834
Total		153032	1471357	148665	1361860	107681	959549	95073	905544

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+2,9%

+8,0%

+13,3%

+5,1%

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.

Brasilien

Laut SUMOC-Instruktion 254 vom 13. Oktober 1963 hat Brasilien das Depot, das für Kurskontrakte gestellt werden muß, von 80 % auf 100 % des Cruzeirowertes erhöht. Der Importeur erhält gegen dieses Depot Wechsel des Banco do Brasil mit einer Laufzeit von 180 Tagen.

Costa Rica

Gemäß dem am 1. September 1963 veröffentlichten Gesetz Nr. 3145 wurde ein neuer Zolltarif in Kraft gesetzt.

Irak

Mit der Verordnung Nr. 3 wurden Mitte April 1963 132 Artikel von der Einfuhrgenehmigungspflicht befreit. Die entsprechenden Bestimmungen sind nun durch die Verordnung Nr. 5 des Handelsministeriums widerrufen worden.

Uganda

In *The Uganda Gazette* wurde der «Weights and Measures Act, 1963» veröffentlicht, welcher neben dem bisherigen Yard-Pound-Gallon-System das metrische System einführt. Der Zeitpunkt des Inkrafttretens des Gesetzes wird auf dem Verordnungswege bestimmt werden. Nach einer weiteren Vorschrift des Erlasses müssen alle fertig verpackten Waren nunmehr mit der genauen Mengenangabe versehen sein.

Iran

Die bisherige Einfuhrsteuer von 6 %, deren Ertrag den Gemeinden als Ausgleich für die aufgehobenen Wegezölle zukommt, ist auf 7 ½ % erhöht worden.

Birma

General NE WIN hat am 19. Oktober 1963 ein Gesetz erlassen, nach welchem die Regierung ermächtigt wird, Privatgesellschaften, private Organisaionen und sonstige Privatunternehmen, die Handel oder Gewerbe betreiben, zu verstaatlichen. Ein Ausschuß soll über die Entschädigungszahlungen an die bisherigen Eigentümer befinden.

Kolumbien

Gemäß Verordnung Nr. 467/1963 unterliegen nunmehr alle Vertreter in- und ausländischer Firmen der Registrierungs-pflicht. Dieser ist durch die Eintragung in ein öffentliches Register der Handelskammer am Sitz des Vertreters zu genügen. Die vertretene Firma hat zu diesem Zweck eine Bestätigung auszustellen, welche die Person des Vertreters, den Vertretungsbezirk und die Art der Ware oder der Dienstleistung zu enthalten hat.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Advances in Cancer Research, Vol. 7. Herausgegeben von A. HAD-DOW und S. WEINHOUSE. X + 599 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 18.00. – In den *Advances in Cancer Research* kommen seit nunmehr zehn Jahren die vielfältigen, mit dem Krebsproblem zusammenhängenden Forschungsrichtungen in Übersichtsartikeln zur Darstellung. Im vorliegenden 7. Band ist das Hauptgewicht auf Fragen der Carcinogenese gelegt worden. Ein Artikel von J. W. BEARD bietet einen klaren und umfassenden Überblick über die durch Viren bedingten neoplastischen Erkrankungen in Vögeln, wobei die aktuellen Probleme in der Wechselwirkung von Virus und Krebszelle sehr gut formuliert sind. Von G. NEGRONI stammt eine weitere Übersicht über Tumoviren und über die Frage der Unterscheidung von nicht-cancerogenen Begleitviren. Diese Arbeit schließt sich an eine Reihe anderer, kürzlich publizierter Zusammenfassungen über die Virus-Carcinogenese an und entspricht deshalb vielleicht weniger einem Bedürfnis als die anderen Artikel dieses Bandes. E. FARBER behandelt die verschiedenen Aspekte der Äthionin-Carcinogenese, welche deshalb von besonderem Interesse sind, da es sich hier um eine krebserzeugende Substanz mit Antimetabolit-Charakter handelt. Weiterhin kommt in einem Artikel von P. KOTIN und H. L. FALK die aktuelle und praktisch bedeutsame Frage der Erzeugung von Lungenkrebs durch die Luftverunreinigung in städtischen und industriellen Bezirken zur Darstellung. Zwei Artikel befassen sich mit einem der Hauptprobleme der Chemotherapie des Krebses, nämlich der Resistenz von Krebszellen gegen carcinostatische Arzneimittel: R. W. BROCKMANS Zusammenfassung behandelt in sehr klarer Gliederung sowohl den Wirkungsmechanismus der wichtigsten Carcinostatica wie auch die heutigen Kenntnisse über die biochemischen Mechanismen, auf denen eine Resistenz gegenüber diesen Hemmstoffen beruht; D. J. HUTCHISON andererseits bietet eine außerordentlich gründliche Zusammenstellung von Beobachtungen über das auch klinisch sehr wesentliche Phänomen, daß Resistenz gegenüber einem Hemmstoff mit einer Resistenz oder aber einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber einem zweiten Cytostaticum verbunden ist (Kreuzresistenz bzw. kollaterale Empfindlichkeit). W. M. C. BROWN und I. M. TONCH schließlich geben eine gedrängte und sehr klare Darstellung über eine regelmäßig bei chronischer myeloischer Leukämie gefundene Abnormalität der Chromosomen-Morphologie, welche mit dem neoplastischen Charakter der betreffenden Zellen in direkter kausaler Beziehung stehen dürfte. Zusammenfassend stellen die *Advances in Cancer Research* in diesem neuen Band wiederum einen äußerst wertvollen Beitrag zu einer Synthese des Wissens auf dem Gebiete der Krebsforschung dar.

R. Schindler

The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis. Von V. V. NALIMOV. X + 294 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Paris/Frankfurt 1963. Gebunden 84 s. – Das Buch führt den Leser in anschaulicher Weise in das Wesen der Statistik ein. Die Darstellung der einzelnen Kapitel ist so gehalten, daß jeder Leser, der über einfache mathematische Kenntnisse verfügt, folgen kann. Anhand leicht verständlicher Beispiele aus der analytischen Chemie wird die Berechnung der statistischen Parameter erläutert. Zur Überprüfung von Analysenergebnissen werden verschiedene statistische Testverfahren dargestellt, u. a. *t*-Test, *F*-Test, χ^2 -Methode, Bartlett-Kriterium, wobei die Anwendung jeweiligen durch eines oder mehrere zutreffende Beispiele erläutert wird. Streuungszерlegung und die Methode der linearen Regression werden ausführlich behandelt. Besonders hervorgehoben zu werden verdienen noch die Darstellung der sequenziellen Prüfverfahren und die Beschreibung einiger nicht-parametrischer Tests. Das Buch schließt mit einigen Hinweisen auf Versuchsplanung und Dokumentation und einem Appendix mit Tafeln zu den besprochenen Prüfverfahren. H. Thöni

Kunststoff-Bestimmungstafel. Von H. J. SAECHTLING. Vierte, erweiterte Auflage, bearbeitet von ANNELESE KRAUSE. Verlag Hanser, München 1963. DM 3.20. – Die kleine Tafel gibt eine Übersicht über einfache chemische und physikalische Prüfmethoden der für Kunststoffe verwendeten wichtigsten Unipolymeren und einiger weniger Copolymeren. Die angegebenen Prüfmethoden sind durchwegs zuverlässig. Da die Untersuchungen mit einfachsten Mitteln ohne weitgehende Kenntnisse der makromolekularen Chemie ausgeführt werden können, dürften diese Tafeln ein wertvolles Hilfsmittel für alle Praktiker sein, die in irgendeiner Weise an der Untersuchung von Kunststoffen interessiert sind.

H.-G. Elias

Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds. Von F. M. DEAN. VIII + 661 Seiten. Butterworth, London 1963. Gebunden 120 S. – Der Autor hat den Versuch unternommen, alle Naturstoffe, die einen sauerstoffhaltigen Ring besitzen, in einer Gesamtschau darzustellen. Die große Zahl der oft sehr verschiedenen Verbindungen wird in 17 Gruppen eingeteilt, von denen jede als gemeinsames Strukturmerkmal einen bestimmten sauerstoffhaltigen Ring besitzt und in einem Kapitel behandelt wird: 1. Furane, 2. Hydrofurane und Lignane, 3. Butenolide und Tetrone, 4. Pyrone und Pyrane, 5. Benzofurane, 6. Cumarine, 7. Chromene und Chromane, 8. Chromone und Chromanone, 9. Xanthone, 10. Flavone und Flavonole, 11. Flavanone, 12. Isoflavone und Isoflavanone, 13. Anthocyane, 14. Catechine, 15. Isochromene, 16. Komplexe Verbindungen, 17. Seltene Ringsysteme. In Kapitel 16 werden Verbindungen mit zwei oder mehr sauerstoffhaltigen Ringen besprochen, während in Kapitel 17 Verbindungen mit 3-, 4- und 7gliedrigen Ringen und solche mit mehr als einem Sauerstoffatom pro Ring, wie z. B. die Depsidone, behandelt werden. Ausgeschlossen sind die eigentlich in diese Übersicht gehörenden Zucker. Dagegen wird die Chemie der Bufadienolide, Herzglykoside und Saponine, soweit sie ihre sauerstoffhaltigen Ringe betrifft, in den entsprechenden Kapiteln behandelt. Gelegentlich wird die Einteilung zu streng gehandhabt. Es ist z. B. nicht einzusehen, warum so nahe verwandte Verbindungen wie Plumierid und Plumiericin in zwei verschiedene Kapitel, nämlich 4 und 16, eingeteilt werden. Ein abschließendes 18. Kapitel behandelt die Biogenese der beschriebenen Substanzklassen. – Jedes Kapitel beginnt mit der Unterteilung der Gruppe in verschiedene Typen und einer Diskussion der gemeinsamen Reaktionen. Insgesamt dreißig Tabellen erleichtern die Übersicht. Es folgen Angaben über Vorkommen, Eigenschaften, Strukturaufklärung und Synthese der einzelnen Verbindungen. Saubere Formelbilder begleiten den Text. Die sehr gedrängte Darstellung erlaubte es, auf den insgesamt 630 Seiten eine erstaunliche Fülle von Information unterzubringen. Ein Index der im Text erwähnten Pflanzen und Mikroorganismen sowie ein Verzeichnis der Verbindungen beschließen das Buch. Die Literatur wurde bis Ende 1961 berücksichtigt. Die handliche und preiswerte Neuerscheinung ist sehr zu begrüßen, besonders da eine moderne Übersicht in Buchform über die behandelten Substanzklassen, mit Ausnahme der flavanoiden Verbindungen, fehlt. H. Gerlach

Molecular Vib-Rotors. The Theory and Interpretation of High Resolution Infrared Spectra. Von H. C. ALLEN jr. und P. C. CROSS. VIII + 324 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 105 s. – Mit der Weiterentwicklung der Meßtechnik in der Infrarotspektroskopie sind weitere Einzelheiten der Spektren der Forschung zugänglich geworden. Hiezu gehört die durch die Wechselwirkung von Vibration und Rotation hervorgerufene Feinstruktur der Vibrationsspektren. Die Analyse der Feinstruktur liefert Aussagen über die Rotation der untersuchten Molekel und bildet eine wertvolle Ergänzung zur Mikrowellenspektroskopie, da damit auch Molekeln untersucht werden können, die kein permanentes Dipolmoment besitzen und somit kein Mikrowellenspektrum liefern. – Das vorliegende Werk bringt eine eingehende Darstellung der Theorie und der Arbeitsmethoden dieses Zweiges der Infrarotspektroskopie. In den ersten fünf Kapiteln wird die Theorie des starren Kreisels und der verschiedenen Approximationen der Wechselwirkung zwischen der Rotation und der Vibration entwickelt. Die Autoren haben hier auch die neuen Arbeiten zu diesem Problemkreis zusammengestellt, die bisher nur ziemlich verstreut in der Originalliteratur zu finden waren. Die Darstellung der Theorie erfolgt in einer äußerst klaren und eleganten Weise, die das Studium dieses Buches zu einem wahren Genusse machen. Auf die Einführung in die Theorie der Molekülschwingungen wurde mit Recht verzichtet und auf die bereits vorhandene Literatur verwiesen. In drei weiteren Kapiteln wird auf die praktische Anwendung der entwickelten Theorie auf die Vibrations-Rotationsbanden der drei Kreiseltypen eingegangen und anhand von vielen instruktiven Beispielen erläutert. Die ausführlichen Hinweise zur Auswertung der Messungen zeigen, wie sehr die Autoren auf eine objektive und genaue Interpretation der Messungen Gewicht legen und wie sie ihre große Erfahrung auf diesem Gebiet dem Leser weitergeben. In einem Anhang sind alle Tabellen zusammengestellt, die zur Berechnung und Auswertung der Spektren benötigt werden. – Die theoretischen und anwendungstechnischen Kapitel ergänzen einander vorzüglich und ergeben eine wertvolle und nützliche

Monographie über das Spezialgebiet der Vibrations-Rotations-wechselwirkung. Die saubere graphische Gestaltung und der sorgfältige Druck mögen ebenfalls hervorgehoben werden. A. Bauder

Fuel Cells. Chemical Technology, a Series of Monographs, Vol. 1. Herausgegeben von W. MITCHELL. XVI + 442 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 15.00. – Ältere Chemiker dieses Landes werden sich noch lebhaft der markanten Erscheinung Professor BAURS und seiner Pionierarbeiten auf dem Gebiete der Brennstoffelemente erinnern, und sie werden mit Interesse das vorliegende Buch, das Beiträge einer Reihe führender Forscher enthält, zur Hand nehmen, um festzustellen, wie weit heute die Realisierung solcher Elemente gediehen ist. – Daß Brennstoffelemente vom thermodynamischen Standpunkte aus sehr attraktiv sind, war schon damals klar und wird hier erneut und mit neuesten Unterlagen, ergänzt von EISENBERG, dargelegt. Und ebenso klar war, daß auf seiten der Elektrodenkinetik beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden sein würden. Den heutigen Stand der Technik erläutert ein Kapitel von HEATH und SWEENEY. Weitere Kapitel bringen eine detaillierte Diskussion bisheriger Erfahrungen an Brennstoffelementen im engeren Sinne, an Wasserstoff/Sauerstoff- (bzw. Luft-) Elementen unter verschiedenen Bedingungen, an Elementen unter Verwendung von Ionenaustauschermembranen und schließlich an Na-Amalgam-Elementen. Es ist kennzeichnend, daß die meisten Kapitel dieses Buches von Autoren stammen, die in Forschungslaboratorien der Industrie tätig sind, denn die Probleme, die sich heute stellen, betreffen mehr die technische Ausgestaltung als die Grundlagen. – Werden Brennstoffelemente neben andern Energiequellen in naher Zukunft konkurrenzfähig werden? Man möchte noch daran zweifeln, trotz des optimistischen Tones, den mehr oder weniger alle Beiträge dieses Buches ausstrahlen.

K. Huber

Kleines Kunststoff-Wörterbuch. Maschinen und Verfahren. In sechs Sprachen. Von A. M. WITFOHT. XII + 218 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 22.–. – Nach den kunststofftechnischen Wörterbüchern, in denen die Fachausdrücke aus den Gebieten der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung der Kunststoffe sowie der Materialprüfung in vorzüglicher Weise behandelt wurden, liegt nun ein kleines Kunststoffwörterbuch des gleichen Verfassers über Maschinen und Verfahren vor, in dem die Übersetzung der Fachausdrücke in sechs Sprachen, nämlich: Deutsch, Englisch, Französisch, Spanisch, Italienisch und Holländisch, enthalten ist. Das kleine handliche Werk lehnt sich in der Ausführung an die früheren Ausgaben des Verfassers an und behandelt alle gebräuchlichen Fachausdrücke auf dem betreffenden Gebiet. – Bei der großen Anzahl von Publikationen auf dem Kunststoffgebiet in den verschiedenen europäischen Ländern ist ein solches Wörterbuch sehr zu begrüßen. Es bietet sowohl dem Wissenschaftler wie dem Anwender und Verkäufer von Kunststoffen bei der Übersetzung der Originalliteratur eine wertvolle Hilfe und kann aus diesem Grunde jedem auf dem Kunststoffgebiet Tätigen empfohlen werden.

H. Hopff

Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. II: *Toxicology*. Von F. A. PATTY. Zweite, erweiterte Auflage. XXXII + 2377 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 300 s. – Während in Band I dieses Werkes das Schwergewicht auf das Gebiet der industriellen Hygiene gelegt worden ist, widmet sich der nun in seiner zweiten Ausgabe vorliegende Band II mit dem Untertitel *Toxicology* den potentiellen Gefahren, die den Menschen durch eine sehr große Zahl industriell verwendeter Chemikalien drohen. Die Eigenschaften dieser Substanzen, ihr Auftreten und ihre Verwendung, die Methoden zu ihrer Erkennung und Bestimmung sowie hauptsächlich ihre toxikologische Bedeutung und die Kontrollmaßnahmen zur Verhütung von Schädigungen finden Erwähnung, teils in sehr ausführlicher Weise, teils in zusammengefaßter Form. Bei der großen Zahl der Gewerbe-, Industrie- und Zivilisationsgifte, mit denen der heutige Mensch in seiner Berufsausübung und in der Freizeit in Berührung kommt, ist es nicht erstaunlich, daß dieser Band zu einem Riesenwerk von über 2300 Seiten angewachsen ist. – In 28 Kapiteln besprechen achtzehn Autoren die verschiedenen toxikologisch wichtigen Stoffklassen, nämlich: die Halogene und ihre Verbindungen, die starken Alkalien, die Halbmetalle Arsen, Phosphor, Selen und Tellur mit ihren Verbindungen, die anorganischen Verbindungen von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, das Blei (dem dank seiner großen Bedeutung als Industrie- und Verkehrsgift ein ganzes Kapitel von fast 50 Seiten gewidmet ist), die übrigen Schwermetalle, dann die Kohlenwasserstoffe, die Chlorkohlenwasserstoffe, die phenolischen Verbindungen, die Alkohole und Glykole sowie die aus ihnen ableit-

baren Verbindungen, die Äther, Ketone, Säuren und Säurederivate inklusive Ester, die organischen Phosphate, die Aldehyde, Cyanide und Nitrile und schließlich die Amine und übrigen Stickstoffverbindungen. Im 29. und letzten Kapitel faßt der Hauptherausgeber des Werkes, F. A. PATTY, welcher auch als Autor von drei weiteren Kapiteln dieses Bandes zeichnet, in knapp 70 Seiten die potentiellen Gefahren durch Gewerbegifte zusammen, die in den verschiedenen Industriezweigen auftreten können. – Das Buch ist so geplant und angelegt, daß es als praktisches Nachschlagewerk dienen kann für jeden, der sich für die durch Kontakt mit industriellen Chemikalien auftretenden Gefahren interessiert oder mit der Gesundheitserhaltung von mit solchen Chemikalien in Berührung kommenden Personen beschäftigt ist. Bei der Stoffauswahl wurde, so schreibt der Hauptautor in seinem Vorwort, Wert darauf gelegt, daß möglichst alle in «carload prince lists» vorkommenden Chemikalien gebührend Berücksichtigung finden. Besprochen werden nicht nur diejenigen Substanzen, deren Giftwirkung bekannt und die deswegen auch gefürchtet sind, sondern auch die Chemikalien, über deren Toxizität nur unvollständige oder sich widersprechende Daten vorliegen. Im vorliegenden Werk sind denn auch bedeutend mehr Verbindungen berücksichtigt als in jedem früheren seiner Art. – Jeder praktische Toxikologe, sei er nun als Chemiker oder als Arzt in diesem Grenzgebiete tätig, wird sich sicherlich nach kurzer Einsicht in die Fülle des vorliegenden Werkes zu seinem Ankauf entscheiden und den Band als Nachschlagewerk in seiner Handbibliothek griffbereit halten. Aber auch der Gewerbeamte oder der in industriellen Gebieten praktizierende Mediziner und nicht zuletzt der industriell tätige Chemiker wird aus der Einsicht in die gewaltige Sammlung toxikologischer Informationen Nutzen ziehen können. – Nicht alle Kapitel sind gleich konzentriert und prägnant geschrieben. So scheint uns, daß – im Vergleich mit gewissen anderen Schwermetallen – dem Blei eher zuviel Raum gewährt worden ist. In diesem Kapitel liegt geradezu eine Monographie vor, während andere toxikologisch ebenfalls wichtige Metalle in drei bis vier Seiten im Stil eines Handbuchs erfaßt werden konnten. – Bei einem Werk wie dem vorliegenden ist es natürlich nicht zu umgehen, daß sich auch einige unklare oder unrichtige Aussagen einschleichen können. So steht z. B. im Kapitel über Halogene, daß Fluor mit Metallen nur langsam reagiert, und bei der Besprechung der Cyanursäure wird erwähnt, daß von dessen zwei tautomeren Formen die «Amidform» überwiege. Solche Schönheitsfehler treten jedoch, wie auch Druckfehler, nicht allzu oft auf; sie tun dem Wert des Werkes keinen Abbruch. – Wir glauben, daß die Autoren und Herausgeber mit der Zusammenstellung dieses Handbuchs dem Toxikologen ein sehr willkommenes Hilfsmittel zur Verfügung gestellt haben, nach dem er oft greifen wird. Im Lichte seines Umfangs und der großen Fülle von Information, die es bietet, ist der Preis sicher nicht als Überforderung zu betrachten.

H. Brandenberger

Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. 3. Von R. A. RAPHAEL, E. C. TAYLOR und H. WYNBERG. 332 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 105 s. – Der dritte Band in der Reihe *Advances in Organic Chemistry* enthält vier Beiträge. R. I. REED behandelt die Anwendung der Massenspektroskopie für Strukturaufklärungen (73 Seiten). Nach einer kurzen Zusammenstellung der beobachteten Fragmentierungen bei den verschiedenen Verbindungsklassen und funktionellen Gruppen wird anhand von zwölf Massenspektren komplexer Moleküle das Vorgehen und die Möglichkeiten für die Ableitung entsprechender Strukturen demonstriert. Auf 83 Seiten gibt D. M. BROWN eine Übersicht über die neueren Entwicklungen auf dem wichtigen Gebiet der Phosphorylierung. Die restlichen beiden Artikel, die sich ergänzen, behandeln das für den Synthetiker wichtige Gebiet der Schutzgruppen, über das bis jetzt eine umfassende Zusammenstellung fehlte. R. A. BOISSONNAS bespricht selektiv entfernbare Schutzgruppen für die Aminofunktion bei Peptidsynthesen (32 Seiten), während J. F. W. McOMIE die übrigen in der Literatur erwähnten Schutzgruppen systematisch zusammengestellt hat und kritisch bespricht (104 Seiten; 613 Literaturzitate). Ganz besonders diese beiden letzten Beiträge werden den vorliegenden dritten Band dieser wertvollen Reihe für den synthetisch arbeitenden Chemiker unentbehrlich machen. Der übersetzte Preis von Fr. 68.25 für ein Buch von 332 Seiten dürfte jedoch der wünschbaren weiten Verbreitung entgegenstehen.

O. Stamm

Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung. Von A. SCHAEFFER. Technische Fortschrittsberichte, Band 60. XVI + 304 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1963. Gebunden DM 38.90. – Das vorliegende Buch ist in der Reihe der Technischen Fortschrittsbe-

richte (herausgegeben von Prof. Dr. A. RIECHE) als Band 60 erschienen. Diese Fortschrittsberichte sollen, wie in der Einleitung gesagt wird, den Leser in kurzer, übersichtlicher Form über die neueren Vorgänge in den einzelnen Zweigen der chemischen Technik unterrichten. Es ist fraglich, ob das Buch von SCHAEFFER dieser Forderung gerecht wird. Von einem Fortschrittsbericht müßte man als erstes verlangen, daß er von einem modernen Standpunkt aus erfolgt. Das ist hier aber gar nicht der Fall. Im Gegenteil, der Autor scheint an den neueren Anschauungen der organischen Chemie glatt vorbeigegangen zu sein, die eben auch auf dem Gebiete der Farbstoffchemie Eingang gefunden haben (vgl. z. B. die Formulierung der Azoxybenzolstruktur auf S. 34, von Metallkomplexfarbstoffen, S. 102 ff., Diskussion der Diazogleichgewichte S. 277 usw.). Statt daß das Hauptgewicht auf eine saubere Behandlung wirklicher Fortschritte gelegt wird, werden Dinge aufgezählt, die man auch in älterer Literatur finden kann. Neuere Entwicklungen sind entweder ungenügend (Reaktivfarbstoffe) oder gar nicht (basische Farbstoffe für Polyacrylnitril, Chinacridonpigmente u. ä., Färbverfahren wie der Thermosolprozeß, das kontinuierliche Färben von Wolle mittels wäßriger Zweiphasensysteme usw.) erwähnt. Es würde zu weit führen, die zahlreichen veralteten oder falschen Feststellungen und Formulierungen einzeln zu kommentieren. Der mit Anfang 1961 angegebene Redaktionsschluß nimmt zudem einem 1963 erscheinenden Fortschrittsbericht die nötige Aktualität. Dem Praktiker sollte das Buch eigentlich nichts Neues bieten. Für Nichtspezialisten oder Studenten können wir es nicht empfehlen, da es vom heutigen Stand der Farbstoffchemie ein unvollständiges und z. T. falsches Bild vermittelt; sein Preis entspricht weder seinem Umfang noch Inhalt.

O. Stamm

Residue Reviews, Vol. 3. Von F. A. GUNTHER. 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1963. Gebunden DM 22.-. – Der erste Beitrag des vorliegenden Bandes faßt die bisher gefundenen Fakten über den Abbau von Herbiziden in Pflanzen und Böden zusammen; er wird ergänzt durch ein viereinhalbseitiges Literaturverzeichnis. – Im folgenden Artikel wird darauf hingewiesen, daß die ganze aufwendige Rückstandsbestimmung im Labor sinnlos ist, wenn durch Fehler in der Probeziehung kein repräsentatives Muster zur Untersuchung gelangt. Es werden Methoden aufgezeigt für die Erzielung einer guten Durchschnittsprobe bei verschiedenen Erntegütern (Früchte, Gemüse, Futtermittel usw.). Schon bei der Aufstellung des Versuchsplanes muß darauf geachtet werden; ebenso muß eine eventuell notwendige Lagerung oder Versendung mit den nötigen Vorsichtsmaßnahmen erfolgen. – Die über 100seitige Arbeit von W. EBELING gibt einen Überblick über die Einflüsse der wichtigsten Faktoren auf Ablagerung, Abbau, Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit von Pflanzenschutzmitteln auf und in Pflanzen. Das umfangreiche Literaturverzeichnis (über 16 Seiten) zeigt die wachsende Bedeutung dieses Gebietes und gibt dem Fachmann Gelegenheit, sich eingehend zu orientieren. – Alle drei Arbeiten sind in englischer Sprache verfaßt, gefolgt von Zusammenfassungen in englisch, französisch und deutsch. – Dieser dritte Band ist für alle jene von Wichtigkeit, die sich mit den Fragen der Schädlingsbekämpfungsmittel im allgemeinen befassen.

H. R. Weilenmann

Configurational Statistics of Polymeric Chains. Von M. V. VOLKENSTEIN. High Polymers, a series of monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances. X + 562 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 150 s. – Beim vorliegenden Buch handelt es sich um den 17. Band der von H. MARK, P. J. FLORY, C. S. MARVEL und H. W. MELVILLE herausgegebenen Serie über die Chemie, Physik und Technologie von hochpolymeren Substanzen. Das aus dem Russischen übersetzte Werk beschreibt umfassend und streng die Konfigurationsstatistik von fadenförmigen Makromolekülen. In einer Einführung werden die zur Beschreibung von Fadenmolekülen notwendigen thermodynamischen und statistischen Grundlagen zusammengestellt und physikalische Methoden zur Untersuchung von Hochpolymeren beschrieben. Das für die Darstellung der Vorgänge und Zustände in polymeren Systemen notwendige mathematische Werkzeug wird vorausgesetzt. – Die innere Rotation in kleinen Molekülen und die Rotationsisomerie wird in zwei besonderen Kapiteln diskutiert. Die Konfigurationsstatistik wird vorerst für Modellfadenmoleküle entwickelt, um in einem späteren Kapitel zur Beschreibung der wirklichen Moleküle erweitert zu werden. Eine klare Darstellung findet auch das kristalline Verhalten und die Stereochemie von polymeren Ketten. Insbesondere kommen die Deoxyribonucleinsäuren und Proteine mit ihren Code-Problemen zur Sprache. Der optischen Anisotropie von Fadenmolekülen ist ein ganzes Kapitel gewidmet. Im letzten Kapitel werden auf nahezu hundert Seiten die Phänomene dargestellt, welche mit der Streckung von Faden-

molekülen und von Netzwerken aus polymeren Ketten im Zusammenhang stehen. – Der Referent ist der Ansicht, daß es sich beim vorliegenden Werk um eine übersichtliche, umfassende und strenge Darstellung der statistischen Beschreibung der Gestalt und des Verhaltens von fadenförmigen Molekülen handelt. Allen Kapiteln sind reiche Literaturnachweise angefügt, in welchen man allerdings oft bedeutende Arbeiten von WERNER KUHN und seinen Mitarbeitern vermißt. Das Buch kann wirklich empfohlen werden. M. Thürkuf

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Von W. FOERST. Dritte, völlig neu gestaltete Auflage. 14. Band: *Pilzinfektionen bis Ruß*. XII + 810 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München / Berlin 1963. Gebunden DM 128.-.

Mises au point de chimie analytique, organique-pharmaceutique et bromatologique. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. Onzième série. 252 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Cartoné 55 F.

Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 2. Von A. R. KATRITZKY. XIV + 458 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 14.00.

Kunststoff-Handbuch, Band II. Herausgegeben von R. VIEWEG. Polyvinylchlorid, Teil 2: Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffhalbzeugen. Von K. KREKELER und G. WICK. XIV + 456 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 90.-.

Kunststoff-Extrudertechnik. Konstruktionsgrundlagen und Betriebstechnik der Kunststoff-Schneckenpressen. Von G. SCHENKEL. Zweite, neubearbeitete Auflage. 540 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 78.-.

PVC-Folien. Rohstoffe, Herstellungsverfahren, Eigenschaften, Prüfung, Weiterverarbeitung und Anwendung. Von H. THOMAS. 312 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 34.-.

Gießharze in der elektronischen Technik. Von C. A. HARPER. 348 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 54.-.

Spritzgießen. Von H. BECK. Kunststoff-Verarbeitung, Folge 5. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. 219 Seiten. Verlag Hanser München 1963. Broschiert DM 19.80.

Classics in the Theory of Chemical Combination. Von O. T. BENFEY. Classics of Science, Vol. I. Herausgegeben von G. HOLTON. XII + 191 Seiten. Dover Publications, New York 1963. Broschiert \$ 1.85.

Biochemie der Mineral- und Spurenelemente. Von T. BERSIN. XVI + 695 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1963. Gebunden DM 68.-.

Chimie moderne. Guide pour enseignants. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), Paris 1963. 377 Seiten. Broschiert F 13.50.

Über die schnellen Teilprozesse photosensibilisierter Substrat-Übertragungen. Untersuchungen über Chemismus und Kinetik der durch Xanthenfarbstoffe photosensibilisierten O₂-Übertragungen. Von G. O. SCHENK und K. GOLLNICK. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1256. 141 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln / Opladen 1963. Broschiert DM 87.-.

Praktikum der Technischen Chemie. Von F. PATAT und K. KIRCHNER. XVI + 228 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1963. Gebunden DM 28.-.

Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden. Von W. OTTING. 20 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1963. Plastikspiralheftung DM 7.50.

Transactions of the Society of Rheology, Vol. VII. Herausgegeben von E. H. LEE. 425 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Broschiert 102 s.

Advances in Organic Chemistry. Methods and Results. Vol. 4. Von R. A. RAPHAEL, E. C. TAYLOR und H. WYNBERG. 361 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 110 s.

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 5. Von A. COTTON. 464 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 105 s.

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Herausgegeben von E. MÜLLER. Vierte, völlig neugestaltete Auflage. Band VI/2: *Sauerstoff-Verbindungen I/2*. XLVIII + 952 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 220.-.

The Behavior of the Materials under High Pressures II. Von P. SAVIC und R. KASANIN. Serbian Academy of Science and Arts, Monographs No. 31. 64 Seiten. Naučno Delo, Belgrad 1963. Broschiert.

Symmetry. An Introduction to Group Theory and its Applications. Von R. McWEENY. The International Encyclopedia of Physical Chemistry, Vol. 3. XIV + 248 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden 50 s.

Peptides. Proceedings of the Fifth European Symposium, Oxford 1962. Herausgegeben von G. T. YOUNG. XIV + 269 Seiten. Pergamon Press, Oxford / New York / London / Paris 1963. Gebunden 84 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® **Lanasynschwarz BGL.** Lanasynfarbstoffe, 2:1-Metallkomplexfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, eignen sich sehr gut zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern. Sie besitzen vorzügliche Echtheitseigenschaften ohne spezielle Nachbehandlung und zeigen ein gutes Egalisier- und Aufbauvermögen.

Lanasynschwarz BGL ist ein neues ökonomisches Produkt dieser Reihe, das sich in Eigenschaften und färberischem Verhalten sehr gut in das Sortiment einfügt. Seine leicht grünstichige Nuance erfährt am künstlichen Licht nur eine unbedeutende Änderung nach Rot. Lanasynschwarz BGL ist vielseitig verwendbar: Es läßt sich nach den üblichen Vorschriften auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern sowie im Vigoureuxdruck einsetzen und kann sehr gut zum Färben des Wollanteils in Halbwolle sowie auf Sisal, Jute, Kokos und insbesondere auf Naturstroh verwendet werden.

Auf synthetischen Polyamidfasern besitzt Lanasynschwarz BGL eine hohe Sättigungsgrenze und liefert auch auf Mischungen mit Wolle, gefärbt unter Zusatz von ® Lyogen P und Ammonsulfat, gute Ton-in-Ton-Färbungen.

Wie alle Lanasynfarbstoffe eignet sich das neue Produkt neben dem Druck auf Wolle und Seide auch zum Bedrucken von Nylon-Helanca[®]-Badeartikeln, wo es sich durch gute Naßeichtheiten ausweist. Nachtrag 4234 zu Musterkarte 1279, Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe; Nachtrag 4194 zu Musterkarte 1405, Lanasynruck.

® Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil, registrierte Schutzmarke.

® **Foronschwarz PW*** ist ein neuer Dispersionsfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, zum Färben von Polyesterfasern und deren Anteil in Mischungen mit Wolle oder Baumwolle. Er wird insbesondere für Färbungen auf vorfixiertem Polyesteranmaterial auf Haspelkufen, Jiggern und Baumfärbeapparaten empfohlen, wo sich mit 8 % ein volles, blumiges Schwarz erreichen läßt. Ein besonderer Vorteil des neuen Produktes besteht darin, daß seine Lichtechtheit bei Verwendung von Carriern auf o-Phenylphenol-Basis keine Einbuße erleidet und sich somit eine Nachthermofixierung erübrigt. Foronschwarz PW* ist auch zum Färben bei Hochtemperatur geeignet, wo es, wie im Kochtemperatur-Färbeverfahren, einen verhältnismäßig guten Aufbau und ein gutes Fixiervermögen zeigt. Seine Dispersion ist auch in kurzen Flotten beständig. Die Echtheiten des neuen Farbstoffes entsprechen dem bekannten Echtheitsstandard der Foronreihe. Nachtrag 4233 zur Musterkarte 1298 a II, Foronfarbstoffe auf Polyesterfasern.

* Patentrechtlich geschützt.

® **Foron- und Solarfarbstoffe auf Polyester/Baumwolle-Mischungen.** Die zweite neue Musterkarte der SANDOZ AG, Basel, über Polyester/Baumwolle-Mischungen orientiert über den Einsatz der ultradispersen Foronfarbstoffe für den Polyesteranteil neben Solarfarbstoffen für die Baumwollkomponente. Im Text sind zunächst die Vorbehandlung des Färbegutes, das Dispergieren der Foron- und Lösen der Solarfarbstoffe beschrieben. Als Färbeverfahren sind das Auszieh- und das Pad-Roll-Verfahren angeführt.

Die beiden Farbstoffklassen lassen sich im Ausziehverfahren sowohl zweibadig als auch einbadig applizieren. Im ersteren Fall werden die Foronfarbstoffe entweder bei Kochtemperatur unter Verwendung eines Carriers oder bei Hochtemperatur gefärbt. Danach empfiehlt sich, besonders beim Färben mittlerer bis dunkler Töne, eine reduktive Zwischenreinigung einzuschalten, die einwandfreie Reib- und Naßeichtheiten gewährleistet. Schließlich wird der Baumwollanteil mit Solarfarbstoffen nachgefärbt. Die Einbadfärbemethode wird insbesondere für helle Töne vorgezogen, wenn auf eine Zwischenreinigung verzichtet werden kann. Dazu wird der pH-Wert des Färbegutes auf der sauren Seite möglichst nahe bei 7 gehalten und die Foron- und Solarfarbstoffe zusammen bei Kochtemperatur appliziert. Auf diese Weise gefärbt, resultieren Färbungen mit sehr guten Licht- und Naßeichtheiten auf beiden Faserkomponenten.

Für das Pad-Roll-Verfahren, das auf dem System Svetema/Rhyd-bohelm (Artos Maschinenbau, Hamburg) beruht, werden die Farbstoffe getrennt dispergiert bzw. gelöst und zusammen mit einem Verdickungsmittel foulardiert. Die geklotzte Ware wird dann zur Fixierung der Farbstoffe während 5 St bei 96°C Naßtemperatur konditioniert.

Im Musterteil der neuen Karte sind Färbungen auf einem Mischgewebe aus 67 % Polyesterfaser und 33 % Baumwolle in zwei Tiefen illustriert und deren wichtigste Echtheiten aufgeführt. Musterkarte 1440/63.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

Das Mikroskop

Fast in jedem Labor stehen heute Mikroskope: sie sind zum Allgemeingut geworden, sie sind aber auch den verschiedensten Anforderungen angepaßt. Ein Forscher stellt z. B. andere Ansprüche als ein Prüfer, und so sind im Laufe der Zeit zahlreiche Modelle auf dem Markt erschienen.

Um in der Vielfalt der Methoden, der Instrumente, des Zubehörs und dessen Anwendung Klarheit zu schaffen, hat das größte schweizerische Unternehmen der Optik und Feinmechanik, Wild in Heerbrugg, einen äußerst lehrreichen Film herausgebracht: *Das Mikroskop*. Dieser 16-mm-Farb-Tonfilm, in zwei Teilen, mit einer Spieldauer von insgesamt einer Stunde, ist für Institute und höhere Schulen geschaffen worden, um den Studierenden diese Materie auf ansprechende Weise näherzubringen.

Der erste Teil trägt den Titel: «Sein Aufbau und seine Funktion.» Durch eine bildliche Darstellung des Sehwinkels wird die Funktion der Lupe klar. Ein kurzer geschichtlicher Rückblick führt von den ersten, einfachen Mikroskopen zum zusammengesetzten Mikroskop. Seine wichtigsten optischen und mechanischen Teile werden bekanntgemacht, und es wird ein Einblick in ihre Fabrikation geboten. Anschließend wird der Strahlengang des Mikroskops auf einer optischen Bank erklärt. Begriffe wie numerische Apertur, Auflösung, Beugung, ja selbst die Abbesche Abbildungstheorie mit ihren Interferenzerscheinungen werden dargestellt.

«Seine praktische Anwendung» heißt der zweite Teil. Vom Tageslicht ausgehend, wird die Wichtigkeit der künstlichen Beleuchtung mit ihren Möglichkeiten und deren korrekte Einstellung gezeigt. Zuerst makroskopisch und dann mikroskopisch folgen die wichtigsten Methoden wie Hellfeld, Dunkelfeld, Phasenkontrast, Polarisation und Fluoreszenz sowie deren korrekte Realisation. Praktische Beispiele aus der Zoologie, Botanik, Mikrobiologie, Medizin und der Technik ergänzen die kurzgefaßten Gebrauchsanweisungen im Film.

Beide Teile zusammen – wobei jeder Teil durchaus für sich abgeschlossen ist – liefern die wichtigsten Grundlagen der Mikroskopie und deren Anwendung in der Praxis, also das, was jeder Praktiker unbedingt wissen sollte.

Der Film *Das Mikroskop* ist in deutscher oder französischer Sprache leihweise zu beziehen bei: Schmalfilmzentrale, Erlachstraße 21, Bern; Schweizerisches Filmarchiv für Gewerbe, Handel und Industrie, Ankerstraße 3, Zürich 36, oder direkt durch die Werbe-Abteilung der Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg SG.

Errata

In der Kurzen Mitteilung «Über die Struktur von Pimaricin» von O. CEDER und Mitarbeitern in *Chimia* 17 (1963) 353 muß es richtig heißen:

Linke Spalte: a) 2-Tetradecyldodecandicarbonsäure, 4 ...

Rechte Spalte oben, Formel 12: $R = C_{10}H_{16}NO_4$.