

# CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES

EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

*Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione*

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

Redaktor: Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern

VOL. 18 · 1964

---

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

## Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
ADANK K. / W. HAMMERSCHMIDT: Dünnschichtchromatographische Untersuchung von Imipramin . . .	11	361
ANGST R.: Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen . . .	5	164
BACH R. O. / W. W. BOARDMAN jr. / M. W. FORSYTH: The Vapor Pressure of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3	110
BAUER H.: Hochdruckkompressoren bis 7000 at für Laboratorien und die chemische Industrie . . .	6	197
BÄUMLER J.: Mikrofluorbestimmung in biologischem Material . . . . .	6	218
BOLLIGER H. R. / A. KÖNIG / U. SCHWIETER: Beitrag zur Dünnschicht-Chromatographie der Carotine	4	136
BOVIO BRUNA / R. CURTI / S. LOCCHI / V. RIGANTI: Kristallographische Untersuchungen über Chlor- verbindungen von Phenazin, 1. Mitteilung . . . . .	1	22
BOVIO BRUNA / R. CURTI / S. LOCCHI / V. RIGANTI: Kristallographische Untersuchungen über Chlor- verbindungen von Phenazin, 2. Mitteilung . . . . .	5	170
BRIXEL G. E.: Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung hoher Drucke . . .	5	157
CIREMOS G. N. / H. K. ZIMMERMAN: Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base Equilibria of Aqueous Amines . . . . .	8	265
CLAR E.: Die Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe . . . . .	12	375
CSAPILLA J.: New Mechanistic Interpretation of E2 Reactions . . . . .	2	37
DAHN H. / M. BALLENEGGER / H.-P. SCHLUNKE: Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgrup- pen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung . . . . .	2	59
DEFFET L.: Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous hautes pressions . . . . .	3	89
EUGSTER C. H. / P. KUSER: Enol- und Inoläther-Additionen an 2-Acetyl-1,4-benzocbinon . . . . .	11	358
FELIX DOROTHEE / M. STOLL / A. ESCHENMOSER: Eine zweistufige Synthese der Ironone aus «Pseudo- jonon» . . . . .	5	174
FLATT F.: Hochdruckdampfmaschinen für die chemische Industrie . . . . .	6	200
GÄUMANN A.: Zur Bedeutung des Zonenschmelzens in der präparativen Chemie . . . . .	9	300
GÄUMANN T.: Die Radiolyse flüssigen Hexans . . . . .	11	345
GROB E. C. / W. SIEKMANN: Einführung neuer Sauerstoff-Funktionen in Carotinoiden . . . . .	3	103
GUT G. / R. BRAUCHBAR: Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der Oxydation von Aromaten . . . . .	6	212
GUYER P. / E. BOSSHARD: Zur Kenntnis der Oxosynthese von Propionaldehyd . . . . .	4	131
GUYER P. / H. J. MERZ: Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von Nitrocyclohexan	4	144
HAERDI W.: Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique . . . . .	4	138
HENKEL H. G.: Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen . . .	7	252
HOPFF H.: Die Hochdruckpolymerisation des Äthylens . . . . .	4	129
HOPFF H.: Über neue Reaktionen der Hexaalkylbenzole . . . . .	4	140
R. HÜMBELIN: Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares . . . . .	11	355
IIVESPÄÄ A. O. / A. MARXER: Über O-substituierte Hydroxylamine und deren Derivate . . . . .	1	1
JACGI H. / U. RENNER: Zur Struktur von Vobasin-methojodid . . . . .	5	173
JOLLÈS P. / C. ALAIS / ARLETTE ADAM / A. DELFOUR / JACQUELINE JOLLÈS: Recherches préliminaires sur la structure de la partie glucidique des caséino-glycopeptides . . . . .	11	357
KUSS E.: Hochdruckphysik als Grundlagenforschung . . . . .	3	75
LAPIN H.: Utilisation du bromure de (méthoxy-6 naphthyl-2) magnésium dans quelques synthèses organiques. Nouvelle préparation de l'équilénine avec le noyau C «ouvert» . . . . .	4	141
LERCH P. / P. BERCIER: Nouvelle installation de comptage à bas niveau pour la mesure du Strontium- 90 dans les os humains . . . . .	1	16

	Heft Fasc.	Seite Page
LERCH P. / C.VUILLEUMIER: Die Herstellung und Identifizierung von Hydroxylapatiten mit ähnlichen Dimensionen wie diejenigen des Knochens . . . . .	1	20
LERCH P. / C.VUILLEUMIER: Etude thermique de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés <i>in vitro</i> . . . . .	12	391
LEWIS D.H. / W.S. LEONHARDT / C.W. KAMIENSKI: Some Physical Properties of <i>n</i> - and <i>sec</i> -Butyllithium	4	134
MAIER L. / J.J.DALY: Organische Phosphorverbindungen XII: Die Struktur des Phenyltrithio- metaphosphates (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SPS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	6	217
MARK H.F.: Synthesis of High Temperature Resistant Polymers . . . . .	8	270
MARTI B.: Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz . . . . .	12	386
MARTIN E. / D.MONNIER / W.HAERDI / J.SELZ: Dosage de submicrotraces par polarographie à redissolution anodique . . . . .	7	251
MARTIN E.P.: Zur Frage der Brennbarkeit moderner Textilgewebe . . . . .	2	48
NÁRAY-SZABÓ I. / É.PÉTER: Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen Bestimmung von kristallinen Phasen . . . . .	8	275
NEUHAUS A.: Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drücke . . . . .	3	93
PATAKI G.: Zur Dünnschichtchromatographie von 3-Phenyl-2-thio-hydantoinen . . . . .	1	23
PATAKI G.: Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Sequenzanalyse von Peptiden . . . . .	1	24
PATAT F.: Polymeraufbau durch Einschieben von Monomeren . . . . .	7	233
PETROWITZ H.-J.: Über die Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen . . . . .	4	137
RAICHEL L.: Probleme der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik in der BASF . . . . .	4	121
RATTEE I.D.: Research-Problems in the Field of Fibre-Active Dyes . . . . .	9	293
SCHIETTY G.: Über den sterischen Bau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe . . . . .	7	244
SCHMID K.: Methods for the Isolation, Purification and Analysis of Glycoproteins—a Brief Review	10	321
SCHROTH W. / J.PESCHEL: <i>cis</i> -Dimercaptoäthylen . . . . .	5	171
SCHUMACHER E. / T.STALDER: Eine einfache Darstellung von reinem Kohlenstofftetrafluorid . . . . .	4	137
STEIGER R.: Le développement de plaques cristallines de bromure d'argent . . . . .	2	56
STEIGER R.: Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent	3	105
STEIGER R.: Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macro-cristaux de bromure d'argent	9	306
STUCKI E.: Erfahrungen mit mechanischen Hochdruckmanometern bis 10 000 kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	5	167
TAKÉUCHI Y. / SUBRATA GHOSE / W.NOWACKI: The Crystal Structure of the Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite . . . . .	6	215
VERDIER E.T.: Quelques développements modernes en polarographie . . . . .	10	328
WILLI A.V.: Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	3	107
WOHL R.A.: The Flattened Cyclohexane Ring . . . . .	6	219
ZIRNGIBL L. / T.WAGNER-JAUREGG: Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von $\beta$ -Lactonen an Azine . . . . .	12	394
ZÜRCHER R.F.: Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonenspinresonanz – dargelegt am Beispiel der Steroide . . . . .	11	349

## Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

- A**
- Acheson R. M. B 367  
 Acker L. B 366  
 Addison C. C. B 384  
 Albert A. B 31, 63, 310  
 Albert P. H. B 309  
 Allais A. B 285  
 Allan G. G. 383  
 Allen H. C. jr. B 397  
 Andrews D. H. B 60  
 Angst R. M 302  
 Anner G. V 23  
 Armarego W. L. F. B 367  
 Auricchio S. V 243
- B**
- Bach R. C 161  
 Bach R. O. 159  
 Badger G. M. B 310  
 Bair E. J. B 134  
 Baker H. B 306  
 Barnard E. A. V 240, 389  
 Basolo F. B 365  
 Bauer H. M 302  
 Baumann R. P. B 30  
 Bäumlner J. 257; M 19; V 31  
 Bayer E. 199  
 Beard J. W. B 397  
 Becker K. A. B 364  
 Becker Y. V 242  
 Beckett A. H. B 31, 58  
 Béguin G. V 26  
 Behr L. C. B 311  
 Beke D. B 367  
 Benoit H. 76  
 Benson S. W. B 311  
 Bercier P. V 387  
 Bernauer K. V 392  
 Berneis K. H. V 241  
 Berthon R. B 365  
 Bévillard P. B 309  
 Biemann K. B 98  
 Biernacki W. B 59  
 Billeter M. V 241  
 Blanc B. V 165  
 Bleuler M. B 60  
 Boekelheide V. B 285  
 Böhlen B. 82  
 Bohlmann F. V 21  
 Boissonnas R. A. B 398; V 131  
 Bollag W. V 241  
 Bolliger H. R. B 62  
 Bolliger W. V 241  
 Bolt R. O. B 284  
 Boßhardt H.-P. V 241
- Bosund I. B 366  
 Bowman W. C. B 31  
 Brand J. C. D. B 307  
 Brandenberger H. 249; M 19  
 Brasil Sobbr<sup>o</sup> M. O. C. B 285  
 Brenner M. B 62  
 Brenner N. 288  
 Brixel G. E. M 302  
 Brockman R. W. B 397  
 Brown D. J. B 310  
 Brown D. M. B 398  
 Brown H. C. B 307  
 Brown W. M. C. B 397  
 Brügel W. B 98  
 Brunner R. B 57  
 Bruns F. H. B 306  
 Budenz R. 356  
 Buser Therese, V 395  
 Busev A. I. B 134  
 Bzowska Barbara, V 362
- C**
- Carasso J. I. B 286  
 Carroll J. G. B 284  
 Casy A. F. B 31  
 Ceder O. 354; V 387; Erratum 400  
 Cerutti P. V 23, 391  
 Charlot G. B 339  
 Charm S. E. B 366  
 Charollais E. C 300  
 Chart J. B 60  
 Chichester C. O. B 366  
 Chrétien A. B 309, 338, 339, 365  
 Christen H. B 59  
 Christen H. R. B 246  
 Ciupe J. 160  
 Coekelbergs R. B 60  
 Collongues R. B 365  
 Cook A. H. B 58  
 Coon M. J. B 30  
 Cornforth J. W. V 28  
 Cosandey M. V 387  
 Costopanagiotis A. V 22  
 Cotton A. B 364  
 Cotton F. A. B 61, 98, 366  
 Coulson C. A. V 95  
 Craig R. D. 33  
 Cram D. J. B 308  
 Critchfield F. E. B 365  
 Cross P. C. B 397  
 Crouthamel G. E. B 135  
 Crucq A. B 60
- D**
- Dahlqvist A. V 243  
 Dahn H. V 24, 392
- Darnell J.-E. 242  
 Davies C. W. B 61  
 Davies G. E. B 31  
 Dean F. M. B 397  
 Debras-Guédon J. B 99  
 Deffet L. M 302  
 Delahay P. B 311  
 Dell F. 1  
 Denaro A. R. B 61  
 Deshusses J. C 300  
 Determann H. V 387  
 Deuel H. B 366  
 Doerfel K. B 63  
 Dorfman R. I. B 60  
 Dorfner K. B 135  
 Dreiding A. S. V 23, 303  
 Düker, V 363  
 Dunitz J. D. 169  
 Dünkelberg E. A. M 21, 95  
 Durtschi A. V 387
- E**
- Ebeling W. B 399  
 Ebert W. B 99  
 Eckstein Brigitte, 348  
 Eggert J. C 93  
 Eichenberger W. V 392  
 Eichler O. B 60, 134  
 Eisenberg, B 398  
 Eley D. D. B 59  
 Eliel E. L. B 63  
 Ellis J. P. B 31  
 Eloy F. V 387  
 Eugster C. H. V 21  
 Evans R. S. 137
- F**
- Fachmann W. B 286  
 Faivre R. B 309  
 Faktor M. M. B 286  
 Falbriard J.-G. C 300  
 Falk H. L. B 397  
 Fallab S. 358  
 Farah A. B 60, 134  
 Farber E. B 397  
 Farkas A. B 60; V 22  
 Fauconnier P. B 365  
 Faugeras P. B 58  
 Favarger P. 207  
 Feitknecht W. B 246; 387  
 Felber J.-P. V 242  
 Felber J.-P. B 307  
 Ferguson G. B 307  
 Ferradini C. B 58  
 Flahaut J. B 309  
 Flory P. J. B 399  
 Fluck E. B 310
- Flügge S. B 306  
 Forestier H. B 57  
 Foulke D. G. B 311  
 François H. B 58  
 Frazer A. C. B 306  
 Frennet A. B 60  
 Freundlich W. B 309  
 Frieser H. V 279  
 Fromherz H. B 310  
 Fuson R. C. B 309
- G**
- Gallais F. B 135  
 Gänshirt H. B 62  
 Garrett C. G. B. B 286  
 Gaunt R. B 60  
 Geering J. J. V 387  
 Germer L. H. B 60  
 Gero A. B 338  
 Ghaliounghi Y. V 22  
 Gibb T. R. P. B 99  
 Giger R. V 282  
 Giovannini E. V 22  
 Glickman M. B 366  
 Gmünder J. V 25  
 Godfrey J. C. B 286  
 Godfrin A. B 309  
 Goehr H. F. B 286  
 Gold H. V 24  
 Gold V. B 307  
 Gölitz D. 208  
 Gostely J. J. 381; V 387  
 Göth H. V 391  
 Gould E. S. B 61  
 Graham J. D. P. B 31  
 Graham W. A. G. B 64  
 Gray G. W. B 167  
 Green B. N. 33  
 Greenstein J. P. B 133  
 Gregg S. J. B 62  
 Grisebach H. V 95  
 Grob, V 282  
 Grob E. C. 341; V 386, 392  
 Gronowitz S. B 367  
 Grönvell C. B 306  
 Grüne A. B 58  
 Gubler M. B 338  
 Gunther F. A. B 167, 399  
 Gut J. B 367  
 Guyer A. 82; M 302  
 Guyer P. M 302
- H**
- Haas H. B 98  
 Haase G. V 130  
 Haddow A. B 397

- Hadorn E. V 304  
 Haerdi W. 355; C 335; V 22, 387  
 Häfliger F. V 388  
 Hager W. V 282  
 Hahn O. B 62  
 Hařssinsky M. B 58, 308  
 Hardouin M. B 57  
 Harrison E. C. P. B 98  
 Hauffe K. V 26  
 Hayaishi O. B 286  
 Hemmerich P. 289  
 Heath, B 398  
 Heath D. F. B 310  
 Heftmann E. B 60  
 Hegedüs B. V 392  
 Henning A. H. B 285  
 Heß-Thaysen J. B 134  
 Heusler K. V 23  
 Hirsch B. 160  
 Hoeven M. G. van der, 354; V 387  
 Hoffmann Ellinor, B 310  
 Holman R. T. B 366  
 Holmes P. J. B 286  
 Holum J. R. B 63  
 Hopff H. M 302  
 Horsfield A. 42  
 Horvath M. V 388  
 Houben, B 98  
 Howard E. B 60  
 Hümbelin R. 53, 332; V 23, 387  
 Hüni K. V 362  
 Hunziker H. V 391  
 Husmann W. B 339  
 Hutchison D. J. B 397
- I**  
 Ingram G. B 59  
 Irving B. A. B 286  
 Isler O. V 23
- J**  
 Jaag O. V 26  
 Jacobi W. B 287  
 Jaenicke W. V 213  
 Jander G. B 284  
 Jaunin R. V 279  
 Jecklin L. B 367  
 Jeger O. V 22  
 Jendreyko H. B 339  
 Jordan J. 101  
 Jörgensen C. K. B 364  
 Joslin M. A. B 366  
 Jost W. V 130  
 Julia M. B 339
- K**  
 Kägi J. H. R. V 241  
 Kaiser A. V 241  
 Kalvoda J. V 23  
 Käppeli R. V 26  
 Karagounis G. B 57  
 Karasch N. B 98
- Kardos O. B 311  
 Katritzky A. R. B 367  
 Kaufmann H. 120; B 367  
 Keller-Schierlein W. V 386  
 Kepert D. L. B 365  
 King A. B 310  
 Kirk, B 308  
 Klages F. B 57  
 Klingsberg E. B 286  
 Knoll W. V 282  
 Koch G. B 61  
 Kofler M. V 241  
 Kokes R. J. B 60  
 Kotin P. B 397  
 Krause Anneliese, B 397  
 Kraut H. B 286  
 Krekeler K. B 308  
 Kresze G. B 167  
 Krevelen D. W. van, 217  
 Krischer O. B 246  
 Kröll K. B 246  
 Kruhöffler P. B 134  
 Kryt D. B 59  
 Kübler W. V 361  
 Kurth H. B 285  
 Kuß E. M 302
- L**  
 Labhart H. V 394  
 Lagowski J. M. B 367  
 Langemann A. V 241  
 Langer G. 292  
 Langeron J. P. B 309  
 Lapassade R. B 365  
 Lardon M. V 390  
 Laudise R. A. B 99  
 Laurell C. B. B 306  
 Le Coultre R. V 394  
 Leemann H. G. 184  
 Lehmann C. V 22  
 Lehr P. B 309  
 Lemanceau D. B 309  
 Lemp R. 381; V 387  
 Lerch P. 381; V 23, 387, 394  
 Lessing L. P. B 98  
 Leuzinger W. V 240  
 Liehr A. D. B 365  
 Lier A. D. B 99  
 Lindenmann A. V 25  
 Long F. A. B 307  
 Louvrier J. B 99  
 Lück H. 1  
 Lüde R. B 60  
 Lundberg W. O. B 135, 366  
 Lüthi Max, M 20, 94, 302
- M**  
 Machek G. B 57  
 Magat M. B 308  
 Malavolta E. B 285
- Malkin T. B 366  
 Malz F. B 339  
 Mangold H. K. B 62  
 Mark H. B 399  
 Marti B. B 367  
 Martin E. 262; M 19; V 22  
 Martius C. V 240, 241  
 Marvel C. S. B 399  
 Marxer A. V 388  
 Mason S. F. B 310  
 Mathieu J. B 285  
 Mayer H. V 23  
 Mayer K. V 362  
 McKee R. L. B 311  
 McOmie J. F. W. B 398  
 Meier H. B 284  
 Meislich H. B 286  
 Melander L. V 244  
 Mello F. A. F. B 285  
 Melville H. W. B 399  
 Meredith R. E. B 311  
 Meyer W. V 23  
 Mießner H. B 366  
 Migeon C. J. B 60  
 Milićević B. 369  
 Mitchell W. B 398  
 Moilliet J. L. B 307  
 Moisar E. 276  
 Moll H. V 24  
 Monnier D. 355; V 22, 23, 387  
 Monteath Robertson J. B 307  
 Moore J. A. B 60  
 Mortimer C. T. B 61  
 Moussebois C. V 387  
 Moyse A. V 131  
 Mrak E. M. B 366  
 Müller E. B 98  
 Müller H. A. B 31  
 Müller R. V 390  
 Münster A. B 306  
 Murphy F. B 31
- N**  
 Nagarajan K. V 23  
 Nakanishi K. B 309  
 Nalimov V. V. B 397  
 Negroni G. B 397  
 Neuhaus A. M 302  
 Neukom H. 225; C 161  
 Newcombe R. J. B 61  
 Nitschmann H. C 277; M 21; V 25  
 Notz K. J. jr. 159  
 Nowacki W. 382  
 Nowak A. B 286
- O**  
 Oberhofer M. B 287  
 Ochoa S. V 304  
 Okamura S. 9  
 Oliveto E. P. B 286
- Orne J. B 167  
 Ospelt E. V 282  
 Ostroumov E. H. B 133  
 Oswald M. B 57, 365  
 Oth J. F. V 387  
 Othmer, B 308  
 Ourisson G. V 244
- P**  
 Pagès M. B 58  
 Pallmann H. V 26  
 Pankove J. I. B 286  
 Pascal P. B 57, 58, 309, 365  
 Patty F. A. B 398  
 Pearson R. G. B 365  
 Penman S. V 242  
 Perrot R. C 18  
 Peterlin A. 65  
 Peters R. H. B 307  
 Peyer G. V 363  
 Pfister R. V 388  
 Plieninger H. V 393  
 Plieth K. B 364  
 Plummer A. R. B 286  
 Prader A. V 243  
 Prater C. D. B 60  
 Pratesi P. V 239
- Q**  
 Quilico A. B 311
- R**  
 Radmacher W. B 99  
 Raichle L. M 302  
 Ramel A. V 389  
 Ramirez J. C. V 23  
 Ramuz A. V 362  
 Randerath K. B 60, 308  
 Ranz E. V 279  
 Raphael R. A. B 398  
 Rath A. B 307  
 Reed R. I. B 398  
 Reichstein T. V 164  
 Renfer H. R. V 395  
 Rey E. B 367  
 Rickett R. M. W. B 61  
 Rider B. F. B 135  
 Ridgway Watt P. B 340  
 Rieche A. B 399  
 Rienäcker G. B 286  
 Rippstein S. V 361  
 Rosales J. V 22  
 Rottenberg M. V 21  
 Roulet M. V 362  
 Rous S. 207  
 Rüegg R. V 23  
 Rüegger A. V 391  
 Ruf H. B 366  
 Ruiz C. P. B 135  
 Ryhage R. 354; V 387

- S
- Saechtling H. J. B 397  
 Samuelson O. B 287  
 Sarnecka-Keller M. B 306  
 Sawistowski H. B 338  
 Schaaffs W. B 339  
 Schachman H. K. V 389  
 Schaeffer A. B 398  
 Schaetti R. V 394  
 Schaffner K. V 22  
 Schaleger L. L. B 307  
 Schätzle E. V 21  
 Scherrer K. V 242  
 Schicke W. B 367  
 Schildknecht H. 145  
 Schindler P. 313  
 Schlunke H. P. V 392  
 Schmaßmann H. J. B 338  
 Schmid L. V 361  
 Schmitt R. B 338  
 Schmulbach C. D. B 365  
 Schorn P. J. B 62  
 Schrader G. B 365  
 Schramm W. B 31  
 Schudel P. V 23  
 Schulz M. E. B 246  
 Schumacher E. V 360  
 Schwyzer R. V 22, 387  
 Scott R. P. W. 137  
 Searcy A. W. B 99  
 Seel F. 208, 356  
 Seiler H. B 62  
 Selwood P. W. B 59, 365  
 Selz J. 355; V 387  
 Semenza G. C 299; V 243, 304  
 Serjeant E. P. B 31  
 Seyferth D. B 99  
 Shatenstein A. I. B 307  
 Sieber P. V 22, 387  
 Simons M. C. R. B 307  
 Skarzynski B. B 306
- Smith H. B 284  
 Smith W. B 338  
 Sobecka Z. B 59  
 Sobotka H. B 306  
 Souchay M. P. B 338  
 Souci S. W. B 286  
 Spandau H. B 284  
 Speroni G. B 311  
 Stahl E. B 62, 308  
 Stahl W. H. B 366  
 Starter L. N. B 286  
 Stauffacher D. V 391  
 Staverman A. J. B 306  
 Steindler M. J. B 135  
 Stenlake J. B. B 58  
 Stephen H. B 59  
 Stephen T. B 59  
 Stevels J. M. B 306  
 Stewart C. P. B 306, 366  
 Stich K. 184  
 Stock L. M. B 307  
 Stoll W. A. B 60  
 Stone F. G. A. B 64  
 Stranski I. N. B 364  
 Straub B. B 311  
 Streuli H. 236  
 Strobel H. A. B 338  
 Stucki E. M 302  
 Studer R. O. V 22  
 Sugihara T. T. B 135  
 Sweeney, B 398  
 Szent-Györgyi A. B 64
- T
- Tamm C. V 55  
 Taylor E. C. B 398  
 Tehakipian, B 309  
 Thommen H. V 243  
 Thorn N. A. B 134  
 Thürkauf M. C 334; V 21  
 Tobias C. W. B 311
- Tollert H. B 134  
 Tomcufoik A. S. B 286  
 Tough I. M. B 397  
 Trémillon B. B 339  
 Truter E. V. B 308  
 Turner D. R. B 286
- U
- Underwood E. J. B 59  
 Ussing H. H. B 133  
 Utermark W. B 367
- V
- Valls J. B 285  
 Vannerberg N.-G. B 364  
 Vauck W. R. A. B 31  
 Vieth G. V 27  
 Vieweg R. B 308  
 Viscontini M. V 214  
 Voinovitch I. A. B 99  
 Volkenstein M. V. B 399  
 Vollmert B. B 284  
 Vuilleumier C. V 23, 387
- W
- Waechter K. H. 113  
 Wægell P. C 300  
 Wagner C. B 311  
 Wagner G. V 394  
 Waisvisz J. M. 354; V 387  
 Wakker C. H. 109  
 Waldi D. B 62  
 Waldi H. B 62  
 Waldron J. D. 33  
 Wanger O. V 361  
 Weber F. V 240  
 Wei J. B 60  
 Weinhouse S. B 397  
 Wehrli H. V 22
- Weiß R. B 309  
 Weißberger A. B 286, 310, 311  
 Weisz P. B. B 59, 60  
 Wendler Deane Helen, B 60  
 Werners P. H. B 306  
 West J. B. B 31  
 Westphal O. V 240  
 Wettstein A. V 23, 395  
 Weyl, B 98  
 Whistler R. L. B 307  
 Wick G. B 308  
 Wieland K. V 390  
 Wiley R. H. B 311  
 Wilkinson G. B 61  
 Willi A. V. V 390  
 Williamson D. G. B 307  
 Wilson J. M. B 61  
 Winitz M. B 133  
 Winter M. V 362  
 Wiß O. V 240  
 Wittfoht A. M. B 64, 398  
 Wolf K. A. V 303  
 Wolf W. B 98  
 Wolfrom M. L. B 307  
 Woolf L. I. B 306  
 Wuensch B. J. 382  
 Wüthrich K. 358  
 Wyler H. V 23  
 Wynberg H. B 398
- Y
- York H. B 62
- Z
- Zadrozna T. B 59  
 Zehender F. V 282, 393  
 Zeller P. V 241  
 Zingraf K. B 98  
 Zöhren J. B 285  
 Zürcher R. F. 175

## Sachverzeichnis / Table de matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

- A**
- Absorption Spectroscopy, B 30  
 Absorption Spectroscopy, Infrared -, B 309  
 Abwasserbelastung des Rheines, Chemische und biologische Auswirkungen der - und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft, B 339  
 Abwasserbiologischer Einführungskurs, in München, 2. bis 6. März 1964, N 359  
 Abwasserbiologischer Herbstkurs in München, 1. bis 5. Oktober 1963, N 212  
 Abwasserfachleute, Verband Schweizerischer -, V 392  
 Abwasserkoferenz, Internationale -, in Tokio, 26. bis 30. August 1964, N 336  
 Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, -, V 26, Erratum 248; Fortbildungskurs, 6. bis 11. April 1964, N 335  
 Abwasserreinigung und Kehrriecht-beseitigung; Tagung über -, in Vaduz, am 21. Juni 1963, V 282  
 Abwässer stören die biologische Reinigung in den Kläranlagen, Giftige -, N 163  
 Abwässern und Gewässern, Beseitigung von Detergentien aus -, B 339  
 Acetylenverbindungen, Natürlich vorkommende -, V 21  
 Achema 1964, in Frankfurt am Main, 19. bis 27. Juni, N 18  
 acides gras, Le rôle des combustions spécifiques dans la régulation de la composition en - des graisses de réserve, 206  
 Acids and Bases, Ionization Constants of -, B 31  
 ACTH, Détermination radioimmunologique de l' -, V 242  
 ACTH, Die Totalsynthese von -, V 387  
 activité absolue, Compteur proportionnel  $4\pi$  pour les contrôles de l' -, 378; V 387  
 activité biologique, Relations entre la structure et l' - des hormones peptidiques hypophysaires, V 131  
 N-Acylaminosäuren; Zum Mechanismus der Chymotrypsinwirkung: Reaktivitäts- und Strukturprobleme bei -, V 21  
 Roger-Adams-Preis, C 277  
 Additionen an die C=N-Bindung, V 388  
 Adrenocortical Hormones; The -, Part I, B 60  
 Adsorption and Collective Paramagnetism, B 365  
 Advanced Inorganic Chemistry, B 61  
 Advances in Cancer Research, Vol. 7, B 397  
 Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 13, B 59  
 Advances in Clinical Chemistry, Vol. 5, B 306  
 Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 2, B 311  
 Advances in Food Research, Vol. 11, B 366  
 Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1, B 367  
 Advances in Organic Chemistry, Vol. 3, B 398  
 Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. I, B 307  
 AEBI F. C 277  
 AEBI H. N 359  
 AESCHBACH J. C 17  
 AESCHMANN C. C 93  
 Agence Européenne pour l'Energie Nucléaire (ENEA), N 94, 278  
 Agfa AG, Leverkusen-Bayerwerk, Wissenschaftlich-Photographisches Laboratorium, 276  
 Agfa AG, Kamerawerk, München, N 359  
 Aktivkohle, Die Dosierung der - in Abhängigkeit von ihrer Adsorptionskapazität, N 336  
 Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie, 249; M 19  
 Akustik, Molekular- -, B 339  
 AIGRAIN P. N 336  
 alcools aliphatiques, Inhibition (Quenching) des solutions scintillantes par les -, V 387  
 Alfa-Laval/De-Laval-Konzern, N 213  
 Algemene Kunstzijde Unie N.V., Arnhem, 217  
 Alkali Metal Ions in Biology, The -, B 134  
 Alkaloide aus *Lunasia amara*, Über neue -, V 391  
 Alkaloid; Pronuciferin, ein Dienon- - aus *Nelumbo nicaefera* GAERTN., V 392  
 Alkohol und Giftstoffe, N 54  
 Alkoxypyrrroles, La Chimie des Pyrrolones et des -, V 393  
 Allgemeine Chemie, B 246  
 Aluminium Abstracts, N 94  
 Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen am Rheinflall, M 21  
 Amerbach-Preis der Universität Basel, C 384  
 American Chemical Society, C 211, 237, 277  
 Amino Acids, Chemistry of the -, 3 Bände, B 133  
 Ammonia, Organic Reactions in Liquid -, B 284  
 Amt für geistiges Eigentum, C 335  
 Analyse, Die chemische -, Band 51, B 134  
 Analyse par fluorescence X, applications et limites, 109  
 analyse instrumentale, Etude systématique de -, B 338  
 Analyse organischer Verbindungen, Symposium über moderne Methoden der -, in Eindhoven, 20. bis 23. Mai 1964, N 162  
 Analyse der Phosphate, Qualitative und quantitative -, V 361  
 analyse des silicates, L' -, B 99  
 Analyses; New Electrophoretic Apparatus for Biomedical, Chemical and Pharmaceutical -, 288  
 Analysengerät zur Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Metallen; Exhalograph EA 1, ein neues -, 312  
 Analysenmethoden von Pflanzenschutzmitteln, Europäische Arbeitsgruppe für -, V 303  
 Analysenverfahren und -ergebnissen, Beurteilung von -, B 63  
 Analysis, Organic Functional Group -, B 365  
 Analytical Chemistry, The Application of Organic Bases in -, B 133  
 Analytical Chemistry of Indium, The -, B 134  
 Analytical Chemistry, International Journal of -, C 237  
 Analytical Chemistry, International Series of Monographs on -, Vol. 5, B 134  
 Analytical Chemistry, Ion Exchange Separations in -, B 287  
 Analytical Chemistry (Progress in Nuclear Energy), B 135  
 Analytical Technique; New -, Developed by Perkin-Elmer, 288  
 Analytik, Einsatz der Massenspektrometrie in der chemischen -, V 360  
 Analytik des Kaliums, B 134  
 analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -; C 335 - 75. Jahresversammlung in Romanshorn 13./14. September 1963, V 360  
 Analytische Kriterien für den Nachweis von Lebensmittelfälschungen in mathematischer Fassung, 233  
 analytische Verfahren, Neuere -, 101  
 ANDERS E. C 277  
 Angewandte Chemie, C 53  
 anorganischen Chemie, Grundlagen der -, B 367  
 anorganischen Chemie, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der -, B 310

- Anthocyane, Flavone und Isoflavone; Untersuchungen zur Biosynthese der – mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen, V 95
- Antibiotika, Die –, Band I, 1. und 2. Teil, B 57
- Anti-cholinergic Activity, Structural Properties and – of some Compounds with both a Tertiary Amine and Quaternary Ammonium Functions, V 239
- Antioxidants, Autoxidation and –, Vol. II, B 135
- Apocarotinalen, Die Isolierung von – aus Luzernemehl, V 243
- Appareillage et méthodes de recherche en chimie, sous hautes pressions, M 302
- Application of High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry, 33
- Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis, The –, B 397
- Application of Organic Bases in Analytical Chemistry, The –, B 133
- Arbeitsgemeinschaft Korrosion, N 278
- Arbeitsicherheit, *Schweizerische Blätter für* –, N 54, 213
- Arginin-vasopressin, Vergleich von synthetischem und natürlichem –, V 22
- Aromatic Substitution, Some Recent Work on the Kinetic Hydrogen Isotope Effect in –, V 244
- aromaticité, Etude spectroscopique de l'oxadiazole-1,2,4 en relation avec son degré d'–, V 387
- Etude des propriétés chimiques de l'oxadiazole-1,2,4 en relation avec son degré d'–, V 387
- Arsenpräparate als Futterzusatz bei der Geflügelmast und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von Fleisch und Leber, V 362
- Ascorbinsäure, Über die Reaktion von Dehydro- – und verwandten Stoffen mit o-Phenylendiamin, V 24
- Associated Electrical Industries Ltd., Urms-ton, Manchester (England), 33
- Äthylen-Polymerisation unter hohen Drucken, Die –, M 302
- Atlas-Goldschmidt GmbH, Essen, N 336
- atmosphärische Korrosion von Stahl, Über die –, B 367
- Atoms for Peace Award, C 335
- Atomenergie, Eidgenössische Kommission für –, C 277
- Atomenergie, Europäische Bibliothek für elektronisches Rechnen auf dem Gebiet der –, N 278
- Atomenergie-Organisation, Internationale – (IAEO), N 18, 301
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, 18, 212
- Atomforum, Europäisches –, N 212
- Atomkonferenz, Genfer –, 31. August bis 9. September 1964, N 335
- Atomwissenschaft, Schweizerische Kommission für –, N 54
- Autolac S.A. N 360
- Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, 33
- Autoxidation and Antioxidants, Vol. II, B 135
- B**
- BACH R. C 161
- Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, M 302; N 212; V 303
- Bayer AG, Leverkusen; Farbenfabriken –, N 94
- Adolf-von-Baeyer-Denk Münze, C 359
- bakterieller Zellwände, Immunchemie und Biochemie der Polysaccharide –, V 240
- BALDINGER F. V 282
- Balzers AG, Balzers (Liechtenstein), 312
- BARGETZI J.-P. C 384
- Barley and Malt, B 58
- BARNARD E. A. N 128
- BARTLETT P. D. C 277
- Bases, Ionization Constants of Acids and –, B 31
- bases de SCHIFF, Quelques applications de la condensation réductive des –, V 279
- Basler Chemische Gesellschaft, N 18, 53, 128, 212, 335, 359, 385; V 95, 164, 240, 303
- BAUMANN E. C 93
- BAUMGARTNER E. C 384
- Bayrische Biologische Versuchsanstalt, München, N 212, 359
- BEIN H. C 384
- Bell & Howell Comp. N 279
- Marcel-Benoist-Preis 1962, C 359
- benzilsäureähnlichen Umlagerung, Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der –, V 392
- BERG W. F. N 335
- F. W. Berk & Co. Ltd., London, N 213
- BERNEIS K. N 359
- Berner Chemischen Gesellschaft, N 18, 53, 128, 161, 335, 359; V 25, 213
- Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern, B 339
- BESTENREINER F. N 359
- Bestimmung der Bildungskonstanten der o-Phenylendiamin-Kupfer (II)-Komplexe in wäßriger Lösung, 356
- Bestimmung der Form und Größe von Makromolekülen aus rheologischen Messungen, 65
- Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden, Die –, 313
- Betanin, Zur Konstitution des Randenfarbstoffes –, V 23
- Über die Struktur des Randenfarbstoffes –, V 303
- Bewirtschaftung und Reinhaltung des Was-sers, B 338
- BIERWIRTH G. N 161
- Bildungskonstanten, Bestimmung der – der o-Phenylendiamin-Kupfer (II)-Komplexe in wäßriger Lösung, 356
- N. V. Billiton Maatschappij, Den Haag, N 162
- Bindung, Über die chemische – der Halogenide der II. Vertikalgruppe, V 390
- Biochemical Preparations, Vol. 9, B 30
- Biochemie, B 311
- Biochemie, Immunchemie und – der Polysaccharide bakterieller Zellwände, V 240
- Biochemie, Die pflanzlichen Plastiden im Lichte der Chemie und –, 341; V 386
- Biochemischer Gesellschaften, Föderation Europäischer –, N 360
- Biochemistry, Horizons in –, B 64
- Biochimie, Société suisse de –, 206; V 240
- Biological Chemistry, Elements of General and –, B 63
- biologische Auswirkungen, Chemische und – der Abwasserbelastung des Rheines und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft, B 339
- biologische Reinigung, Giftige Abwässer stören die – in den Kläranlagen, N 163
- Biologische und technische Aspekte der Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung, V 394
- biologische Umwandlung des Phyllochinons im Tier, Über die –, V 241
- Biology, The Alkali Metal Ions in –, B 134
- Biorheology*, N 94
- Biosynthese der Anthocyane, Flavone und Isoflavone; Untersuchungen zur – mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen, V 95
- Biosynthese der Seitenkette von Ubichinon, Untersuchungen über die –, V 241
- BISCHOFF M. C 238
- BIVA G. N 129
- Blätter für Arbeitssicherheit, Schweizerische* –, N 54, 213
- BLAUTH E. W. C 53
- BLOCH H. C 93
- Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes, C 359
- BÖCKLI A. C 277
- BOER J. H. DE, N 162
- BOLLA P. C 161
- Bond Strengths, Reaction Heats and –, B 61
- Book Trade, The Language of the Foreign –, B 167
- Boswell-Säuren, Die gegenseitige Beziehung der – und eine Ursan→Oleanan-Umwandlung, 382
- BRENNER M. V 240
- Brennstoffe, Neues Versuchslaboratorium für nucleare –, N 213
- BROUWER D. M. N 238
- BROWN L. C 384
- BRUN E. C 238
- Brüsseler Messe; 37. Internationale –, 30. April bis 14. Mai 1964, N 359

- BUCHER K. C 238  
 Bücher, Weitere eingegangene -, B 32, 64, 99, 136, 167, 216, 247, 287, 311, 340, 367, 399  
 Bücherbesprechungen, B 30, 57, 98, 133, 167, 216, 246, 283, 306, 338, 364, 397
- Bücherrezensenten:  
 AEBI F. 59, 134  
 AEBI H. 287, 306  
 ARM H. 307  
 BAUDER A. 398  
 BAUMGARTNER E. 286, 366  
 BRANDENBERGER H. 398  
 BRENNER M. 134  
 BROCHER J. C. 98  
 BRÜGGER H. 61  
 BUSSMANN GERTRUD, 59  
 CHARDONNENS L. 285  
 DAHN H. 63  
 DONEFER E. 59  
 ELIAS H.-G. 99, 285, 397  
 ERNST R. 57, 366  
 FALLAB S. 135  
 FEDERER B. 63  
 FLATT R. 339, 366  
 GÁL S. 247  
 GERLACH H. 397  
 GISIGER L. 285  
 GRAUER R. 367  
 GROB E. C. 57, 62, 308  
 GROB K. 246  
 GRÜN F. 167, 339  
 GRUNER J. 57  
 GUT R. 60  
 GUYER A. jr. 340, 366, 367  
 GUYER P. 60  
 HICKLIN A. 64  
 HOPFF H. 64, 284, 285, 308, 398  
 HOSTETTLER H. 246  
 HOUTERMANS F. C. 62  
 HUBER A. 310  
 HUBER K. 61, 311, 398  
 JANJIC D. 338  
 JAUNIN R. 339  
 KUMMER H. 31  
 LANDIS J. 59  
 LERCH P. 135, 284, 309  
 MARTIUS C. 311  
 MARXER A. 31, 286, 310, 311, 367  
 MONNIER D. 57, 58, 99, 135, 309, 365  
 NEHER R. 60  
 NITSCHMANN H. 246, 367  
 REY E. 58, 99, 133, 310  
 RICHARZ W. 31  
 ROTTENBERG M. 311, 365  
 SAHLI M. 58  
 SCHALTEGGER H. 285, 286, 367  
 SCHATZMANN H. J. 60  
 SCHEER M. 134  
 SCHINDLER O. 30, 365  
 SCHINDLER P. 61, 287  
 SCHINDLER R. 397
- SCHMAL A. 59  
 SCHMIDT E. 134, 286, 311  
 SCHNEIDER C. 63  
 SCHNEIDER W. 99, 365  
 SCHUMACHER E. 62  
 SCHWARZENBACH F. H. 63  
 SIEGWART Y. 310  
 SIMON W. 31, 98, 167, 310  
 STAMM O. A. 63, 98, 284, 309, 339, 398, 399  
 SUSZ B. 338  
 SUTER H. 31  
 THÖNI H. 397  
 THÜRKAUF M. 338, 399  
 URECH P. 134  
 WAGNER G. 287  
 WEILENMANN H. R. 167, 399  
 WILBRANDT W. 134  
 ZÄHLER P. 366  
 ZEHENDER F. 338, 339  
 ZOLLINGER H. 61, 136, 284, 307, 308  
 ZSCHOKKE H. 59, 167
- BÜCHI J. C 237  
 BUCHS A. N 18  
 Bühler, Gebrüder -, Uzwil, V 282  
*Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes*, N 94  
 Burckhardt AG, Maschinenfabrik, Basel, M 302  
 BURNET M. F. N 162  
 BURRI W. M 95  
 BUSER THERESE, M 21
- C
- Cahiers de synthèse organique, vol. X, B 285  
 calcium, Séparation de - et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier, V 23  
 Calciumspuren im Gallium, Die Analyse von - mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, V 23  
 Calculations, Chemical -, B 311  
 Calculations, Mass Transfer Process -, B 338  
 Cancer Research, Advances in -, Vol. 7, B 397  
 Carbohydrate Chemistry, Methods in -; Vol. II: Reactions of Carbohydrates, Vol. 3: Cellulose, B 307  
 Carbon, N 279  
 Carbon Compounds, Stereochemistry of -, B 63  
 Carbonester- und Carbonamidgruppen, Wanderung von - bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung, V 392  
 Catalysis, Advances in - and Related Subjects, Vol. 13, B 59  
 Catecholamin-Stoffwechsels, Synthesen von Schwefelsäureestern einiger Produkte des -, V 392  
 Cells, Fuel -, B 398  
 Cellulose, B 307
- Cellulose und pflanzliche Gerüstsubstanzen, Strahleneinwirkung auf -, 1  
 CEMAP (Commission Européenne des Méthodes d'Analyses des Pesticides), V 303  
 Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, 76  
 CERN, Meyrin-Genève, C 161, 237, 384  
 Chains, Configurational Statistics of Polymeric -, B 399  
 CHASTELLAIN F. N 212  
*chemica*, Bulletin der Chemica AG, Wohlen AG, N 162, 336  
 Chemical Analysis, The Application of Mathematical Statistics to -, B 397  
 Chemical Applications of Group Theory, B 366  
 Chemical Calculations, B 311  
 Chemical Specialities Research Laboratories, Baltimore (USA), N 336  
 Chemical Technology, Vol. 1: Fuel Cells, B 398  
 Chemical Technology, Encyclopedia of -, Vol. I: Abherents to Aluminium, B 308  
 Chemie, Allgemeine -, B 246  
 Chemie und Biochemie, Die pflanzlichen Plastiden im Lichte der -, 341; V 386  
 Chemie-Dissertationen 1962, 208; Erratum 312  
 Chemie, Einführung in die -, B 99  
 Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung, B 398  
 Chemie der Heterocyclen, B 63  
 Chemie Holding Ems AG, C 212  
 Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für -, M 20, 302; N 18, 129, 301, 360  
 Chemie der Labgerinnung der Milch, V 25  
 Chemie der Naturstoffe, Internationales Symposium über die -, in Kyoto, vom 12. bis 18. April 1964, N 94  
 Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, B 284  
 Chemie, Verständliche -, B 98  
 Chemikers, Fachliteratur des -, B 286  
 Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, C 53, 359; N 93, 162  
 Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, C 161; N 278  
 Chemikertreffen Schweiz-Österreich, in Innsbruck, 3. bis 5. Oktober 1963, N 161, 300  
 chemische Analyse, Die -, Band 51, B 134  
 chemischen Analytik, Einsatz der Massenspektrometrie in der -, V 360  
 chemische Bindung der Halogenide der II. Vertikalgruppe, Über die -, V 390  
 Chemische und biologische Auswirkungen der Abwasserbelastung des Rheines und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft, B 339  
 chemische Fachausdrücke, Englische und deutsche -, B 310  
 Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft

- Chemische Gesellschaft Zürich, N 18, 53, 128, 161, 212, 335, 359, 385; V 28, 95, 130, 239, 244
- Chemische Industrie*, C 335
- chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 29, 56, 97, 132, 166, 215, 245, 282, 305, 337, 363, 395
- chemische Probleme in der Lebensmitteltechnologie, Über -, 225
- Chemische Reaktionstechnik, in Amsterdam, 15. bis 17. September 1964, N 360
- chemischen Reaktionstechnik, Ziele und Probleme der -, 217
- chemischen Thermodynamik, Anwendung des Matrizenkalküls in der -, 369
- Chemische Unkrautbekämpfung, B 285
- Chemistry of the Amino Acids, 3 Bände, B 133
- Chemistry of Fats, Progress in the - and Other Lipids, Vol. 6, B 366
- Chemistry of Heterocyclic Compounds, The -, Vol. 14, Part 3, B 286; Vol. 16, B 310; Vol. 17, B 311
- Chemotherapie, Internationaler Kongreß für -, in Stuttgart, 22. bis 27. Juli 1963, N 238
- CHERBULIEZ E. C 335; N 54
- Chimie Minérale Théorique et Expérimentale à l'usage de l'enseignement supérieur, vol. I, B 135
- Chimie Minérale, Nouveau Traité de -; tome VIII/3: Germanium, Etain, Plomb, B 309; tome IX: Titane, Zirconium, Thorium, B 309; tome XV/3: Transuraniens, B 58; tome XX/1: Alliages métalliques, B 57, XX/2: B 365
- Chimie Physique, Société de -, N 129
- Chloramphenicol; Streptomycin, -, Tetracycline, 2. Teil des Bandes I: Die großen Antibiotika, B 57
- Chromatographie, Dünnschicht- - (RANDE-RATH), B 60
- Chromatographie, Dünnschicht- - (STAHL), B 62
- chromatographie sur papier, Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la -, V 23
- Chromatographie, Präparative Gas-, 199
- Chromatography, Quantitative Aspects of Gas -, 137
- Chromatography, Thin Film -, B 308
- Chronik, C 16, 53, 91, 128, 160, 211, 237, 276, 299, 333, 359, 383
- Chymotrypsinwirkung; Zum Mechanismus der -: Reaktivitäts- und Strukturprobleme bei N-Acylamino-säuren, V 21
- Ciba AG, Basel, 369; C 53, 93, 161, 359; M 21; N 19, 163, 239, 279, 301, 384; V 23, 387, 388, 394; Erratum 248
- Farbstoffe und Musterkarten, 32, 64, 136, 216, 247, 288, 368
- Physikalische Laboratorien, 175
- Ciba AG, Basel, Wissenschaftliche Abteilung des Farbendepartements, C 53
- Cibacron-Farbstoffe, Neubenennung der -, 368
- C.I.T.C.E., 14. Tagung, in Moskau, 19. bis 25. August 1963, N 212
- CLAVADETSCHER C. C 238
- Clinical Chemistry, Advances in -, Vol. 5, B 306
- CLUSIUS K. C 92, 238
- <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen; Untersuchungen zur Biosynthese der Anthocyane, Flavone und Isoflavone mit Hilfe -, V 95
- C=N-Bindung, Additionen an die -, V 388
- Code du bon usage en matière de publications scientifiques, N 129
- Collective Paramagnetism, Adsorption and -, B 365
- IX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, in Belgrad, 30. September bis 4. Oktober 1963, N 162
- combustions spécifiques, Le rôle des - dans la régulation de la composition en acides gras des graisses de réserve, 206
- Compteur proportionnel 4 $\pi$  pour les contrôles de l'activité absolue, 378; V 387
- condensation réductive des bases de SCHIFF, Quelques applications de la -, V 279
- Configurational Statistics of Polymeric Chains, B 399
- Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, à Cannes, 8 au 13 juin 1964, N 386
- CONGREVE A. N 54
- Consolidated Electrodynamics Corp. N 279
- Constantes sélectionnées, rendements radio-lytiques, B 308
- contrôles de l'activité absolue, Compteur proportionnel 4 $\pi$  pour les -, 378; V 387
- COOKSEN R. C. N 385
- COPLEY A. L. N 94
- Corday-Morgan-Medaille, C 211
- corticotropen Hormone, Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und -, V 22
- COSANDEY M. C 128
- COULSON C. A. N 18
- Council of the Chemical Society, C 211
- COURVOISIER P. C 277
- CPAC (Collaborative Pesticides Analytical Committee of Europe), V 303
- Crackprodukte mit Fettbegleitstoffen, V 361
- CRASEMANN E. C 211
- Crystals, Molecular Structure and the Properties of Liquid -, B 167
- Cytostatika; Zum chemischen Wirkungsmechanismus einer neuen Klasse von -: Methylhydrazinverbindungen, V 241
- D**
- DALTON J., Veranstaltungen in Manchester anläßlich des 200. Geburtstages im September 1966, N 360
- DAM H. N 162
- Dampfturbinen, Hochdruck- - für die chemische Industrie, M 302
- Darmschleimhaut, Die Disaccharidasen der menschlichen -, V 243
- Peter-Debye-Preis für physikalische Chemie der American Chemical Society, C 211
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.), N 18, 54, 94, 278, 301
- Jahrestagung 1963, in Frankfurt am Main, 25. und 26. April, N 94
- Erfahrungsaustausch, N 301
- Monographien, Neue Dechema-, Bände 42, 43, 47, N 18
- Preis der Max-Buchner-Forschungstiftung 1961, C 16
- Werkstoff-Tabelle, 11. Lieferung, B 134
- Dehydroascorbinsäure, Über die Reaktion von - und verwandten Stoffen mit o-Phenylendiamin, V 24
- 3-Desoxyöstradiol, Reduktion von Östradiol zu -, V 23
- DESSAUER F. C 93
- Detergentien aus Abwässern und Gewässern, Beseitigung von -, B 339
- détermination, Méthodes optiques de - de la grandeur de la diffusion des particules, 76
- Determination of Molecular Structure by X-Ray Methods, The -, 169
- Deutsche Bunsengesellschaft, C 237, 238
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, C 53, 359; N 93, 162
- deutsche chemische Fachausdrücke, Englische und -, B 310
- Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, 1
- diagrammes, Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des -, B 365
- Diazoketonen, Der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von -, V 24
- Dictionary of Chemistry and Chemical Technology in four Languages: English, German, Polish, Russian, B 59
- DIEMAIR W. N 301
- Dienon-Alkaloid; Pronuciferin, ein - aus *Nelumbo nucifera* GAERTN., V 392
- Diffusion in Kristallen, Einfluß von Druck auf Ionenleitung und -, V 130
- diffusion des particules, Méthodes optiques de détermination de la grandeur de la -, 76
- 7,8-Dihydro-6 H-pyrimido [2,1] [1,3] tetrahydro-axazin-2,4-dione, Derivate eines neuen Ringgerüsts, V 25
- Dimensionsbestimmung an dispersen Systemen, Methoden der -, 65
- diphényle, Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le -, V 22
- 1,2-Diphenyl-3,5-dioxypyrazolidinen, Über eine Ringverengung von -, V 388
- Disaccharidasen der menschlichen Darmschleimhaut, Die -, V 243
- Dischwefeldifluorid, Über -, 207

- Dischwefeldifluorides, Isomerie des -, 355  
dispersen Systemen, Methoden der Dimen-  
sionsbestimmung an -, 65
- Dissertationen, Chemie- - 1962, 208; Erra-  
tum 312
- Dokumentation von Peptiden, 292
- DOLIVO M. C 359
- DOMALSKI H. H. N 161
- Dosage par activation aux neutrons ther-  
miques d'éléments traces dans les eaux et  
autres liquides, par formation d'isotopes  
à courte période, 354; V 387
- dosage de traces d'éléments dans le diphé-  
nyle, Considérations sur le -, V 22
- Dosage de traces de vitamines B<sub>12</sub>, V 23
- Dow Chemical of Canada Ltd., Sarnia (Ca-  
nada), N 161
- DREIDING A. S. C 211; N 53, 359
- Camille Dreyfus Laboratory, Durham (N. C.,  
USA), 65
- Druck auf Ionenleitung und Diffusion in  
Kristallen, Einfluß von -, V 130
- DUHAMEL F. C 277
- Carl-Duisburg-Plakette, C 359
- DUNITZ J. D. N 212
- Dünnschichtchromatographie (RANDE-  
RATH), B 60
- Dünnschicht-Chromatographie (STAHL),  
B 62
- E. I. Du Pont de Nemours & Co. N 129, 360
- E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wil-  
mington (USA), N 94
- E**
- Eastman Research AG, Zürich, C 384
- eaux et autres liquides; Dosage par acti-  
vation aux neutrons thermiques d'élé-  
ments traces dans les -, par formation  
d'isotopes à courte période, 354; V 387
- ECCLES J. C 359
- Edelgas-Verbindungen, Struktur und theo-  
retische Bedeutung der -, 289
- Ehrungen, C 161, 211, 237, 277, 335, 359, 383
- Eidophor-Fernsehgroßprojektion, N 19
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversor-  
gung, Abwasserreinigung und Gewässer-  
schutz, V 26, Erratum 248  
- Fortbildungskurs, 6. bis 11. April 1964,  
N 335
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern,  
C 17; N 94, 162; V 394
- Eidgenössisches Institut für Reaktorfor-  
schung, Würenlingen, C 161, 384; N 18, 53
- Eidgenössische Kommission für Atom-  
energie, C 277
- Eidgenössische Materialprüfungs- und Ver-  
suchsanstalt, N 19, 162, 278; V 395
- Eidgenössische Pharmakopöekommission,  
C 238
- Eidgenössische Strahlenschutzverordnung  
und ihre Vollzugsvorschriften, Die -,  
V 394
- Eidgenössische Technische Hochschule, C 53,  
93, 160, 161, 211, 237, 238, 300, 359, 384;  
M 19, 94, 239, 302; N 212, 278; V 26  
- Agrikulturchemisches Institut, 225; C 160  
- Biochemisches Laboratorium, V 240, 241  
- Chemie-Dissertationen 1962, 210  
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversor-  
gung, Abwasserreinigung und Gewässer-  
schutz, Fortbildungskurs, 6. bis 11. April  
1964, N 335  
- Institut für Tierernährung, C 211  
- Laboratorium für anorganische Chemie,  
N 335  
- Laboratorium für organische Chemie, 169;  
C 93, 384; N 18; V 22, 386  
- Laboratorium für physikalische Chemie,  
369; V 390, 391  
- Pharmazeutisches Institut, C 237  
- Photographisches Institut, 274; N 18, 53,  
128, 161, 212, 335  
- Photographisches Kolloquium 18, 53, 128,  
161, 212, 335, 359, 385; V 26, 130, 279  
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 82,  
302
- EIGEN M. N 335
- Eigentum, Amt für geistiges -, C 335
- Einführung in die Chemie, B 99
- Einführung in die Ultrarotspektroskopie,  
B 98
- Einsatzstähle und Einsatzhärtung, N 161
- Eiqualität, Zur Methodik der Untersuchung  
der -, V 362
- Eisen, Über pyrophores -, V 387
- Electroanalytical Abstracts*, N 360
- Electrochemistry and Electrochemical En-  
gineering, *Advances in* -, Vol. 2, B 311
- Electrochemistry of Semiconductors, The -,  
B 286
- Electron Spin Resonance, Recent Appli-  
cations of - in Chemistry, 42
- Electronic Signals and Operations, B 134
- électroniques, Mécanismes - en chimie or-  
ganique, B 339
- Electrophoretic Apparatus for Biomedical,  
Chemical and Pharmaceutical Analyses;  
New -, 288
- Elektrolyttheorie, Konzentrationsabhängig-  
keit der Solvatationsenergie und die elek-  
trostatische -, 51
- Elektrolyttheorie, Kritik der elektrostati-  
schen -, V 23
- Elektronen-Emissionsmikroskop, Schmelz-  
vorgänge im -, V 363
- Elektronenmikroskopie, Tagung für -, in  
Zürich, 22. bis 25. September 1963, N 278
- elektronisches Rechnen auf dem Gebiet der  
Atomenergie, Europäische Bibliothek für  
-, N 278
- elektrophotographischen Eigenschaften von  
Zinkoxyd, Über die lichtelektrischen und  
- in verschiedenen Gas-Atmosphären,  
V 26
- elektrostatischen Elektrolyttheorie, Kritik  
der -, V 23
- Elektrotechnischer Verein, Schweizerischer  
-, V 395
- Elementaranalyse von Lösungen und orga-  
nischen Substanzen, Das  $\beta$ - $\gamma$ -Photometer  
als einfaches Hilfsmittel zur -, 113
- Elements of General and Biological  
Chemistry, B 63
- éléments traces; Dosage par activation aux  
neutrons thermiques d' - dans les eaux et  
autres liquides, par formation d'isotopes  
à courte période, 354; V 387
- Elesta AG, Elektronik, Bad Ragaz, N 54
- ELIAS H.-G. C 211
- Ellestad Research Laboratories, Lithium  
Corporation of America, Inc., Bessemer  
City (North Carolina, U.S.A.), 159
- Emissionspektrographie in der Kriminali-  
stik, Die Bedeutung der -, 262, M 19
- EMPA, siehe Eidgenössische Materialprü-  
fungs- und Versuchsanstalt
- EMSCHWILLER G. N 129
- Emser Werke AG, Forschungsabteilung,  
C 212
- Emulsionen, Photographische - mit extrem  
enger Korngrößenverteilung und ge-  
schichtetem Kornaufbau, 274
- Emulsionen, Untersuchung der Schwefel-  
sensibilisierung photographischer - unter  
Verwendung von Schwefel-35, V 279
- Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.  
I: Abherents to Aluminium, B 308
- Energie atomique et protection contre les  
radiations en Suisse, B 283
- Energie Nucléaire, Agence Européenne pour  
l' - (ENEA), N 94, 278
- Englische und deutsche chemische Fach-  
ausdrücke, B 310
- Entwicklung neuer insektizider Phosphor-  
säure-Ester, Die -, B 365
- ENZ C. C 359
- enzymes microbiennes, Transformations de  
quelques produits naturels par des -, V 55
- enzymatischer Methoden zur Getränke-  
analyse, Über die Anwendung -, V 362
- Enzymic Reactions, The Stereochemistry of  
some -, V 28
- Enzymcoenzym-Komplexen, Nachweis von  
spezifischen Veränderungen der Sekundär-  
struktur von Hefe-Alkoholdehydrogenase  
bei der Bildung von -, V 241
- Epimerisierung sekundärer Oxyradikale in  
der Steroidreihe, V 23
- EPR-Spektren von Nioblösungen, V 390
- équilibres de solubilités, Représentation des  
- et utilisation des diagrammes, B 365
- Erdbeere, Über flüchtige Schwefelverbin-  
dungen der -, V 362
- Erdöls, Kleine Technologie des -, B 366
- Erdöl-Kongreß; 6. Welt-, in Frankfurt am  
Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 129
- Ernennungen, C 335

- Errata, 64, 248, 312, 400  
 Escher Wyß Aktiengesellschaft, Zürich, M 302  
 ETTER J.-C. C 277  
 Arnold-Eucken-Preis der Verfahrens-Ingenieure, C 384  
 EUGSTER C.H. C 211  
 Europäische Arbeitsgruppe für Analysemethoden von Pflanzenschutzmitteln, V 303  
 Europäisches Atomforum, N 212  
 Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, M 20, 302; N 18, 129, 301, 360  
 – Arbeitsgruppe Lebensmittel, N 301  
 Europäische Föderation Korrosion, M 20; N 129, 162, 278, 301  
 VII. Europäischer Molekül-Spektroskopie-Kongress, in Budapest, 22. bis 27. Juli 1963, N 94  
 Europäische Strahlenschutzgesellschaft, Gründung einer –, C 277  
 Eurospace, Industriegruppe für Raumforschung, N 162  
 Exhalograph EA 1, ein neues Analysengerät zur Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Metallen, 312  
 Experiments in Physical Chemistry, B 61  
 Extrudieren, Grundregeln beim –, N 336
- F
- Fachausdrücke, Englische und deutsche chemische –, B 310  
 Fachliteratur des Chemikers, V 286  
 Fachwörterbuch für die Glasindustrie in zwei Teilen: Englisch-Deutsch/Deutsch-Englisch, B 310  
 Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Photosynthèse du C.N.R.S., V 131  
 Fälschungen, Analytische Kriterien für den Nachweis von Lebensmittel- in mathematischer Fassung, 233  
 FAO Plant Protection Bulletin/Bulletin Phytosanitaire, V 303  
 Färbereivorbereitungssymposium 1964, in Zürich, 18. bis 21. März, N 278  
 Farbstoffe, Chemie der – und deren Anwendung, B 398  
 Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 32, 64, 100, 136, 168, 216, 247, 288, 312, 368, 400  
 Farbstoffe, Die Photochemie der organischen –, B 284  
 Farbstoff-Fabrik in Indien, Projekt einer –, N 239  
 Farbtagung 1965, in Luzern, N 386  
 Farbwerke Hoechst AG, N 360  
 Fats, Progress in the Chemistry of – and Other Lipids, Vol. 6, B 366  
 Fatty Abstracts, N 212
- FAVARGER P. V 240  
 Fédération Suisse des Associations de Fabricants d'Horlogerie, V 394  
 Feintechnik, Schweizerische Gesellschaft für –, N 212  
 FELIX F. C 53  
 fer, Les grandes lignes du métabolisme du –, V 165  
 Ferienkurse über theoretische Chemie, Internationale –, in Konstanz, 2. bis 20. September 1963, N 238  
 Enrico-Fermi-Preis 1963, C 237  
 Fetten, Die Raffination von – und fetten Ölen, B 60  
 Fettbegleitstoffen, Crackprodukte mit –, V 361  
 fettlöslicher Vitamine, Untersuchungen über den Stoffwechsel – bei Mikroorganismen, V 240  
 Feuchtigkeitsregler, 368  
 FIESER L.F. C 237  
 Filtrationen im chemischen Laboratorium, B 58  
 FINEAN J.B. N 53  
 Firmenich & Cie., Genève, N 18  
 FISCHER H. C 211  
 Georg Fischer Aktiengesellschaft, Schaffhausen, 340  
 Fischvergiftungen, N 213  
 Fittings, Neue GF- aus Hart-PVC für Klebverbindung mit Hart-PVC-Rohren, ohne Kalibrieren der Rohrenden, 340  
 Five- and Six-Membered Compounds with Nitrogen and Oxygen, B 311  
 FLATT R. C 384  
 Flavone und Isoflavone: Untersuchungen zur Biosynthese der Anthocyane, – mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen, V 95  
 Fleisch und Leber, Arsenpräparate als Futterzusatz bei der Geflügelmast und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von –, V 362  
 Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Neue Anlage für –, N 336  
 fluorescence X; Analyse par –, applications et limites, 109  
 Flüssigkeiten und Festkörper, Thermodynamik der –, B 306  
 Föderation Europäischer Biochemischer Gesellschaften, N 360  
 FORATOM, Europäisches Atomforum, N 212  
 Fordstiftung, C 161  
 Forensische Chemie, Aktuelle Probleme der –, 249; M 19  
 Forensische Chemie heute, 249; M 19  
 Food Research, Advances in –, Vol. 11, B 366  
 Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen –, C 17, 93, 276; N 54  
 Forschung und Lehre in der Chemie, B 246  
 Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, B 339
- Fortschritte auf dem Gebiete der biologischen Behandlung von Abwasser, Klärschlamm und festen Siedlungs- und Industrieabfällen, N 335  
 Fortschritte in der Sensitometrie, V 27  
 Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 5, B 366  
 Friedenspreis des deutschen Buchhandels 1963, C 211  
 Fricseke & Hoepfner, Erlangen-Bruck (Deutsche Bundesrepublik), 113  
 FRIESER H. N 161, 359  
 Fuel Cells, B 398  
 Führer über internationale wissenschaftliche Organisationen, N 162  
 Functional Group Analysis, Organic –, B 365  
 Fundamental Chemistry, B 60  
 Futterzusatz bei der Geflügelmast, Arsenpräparate – und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von Fleisch und Leber, V 362
- G
- GÁL S. C 161  
 Gallium, Die Analyse von Calciumspuren im – mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode, V 23  
 GANZ E. N 386  
 Gas Chromatography, Journal of –, N 18  
 Gas Chromatography, Quantitative Aspects of –, 137  
 Gas-Atmosphären, Über die lichtelektrischen und elektrophotographischen Eigenschaften von Zinkoxyd in verschiedenen –, V 26  
 Gas-Chromatographie, Präparative –, 199  
 GASSMANN B. N 94  
 Gaswärme, Internationale Zeitschrift für –, N 238  
 Gefahren ionisierender Strahlen, N 213  
 Geflügelmast, Arsenpräparate als Futterzusatz bei der – und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von Fleisch und Leber, V 362  
 J.R. Geigy AG, Basel, C 53, 237, 383; M 21  
 – Forschungslaboratorium, V 388  
 geistiges Eigentum, Amt für –, C 335  
 General and Biological Chemistry, Elements of –, B 63  
 General Electric Company (USA), N 213  
 Génétique, Ptérines et –, V 214  
 Genfer Atomkonferenz, 31. August bis 9. September 1964, N 335  
 GEOPPERT-MAYER MARIA, C 383  
 GERBER F. C 128  
 Gerüstsubstanzen, Strahleneinwirkung auf Cellulose und pflanzliche –, 1  
 Geschichte der exakten Wissenschaften, Institut für – in München, N 301  
 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; Schweizerische –, C 335  
 – 75. Jahresversammlung in Romanshorn, 13./14. September 1963, V 360

## XIV

- Gesellschaft für Automatik, Schweizerische -, 33
- Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische -, Wirtschaft 30, 56, 97, 133, 166, 216, 246, 283, 306, 337, 364, 396
- Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 53, 359; N 93, 162
- Gesellschaft für Radiologie und Nuclearmedizin, Schweizerische -, V 395
- Gesundheitsamt, Eidgenössisches -, Bern, C 17; N 94, 162; V 394
- Getränkeanalyse, Über die Anwendung enzymatischer Methoden zur -, V 362
- Gewässern, Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und -, B 339
- Gewässerschutz in der Schweiz, Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des -, V 26
- Gibberelline, Die -, 120
- Willard-Gibbs-Medaille, C 277
- GIESEN J. C 212
- Giftige Abwässer stören die biologische Reinigung in den Kläranlagen, N 163
- Giftstoffe, Alkohol und -, N 54
- GINER J. N 301
- GIOVANNINI E. C 335; N 161
- Gitterbaustein, Molekül und - im Makromolekülkristall, 348
- Glasindustrie, Fachwörterbuch für die - in zwei Teilen: Englisch-Deutsch/Deutsch-Englisch, B 310
- Glaswolle-Isolierung einer Destillierblase, Brand der -, N 55
- Gleichgewichtsprozeß, Solvatation als -, 331; V 387
- Glykosiden, Die Besonderheiten der Zucker von herzaktiven -, V 164
- J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Institut für angewandte Physik, N 18; V 130
- GOSSEWILER M. jun. C 212
- GRAF P. C 385; N 53
- graisses de réserve, Le rôle des combustions spécifiques dans la régulation de la composition en acides gras des -, 206
- grenzflächenaktive Stoffe, IV. Internationaler Kongreß für -, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 129, 238
- Gretag, Fabrik für Elektromechanik und Elektronik, Regensdorf, N 19
- GRISEBACH H. N 18
- GROB E. C. C 93; 161
- Group Theory, Chemical Applications of -, B 366
- Grundlagen der anorganischen Chemie, B 367
- Grundlagenforschung, Hochdruckphysik als -, M 302
- Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, B 31
- Grundriß der makromolekularen Chemie, B 284
- GRÜNENFELDER M. C 53
- Gurjunènes, Les -. Progrès récents dans la chimie des Polyterpènes, V 244
- Güterumschlag, Schweizerische Studiengesellschaft für rationellen -, N 19
- GUYER A. M 95
- GUYER H. M 95
- GYR K. C 335
- H**
- HAASE G. N 18
- Haber-Preis, C 237
- Haenni & Cie. AG, Jegenstorf, M 302
- HAFNER K. N 335
- HALLER P. DE, C 93
- Halogenide der II. Vertikalgruppe, Über die chemische Bindung der -, V 390
- Handbuch der experimentellen Pharmakologie, B 60, 134
- Handbuch der internationalen Kunststoffindustrie, N 94
- Handel, Mitteilungen aus Industrie und -, 32, 64, 100, 136, 168, 216, 247, 288, 312, 340, 368, 400
- Handbuch der Physik, Band XIII: Thermodynamik der Flüssigkeiten und Festkörper, B 306
- HARTMANN H. N 238
- Harvard University of Cambridge (USA), C 237, 277
- HASEK R. H. C 384
- HÄSSIG A. C 359
- HASZELDINE R. N. N 128
- hautes pressions, Appareillages et méthodes de recherche en chimie, sous -, M 302
- Heberlein & Co. AG, Wattwil, 100, 168, 400
- Hefe-Alkoholdehydrogenase, Nachweis von spezifischen Veränderungen der Sekundärstruktur von - bei der Bildung von Enzymcoenzym-Komplexen, V 241
- Hefe-Hexokinase, Über die makromolekulare Organisation und das aktive Zentrum der -, V 389
- HEIN R. A. N 278
- Dr. H. P. Heineken-Preis, C 161
- HEINIGER E. A. N 385
- Helvetica Chimica Acta*, V 386, 387
- HEMMERICH P. C 277
- HENDERSON E. P. C 384
- Henkel & Cie. AG, C 277
- herzaktiven Glykosiden, Die Besonderheiten der Zucker von -, V 164
- HESSE, N 162
- Heterocyclen, Chemie der -, B 63
- Heterocyclic Chemistry, Advances in -, Vol. 1, B 367
- Heterocyclic Compounds, The Chemistry of -, Vol. 14, Part 3, B 286; Vol. 16, B 310; Vol. 17, B 311
- N-Heterozyklen, Photoreaktionen von - mit Methanol, V 23
- HEYMANS C. N 162
- High Polymers, a Series of Monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances, Vol. XVI, B 399
- High Resolution Mass Spectrometry in Organic Chemistry, Application of -, 33
- High Vacuum Series, Vol. 2, B 340
- Hochdruckautoklaven, Temperaturregelung von - bei exothermen Chargenprozessen, M 302
- Hochdruckdampfturbinen für die chemische Industrie, M 302
- Hochdruck-Kompressoren bis 7000 Atm. für Laboratorien und die chemische Industrie, M 302
- Hochdruckmanometern, Erfahrungen mit mechanischen - bis 10000 kg/cm<sup>2</sup>, M 302
- Hochdruckphysik als Grundlagenforschung, M 302
- Hochdrucktechnik, Probleme bei der weiteren Entwicklung der - in der BASF, M 302
- HOCHSTRASSER U. C 93
- HODGKIN A. C 359
- HODGKIN DOROTHY C. N 161
- F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, C 93; M 21; N 161, 359; V 22, 392
- Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung, C 93; V 240, 243
- Chemische Forschungsabteilung, V 23
- Wissenschaftliche Forschungsabteilung, V 241
- HOFMANN A. C 237
- hoher Drucke, Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung -, M 302
- hoher und höchster Drucke; Reaktionsverhalten, Strukturen und Zustand der Materie im Bereich -, M 302
- holländisch-amerikanisches Chemieunternehmen, Neues -, N 162
- HOOGSCHAGEN J. N 360
- Horizons in Biochemistry, B 64
- Hormones; The Adrenocortical -, Part I, B 60
- Hormone, Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und corticotropen -, V 22
- hormones peptidiques hypophysaires, Relations entre la structure et l'activité des -, V 131
- Hormons, Synthese eines komplizierten natürlichen - gelungen, N 279
- Howard Hughes Medical Institute; Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen, V 241
- HUBER P. C 384
- HUMMLER F. C 93
- Humphreys & Glasgow Limited, N 301
- HUSAIN T. C 53
- HÜSSER R. C 300
- HUXLEY A. C 359
- Hydrogen Bond, The -, V 95

- Hydrogen Isotope Effect, Some Recent Work on the Kinetic - in Aromatic Substitution, V 244
- Hydrolyse von Diazoketonen, Der Mechanismus der säurekatalysierten -, V 24
- hydroxyapatite calcique, Préparations microcristallines d' - et de ses dérivés, V 387
- I**
- IBL N. C 384
- Ilford Limited, N 239
- IMHAUSEN K.H. C 335
- Immunchemie und Biochemie der Polysaccharide bakterieller Zellwände, V 240
- Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry for the Period 1940-1960, B 98
- Indium, The Analytical Chemistry of -, B 134
- Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. II, B 398
- Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 32, 64, 100, 136, 168, 216, 247, 288, 312, 340, 368, 400
- Industrie, Schweizerische chemische -, Wirtschaft 29, 56, 97, 132, 166, 215, 245, 282, 305, 337, 363, 395
- Industrielle Chemie, XXXIV. Internationaler Kongreß für -, in Belgrad, 2. bis 29. September 1963, N 129
- Industry Location Service, London, N 54
- Informationen, N 18, 53, 93, 128, 161, 212, 238, 278, 300, 335, 359, 385
- Infrared Absorption Spectroscopy, B 309
- Ingenieurkongreß, Internationaler -, in München, 16. bis 19. Juli 1963, N 54
- Inhibition (Quenching) des solutions scintillantes par les alcools aliphatiques, V 387
- Inorganic Chemistry, Advanced -, B 61
- Inorganic Chemistry, Progress in -, B 99; Vol. 4, B 364
- Inorganic Polymers, B 64
- insektizider Phosphorsäure-Ester, Die Entwicklung neuer -, B 365
- Instantisieren, Zerstäubungstrocknen und -, B 246
- Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek (Belgique), M 302
- Institut für Erdölforschung, Hannover, M 302
- Institut für Geschichte der exakten Wissenschaften in München, N 301
- instrumentale, Etude systématique de l'analyse -, B 338
- Instrumentation, Introduction to Chemical -, B 134
- Interkama 1965, in Düsseldorf, 13. bis 19. Oktober, N 238
- Internationale Abwasserkonferenz, in Tokio, 26. bis 30. August 1964, N 336
- Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO), N 18, 301
- International Business Machines Corporation, N 129
- International Business Machines, Extension Suisse, Zürich, Kursprogramm 1963, N 162
- Internationale Farbtagung 1965 in Luzern, N 386
- Internationales Institut für theoretische Physik in Triest, N 301
11. Internationale Kältetagung, in München, 27. August bis 4. September 1963, N 278
3. Internationaler Katalyse-Kongreß, in Amsterdam, 20. bis 25. Juli 1964, N 162, 238
6. Internationaler Kongreß für Biochemie, in New York, 26. Juli bis 1. August 1964, N 360
- Internationaler Kongreß für Chemotherapie, in Stuttgart, 22. bis 27. Juli 1963, N 238
- IV. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 129, 238
2. Internationaler Kongreß über Histochemie und Cytochemie, in Frankfurt am Main, 16. bis 21. August 1964, N 360
- XXXIV. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie, in Belgrad, 22. bis 29. September 1963, N 129
- Internationaler Kongreß der Pharmazeutischen Wissenschaften, in Münster (Westfalen), 9. bis 14. September 1963, N 278
4. Internationaler Kongreß über Rheologie, in Providence (USA), 26. bis 30. August 1963, N 278
- I. Internationaler Kongreß für Vakuumtechnik und Raumforschung, in Paris, 29. Juni bis 3. Juli 1964, N 360
3. Internationaler Kongreß über Wollforschung, in Paris, 28. Juni bis 9. Juli 1965, N 162
- International Research & Development Co. Ltd., Newcastle-on-Tyne, N 336
- Internationale Studententagung über die industrielle Anwendung von Radioisotopen, in Zürich, 19. und 20. September 1963, N 212
- Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe, in Kyoto, 12. bis 18. April 1964, N 94
- Internationales Symposium für Makromolekulare Chemie, in Paris, 1. bis 5. Juli 1963, N 212
- Internationales Symposium über Nitroverbindungen, in Warschau, 18. bis 20. September 1963, N 278
- V. Internationales Symposium über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, in München, 2. bis 8. August 1964, N 238
10. Internationale Tagung über Vitalstoffe, Ernährung und Zivilisationskrankheiten, in Salzburg, 14. bis 20. September 1964, N 360
- Internationale Union für Kristallographie, N 94
- Internationale Zeitschrift für Gaswärme, N 238
- inter-oil, Leistungsschau am 6. Welt-Erdöl-Kongreß in Frankfurt am Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 129
- Interplas 63, in London, 12. bis 22. Juni, N 54
- Introduction to Chemical Instrumentation, B 134
- Introductory Organic Quantum Chemistry, B 57
- Ion Association, B 61
- Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, B 287
- Ionen-Austauscher, B 135
- Ionenleitung, Einfluß von Druck auf - und Diffusion in Kristallen, V 130
- ionisierender Strahlen, Gefahren -, N 213
- Ionization Constants of Acids and Bases, B 31
- Isolierung von Apocarotinolen, Die - aus Luzernemehl, V 243
- Isomerie des Dischwefeldifluorides, 355
- isotopes à courte période; Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides, par formation d' -, 354, V 387
- Isotope Effect, Some Recent Work on the Kinetic Hydrogen - in Aromatic Substitution, V 244
- Isotopenverdünnungsmethode. Die Analyse von Calciumspuren im Gallium mit Hilfe der -, V 23
- Isoxazolen, Neue Kondensationsreaktionen mit -, V 21
- IUPAC, C 300; N 94, 129, 162, 212, 238, 278, 360
- J**
- JAAG E. C 335
- JAAG O. C 300; N 335
- JACOT-GUILLARMOUD A. C 359
- JAENICKE W. N 128
- JAKOBER P. C 384
- JANNER A. C 359
- Japan, Science Council of -, N 94
- JAUNIN R. 312; N 161
- JEANNET E. C 53
- JENNY W. 309; M 95
- JENSEN H.D. C 383
- JESPER H. N 161
- JOHNSON A.W. N 359
- JOST A. V 282
- JOST W. N 18
- Journal of Gas Chromatography, N 18
- Journal on the Physics and Chemistry of Solids, N 336
- M.K. Juchheim, Fulda, 368
- Juristische Aspekte der Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung, V 394

## K

- Kaliums, Analytik des -, B 134  
 Kali-Chemie AG, Bad Wimpfen/Neckar, N 336  
 KALLHARDT K. N 161  
 Kältetagung, 11. Internationale -, in München, 27. August bis 4. September 1963, N 278  
 KÄPPELI R. C 384  
 Karolinska Institutet Stockholm, Lab. für Masspektrometri, 354  
 KARRER P. 248; V 304  
 5. Paul-Karrer-Vorlesung, V 304  
 Katalyse-Kongreß, 3. Internationaler -, in Amsterdam, 20. bis 25. Juli 1964, N 162, 238  
 KEBRLE J. V 240  
 Kehrlichtbeseitigung; Tagung über Abwasserreinigung und -, in Vaduz, am 21. Juni 1963, V 282  
 KELLER-SCHIERLEIN W. C 93, 238  
 KERK G. J. M. VAN DER, N 239  
 kernmagnetische Resonanz, Die - und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, B 310  
 Kernresonanz-Spektroskopie, Neuere Anwendungen der magnetischen -, 175  
 $\alpha$ -Keto-epoxiden, Photochemische Umwandlungen von -, V 22  
 KIENITZ H. N 162  
 Kinetic Hydrogen Isotope Effect in Aromatic Substitution, Some Recent Work on the -, V 244  
 King's College, London, Zoology Department, V 389  
 KISTLER J. N 162  
 Kjemiteknikk 1963, in Oslo, 5. bis 12. November, N 54  
 Kläranlagen, Giftige Abwässer stören die biologische Reinigung in den -, N 163  
 Kleines Kunststoff-Wörterbuch, B 398  
 Kleine Technologie des Erdöls, B 366  
 KLEMM W. C 300, 359  
 Klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für -, N 128  
 KNEUBÜHL F. K. C 238  
 KNOF H. C 53  
 Kodak Ltd., Harrow, Research Laboratory, N 212  
 Kolonnenkristallisieren; Zonenschmelzen und -, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen, 145  
 Kompressoren, Hochdruck- bis 7000 Atm. für Laboratorien und die chemische Industrie, M 302  
 Kondensationsreaktionen, Neue - mit Isoxazolen, V 21  
 Kongresse; Versammlungen, -, V 21, 55, 95, 130, 164, 213, 239, 279, 303, 360, 386  
 Kongreß für Chemotherapie, Internationaler -, in Stuttgart, 22. bis 27. Juni 1963, N 238  
 Kongreß; VII. Europäischer Molekül-Spektroskopie-, in Budapest, 22. bis 27. Juli 1963, N 94  
 Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, IV. Internationaler -, in Brüssel, 7. bis 12. September 1964, N 129, 238  
 Kongreß für Industrielle Chemie, XXXIV. Internationaler -, in Belgrad, 22. bis 29. September 1963, N 129  
 Kongreß, 3. Internationaler Katalyse-, in Amsterdam, 20. bis 25. Juli 1964, N 162, 238  
 Kongreß der Pharmazeutischen Wissenschaften, Internationaler -, in Münster (Westfalen), 9. bis 14. September 1963, N 278  
 Kongreß über Rheologie, 4. Internationaler -, in Providene (USA), 26. bis 30. August 1963, N 278  
 Kongreß über Wollforschung, 3. Internationaler -, in Paris, 28. Juni bis 9. Juli 1965, N 162  
 Kon. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek N. V., Delft (Holland), 354  
 Joseph-König-Denk Münze, C 359  
 Konstitutions- und Strukturauflklärung, Methoden der -, 33, 169  
 Konzentrationsabhängigkeit der Solvationsenergie und die elektrostatische Elektrollytheorie, 51  
 Kopsine Series, Rearrangements in the -, V 23  
 Kornaufbau, Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem -, 274  
 Korrosion, Arbeitsgemeinschaft -, N 278  
 Korrosion, Europäische Föderation -, M 20; N 129, 162, 278, 301  
 Korrosion; 2. Internationales Symposium über Probleme der elektrochemischen - und Passivität, in Dresden, 5. bis 7. Dezember 1963, N 212  
 Korrosion der Metalle, Die atmosphärische -, N 301  
 Korrosion von Stahl, Über die atmosphärische -, B 367  
 KOSSEL D. N 161  
 KOVÁCS I. N 94  
 Kreatiningehalt, Der Gesamt- von Rindfleisch: ein Qualitätsmerkmal? V 362  
 KREBSER A. C 384  
 Kriminalistik, Die Bedeutung der Emissionsspektrographie in der -, 262; M 19  
 Kristallen, Einfluß von Druck auf Ionenleitung und Diffusion in -, V 130  
 Kristall, Molekül und Gitterbaustein im Makromolekül-, 348  
 Kristalchemie, Zur - des Sulfosalzes Marrit, 381  
 kristallisierende Substanzen; Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für -, 145  
 Kristallographie, Internationale Union für -, N 94  
 Kritik der elektrostatischen Elektrollytheorie, V 23  
 KUEMMERLE H. P. N 238  
 KUHN W. C 300, 333  
 Kungl. Tekniska Högskolan Stockholm, Institutet för organisk kemi, 354  
 Kunststoff-Bestimmungstafel, B 397  
 Kunststoff Dokumentum, N 278  
 Kunststoff-Handbuch, Band II/1: Polyvinylchlorid, B 308  
 Kunststoffindustrie, Handbuch der internationalen -, N 94  
 Kunststofftechnik, Lehrbildsammlung -, 1. Teil: Kunststoffverarbeitung, B 285  
 Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band IV: Deutsch-Französisch, B 64  
 Kunststoff-Wörterbuch, Kleines -, B 398  
 KUNZ H. A. C 53  
 Max-Kunz-Preis für Textilchemie 1963, C 161  
 Kurse über kornanalytische Meßverfahren, in Karlsruhe, N 301  
 Kurze Mitteilungen, 51, 158, 206, 233, 274, 331, 352, 378  
 Kyoto University (Japan), Department of Polymer Chemistry, 9  
 L  
 Labgerinnung der Milch, Chemie der -, V 25  
 Laboratorium, Filtrationen im chemischen -, B 58  
 Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie, 33, 65, 101, 137, 169  
 LAHRES H. C 53  
 Landwirtschaftliche Hochschule Stuttgart-Hohenheim, C 211  
 LANG R. C 277  
 Language of the Foreign Book Trade, The -, B 167  
 Lankamycins, Die Konstitution des -, V 386  
 LAUGWITZ D. C 53  
 Lead Industries Association, Inc., New York, N 239  
 Lebensmittel, Arbeitsgruppe - der Europäischen Föderation Chemie-Ingenieurwesen, N 301  
 Lebensmittel, Die Zusammensetzung der -, Lieferung I, B 286  
 Lebensmittelfälschungen, Analytische Kriterien für den Nachweis von - in mathematischer Fassung, 233  
 Lebensmittelkontrolle, Eidgenössische -, C 17  
 Lebensmitteltechnologie, Über chemische Probleme in der -, 225  
 Leber, Arsenpräparate als Futterzusatz bei der Geflügelmast und ihr Einfluß auf den Arsengehalt von Fleisch und -, V 362  
 LEGRAND Y. N 386  
 LEHMANN F. E. C 277

- Lehrbilsammlung Kunststofftechnik,  
1. Teil: Kunststoffverarbeitung, B 285
- Lehrbuch der organischen Chemie, Band II:  
Theoretische und allgemeine organische  
Chemie, B 57
- Lehrbuch der Textilchemie einschließlich  
der textilchemischen Technologie, B 307
- Lehre in der Chemie, Forschung und -, B 246
- E. Leitz GmbH, Wetzlar, N 161
- Leuchtzifferblättern, Uhren mit -, V 394
- LEUTHARDT F. C 299
- $\text{Li}_2\text{O}_2$ , Concerning a Purported Polymorph  
of -, 158
- Lichtdurchlasses, Spektrophotometrische  
Messung des - von reinen und verunrei-  
nigten Spriten im UV-Wellenbereich,  
V 361
- lichtelektrischen und elektrophotographi-  
schen Eigenschaften von Zinkoxyd, Über  
die - in verschiedenen Gas-Atmosphären,  
V 26
- LIEBMAN H. N 212, 359
- L. Light & Co. Ltd., Colnbrook (England),  
N 213
- Linde Co. (USA), C 277
- LINNET J. W. N 212
- Lipids, Progress in the Chemistry of Fats  
and Other -, Vol. 6, B 366
- Liquid Crystals, Molecular Structure and  
the Properties of -, B 167
- LOBNE J. C 53
- Lonza AG, Basel, C 238, 277; M 21
- Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden  
und -hydroxiden, Die Bestimmung der -,  
313
- Lösungen und organischen Substanzen, Das  
 $\beta$ - $\gamma$ -Photometer als einfaches Hilfsmittel  
zur Elementaranalyse von -, 113
- Lösungsmitteln, Chemie in nichtwässrigen  
ionisierenden -, B 284
- Lösungsmittel-Isotopeneffektes, Zur Theo-  
rie des - auf Säure-Base-Gleichgewichte  
und auf Geschwindigkeiten säurekatalyti-  
scher Reaktionen mit vorgelagerten  
Gleichgewichten, V 390
- Luft, Neues Verfahren zur Reinhaltung der  
-, N 94
- Lunasia amara*, Über neue Alkaloide aus -,  
V 391
- Luteinmonoester, Über die natürlich vor-  
kommenden -, V 392
- LÜTHI MAX, C 335; M 95
- Luzernmehl, Die Isolierung von Apocarot-  
inolen aus -, V 243
- M**
- M & T Chemicals Inc., New York, N 162
- Macropak 1964, in Amsterdam, 14. bis 21.  
April, N 386
- MAEDER D. C 237
- MAGAT M. N 129
- magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie,  
Neuere Anwendungen der -, 175
- MAIER E. C 16
- makromolekularen Chemie, Grundriß der -,  
B 284
- Makromolekulare Chemie, Internationales  
Symposium für -, in Paris, 1. bis 5. Juli  
1963, N 212
- makromolekulare Organisation, Über die -  
und das aktive Zentrum der Hefe-  
Hexokinase, V 389
- Makromolekulare Stoffe, B 98
- Makromolekülen, Bestimmung der Form  
und Größe von - aus rheologischen Mes-  
sungen, 65
- Makromolekülkristall, Molekül und Gitter-  
baustein im -, 348
- Malt, Barley and -, B 58
- MALVICINI A. C 277
- Manchester College of Science and Techno-  
logy, N 128
- Manometern, Erfahrungen mit mechani-  
schen Hochdruck- - bis 10000 kg/cm<sup>2</sup>,  
M 302
- Marrit, Zur Kristallchemie des Sulfosalzes  
-, 381
- MARTIUS C. V 240
- MARXER A. C 277
- Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge (Mass.), Biology Department,  
V 242
- Mass Spectrometry, B 98
- Mass Spectrometry, Application of High  
Resolution - in Organic Chemistry, 33
- Mass Transfer Process Calculations, B 338
- Massenspektrometrie in der chemischen  
Analytik, Einsatz der -, V 360
- Materiallehre, B 59
- Materialprüfungen der Technik, Schweize-  
rischer Verband für -, N 161, 162
- Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eid-  
genössische -, N 19, 162, 278; V 395
- Materie; Reaktionsverhalten, Strukturen  
und Zustand der - im Bereich hoher und  
höchster Drucke, M 302
- Mathematical Statistics, The Application of  
- to Chemical Analysis. B 397
- mathematischer Fassung, Analytische Kri-  
terien für den Nachweis von Lebensmittel-  
fälschungen in -, 233
- MATHYER J. C 238
- Matrizenkalküls, Anwendung des - in der  
chemischen Thermodynamik, 369
- MAUSHART E. C 277
- McMILLAN E. M. C 335
- Mécanismes électroniques en chimie orga-  
nique, B 339
- Mechanismus und Struktur in der organi-  
schen Chemie, B 61
- Medicinal Chemistry, Progress in -, Vol. II,  
B 31
- Medizinische Röntgenanlagen, V 395
- MELANDER L. N 128
- melanophorenstimulierenden und cortico-  
trogen Hormone, Neue Synthesen auf dem  
Gebiete der -, V 22
- MERCANTON P.-L. C 128
- Messenger-Ribonucleinsäure, Nachweis von  
- und proteinsynthetisierenden Ribosom-  
komplexen (Polysomen) in der Tierzelle,  
V 242
- meß- und regeltechnischen Erfassung hoher  
Drucke, Spezielle Probleme bei der -,  
M 302
- Messungen, Bestimmung der Form und  
Größe von Makromolekülen aus rheologi-  
schen -, 65
- Messung des Lichtdurchlasses, Spektro-  
photometrische - von reinen und ver-  
unreinigten Spriten im UV-Wellenbereich,  
V 361
- Meßtechnik in der Chemie, Laboratoriums-  
und -, 33, 65, 101, 137, 169
- Meßverfahren, Kurse über kornanalytische  
-, in Karlsruhe, N 301
- mesure de très faible radioactivité, Instal-  
lation perfectionnée pour la -, V 387
- métabolisme du fer, Les grandes lignes du -,  
V 165
- métabolisme végétal, L'utilisation du radio-  
carbone dans les études du -, V 131
- Metaboliten des Vitamins E in der Ratte,  
Über -, V 240
- Metalloxiden und -hydroxiden, Die Bestim-  
mung der Löslichkeitskonstanten von -,  
313
- Meteorologische Zentralanstalt, Zürich,  
C 128
- Methanol, Photoreaktionen von N-Hetero-  
zyklen mit -, V 23
- Methoden der Dimensionsbestimmung an  
dispersen Systemen, 65
- Methoden der Konstitutions- und Struktur-  
aufklärung, 33, 169
- Methoden der Mikrostrukturbestimmung  
poröser Stoffe, 82
- Methoden der organischen Chemie, Band  
XIV/2: Makromolekulare Stoffe, B 98
- Méthodes optiques de détermination de la  
grandeur de la diffusion des particules,  
76
- méthodes physiques en chimie, Les -, B 338
- Methodik der Untersuchung der Eiqualität,  
Zur -, V 362
- Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II:  
Reactions of Carbohydrates, Vol. 3: Cel-  
lulose, B 307
- Methods of Organic Elemental Microana-  
lysis, B 59
- Methylhydrazinverbindungen; Zum chemi-  
schen Wirkungsmechanismus einer neuen  
Klasse von Cytostatika: -, V 241
- 2-méthyl-indoxyle, De la constitution de  
quelques dérivés du -, V 22
- MEYER R. N 94

## XVIII

- Microanalysis, Methods of Organic Elemental -, B 59  
microcristallines, Préparations - d'hydroxyapatite calcique et de ses dérivés, V 387  
Mikroorganismen, Untersuchungen über den Stoffwechsel fettlöslicher Vitamine bei -, V 240  
Mikroquecksilberbestimmung, Zur -, V 361  
Mikroskop, Das -, Farb-Tonfilm der Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg, 400  
Mikrostrukturbestimmung poröser Stoffe, Methoden der -, 82  
Milch, Chemie der Labgerinnung der -, V 25  
MILTON R. M. C 277  
Mineral Nutrition, On the - of Some Tropical Crops, B 285  
Minérale, Nouveau Traité de Chimie -, tome VIII/3: Germanium, Etain, Plomb, B 309; tome IX: Titane, Zirconium, Thorium, B 309; tome XV/3: Transuraniens, B 58; tome XX/1: Alliages métalliques, B 57, XX/2: B 365  
Mißbrauch, Psychopharmaka und deren Nachweis bei -, 257; M 19  
Mitteilungen, Kurze -, 51, 158, 206, 233, 274, 331, 352, 378  
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 32, 64, 100, 136, 168, 216, 247, 288, 312, 340, 368, 400  
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 19, 94, 129, 163, 239, 301  
Molecular Stills, B 340  
Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, B 167  
Molecular Structure by X-Ray Methods, The Determination of -, 169  
Molecular Vib-Rotors, B 397  
Molekül und Gitterbaustein im Makromolekülkristall, 348  
Molekül-Spektroskopie-Kongreß; VII. Europäischer -, in Budapest, 22. bis 27. Juli 1963, N 94  
Molekularakustik, B 339  
MONNIER D. C 333  
Monsanto Chemical Company, N 360  
Mosse AG, Zürich-Basel, M 21  
MÜLLER F. H. N 278  
MÜLLER H. C 237  
MÜLLER P. C 237  
Hartmann-Müller-Fonds für Textilforschung an der ETH, C 237  
MULLIKEN R. S. C 211  
MURALT A. v. C 211, 276; N 54  
Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 32, 64, 100, 136, 168, 216, 247, 288, 312, 368, 400  
Mustermesse, Schweizer -, Basel, 33; M 20; - 47. Schweizer Mustermesse, in Basel, 20. bis 30. April 1963, N 54
- ## N
- Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE, N 129  
Nachweis von Lebensmittelfälschungen, Analytische Kriterien für den - in mathematischer Fassung, 233  
Nachweis, Psychopharmaka und deren - bei Mißbrauch, 257; M 19  
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer -, C 17, 93, 276; N 54  
NATTA G. C 359, 383  
Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds, B 397  
Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische -, N 212  
Naturstoffe; Internationales Symposium über die Chemie der -, in Kyoto, 12. bis 18. April 1964, N 94  
NAVILLE R. C 277  
*Nelumbo nucifera* GAERTN.; Pronuciferin, ein Dienon-Alkaloid aus -, V 392  
Neuere analytische Verfahren, 101  
NEUKOM H. C 161  
neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides; Dosage par activation aux -, par formation d'isotopes à courte période, 354; V 387  
N-Heterozyklen, Photoreaktionen von -, V 391  
William-H.-Nichols-Medaille, C 237  
Niederländische chemische Gesellschaft, Königliche -, N 162, 238  
Nioblösungen, EPR-Spektren von -, V 390  
Nitrogen and Oxygen, Five- and Six-Membered Compounds with -, B 311  
Nitroverbindungen, Internationales Symposium über -, in Warschau, 18. bis 20. September 1963, N 278  
Nobel Institute of Chemistry, Stockholm, V 244  
Nobelpreis 1963 für Medizin, C 359; für Chemie und Physik, C 383  
13. Nobelpreisträgerertagung in Lindau, 1. bis 5. Juli 1963, N 162  
Normalkoordinatenanalyse, Strukturbestimmung mit Hilfe einer -, V 391  
Normenvereinigung, Schweizerische -, N 54  
Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome VIII/3: Germanium, Etain, Plomb, B 309; tome IX: Titane, Zirconium, Thorium, B 309; tome XV/3: Transuraniens, B 58; tome XX/1: Alliages métalliques, B 57, XX/2, B 365  
NOWOTNY H. N 300  
NOYES A. W. C 300  
NT, Neue Technik, Schweizerische Zeitschrift für Automatik, Kerntechnik und Industrielle Entwicklung, 33  
nucleare Brennstoffe, Neues Versuchslaboratorium für -, N 213  
Nuclear Energy; Progress in -, Vol. 3: Analytical Chemistry, B 135  
Nuclearmedizin, Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und -, V 395  
Nutrition, Trace Elements in Human and Animal -, B 59
- ## O
- Oberflächenuntersuchungen mit Elektronen, Erfahrungsaustausch über -, V 363  
*Observateur de l'OCDE*, N 18  
OCDE, N 18  
OCHOA S. N 212  
OEHLEY E. N 301  
OESCHGER H. C 300  
OLAH G. A. N 161  
Ölen, Die Raffination von Fetten und fetten -, B 60  
ONORATO E. N 94  
OPPENHEIMER J. R. C 237  
optiques, Méthodes - de détermination de la grandeur de la diffusion des particules, 76  
Organic Bases, The Application of - in Analytical Chemistry, B 133  
Organic Chemistry; Advances in -, Vol. 3, B 398  
Organic Chemistry, Application of High Resolution Mass Spectrometry in -, 33  
Organic Chemistry; Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in - for the Period 1940-1960, B 98  
Organic Chemistry, Textbook of -, B 338  
Organic Compounds, Reactions of -, B 309  
Organic Elemental Microanalysis, Methods of -, B 59  
Organic Functional Group Analysis, B 365  
Organic Materials, Radiation Effects in -, B 284  
Organic Quantum Chemistry, Introductory -, B 57  
Organic Reactions in Liquid Ammonia, B 284  
Organic Syntheses, Vol. 42, B 285  
organique, Cahiers de synthèse -, vol. X, B 285  
organique, Mécanismes électroniques en chimie -, B 339  
Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 7, B 284  
organischen Chemie, Lehrbuch der -; Band II: Theoretische und allgemeine organische Chemie, B 57  
organischen Chemie, Mechanismus und Struktur in der -, B 61  
organischen Chemie: Methoden der -, Band XIV/2: Makromolekulare Stoffe, B 98  
organischen Chemie, Physikalische Methoden in der -, 1. und 2. Teil, B 167  
organischer Reaktionen durch Stromimpulse, Aufklärung schneller -, V 213  
organischer Verbindungen, Schmelzpunkt-tabellen -, B 367  
organischen Substanzen, Das  $\beta$ - $\gamma$ -Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von Lösungen und -, 113

- Organobleichemie, N 239  
 Organochemie, Neues Produktionsverfahren in der -, N 360  
 Organophosphorus Poisons, B 310  
 Östradiol, Reduktion von - zu 3-Desoxy-östradiol, V 23  
 OURISSON G. N 128  
 oxadiazole-1,2,4, Etude spectroscopique de l'- en relation avec son degré d'aromaticité, V 387  
 - Etude des propriétés chimiques de l'-, V 387  
 Oxosynthese von Propionaldehyd, Zur Kenntnis der -, M 302  
 Oxygen, Five- and Six-Membered Compounds with Nitrogen and -, B 311  
 Oxygen Ring Compounds, Naturally Occurring -, B 397  
 Oxygenases, B 286  
 Oxyradikale, Epimerisierung sekundärer - in der Steroidreihe, V 23  
 Ozeanographie, Ausbildungsmöglichkeiten in -, N 53
- P**
- PAGAN F. N 212  
 Paillard S.A., Yverdon, N 212  
 PALLMANN H. C 160  
 papier, Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur -, V 23  
 Paramagnetism, Adsorption and Collective -, B 365  
 particules, Méthodes optiques de détermination de la grandeur de la diffusion des -, 76  
 Pasteur-Institut, Paris, C 237  
 Patents, The National Catalog of -, N 18  
 PEIERLS R.E. C 237  
 Penicillin, 1. Teil des Bandes I: Die großen Antibiotika, B 57  
 Pennsylvania State University, University Park (USA), 101  
 Peptiden, Dokumentation von -, 292  
 Perkin-Elmer Corporation, Instrument Division, Norwalk (Conn., USA), 288  
 PERLIA X. C 161  
 PERRET A. C 17  
 PETERS G. C 359  
 Petrothene, N 213  
 PFISTER K. N 212  
 Pflanzenschutzmitteln, Europäische Arbeitsgruppe für Analysenmethoden von -, V 303  
 pflanzliche Gerüstsubstanzen, Strahleneinwirkung auf Cellulose und -, 1  
 pflanzlichen Plastiden, Die - im Lichte der Chemie und Biochemie, 341; V 386  
 Pharmaceutical Chemistry, Practical -, B 58  
 Pharmakologie, Handbuch der experimentellen -, B 60, 134  
 Pharmakopöekommission, Eidgenössische -, C 238  
 Pharmazeutischen Wissenschaften, Internationaler Kongreß der -, in Münster (Westfalen), 9. bis 14. September 1963, N 278  
 Phenol Bulletin, N 212  
 o-Phenylendiamin, Über die Reaktion von Dehydroascorbinsäure und verwandten Stoffen mit -, V 24  
 o-Phenylendiamin-Kupfer (II)-Komplexe, Bestimmung der Bildungskonstanten der - in wäßriger Lösung, 356  
 PHILIPSBORN W.v. C 211  
 Phosphate, Qualitative und quantitative Analyse der -, V 361  
 Phosphorsäure-Ester, Die Entwicklung neuer insektizider -, B 365  
 Photochemie der organischen Farbstoffe, Die -, B 284  
 Photochemie, Physikalische Aspekte der -, V 394  
 Photochemische Umwandlungen von  $\alpha$ -Keto-epoxiden, V 22  
 Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem Kornaufbau, 274  
 photographischer Emulsionen, Untersuchung der Schwefelsensibilisierung - unter Verwendung von Schwefel-35, V 279  
 $\beta$ - $\gamma$ -Photometer als einfaches Hilfsmittel zur Elementaranalyse von Lösungen und organischen Substanzen, Das -, 113  
 Photoreaktionen von N-Heterozyklen, V 391  
 Photoreaktionen von N-Heterozyklen mit Methanol, V 23  
 Phyllochinon im Tier, Über die biologische Umwandlung des -, V 241  
 Physical Chemistry, Vol. XII, B 286  
 Physical Chemistry, Experiments in -, B 61  
 Physical Organic Chemistry, Advances in -, Vol. I, B 307  
 Physik; Handbuch der -, Band XIII: Thermodynamik der Flüssigkeiten und Festkörper, B 306  
 Physikalische Aspekte der Photochemie, V 394  
 physikalische Eigenschaften der Silberhalogenide, Struktur und -, V 130  
 Physikalischer Gesellschaften, Verband Deutscher, N 18  
 Physikalische Methoden in der organischen Chemie, 1. und 2. Teil, B 167  
 Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, V 27  
 Physikalische und technologische Laboratorien, B 31  
 Physiological Sciences; Modern Trends in -, Vol. 13, B 310  
 physiques, Les méthodes - en chimie, B 338  
 Pigment-Chemie GmbH, Homberg (Niederrhein), N 94  
 PILNIK W. C 335  
 Pimaricin, Über die Struktur von -, 352; V 387; Erratum 400  
 Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau, N 53; V 240  
 Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, V 363  
 Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen, N 335  
 Max-Planck-Medaille 1963, C 237  
 Plasteinreaktion, Untersuchungen über die -, V 387  
 Plastiden, Die pflanzlichen - im Lichte der Chemie und Biochemie, 341; V 386  
 Poisons, Organophosphorus -, B 310  
 POLLAK F. N 212  
 Polnische Akademie der Wissenschaften, N 278  
 Polyanions et Polycations, B 338  
 Polyäthylen hoher Dichte, Neue Anlage zur Herstellung von -, N 213  
 Polymers, Inorganic -, B 64  
 Polymeric Chains, Configurational Statistics of -, B 399  
 Polymerisation, Die Äthylen- - unter hohen Drucken, M 302  
 Polymerisation Reactions, Solid State -, 9  
 Polymorph of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Concerning a Purported -, 158  
 Polysaccharide bakterieller Zellwände, Immunchemie und Biochemie der -, V 240  
 Polysomen, Nachweis von Messenger-Ribonucleinsäure und proteinsynthetisierenden Ribosomkomplexen (-) in der Tierzelle, V 242  
 Polyterpene, Progrès récents dans la chimie des -. Les Gurjunènes, V 244  
 Polyvinylchlorid, B 308  
 poröser Stoffe, Methoden der Mikrostrukturbestimmung -, 82  
 PORTMANN A. N 54  
 POSTERNAK T. C 299  
 Potasse et Produits chimiques S.A., Thann (Haut-Rhin), N 239  
 POTTER H. N 54  
 POTTERAT M. C 335  
 Practical Pharmaceutical Chemistry, B 58  
 Präparative Gas-Chromatographie, 199  
 PRAT J.L.H.A. V 303  
 PRATESI P. N 128  
 PRELOG V. C 211, 335, 384  
 Princeton University, Kalifornien, C 237  
 Proceedings des 6. Welt-Erdöl-Kongresses, N 278  
 Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. 6, B 366  
 Progress in Inorganic Chemistry, B 99; Vol. 4, B 364  
 Progress in Medicinal Chemistry, Vol. II, B 31  
 Progress in Nuclear Energy, Vol. 3: Analytical Chemistry, B 135  
 Pronuciferin, ein Dienon-Alkaloid aus *Nelumbo nucifera* GAERTN., V 392

- Propionaldehyd, Zur Kenntnis der Oxo-synthese von -, M 302
- Psychopharmaka und deren Nachweis bei Mißbrauch, 257; M 19
- Ptérines et Génétique, V 214
- Publikationen, Internationale Richtlinien für die Autoren naturwissenschaftlicher und technologischer -, N 129
- Pure and Applied Chemistry*, N 129
- W.G.Pye & Company Ltd., Cambridge (England), 137
- Pyridine and Its Derivatives, B 286
- Pyrimidines, The -, Vol. 16 of The Chemistry of Heterocyclic Compounds, B 310
- pyrophores Eisen, Über -, V 387
- Pyrrolones, La Chimie des - et des Alkoxy-pyrroles, V 393
- ## Q
- Quantitative Aspects of Gas Chromatography, 137
- Quantum Chemistry, Introductory Organic -, B 57
- Quecksilberbestimmung, Zur Mikro-, V 361
- Quenching, Inhibition (-) des solutions scintillantes par les alcools aliphatiques, V 387
- ## R
- RAAFLAUB J. C 93
- Radiation Effects in Organic Materials, B 284
- radiations, Energie atomique et protection contre les - en Suisse, B 283
- radioactifs, Séparations de calcium et de strontium - par la chromatographie sur papier, V 23
- radioactivité, Le contrôle de la - dans les denrées alimentaires en Amérique, V 363
- radioactivité, Installation perfectionnée pour la mesure de très faible -, V 387
- radioaktiver Abfälle, Erstmals zentrale Einlagerung - in der Schweiz, N 162
- radiocarbone, L'utilisation du - dans les études du métabolisme végétal, V 131
- Radiochemie, Tagung über -, in Rocamadour (Frankreich), 22. bis 26. April 1963, N 129
- radioimmunologische, Détermination - de l'ACTH, V 242
- Radioisotopen, Internationale Studentagung über die industrielle Anwendung von -, in Zürich, 19. und 20. September 1963, N 212
- Radiologie und Nuclearmedizin, Schweizerische Gesellschaft für -, V 395
- Radiothor, Vom - zur Uranspaltung, B 62
- Raffination von Fetten und fetten Ölen, Die -, B 60
- RANDAK A. N 161
- Randenfarbstoffes Betanin, Zur Konstitution des -, V 23
- Über die Struktur des -, V 303
- RANZ E. N 161
- 1<sup>o</sup> Rassegna internazionale della chimica, in Mailand, 7. bis 16. Juni 1963, N 129
- Ratte, Über Metaboliten des Vitamins E in der -, V 240
- RAUMER J. V. C 300
- Raumforschung, Industriegruppe Eurospace für -, N 162
- Reaction Heats and Bond Strengths, B 61
- Reactions of Carbohydrates, B 307
- réactions chimiques, Les - dans les solvants et les sels fondus, B 339
- Reactions in Liquid Ammonia, Organic -, B 284
- Reactions of Organic Compounds, B 309
- Reactions, Solid State Polymerization -, 9
- Reactions, The Stereochemistry of some Enzymic -, V 28
- Reaktionen, Aufklärung schneller organischer - durch Stromimpulse, V 213
- Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, V. Internationales Symposium über die -, in München, 2. bis 8. August 1964, N 238
- Reaktionstechnik, Ziele und Probleme der chemischen -, 217
- Reaktionsverhalten, Strukturen und Zustand der Materie im Bereich hoher und höchster Drucke, M 302
- Reaktorforschung, Eidgenössisches Institut für -, Würenlingen, C 161, 384; N 18, 53
- Recent Applications of Electron Spin Resonance in Chemistry, 42
- Rechengert, Verbesserung eines chemischen Produktionsvorganges durch ein IBM-1620--, N 129
- Redoxreaktionen in Saphir, V 390
- REICHSTEIN T. N 18
- REIMANN R. C 93
- Reinhaltung des Wassers, Bewirtschaftung und -, B 338
- Reinigung, Giftige Abwässer stören die biologische - in den Kläranlagen, N 163
- Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen; Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und -, 145
- Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes, B 365
- Residue Reviews, Vol. 1: Residues of Pesticides and Other Foreign Chemicals in Foods and Feeds, B 167
- Residue Reviews, Vol. 3, B 399
- Resonanz, Die kernmagnetische - und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, B 310
- REVERDIN O. C 93
- Revertex Ltd. N 360
- Rexall Drug & Chemical Company, Paris, N 336
- REY E. M 95, 129, 164
- Rheines, Chemische und biologische Auswirkungen der Abwasserbelastung des - und Feststellung der Minderung seiner Selbstreinigungskraft, B 339
- Rheologie, 4. Internationaler Kongreß über -, in Providence (USA), 26. bis 30. August 1963, N 278
- rheologischen Messungen, Bestimmung der Form und Größe von Makromolekülen aus -, 65
- Ribonuclease, Studies on the Active Centre of -, V 240
- RICHTER M. N 386
- RICHTERICH R. C 17, 300; N 128
- Ringverengung von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidinen, Über eine -, V 388
- RITZEL G. C 277
- RIVLIN R. S. N 278
- RÖCK H. C 384
- ROELLEN O. C 359
- Röntgenanlagen, Medizinische -, V 395
- Rostschutzanstrichen, Eine europäische Rostgradskala für die visuelle Beurteilung von bewitterten -, N 360
- RUDIN H. C 384
- RUFFY J. C 17
- RUMPF H. N 301
- RUTISHAUSER M. M 95
- Ruzicka-Preis 1963, C 335
- ## S
- S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; Über Dischwefeldifluorid, -, 207
- S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Isomerie des Dischwefeldifluorides, -, 355
- SAAGER B. E. C 212
- Sachtleben AG für Bergbau und chemische Industrie, Köln, N 94
- Salpetersäure, Projekt einer großen Fabrik für -, N 301
- Sandoz AG, Basel, 53, 332; C 16, 237; M 21; N 239; V 23, 131, 391
- Farbstoffe und Musterkarten, 32, 100, 168, 247, 312, 400
- Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, 184
- Saphir, Redoxreaktionen in -, V 390
- SAUERLÄNDER HEINZ, M 21
- Sauerstoffisotopen, Stabile - erhältlich, N 301
- Säure-Base-Gleichgewichte, Zur Theorie des Lösungsmittel-Isotopeneffektes auf - und auf Geschwindigkeiten säurekatalytischer Reaktionen mit vorgelagerten Gleichgewichten, V 390
- säurekatalysierten Hydrolyse von Diazoketonen, Der Mechanismus der -, V 24
- SAUTER M. N 212
- SCHAETTI N. N 212
- SCHIFF, Quelques applications de la condensation réductive des bases de -, V 279
- SCHINDLER P. C 128; N 335
- Dr. Schliebs & Co., Spezialfabriken für Laboratoriumsfüllkörper, Baumbach/Westerwald, N 278
- Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, B 367

- Schmelzvorgänge im Elektronen-Emissionsmikroskop, V 363
- SCHMID H. N 300
- SCHMIDT J. C 16
- SCHNEIDER W. C 211, 384
- SCHNORF F. C 238, 277
- SCHOBINGER J.-P. C 211
- Jacob-E.-Schoellkopf-Medaille, C 277 †
- SCHÖPF C. V 304
- SCHORMÜLLER J. C 359
- SCHUDEL P. N 161
- Schuhdurchleuchtungsapparate, V 395
- SCHULTHESS F. W. C 277
- SCHUMACHER H. N 18
- SCHÜRCH A. C 53
- SCHÜTZ F. C 335
- SCHWARZ F. 249
- SCHWARZENBACH G. C 237; N 335
- Schwefelsäureestern, Synthese von – einiger Produkte des Catecholamin-Stoffwechsels, V 392
- Schwefelsensibilisierung photographischer Emulsionen unter Verwendung von Schwefel-35, Untersuchung der –, V 279
- Schwefelverbindungen, Über flüchtige – der Erdbeere, V 362
- Schweizerische Aluminium AG (früher Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft), C 212, 238, 277
- Schweizerische Bankgesellschaft, C 212
- Schweizerische Blätter für Arbeitssicherheit*, N 54, 213
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
- Arbeitstagungen, M 19, 20
  - Beziehungen zu andern Organisationen, M 20
  - *Chimia*, Bericht über die – im Jahre 1962, M 21
  - Exkursion zur Besichtigung von Betrieben der chemischen Industrie von Mailand und Umgebung, M 95, 129, 163
  - Generalversammlung 1962, in Basel, 3. Februar, M 20
  - Generalversammlung 1963, in Zürich, 2. Februar, M 19, 94
  - Generalversammlung 1963, Protokoll der 44. –, M 94
  - Generalversammlung 1964, in Bern, 1. Februar: Moderne Probleme der Stereochemie, N 386
  - Sekretariates, Bericht des – über das Jahr 1962, M 20
  - Gesellschaftliches, M 19, 20
  - 2. ILMAC, 18. bis 20. Oktober 1962 in Basel: Laboratoriums- und Meßtechnik, 33, 42, 65, 76, 82, 101, 109, 113, 137, 145, 169, 175, 184, 199; M 20
  - Jahresessen 1963, M 19, 20
  - Mitglieder, Neue –, M 95, 164, 239, 301
  - Mitteilungen, M 19, 94, 129, 163, 239, 301
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
- Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie, in Zürich, 25./26. Oktober 1963, M 95, 239, 302
  - Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1962, Kurzer Bericht über die –, M 20
  - Wintertagung 1962, in Basel, 3. Februar: Chemie und Technologie der Silicone, M 20
  - Wintertagung 1963, in Zürich, 2. Februar: Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie, 249, 257, 262; M 19, 95
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 161; N 161, 300
- Preis der –, C 93
  - Sommerversammlung in Sitten, 31. August 1963, 331, 341, 352, 354, 378; V 386
  - Sommerversammlung in Schuls-Tarasp, 8. September 1962, V 21
  - Winterversammlung in Basel, 23. Februar 1963, Physikalische Methoden und Probleme der Chemie, V 21
  - Winterversammlung in Fribourg, 22. Februar 1964, V 386
- Schweizerische chemische Industrie, Wirtschaft 29, 56, 97, 132, 166, 215, 245, 282, 305, 337, 363, 395
- Schweizerischer Elektrotechnischer Verein, V 395
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 335
- 75. Jahresversammlung in Romanshorn, 13./14. September 1963, V 360
- Schweizerische Gesellschaft für Automatik, 33
- Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, Wirtschaft 30, 56, 97, 133, 166, 216, 246, 283, 306, 337, 364, 396
- Schweizerische Gesellschaft für Feintechnik, N 212
- Schweizerische Gesellschaft für Radiologie und Nuclearmedizin, V 395
- Schweizerische Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie, C 277
- Schweizerische Kommission für Atomwissenschaft, N 54
- Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 17, 93, 276; N 54
- Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, N 212
- Schweizerische Normenvereinigung, N 54
- Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon, M 302
- Schweizerische Studiengesellschaft für rationalen Güterumschlag, N 19
- Schweizerische Unesco-Kommission, N 53
- Schweizerische Unfallversicherungsanstalt, Luzern, N 54, 55, 213; V 394
- Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik, N 161, 162
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, C 161; N 278
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, N 18, 212
- Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie, N 128
- SCHWYZER R. C 359; N 279
- Science Council of Japan, N 94
- Sciences Naturelles, Société Vaudoise des –, V 55, 131, 165, 214, 303, 393, 394
- Scientific Design Company, New York, N 360
- SCOTT BLAIR G. W. N 94
- John-Scott-Preis 1963, C 359
- SEEL F. C 359
- Seitenkette von Ubichinon, Untersuchungen über die Biosynthese der –, V 241
- sels fondus, Les réactions chimiques dans les solvants et les –, B 339
- Semiconductors, The Electrochemistry of –, B 286
- Sensitometrie, Fortschritte in der –, V 27
- Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier, V 23
- Separations, Ion Exchange – in Analytical Chemistry, B 287
- SHEARER N. H. C 384
- Shell Research Ltd., London, Chemical Enzymology Laboratory, V 28
- SIGNER R. 65; C 91
- Silberhalogenide, Struktur und physikalische Eigenschaften der –, V 130
- silicates, L'analyse des –, B 99
- SIMON W. N 18
- Société de Chimie Physique, N 129
- Société Chimique de Genève, N 18, 128, 161, 212, 359; V 244, 279
- Société suisse de Biochimie, 206; V 240
- Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, N 360
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, V 55, 131, 165, 214, 303, 393, 394
- Solid State Communications*, N 336
- Solid State Polymerization Reactions, 9
- Solids, The Surface Chemistry of –, B 62
- SOLIVA M. C 211
- solubilités, Représentation des équilibres de – et utilisation des diagrammes, B 365
- solutions scintillantes, Inhibition (Quenching) des – par les alcools aliphatiques, V 387
- solvants, Les réactions chimiques dans les – et les sels fondus, B 339
- Solvatation als Gleichgewichtsprozeß, 331; V 387
- Solvatationsenergie, Konzentrationsabhängigkeit der – und die elektrostatische Elektrolytheorie, 51
- SONDHEIMER F. C 211
- Spectrometry, Application of High Resolution Mass – in Organic Chemistry, 33
- Spectrometry, Mass –, B 98

- Spectrophotometer, Ultraviolet-Visible -, 288
- Spectroscopicum Internationale; IX. Colloquium -, in Belgrad, 30. September bis 4. Oktober 1963, N 162
- Spectroscopy, Absorption -, B 30
- Spectroscopy, Infrared Absorption -, B 309
- Spektren von Nioblösungen, EPR- -, V 390
- Spektrographie, Die Bedeutung der Emissions- - in der Kriminalistik, 262; M 19
- Spektrophotometrische Messung des Lichtdurchlasses von reinen und verunreinigten Spriten im UV-Wellenbereich, V 361
- Spektropolarimetrie II, 184
- Spektroskopie, Einführung in die Ultrarot-, B 98
- Spektroskopie, Neuere Anwendungen der magnetischen Kernresonanz-, 175
- SPITELLER G. N 385
- Spriten, Spektrophotometrische Messung des Lichtdurchlasses von reinen und verunreinigten - im UV-Wellenbereich, V 361
- Staatsanwaltschaft Basel-Stadt, Kriminaltechnische Abteilung, 262; M 19
- STAEHELIN E. N 54
- Stahl, Über die atmosphärische Korrosion von -, B 367
- Statistics, The Application of Mathematical - to Chemical Analysis, B 397
- Statistics, Configurational - of Polymeric Chains, B 399
- STEIGER K. N 278
- STEINBACH A. N 301
- Stereochemie, Moderne Probleme der -, N 386
- Stereochemistry of Carbon Compounds, B 63
- Stereochemistry of some Enzymic Reactions, The -, V 28
- Steroids, N 162
- Steroidreihe, Epimerisierung sekundärer Oxyradikale in der -, V 23
- Stiftung der Wirtschaft zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz, V 26
- STILLI E. M 95
- Stills, Molecular -, B 340
- Alfred-Stock-Gedächtnispreis, C 359
- Stoffwechsel fettlöslicher Vitamine bei Mikroorganismen, Untersuchungen über den -, V 240
- STOLL A. C 211; V 304
- Strahleneinwirkung auf Cellulose und pflanzliche Gerüstsubstanzen, I
- Strahlenpegels, Messung des natürlichen - in der Schweiz, N 94
- Strahlenschutzgesellschaft, Gründung einer Europäischen -, C 277
- Strahlenschutzpraxis, B 287
- Strahlenschutzverordnung, Die Eidgenössische - und ihre Vollzugsvorschriften, V 394
- Streptomycin, Chloramphenicol, Tetracycline; 2. Teil des Bandes I: Die großen Antibiotika, B 57
- STRIEBEL H.R. C 384
- Stromimpulse, Aufklärung schneller organischer Reaktionen durch -, V 213
- strontium, Séparation de calcium et de - radioactifs par la chromatographie sur papier, V 23
- Structural Properties and Anti-cholinergic Activity of some Compounds with both a Tertiary Amine and Quaternary Ammonium Functions, V 239
- structure et l'activité biologique, Relations entre la - des hormones peptidiques hypophysaires, V 131
- Structure, The Determination of Molecular - by X-Ray Methods, 169
- Struktur, Mechanismus und - in der organischen Chemie, B 61
- Struktur von Pimaricin, Über die -, 352; V 387; Erratum 400
- Struktur und theoretische Bedeutung der Edelgas-Verbindungen, 289
- Strukturaufklärung, Methoden der Konstitutions- und -, 33, 169
- Strukturbestimmung mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse, V 391
- Strukturbestimmung poröser Stoffe, Methoden der Mikro- -, 82
- STUCKY A. C 128
- Studientagung über die industrielle Anwendung von Radioisotopen, Internationale -, in Zürich, 19. und 20. September 1963, N 212
- STUKE B. N 162
- substituierter vicinaler Triazole, Darstellung -, 159
- Sulfosalzes Marrit, Zur Kristallchemie des -, 381
- Sulzer Aktiengesellschaft, Gebrüder -, Winterthur, C 93; M 21
- Surface Chemistry, The - of Solids, B 62
- SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt in Luzern), N 54, 55, 213; V 394
- Symposium über die Chemie der Naturstoffe; Internationales -, in Kyoto, 12. bis 18. April 1964, N 94
- Symposium für Makromolekulare Chemie, Internationales -, in Paris, 1. bis 5. Juli 1963, N 212
- Symposium über moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen, in Eindhoven, 20. bis 23. Mai 1964, N 162
- Symposium über Nitroverbindungen, Internationales -, in Warschau, 18. bis 20. September 1963, N 278
- Symposium über die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, V. Internationales -, in München, 2. bis 8. August 1964, N 238
- Synthese von ACTH, Die Total- -, V 387
- Synthese eines komplizierten natürlichen Hormons gelungen, N 279
- Synthesen, Neue - auf dem Gebiete der melanophorenstimulierenden und corticotropen Hormone, V 22
- Synthesen von Schwefelsäureestern einiger Produkte des Catecholamin-Stoffwechsels, V 392
- synthèse organique, Cahiers de -, vol. X, B 285
- Syntheses, Organic -, Vol. 42, B 285
- synthetischem und natürlichem Argininasopressin, Vergleich von -, V 22

## T

- Tables de constantes et données numériques, n° 13, B 308
- Tagung für Elektronenmikroskopie, in Zürich, 22. bis 25. September 1963, N 278
- Tagung über Radiochemie, in Rocamadour (Frankreich), 22. bis 26. April 1963, N 129
- Talanta-Medaille, C 237
- TAMM C. N 335, 359
- TAVEL P.v. C 300
- Technik, Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der -, N 161, 162
- Technikum Burgdorf, C 384
- Technikum Winterthur, C 17, 211
- Technische Aspekte der Eidgenössischen Strahlenschutzverordnung, Biologische und -, V 394
- Technische Fortschrittsberichte, Band 58, B 60; Band 60: Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung, B 398
- Technische Hochschule Aachen, Mineralogisches Institut, 348
- Technische Hochschule Karlsruhe - Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, N 128; V 213
- Institut für mechanische Verfahrenstechnik, N 301
- Technische Hochschule Mailand, C 359
- Technische Hochschule München, Institut für Wissenschaftliche Photographie, N 161, 359; V 279
- Technische Hochschule Lausanne, C 17
- Technische Hochschule Stockholm, Institut für Organische Chemie, V 387
- Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmittelchemie, C 359
- Technische Universität Berlin-Charlottenburg, Organisch-Chemisches Institut, V 21
- Technische Universität Dresden, Institut für Farbenchemie, 160
- Technologie, Über chemische Probleme in der Lebensmittel-, 225
- Technologie des Erdöls, Kleine -, B 36
- technologische Laboratorien, Physikalische und -, B 31
- Technology; Dictionary of Chemistry and Chemical - in four Languages: English, German, Polish, Russian, B 59
- Technology, Encyclopedia of Chemical -, Vol. I: Abberents to Aluminium, B 308

- Technorama, Winterthur, N 335  
 Tellko-Lumière-Faber-Gretag (Ciba), N 239  
 Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen, M 302  
 Tetracycline; Streptomycin, Chloramphenicol, -, 2. Teil des Bandes I: Die großen Antibiotika, B 57  
 Textbook of Organic Chemistry, B 338  
 Textilchemie, Lehrbuch der - einschließlich der textilchemischen Technologie, B 307  
 Textile Chemistry, Vol. I, B 307  
 THELLUNG A. C 359  
 theoretische Bedeutung, Struktur und - der Edelgas-Verbindungen, 289  
 theoretische Physik, Internationales Institut für - in Triest, N 301  
 Thermochemical Titrations, 101  
 Thermodynamik, Anwendung des Matrizenkalküls in der chemischen -, 369  
 Thermodynamik der Flüssigkeiten und Festkörper, B 306  
 Thin Film Chromatography, B 308  
 THIRY H. N 53  
 THÜRKAUF M. C 277, 335  
 Tier, Über die biologische Umwandlung des Phyllochinons im -, V 241  
 Tierzelle, Nachweis von Messenger-Ribonucleinsäure und proteinsynthetisierenden Ribosomkomplexen (Polysomen) in der -, V 242  
 Timéus & Co., Zürich, M 302  
 TISELIUS A. V 304  
 TISSIÈRES A. C 237  
 Titandioxydpigmenten, Produktion von -, N 94  
 Titrations, Thermochemical -, 101  
 $\alpha$ -Tocopherol, Umformungen von -, V 23  
 TODD A. R. C 300  
 TODD A. V 304  
 Totalsynthese von ACTH, Die -, V 387  
 Toxicology, Vol. II of Industrial Hygiene and Toxicology, B 398  
 TRABER H. A. N 128  
 Trace Elements in Human and Animal Nutrition, B 59  
 traces, Considérations sur le dosage de - d'éléments dans le diphényle, V 22  
 traces, Dosage de - de vitamines B<sub>12</sub>, V 23  
 Transfer Process, Mass - Calculations, B 338  
 Transformations de quelques produits naturels par des enzymes microbiennes, V 55  
 Transnucléaire, Paris, N 301  
 Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen; Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue -, 145  
 Trennverfahren, 137, 199  
 Triazole, Darstellung substituierter vicinaler -, 159  
 Trinity College, Cambridge (England), C 359  
 Trocknungstechnik, Die wissenschaftlichen Grundlagen der -, Band I, B 246  
 Trüb, Täuber & Co. AG, Zürich, V 363  
 TSCHUDI H. P. C 384  
 TUPPY H. N 300
- U**
- Ubichinon, Untersuchungen über die Biosynthese der Seitenkette von -, V 241  
 Uhren mit Leuchtzifferblättern, V 394  
 Ultra-Sonics, N 18  
 Ultraspektroskopie, Einführung in die -, B 98  
 Ultraviolet-Visible Spectrophotometer, 288  
 Umlagerung, Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen -, V 392  
 Umwandlung des Phyllochinons im Tier, Über die biologische -, V 241  
 Umwandlung, Die gegenseitige Beziehung der Boswell-Säuren und eine Ursan  $\rightarrow$  Oleanan-, 382  
 Unesco, Département des sciences exactes et naturelles, N 129  
 Unesco-Kommission, Schweizerische -, N 53  
 Union Carbide, European Research Associates, Bruxelles, V 387  
 Università di Pavia, Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico, N 128; V 239  
 Universität Basel, V 240, 387; C 93, 238, 277, 359, 384  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 208  
 - Gerichtlich-Medizinisches Institut, 257; M 19  
 - Institut für anorganische Chemie, 289, 358  
 - Institut für organische Chemie, 120; N 18, 335, 359; V 55, 164  
 - Medizinische Fakultät, C 384  
 - Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, C 384  
 - Physikalisch-Chemisches Institut, C 300, 333; V 389, 390  
 Universität Bern, C 17, 53, 276, 277, 300; V 390  
 - Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, 381  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 209  
 - Gerichtlich-Medizinisches Institut, C 128  
 - Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 313; N 355; V 387  
 - Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, radiochemische Abteilung, C 128; V 23, 387  
 - Institut für organische Chemie, 341; C 91, 93, 161; V 25, 386, 391  
 - Medizinische Fakultät, C 93, 359  
 - Medizinisch-Chemisches Institut, C 17; N 128, 359  
 - Mineralogisches Institut, 382  
 - Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, C 384  
 - Zoologisches Institut, C 277  
 Universität Bonn, Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum, M 302  
 Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für organische Chemie, 145  
 Universität Frankfurt am Main, N 238; V 26  
 - Institut für organische Chemie, V 387  
 Universität Freiburg im Breisgau, Chemisches Laboratorium, N 18; V 95  
 Universität Fribourg, C 17, 300, 384  
 - Organisch-Chemisches Institut, N 161; V 22  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 209  
 Universität Göttingen, Institut für physikalische Chemie, C 237; N 18; V 130  
 Universität Hamburg, Philosophisches Seminar, C 211  
 Universität Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut, C 161; V 393  
 Universität Lund, Physiologisch-Chemisches Institut, V 243  
 Universität Madrid, C 211  
 Universität München, Institut für organische Chemie, N 335  
 Universität Münster (Westfalen), Anorganisch-Chemisches Institut, C 359  
 Universität Nimwegen (Niederlande), C 359  
 Universität Paris, C 384  
 Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Institut für anorganische Chemie, 208, 356; C 359  
 Universität Saloniki, C 237  
 Universität Tübingen, Chemisches Institut, 199; C 93  
 Universität Utrecht, Institut für organische Chemie T.N.O., N 239  
 Universität Wien, Organisch-Chemisches Institut, N 385  
 Universität Zürich, C 211, 238, 359; V 387  
 - Biochemisches Institut, C 299; V 243  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 210  
 - Gerichtlich-Medizinisches Institut, 249; M 19  
 - Organisch-Chemisches Institut, 236; C 359; N 53, 359; V 21, 22, 23, 214, 303, 305, 391; Erratum 248  
 - Pharmakologisches Institut, C 211  
 - Physikalisch-Chemisches Institut, N 92  
 - Wissenschaftlicher Informationsdienst, N 94  
 Université de Genève, C 237, 300, 359; N 18  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 209  
 - Ecole de Chimie, Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie, 355; C 334; V 22, 23, 387  
 - Institut de Biochimie médicale, 207  
 Université de Lausanne, C 17, 93, 128, 238, 277, 359, 384; N 161  
 - Chemie-Dissertationen 1962, 210; Erratum 312  
 - Laboratoire de Biochimie de la Clinique Médicale Universitaire, V 241

- Universität de Lausanne, Laboratoire de chimie organique, V 24, 279, 392  
 – Institut de Radiophysique Appliquée, 381; V 23, 387  
 Université de Liège, Laboratoire de Physique Générale, N 53  
 Université de Neuchâtel, C 17, 53, 359  
 Universität de Strasbourg, Institut de Chimie, N 128; V 244  
 University of Birmingham, C 237  
 – Department of Medical Biochemistry and Pharmacology, N 53  
 University of California, Berkeley, Virus Laboratory, V 389  
 University of Chicago, C 277  
 University of Kyoto (Japan), Department of Polymer Chemistry, 9  
 University of Liverpool, C 211  
 University of London, King's College, N 128; V 240  
 University College, London, 53  
 University of New York, College of Medicine, N 212  
 University of Nottingham, Department of Chemistry, N 359  
 University of Oxford; Queen's College, N 212  
 – Chemical Crystallography Laboratory, N 161  
 – Mathematical Institute, N 18; V 95  
 University of Southampton, Department of Chemistry, N 385  
 Unkrautbekämpfung, Chemische –, B 285  
 Uranspaltung, Vom Radiothor zur –, B 62  
 Urgan- $\rightarrow$  Oleanan-Umwandlung, Die gegenseitige Beziehung der Boswell-Säuren und eine –, 382  
 U.S. Industrial Chemicals Co., Houston (USA), N 213  
 Utrecht, Internationale Frühjahrsmesse in –, 9. bis 17. März 1964, N 301  
 UV-Wellenbereich, Spektrophotometrische Messung des Lichtdurchlasses von reinen und verunreinigten Spriten im –, V 361
- V**
- Vakuum, Deutscher Arbeitskreis –, N 129  
 Vakuum; 2. Europäisches Symposium «–», in Frankfurt am Main, 5. bis 7. Juni 1963, N 129  
 Varian AG, Research Laboratory, Zürich, 42  
 Vaudoise, Société – des Sciences Naturelles, V 55, 131, 165, 214, 303, 393, 394  
 végétal, L'utilisation du radiocarbone dans les études du métabolisme –, V 131  
 VEKSLER V. I. C 335  
 Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften, C 237; N 18  
 Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, V 392  
 Verein Österreichischer Chemiker, N 161, 300  
 Verfahrens-Ingenieure; Jahrestreffen 1963, in Hannover, 6. bis 9. Oktober, N 301; 1964, in Basel, 4. bis 7. Oktober, N 386  
 Verfahrenstechnik, Fortschritte der –, Band 5, B 366  
 Verfahrenstechnik, Grundoperationen Chemischer –, B 31  
 Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, N 129  
 Verpackungsinstitut, Ein schweizerisches –, N 19  
 Versammlungen, Kongresse, V 21, 55, 95, 130, 164, 213, 239, 279, 303, 360, 386  
 Verständliche Chemie, B 98  
 Versuchsanstalt, Eidgenössische Materialprüfungs- und –, N 19, 162, 278; V 395  
 Vib-Rotors, Molecular –, B 397  
 vicinaler Triazole, Darstellung substituierter –, 159  
 VIELSTICH W. N 301  
 Vieweg, Verlag Friedrich – & Sohn, Braunschweig, C 53  
 Vitamine, Untersuchungen über den Stoffwechsel fettlöslicher – bei Mikroorganismen, V 240  
 vitamines B<sub>12</sub>, Dosage de traces de –, V 23  
 Vitamin-E-Synthese, Über eine neue –, V 23  
 Vitamins E in der Ratte, Über Metaboliten des –, V 240  
 Vorsicht beim Öffnen erhitzter Autoklaven, N 213  
 Vorträge, N 18, 53, 128, 161, 212, 335, 359, 385
- W**
- WAGNER D. C 53  
 WAGNER H. G. C 237  
 WAHLI H. R. M 95  
 Dr. A. Wander AG, Bern, C 212; M 21; N 163  
 WANDER A. jun. C 212  
 Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung, C 392  
 WASER P. G. C 211  
 Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für –, V 26, Erratum 248  
 – Fortbildungskurs, 6. bis 11. April 1964, N 335  
 wäßriger Lösung, Bestimmung der Bildungskonstanten der *o*-Phenylendiamin-Kupfer(II)-Komplexe in –, 356  
 WATANABE M. S. N 212  
 Water Proofing and Water Repellency, B 307  
 WEIBEL J. C 335  
 WEISSKOPF V. E. C 384  
 Weizmann-Institut Rehovot, Abteilung für organische Chemie, C 211; N 301  
 WEIZSÄCKER C. F. v. C 211  
 6. Welt-Erdöl-Kongreß, in Frankfurt am Main, 19. bis 26. Juni 1963, N 129  
 Wenger & Cie., Ingenieurbureau, Zürich, N 213
- Werkstoffe und Korrosion*, N 278  
 Werkstoff-Tabelle, 11. Lieferung, B 134  
 Werner-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 93  
 Wertungszahlen von Füllkörperschichten in Labor- und halbtechnischen Kolonnen bei der Rektifikation von Flüssigkeitsgemischen, N 278  
 WESTPHAL O. N 53; V 240  
 WIEGNER E. P. C 383  
 WIENERL O. N 278  
 Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg, 400  
 WILLHALM B. N 18  
 WILLI A. V. C 53  
 WINKLER W. C 17  
 Wirkungsmechanismus, Zum chemischen – einer neuen Klasse von Cytostatika: Methylhydrazinverbindungen, V 241  
 Wirtschaft, 29, 55, 96, 132, 165, 215, 245, 282, 305, 336, 363, 395  
 WISS O. C 93; V 240  
 Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Band 62, B 98  
 wissenschaftliche Organisationen, Führer über internationale –, N 162  
 WITTIG G. C 161  
 WIZINGER R. C 335  
 WOLF J. N 278  
 WOLF K. N 212  
 WOLFER-SULZER H. C 161  
 Wollforschung, 3. Internationaler Kongreß über –, in Paris, 28. Juni bis 9. Juli 1965, N 162  
 World Academy of Art and Science, C 237  
 Wörterbuch, Kleines Kunststoff–, B 398  
 Wörterbuch; Kunststofftechnisches –, Band IV: Deutsch-Französisch, B 64
- Z**
- ZAKOVSKY J. C 277  
 ZANGGER C. C 53, 93  
 Zell- und Molekularbiologie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 277  
 Zellwände, Immunchemie und Biochemie der Polysaccharide bakterieller –, V 240  
 Zerstäubungstrocknen und Instantisieren, B 246  
 ZIEGLER K. C 383  
 Ziele und Probleme der chemischen Reaktionstechnik, 217  
 Zinkoxyd, Über die lichtelektrischen und elektrophotographischen Eigenschaften von – in verschiedenen Gas-Atmosphären, V 26  
 Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen, 145  
 Zucker von herzkaktiven Glykosiden, Die Besonderheiten der –, V 164  
 Zusammensetzung der Lebensmittel, Die –, Lieferung I, B 286  
 Züst H. R. N 18

## Über O-substituierte Hydroxylamine und deren Derivate

Von A. O. ILVESPÄÄ und A. MARXER

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel  
Pharmazeutische Abteilung

Im Laufe der letzten Jahre haben wir größere Arbeiten zur Synthese neuer Hydroxylamine durchgeführt. Sie fielen in eine Zeit, in der auch in anderen Laboratorien solche Arbeiten unternommen wurden. Im folgenden wird versucht, die eigenen Beiträge zusammen mit der gesamten Entwicklung um die Chemie der O-N-Verbindungen darzustellen.

### A. Die Methoden zur Darstellung O- und N-substituierter Hydroxylamine

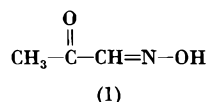
Die Entdeckung der Hydroxylamins geht auf W. LOSSEN<sup>1</sup> zurück, der im Jahre 1865 einige Salze dieser neuartigen, Sauerstoff und Stickstoff in direkter Bindung enthaltenden Base herstellte. Ihre Reindarstellung gelang erstmals 1891 durch LOBRY DE BRUYN<sup>2</sup>.

Die organischen Derivate des Hydroxylamins lassen sich in drei große Klassen unterteilen:

- I. Oxime,
- II. Hydroxamsäuren und Amidoxime,
- III. O- und N-Alkyl-, Aralkyl- und Arylhydroxylamine.

#### I. Oxime

Zu den verbreitetsten Hydroxylamin-Derivaten gehören die Oxime, welche üblicherweise durch Umsetzung eines Aldehyds oder Ketons mit Hydroxylamin gewonnen werden. Das erste in der Literatur beschriebene Oxim, das 2-Ketopropanal-oxim (1) wurde zwar



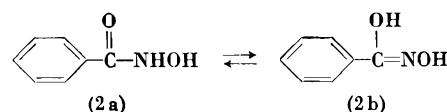
auf anderem Wege bereits 1878 von MEYER und ZÜBLIN<sup>3</sup> hergestellt, die ihm die tautomere Struktur des Isonitrosoacetons zuschrieben. Erst vier Jahre später wurde

die Bezeichnung Oxim von MEYER und JANNY<sup>4</sup> eingeführt. In der Folge dieser ersten Arbeiten wurden dann die Oxime in größtem Umfang zur Charakterisierung und Reinigung von Carbonylverbindungen herangezogen. Allmählich fanden sie außerdem als Zwischenprodukte auch Verwendung für zahlreiche Synthesen. Es sei nur auf die Umlagerung des Cyclohexanonoxims in Caprolactam hingewiesen, welches als Ausgangsmaterial für Polyamide vom Typ des Nylon VI große industrielle Bedeutung erlangt hat.

#### II. Hydroxamsäuren und Amidoxime

Die Acylierung des Hydroxylamins mit Säurechloriden oder Estern führt zu Hydroxamsäuren vom Typus R-CO-NHOH oder zu den Sulfhydroxamsäuren R-SO<sub>2</sub>-NHOH.

Die Reaktionen der Hydroxamsäuren sprechen für das Vorhandensein eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen den Grenzformen (2a) und (2b).



Nach SANDELL<sup>5</sup> hat die Benzhydroxamsäure in organischen Lösungsmitteln überwiegend die Form (2a) eines N-Acylhydroxylamins. Hingegen scheint ihr Schwefelanalogue, die Benzsulfhydroxamsäure, in denselben Lösungsmitteln zu einem wesentlichen Teil in der Oximform vorzuliegen<sup>6</sup>.

Bereits 1869 wurde von H. LOSSEN<sup>7</sup> eine Hydroxamsäure, nämlich die Oxalo-dihydroxamsäure, hergestellt. Im Jahre 1872 berichtete W. LOSSEN<sup>8</sup> über seine Studien zur Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Hydroxylamin, welche ein Gemisch, bestehend aus Benzhydroxamsäure, Benzoylbenzhydroxamat (3) und Di-

<sup>4</sup> V. MEYER und A. JANNY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15 (1882) 1324.

<sup>5</sup> K. B. SANDELL, *Naturwiss.* 49 (1962) 421.

<sup>6</sup> K. B. SANDELL, *Mh. Chem.* 92 (1961) 1066.

<sup>7</sup> H. LOSSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 150 (1869) 314.

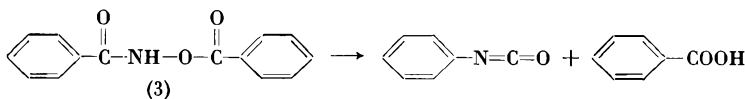
<sup>8</sup> W. LOSSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 161 (1872) 347.

<sup>1</sup> W. LOSSEN, *J. prakt. Chem.* 96 (1865) 462.

<sup>2</sup> C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 10 (1891) 100.

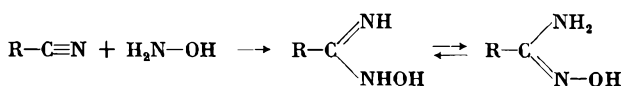
<sup>3</sup> V. MEYER und J. ZÜBLIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11 (1878) 695.

benzoylbenzhydroxamat, lieferte. Er fand dabei auch, daß beim Erhitzen von Benzoylbenzhydroxamat (3) eine zu Tränen reizende Substanz (Phenylisocyanat) entstand, und entdeckte auf diese Weise die Reaktion, welche heute unter dem Namen Lossen-Umlagerung bekannt ist:

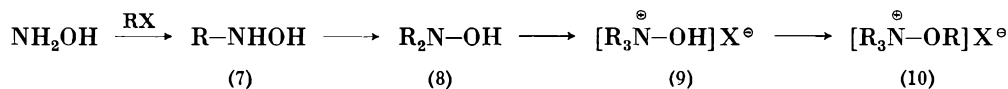


Ausgezeichnete Zusammenstellungen über Darstellung und Reaktionen von Hydroxamsäuren haben YALE<sup>9</sup>, LESBRE<sup>10</sup> und MATHIS<sup>11</sup> publiziert.

Als Amide der Hydroxamsäuren erscheinen die Amidoxime, die gewöhnlich durch Anlagerung von Hydroxylamin an Carbonsäurenitrile erhalten werden:



Die Chemie der Amidoxime wurde in guten Übersichtsreferaten von BUU-HOI *et al.*<sup>12</sup> und ELOY *et al.*<sup>13</sup> behandelt.



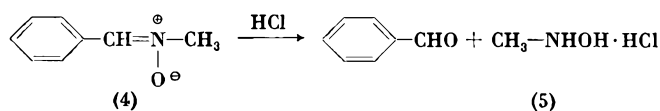
### III. O- und N-Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-hydroxylamine

#### 1. N-substituierte Hydroxylamine

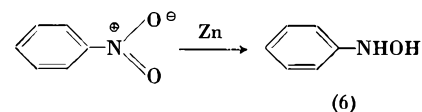
Zur Darstellung N-substituierter Hydroxylamine ist seit der Frühzeit organischer Synthese eine Vielzahl gangbarer Methoden entwickelt worden.

##### 1.1 Reduktion von Nitroverbindungen

N-Monosubstituierte Hydroxylamine werden meistens durch Reduktion aliphatischer oder aromatischer Nitroverbindungen gewonnen. So wurde 1891 von HOFFMANN und MEYER<sup>14</sup> N-Methyl-hydroxylamin (5) aus Nitromethan durch Reduktion mit Zinn (II)-chlorid und Salzsäure hergestellt. Schon ein Jahr früher hatte DITTRICH<sup>15</sup> dieselbe Verbindung (5) durch Spaltung von N-Methylbenzaldoxim (4) mit Salzsäure erhalten:



Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub konnte BAMBERGER<sup>16</sup> 1894 das N-Phenylhydroxylamin (6) gewinnen:



#### 1.2. Alkylierung von Hydroxylamin

Die direkte Alkylierung des Hydroxylamins mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden führt zu den am Stickstoff substituierten Derivaten. Die Reaktion kann dabei über ein Monoalkylhydroxylamin (7) hinaus zum Dialkylderivat (8) und dann zum quaternären Hydroxylamin (9) fortschreiten.

Die weitere Alkylierung der quaternären Hydroxylamine [(9), X = OH] führt zu den auch am Sauerstoff alkylierten Derivaten (10).

Die monoalkylierten Produkte (7) lassen sich meist nicht isolieren. Leichter gelingt die Reindarstellung der Dialkylhydroxylamine (8). Insbesondere führt eine Alkylierung mit Methyljodid weiter zum quaternären Salz

[Typ (9), R = CH<sub>3</sub>, X = J], welches mit dem Hydrojodid des Trimethylaminoxids identisch ist<sup>17, 18</sup>. JONES und MAJOR<sup>19</sup> haben gezeigt, daß das bei der Umsetzung von Methyljodid mit Trimethylaminoxid entstehende Trimethyl-methoxy-ammoniumjodid [Typ (10), R = CH<sub>3</sub>, X = J] auch aus Methyljodid und O,N,N-Trimethylhydroxylamin gewonnen werden kann. Bei der Einwirkung der homologen Alkyljodide, wie Äthyl-, Propyl- und Isopropyljodid, auf Hydroxylamin erhielten DUNSTAN und GOULDING<sup>17</sup> einheitlich N,N-Dialkylhydroxylamine [Typ (8)].

#### 2. O-substituierte Hydroxylamine

##### 2.1. Darstellung über die Hydroxamsäuren

Wie wir gesehen haben, führt die direkte Alkylierung des Hydroxylamins zur Substitution am Stickstoff. Um daher eine Substitution am Sauerstoff zu erreichen, muß man die Aminfunktion durch eine geeignete Schutzgruppe ganz oder teilweise blockieren. Zu den für diese Zwecke geeigneten Derivaten, die wir im folgenden besprechen werden, gehören z. B. die Hydroxamsäureester.

<sup>9</sup> H. L. YALE, *Chem. Rev.* 33 (1943) 209.

<sup>10</sup> M. LESBRE in *Traité de chimie organique*, vol. XV (V. GRIGNARD, G. DUPONT und R. LOCQUIN), S. 647, Masson, Paris 1948.

<sup>11</sup> F. MATHIS, *Bull. Soc. Chim. France* 20 (1953) D. 9.

<sup>12</sup> NG.-PH. BUU-HOI und P. CAGNIANT in *Traité de chimie organique*, vol. XV (V. GRIGNARD, G. DUPONT und R. LOCQUIN), S. 697, Masson, Paris 1948.

<sup>13</sup> F. ELOY und R. LENAERS, *Chem. Rev.* 62 (1962) 155.

<sup>14</sup> E. HOFFMANN und V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891) 3528.

<sup>15</sup> M. DITTRICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890) 3598.

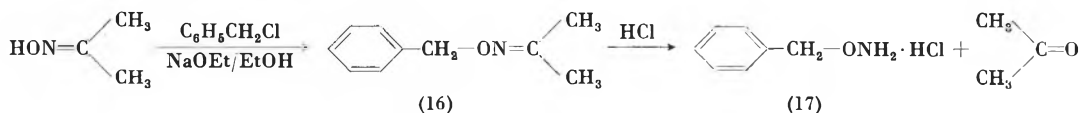
<sup>16</sup> E. BAMBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894) 1348.

<sup>17</sup> W. R. DUNSTAN und E. GOULDING, *J. Chem. Soc.* 75 (1899) 792, 1004.

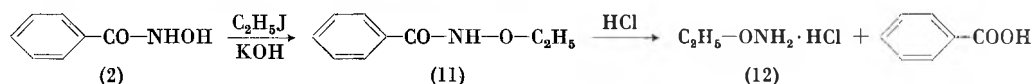
<sup>18</sup> A. HANTZSCH und W. HILLARD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898) 2058.

<sup>19</sup> L. W. JONES und R. T. MAJOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 50 (1928) 2742.

Solche Hydroxamsäureester sind aus den Alkalimetallsalzen der Hydroxamsäuren und einem Alkylhalogenid

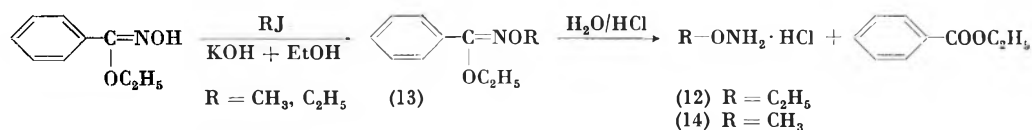


zugänglich. So gelang es WALDSTEIN<sup>20</sup> 1876, durch Spaltung des Äthylbenzhydroxamates (11) O-Äthylhydroxylamin (12) zu gewinnen:



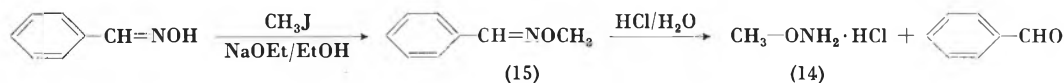
Später haben BRADY *et al.* auf diese Weise O-(*p*-Nitrobenzyl)-hydroxylamin<sup>21</sup> und O-Allylhydroxylamin<sup>22</sup> hergestellt. In den letzten Jahren wurde die Benzhydroxamsäuremethode insbesondere von McHALE *et al.*<sup>23</sup> und MAMALIS *et al.*<sup>24, 25</sup> zur Synthese von  $\alpha$ -Amino-oxy-carbonsäuren, O-Alkyl- und O-(Aralkyl)-hydroxylaminen gebraucht. Als Nebenprodukte konnten McHALE *et al.*<sup>25</sup> in einigen Fällen die Bildung von O,N-disubstituierten Hydroxylaminen beobachten. Diese entstehen zweifellos schon auf der Stufe der Hydroxamsäureester durch eine doppelte Alkylierung, sowohl am Stickstoff wie am Sauerstoff.

Durch saure Hydrolyse der O-Äthylbenzhydroxim-säuremethyl- und -äthylester (13) konnten LOSSEN und ZANNI<sup>26</sup> fast zur gleichen Zeit wie WALDSTEIN zu den O-Methyl- und O-Äthylhydroxylaminen gelangen (12), (14):



## 2.2. Darstellung aus Oximen

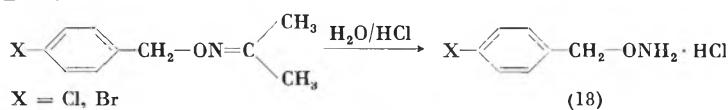
Durch Verseifung von O-Methyl-benzaldoxim (15) gelangte PETRACZEK<sup>27</sup> 1883 zum O-Methylhydroxylamin (14).



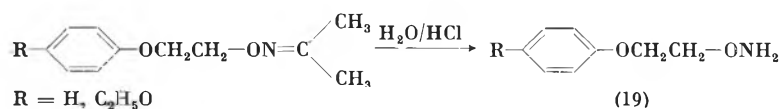
Auch Acetonoxime können verwendet werden. So hat JANNY<sup>28</sup> im gleichen Jahre O-Benzyl-acetonoxim (16) in O-Benzylhydroxylamin (17) übergeführt:

Die Alkylierung von Oximen ergibt in vielen Fällen neben den O-Alkyl-Derivaten auch N-alkylierte Produkte in wechselnder Ausbeute<sup>29, 30</sup>.

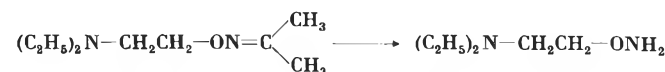
1900 haben SCHROETER und PESCHKES<sup>31</sup> die Acetonoxim-Methode verwendet, um O-(*p*-Chlor-) und O-(*p*-Brombenzyl)-hydroxylamin (18) herzustellen:



Die zwei in der Literatur beschriebenen O-(Phenoxyäthyl)-hydroxylamine<sup>32</sup> (19) wurden ebenfalls auf diese Weise synthetisiert:



Das Verfahren eignet sich auch zur Darstellung basisch substituierter Hydroxylamine<sup>33, 34</sup>:



<sup>20</sup> M. E. WALDSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 181 (1876) 384.

<sup>21</sup> O. L. BRADY und L. KLEIN, *J. Chem. Soc.* 1927, 881.

<sup>22</sup> O. L. BRADY und F. H. PEAKIN, *J. Chem. Soc.* 1930, 226.

<sup>23</sup> D. McHALE, J. GREEN und P. MAMALIS, *J. Chem. Soc.* 1960, 225.

<sup>24</sup> P. MAMALIS, J. GREEN und D. McHALE, *J. Chem. Soc.* 1960, 229.

<sup>25</sup> P. MAMALIS, J. GREEN, D. J. OUTRED und M. RIX, *J. Chem. Soc.* 1962, 3915.

<sup>26</sup> W. LOSSEN und J. ZANNI, *Liebigs Ann. Chem.* 182 (1876) 220.

<sup>27</sup> J. PETRACZEK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 823.

<sup>28</sup> A. JANNY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 175.

<sup>29</sup> W. R. DUNSTAN und E. GOULDING, *J. Chem. Soc.* 79 (1901) 628.

<sup>30</sup> L. SEMPER und L. LICHTENSTADT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 51 (1918) 928.

<sup>31</sup> G. SCHROETER und M. PESCHKES, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 33 (1900) 1982.

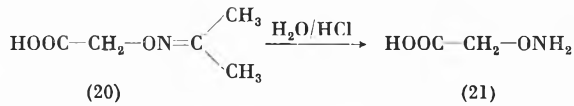
(1952) 3956.

<sup>32</sup> P. TRUITT, E. H. HOLST und M. ROBBINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74

<sup>33</sup> D. O. HOLLAND und F. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1948, 185.

<sup>34</sup> Franz. Pat. 1217007 (6. November 1958), CIBA S. A., Erfinder: J. DRUEY, K. EICHENBERGER, P. SCHMIDT und A. ROSSI.

Eine bewährte Methode<sup>35</sup> zur Herstellung der Aminoxyessigsäure (21) basiert auf der Zerlegung des Acetoncarboxy-methoxims (20) mit Salzsäure:



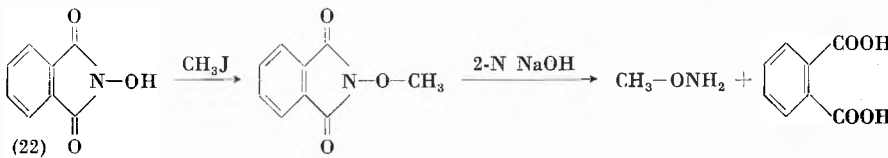
FRANK und RIEDL<sup>36</sup> haben eine eingehende Arbeit über Derivate der Aminoxyessigsäure publiziert. Als Hemmer der  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Transaminase hatte Aminoxyessigsäure die beste Wirkung unter 46 untersuchten Aminoxy-Derivaten<sup>37</sup>.

### 2.3. Darstellung aus Phthaloximen

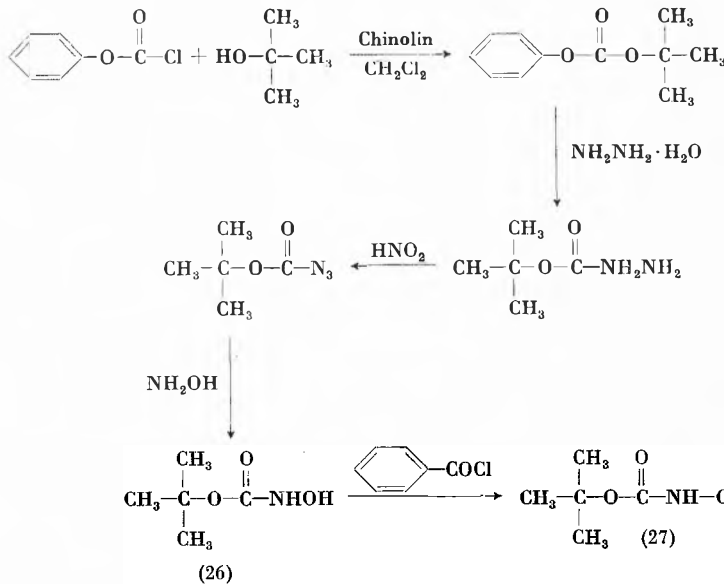
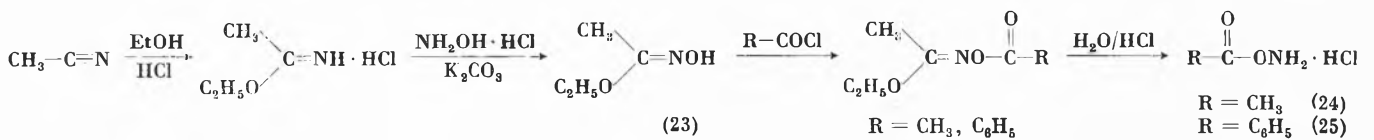
Phthaloxim (22) wurde zur Synthese O-substituierter Hydroxylamine erstmals von BRADY *et al.*<sup>38</sup> verwendet. Dieser Weg ist in jüngster Zeit wiederholt gebraucht worden zur Herstellung von O-Alkyl- und O-(Phenylalkyl)-hydroxylaminen<sup>39, 40, 41</sup>.

### 2.4. Darstellung aus Acethydroximsäureäthylester

Als Oxim kann auch der Acethydroximsäureäthylester (23) betrachtet werden. Er ermöglichte ZINNER<sup>42</sup> 1960 die Herstellung der O-Acetyl- und O-Benzoylhydroxylamine (24, 25), d. h. der O-Analogen der Acet- und Benzhydroxamsäure.



Die Verseifung wird unter sehr milden Bedingungen, d. h. bei Zimmertemperatur, mit den berechneten Mengen Wasser und



Salzsäure durchgeführt. KHOMUTOV<sup>43</sup> hat dieses Verfahren auch geeignet gefunden, um einige O-Alkylhydroxylamine herzustellen.

### 2.5. Darstellung aus Oxyurethanen

CARPINO *et al.*<sup>44</sup> gewannen O-Benzoylhydroxylamin (25) durch Spaltung des tert. Butyl-N-benzoyloxycarbamates (27).

<sup>35</sup> H. S. ANKER und H. T. CLARKE in *Organic Syntheses*, Coll. Vol. III, S. 172, John Wiley & Sons, New York 1955.

<sup>36</sup> A. FRANK und K. RIEDL, *Mh. Chem.* 92 (1961) 725.

<sup>37</sup> E. L. SCHUMANN, L. A. PAQUETTE, R. V. HEINZELMAN, D. P. WALLACH, J. P. DA VANZO und M. E. GREIG, *J. Med. Pharmaceut. Chem.* 5 (1962) 464.

<sup>38</sup> O. L. BRADY, L. C. BAKER, R. F. GOLDSTEIN und S. HARRIS, *J. Chem. Soc.* 1928, 529.

<sup>39</sup> B. J. R. NICOLAUS, L. MARIANI und E. TESTA, *Ann. Chimica* 53 (1963) 281.

<sup>40</sup> L. BAUER und K. S. SURESH, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1604.

<sup>41</sup> A. F. MCKAY, D. L. GARMAISE, G. Y. PARIS und S. GELBLUM, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 343.

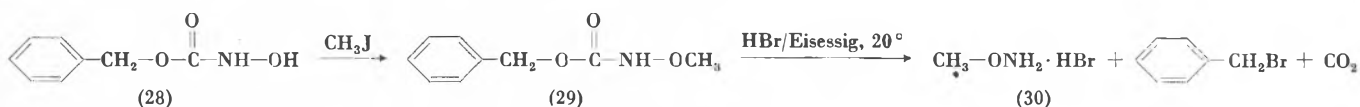
<sup>42</sup> G. ZINNER, *Arch. Pharmaz.* 293 (1960) 657.

<sup>43</sup> R. M. KHOMUTOV, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 31 (1961) 1863.

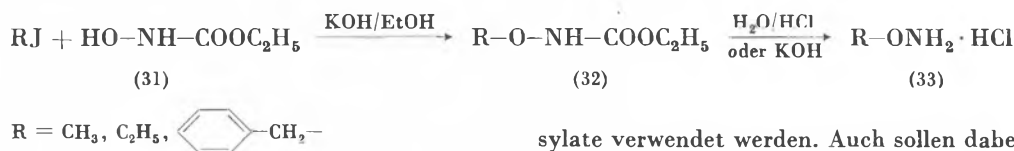
<sup>44</sup> L. A. CARPINO, C. A. GIZA und B. A. CARPINO, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 955. Vgl. auch W. P. JENKS, *ibid.* 80 (1958) 4581.

Auch O-Sulfonylhydroxylamine, welche mit den entsprechenden N-Analogen, den Sulfhydroxamsäuren, isomer sind, wurden auf diese Art zugänglich<sup>45</sup>.

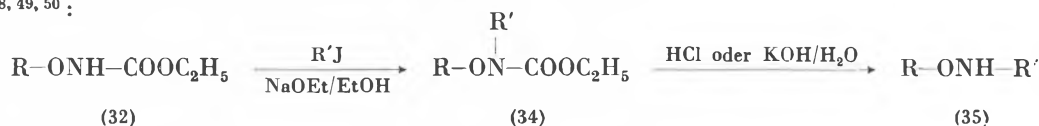
Von allen Methoden zur Darstellung von O-alkylierten Hydroxylaminen scheinen die Hydroxyurethane die breiteste Verwendbarkeit zu besitzen. Schon JONES und OESPER<sup>46</sup> erhielten 1914 N-Benzoyloxycarbonyl-hydroxylamin (28) durch Umsetzung von Chlorameisensäurebenzylester mit Hydroxylamin. MAMALIS *et al.*<sup>24</sup> methylierten diese Verbindung und zerlegten das so gebildete O-Methyl-N-benzoyloxycarbonyl-hydroxylamin (29) mit Bromwasserstoff in O-Methyl-hydroxylamin (30), Benzylbromid und Kohlendioxyd:



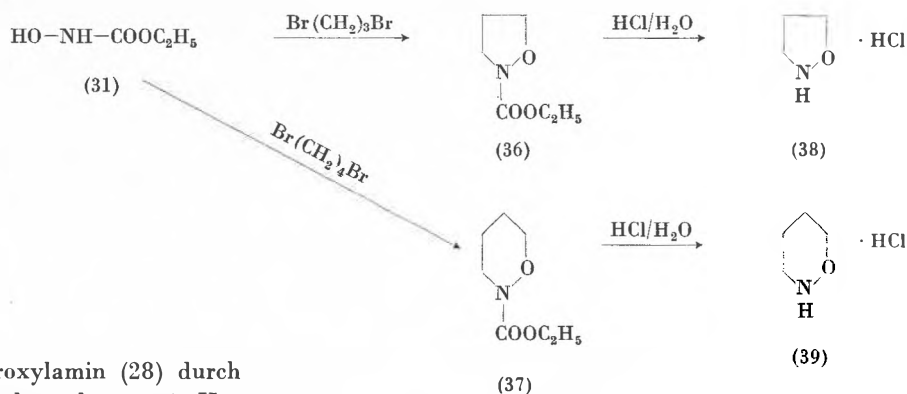
Das heute wohl am häufigsten verwendete Verfahren zur Herstellung O-substituierter Hydroxylamine dürfte über das einfachere Hydroxyurethan<sup>52</sup> führen. N-Hydroxyurethan (31) wird am Sauerstoff alkyliert (32) und anschließend die Carbäthoxy-Gruppe durch saure oder alkalische Hydrolyse abgespalten. So gelangte JONES<sup>47</sup> 1898 zum O-Methyl-, O-Äthyl- und O-Benzylhydroxylamin (33):



Die O-Alkyl-oxyurethane (32) werden im Laufe der Reaktion häufig teilweise auch am Stickstoff alkyliert, so daß doppelt alkylierte Oxyurethane entstehen [(34), R = R']. Auf diese Weise ließen sich O,N-dialkylierte Hydroxylamine (35) mit nichtidentischen Substituenten gewinnen<sup>48, 49, 50</sup>:



Die Reaktion zwischen N-Hydroxyurethan (31) und 1,3-Dibrompropan oder 1,4-Dibrombutan führte zu N-Carbäthoxyisoxazolidin (36) und N-Carbäthoxytetrahydro-1,2-isoxazin (37):



(36) und (37) wurden durch Verkochen mit 16prozentiger Salzsäure in das Hydrochlorid des entsprechenden Isoxazolidins (38) bzw. Tetrahydroisoxazins (39) übergeführt<sup>51</sup>.

FULLER und KING<sup>52</sup> stellten höhere O-Alkylhydroxylamine aus substituierten Oxyurethanen her. WINTERNITZ und LACHAZETTE<sup>53</sup> beobachteten, daß man besonders im Falle der langkettigen (Heptyl- bis Dodecyl-) O-Hydroxylamine bedeutend bessere Ausbeuten erzielen kann, wenn zur Alkylierung des Hydroxyurethans nicht Alkylhalogenide, sondern die entsprechenden To-

sylate verwendet werden. Auch sollen dabei keine O,N-dialkylierte Produkte entstehen.

Neulich haben insbesondere MAJOR und OHLY<sup>54</sup>, NICOLAUS *et al.*<sup>55, 56</sup> und TESTA *et al.*<sup>57</sup> die Hydroxyurethanmethode zur Herstellung von O-(Phenyl-alkyl)-, O-Alkyl-hydroxylaminen und  $\alpha$ -Aminooxycarbonsäuren gebraucht.

<sup>51</sup> H. KING, *J. Chem. Soc.* 1942, 432.

<sup>52</sup> A. T. FULLER und H. KING, *J. Chem. Soc.* 1947, 963.

<sup>53</sup> F. WINTERNITZ und R. LACHAZETTE, *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 664.

<sup>54</sup> R. T. MAJOR und K. W. OHLY, *J. Med. Pharmaceut. Chem.* 4 (1961) 51.

<sup>55</sup> B. J. R. NICOLAUS, G. PAGANI und E. TESTA, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 358.

<sup>56</sup> B. J. R. NICOLAUS, G. PAGANI und E. TESTA, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1381.

<sup>57</sup> E. TESTA, B. J. R. NICOLAUS, L. MARIANI und G. PAGANI, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 766.

<sup>45</sup> L. A. CARPINO, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3133.

<sup>46</sup> L. W. JONES und R. OESPER, *J. Amer. Chem. Soc.* 36 (1914) 2222.

<sup>47</sup> L. W. JONES, *Amer. Chem. J.* 20 (1898) 1.

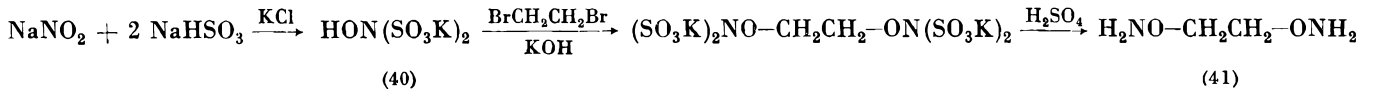
<sup>48</sup> L. W. JONES, *Amer. Chem. J.* 38 (1907) 253.

<sup>49</sup> L. W. JONES und L. NEUFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* 36 (1914) 2202.

<sup>50</sup> C. H. HECKER, *Amer. Chem. J.* 50 (1913) 444.

## 2.6. Darstellung aus Hydroxylamindisulfonsäure

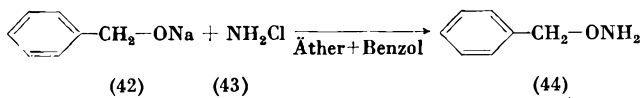
Durch Alkylierung von Hydroxylamindisulfonsäure (40) und anschließende Verseifung erhielten TRAUBE *et al.*<sup>58</sup> O-Methyl-, O-Äthyl- und O,O-Äthylen-di-hydroxylamin (41):



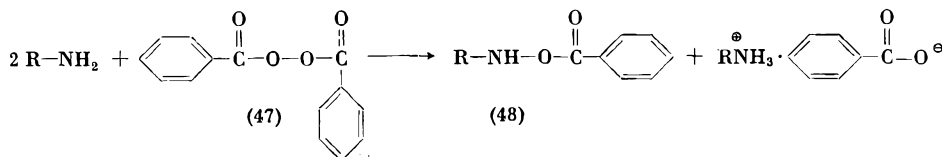
Erst 1951 wurde das Verfahren von NESMEYANOV *et al.*<sup>59</sup> zur Synthese des O-Allyl-hydroxylamins wieder herangezogen. Auch O-(Diäthylamino-äthyl)-hydroxylamin ließ sich so gewinnen<sup>60</sup>. Das Verfahren soll sich ferner für die großtechnische Herstellung von O-Alkyl-hydroxylaminen eignen<sup>61</sup>.

## 2.7. Verwendung von Chloramin

Einen neuen, direkten Weg beschritten TRUITT *et al.*<sup>62</sup>, indem sie Chloramin (43) mit Natriumalkoholaten (42) umsetzten:

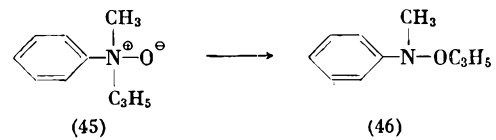


So konnten sie O-Benzyl- (44) und O-(Phenoxy-äthyl)-hydroxylamin, allerdings nur in sehr geringer (1 bis 5%) Ausbeute erhalten. Die Methode wurde von THEILACKER und EBKE<sup>63</sup> durch Verwendung höherer Reaktionstemperaturen und eines Alkoholatüberschusses erheblich verbessert und auf O-Alkyl-hydroxylamine ausgedehnt.

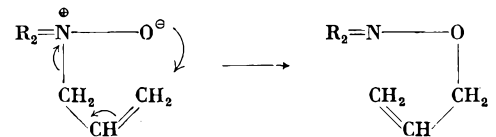


## 2.8. Umlagerungen

MEISENHEIMER<sup>64</sup> fand 1919, daß Allylmethylanilinoxid (45) beim Erhitzen mit wäßriger Natronlauge in O-Allyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin (46) umgelagert wird:



Allyläthylanilinoxid und Benzylmethylanilinoxid konnten analog umgelagert werden<sup>65</sup>. KLEINSCHMIDT und COPE<sup>66</sup> bestätigten die Befunde von MEISENHEIMER und interpretierten die Umlagerung nach einem intramolekularen, zyklischen Mechanismus, ähnlich wie bei der Claisen-Umlagerung:



COPE und TOWLE<sup>67</sup> entwickelten auf Grund dieser Umlagerungsreaktionen präparativ brauchbare Methoden zur Herstellung von O-Allyl-N,N-dialkyl-hydroxylaminen und von O-Benzyl-N,N-dimethyl-hydroxylamin.

## 2.9. Aminolyse von Dibenzoylperoxid

Eine allgemeine Synthese der sonst schwer zugänglichen N-monosubstituierten O-Benzoylhydroxylamine (48) durch Aminolyse von Dibenzoylperoxid (47) mit nichtaromatischen primären Aminen wurde kürzlich von ZINNER<sup>68</sup> beschrieben:

## B. Eigene Arbeiten \*

In den letzten drei Jahren haben die Publikationen über die O-substituierten Hydroxylamine stark zugenommen, ein Zeichen des wachsenden Interesses an dieser, insbesondere von LOSSEN und JONES erschlossenen, aber wenig beachteten Körperklasse.

Wir möchten im folgenden etwas näher auf die durchgeführten Reaktionen eingehen. Unser erstes Ziel war dabei, eine brauchbare Methode zur Darstellung aromatischer und heterozyklischer Hydroxylamin-Derivate zu entwickeln und wenn möglich daraus die freien O-Aryl-hydroxylamine zu gewinnen<sup>69</sup>.

\* Für die experimentellen Daten vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von A. O. ILVESPÄÄ, Universität Bern.

<sup>58</sup> W. TRAUBE, H. OHLENDORF und H. ZANDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 53 (1920) 1477.

<sup>59</sup> A. N. NESMEYANOV, A. K. KOTHEKOV und R. KH. FREIDLINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1951, 512; *Ref. Chem. Abstr.* 46 (1952) 7071 c.

<sup>60</sup> D. A. S. 1149364 (5. Juli 1960), Bayer AG, Erfinder: H. KLÖS und A. OFFE.

<sup>61</sup> D. A. S. 1112082 (21. Oktober 1959), Hoechst AG, Erfinder: O. SCHERER, G. HÖRLEIN, R. HÜBNER und G. SCHNEIDER.

<sup>62</sup> P. TRUITT, L. M. LONG und M. MATTISON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2829.

<sup>63</sup> W. THEILACKER und K. EBKE, *Angew. Chem.* 68 (1956) 303.

<sup>64</sup> J. MEISENHEIMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 52 (1919) 1667.

<sup>65</sup> J. MEISENHEIMER, H. GREESKE und A. WILLMERSDORF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55 (1922) 513.

<sup>66</sup> R. F. KLEINSCHMIDT und A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1929.

<sup>67</sup> A. C. COPE und P. H. TOWLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3423.

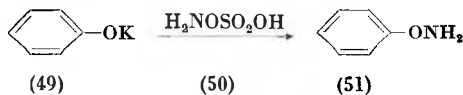
<sup>68</sup> G. ZINNER, *Arch. Pharmaz.* 296 (1963) 57.

<sup>69</sup> A. O. ILVESPÄÄ und A. MARXER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2009.

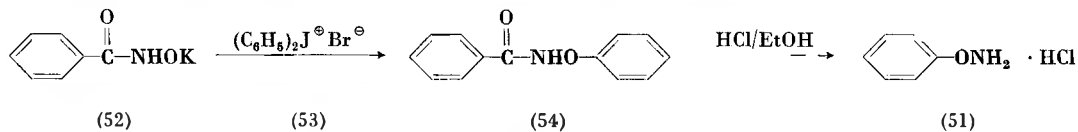
## I. O-Aryl-hydroxylamine

Wesentlich schwieriger als die Synthese der O-substituierten aliphatischen und araliphatischen Hydroxylamine war die Herstellung der O-Phenyl-hydroxylamine. Die eben erwähnte Methode (2.7), die von THEILACKER *et al.*<sup>70</sup> zur Synthese von O-Aryl-hydroxylaminen aus Chloramin und den Natriumsalzen einiger 2,6-disubstituierter Phenole weiter ausgebaut und bereits publiziert worden war, hat trotzdem nicht zum Ziele geführt; die gemeldete Darstellung der 2,6-disubstituierten O-Phenyl-hydroxylamine wurde kürzlich von THEILACKER *et al.*<sup>71</sup> widerrufen.

Erst 1962 konnten BUMGARDNER und LILLY<sup>72</sup> das einfache O-Phenyl-hydroxylamin (51) aus Kaliumphenolat (49) und Hydroxylamin-O-sulfonsäure (50) gewinnen:

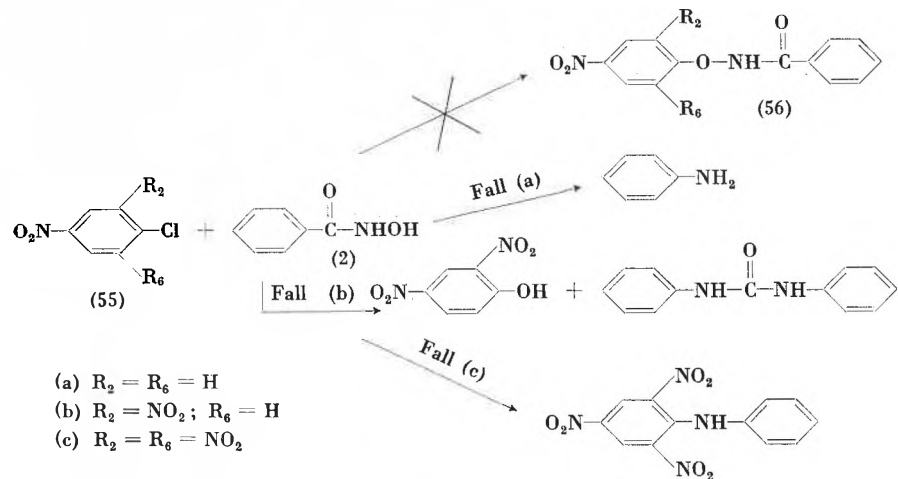


Fast gleichzeitig wurde es auch von NICHOLSON und PEAK<sup>73</sup> durch saure Verseifung des Phenylbenzhydroxamates (54), welches durch Phenylierung von Kaliumbenzhydroxamat (52) mit Diphenyljodoniumbromid (53) erhalten werden konnte, hergestellt:

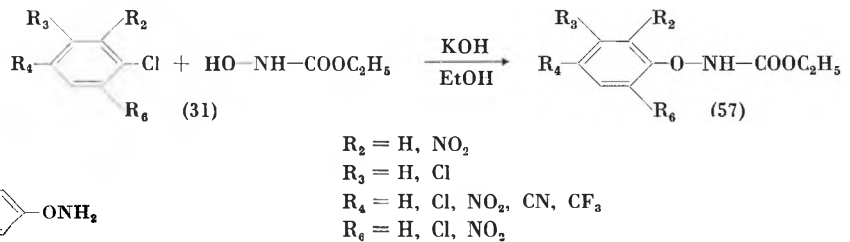


Das Hydrochlorid des O-Phenyl-hydroxylamins scheint relativ stabil zu sein, die freie Base wird als zersetzlich beschrieben, sie ist also viel unbeständiger als ihr N-Analoges, das N-Phenyl-hydroxylamin, oder ihr O-Homologes, das O-Benzylhydroxylamin.

Im Laufe unserer eigenen Arbeiten<sup>69</sup> haben wir mit einem beträchtlichen Aufwand versucht, O-Aryl-hydroxylamine herzustellen, indem wir zuerst durch Nitrogruppen aktivierte Chlorbenzole und auch aktivierte heteroaromatische Chlorverbindungen mit N-acylierten Hydroxylaminen umsetzten. Dabei verlief die Reaktion zwischen Chlornitrobenzolen (55) und Benzhydroxamsäure (2) nicht nach Wunsch. Anstelle der gesuchten Benzhydroxamate (56) entstanden vielmehr Produkte der Lossen-Umlagerung:

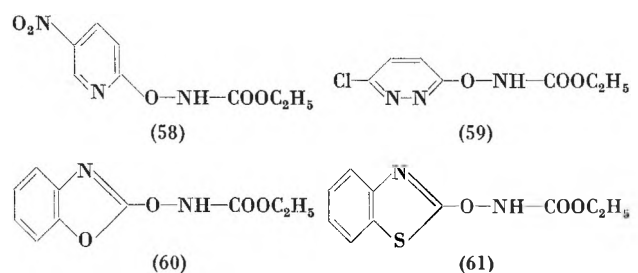


Hingegen gelang es, mit Hilfe von Hydroxyurethan (31) aromatische N-Äthoxycarbonyl-hydroxylamine (57) zu gewinnen:



Auch aus mehreren heteroaromatischen Chlorverbindungen und Hydroxyurethan konnten die entsprechenden heterozyklischen N-Äthoxycarbonyl-hydroxylamine hergestellt werden<sup>69</sup>, u. a. das Pyridinderivat (58), das

Pyridazin (59), das Benzoxazol (60) und das Benzthiazol (61):



<sup>70</sup> W. THEILACKER und E. WEGNER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 131.

<sup>71</sup> W. THEILACKER, K. EBKE, L. SEIDL und S. SCHWERIN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 208.

<sup>72</sup> C. L. BUMGARDNER und R. L. LILLY, *Chem. & Ind.* 1962, 559.

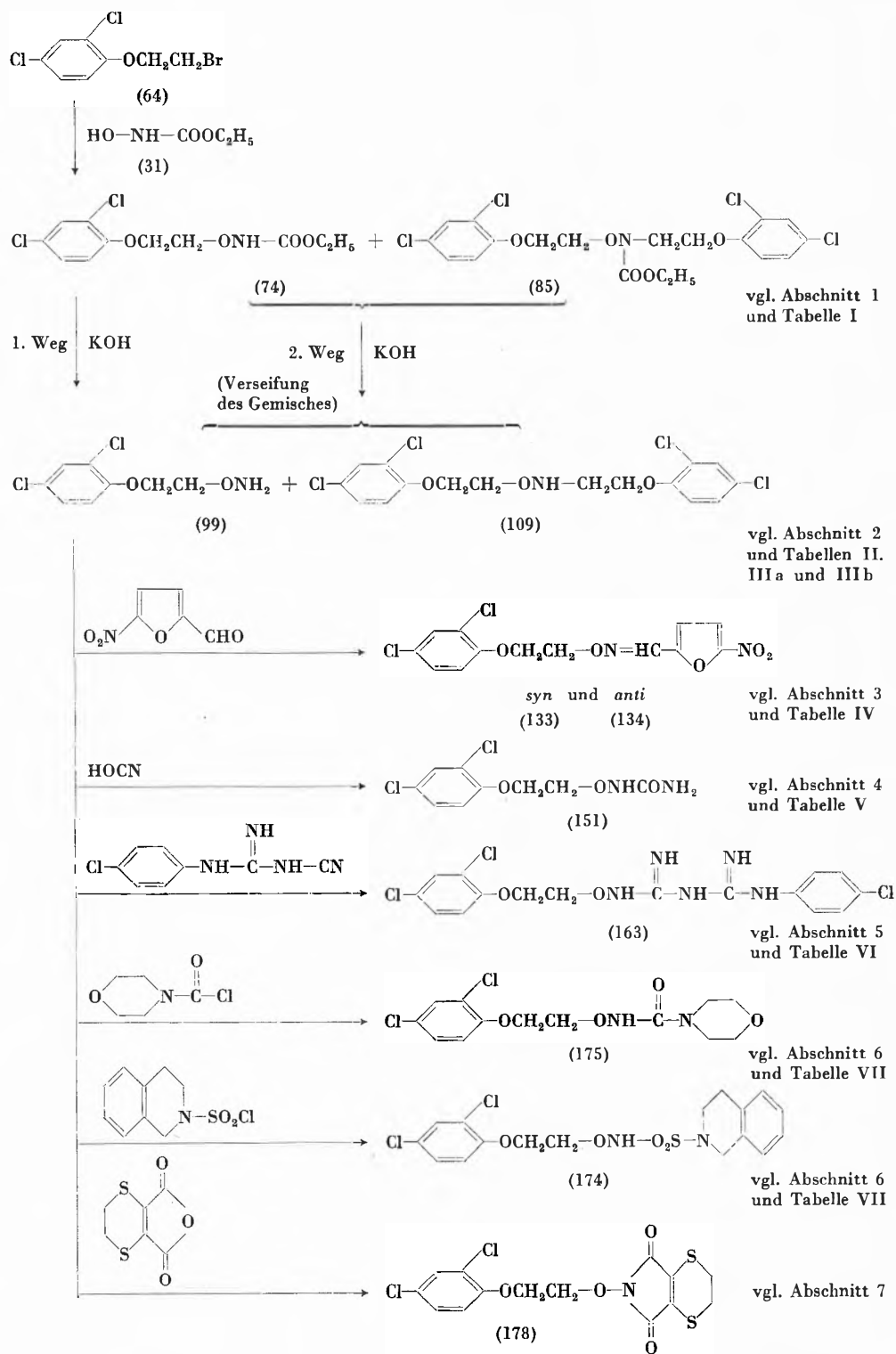
<sup>73</sup> J. S. NICHOLSON und D. A. PEAK, *Chem. & Ind.* 1962, 1244.

Die Verseifung dieser Oxyurethan-Derivate hätte zu den gewünschten O-Aryl-hydroxylaminen führen sollen. Trotz aller Bemühungen um diese Verseifung blieb ein

Erfolg versagt. Anstelle der O-Aryl-hydroxylamine entstanden nur die entsprechenden Phenole.

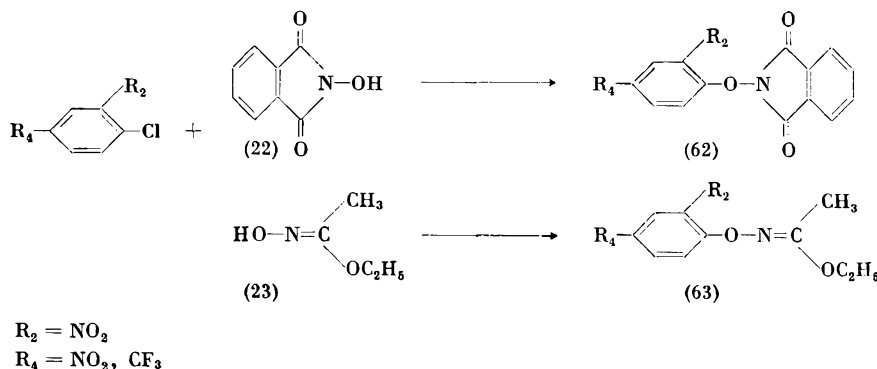
### Formelschema

Als Beispiel wurden die Versuche mit 2,4-Dichlorphenoxyäthylbromid als Ausgangsmaterial zugrunde gelegt.



Weitere Versuche zur Synthese der O-Aryl-hydroxylamine wurden über die O-Aryl-phthaloxime (62) und -acethydroximsäureäthylester (63) unternommen.

Jedoch scheiterten auch hier die Versuche bei der Verseifung bzw. der Hydrazinolyse der neuartigen O-Aryl-hydroxylamin-Derivate.



## II. O-Alkyl- und O-Aralkyl-hydroxylamine

Neben den Arbeiten<sup>69</sup> über die Derivate der O-Aryl-hydroxylamine haben wir auf der Suche nach neuen pharmakologisch interessanten Verbindungen auch eine ganze Reihe von O-Phenylalkyl- und O-Phenoxyäthyl-hydroxylaminen sowie eine große Zahl ihrer Derivate hergestellt. Ferner wurden mehrere O,N-disubstituierte Hydroxylamine erhalten, unter anderem auch neue O,N-Bis-(dialkylaminoalkyl)-hydroxylamine. Die durchgeführten Reaktionen sind im vorangehenden Formelschema (Seite 8) zusammengestellt. Dabei ist der besseren Übersicht halber ein Beispiel herausgegriffen worden, das die Darstellung und die Umsetzung von O-(2,4-Dichlor-phenoxy-äthyl)-hydroxylamin veranschaulicht. Gleichzeitig wird auf die Tabellen und Abschnitte verwiesen, in denen weitere Vertreter des entsprechenden Typs aufgeführt sind.

### 1. O-substituierte Oxyurethane (Tabelle I)

Zur Herstellung diente die schon früher gebrauchte Hydroxyurethan-Methode<sup>69\*</sup>. Reaktionsfähige Ester von Phenyl- bzw. Phenoxyalkanolen oder auch von Dialkylaminoalkanolen wie Chloride, Bromide [z. B. (64)] und in einigen Fällen die Tosylate, wurden mit Hydroxyurethan (31) zu den O-substituierten Oxyurethanen [z. B. (74)] umgesetzt, wobei oft auch in wechselnder Ausbeute O,N-disubstituierte Produkte [z. B. (85)] erhalten wurden.

Die neu hergestellten Oxyurethan-Derivate sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Die einfach alkylierten Oxyurethane [Typ (74)] ließen sich von den mitentstandenen, doppelt alkylierten Verbindungen [Typ (85)] mitunter durch Behandeln mit

2-N Natriumhydroxidlösung trennen. Bei dieser Laugebehandlung blieben auch kleine Mengen durch Verseifung entstandener Phenylalkanole ungelöst zurück. Beim Ansäuern wurden die Aralkoxyurethane in recht reiner Form abgeschieden. Es ist bemerkenswert, daß die Oxyurethane vom Typus (74), d. h. solche mit freier

NH-Gruppe, häufig sauer genug waren, um in wäßriger Lösung ein Natriumsalz zu bilden. Im Gegensatz zu den von uns früher beschriebenen<sup>69\*</sup> aromatischen Oxyurethanen war die Acidität araliphatischer Oxyurethan-Derivate jedoch gering. So war z. B. bei der potentiometrischen Titration kein Puffergebiet feststellbar. Bemerkenswert war ferner die gute Löslichkeit der Kaliumsalze in Alkohol, so daß diese bei der Herstellung der Oxyurethane nie ausfielen.

Das N-(*p*-Isopropyl-benzyl-oxy)-urethan (68), die Phenäthoxyurethane (69) bis (71) und die substituierten Phenoxyäthoxyurethane (73) bis (75) sind aber so schwach dissoziiert, daß sie aus der Lösung in 2-N Natronlauge sogar mit Lösungsmitteln, wie Äther und Chloroform, extrahiert werden können.

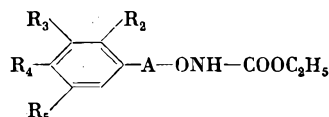
Besonders leicht bildeten sich die zweifach alkylierten Oxyurethane durch Alkylierung mit Dialkylaminoalkylchloriden, wie z. B. Diäthylaminoäthylchlorid oder auch Morpholinoäthylchlorid. Einige dialkylierte Oxyurethane [(82) bis (84)] ließen sich durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum reinigen. Gewöhnlich wurde das Gemisch (74) und (85) (vgl. Formelschema, S. 8) direkt verseift und das O,N-disubstituierte Hydroxylamin (Tabelle III) durch Fraktionierung und Kristallisation gewonnen.

Ausgehend von *p*-Chlorthiophenol konnte über das *p*-Chlorphenyl- $\beta$ -bromäthyl-sulfid das N-(*p*-Chlor-thiophenoxyäthyl-oxy)-urethan (80) hergestellt werden, allerdings in schlechter Ausbeute.

Die IR-Spektren der Oxyurethan-Derivate weisen neben der NH-Bande bei etwa 2,95  $\mu$  die charakteristische Carbonyl-Doppelbande auf, die wir bereits auch bei den Phenoxyurethanen angetroffen haben<sup>69</sup>. Die beiden Banden sind im Vergleich zu jenen der Phenoxyurethane geringfügig gegen längere Wellenbereiche verschoben.

\* Vgl. Abschnitt B I.

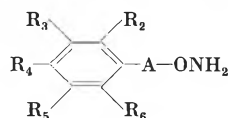
Tabelle I. Oxyurethan-Derivate



Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Sdp. °C/Torr Smp. °C	IR-Absorption $\mu$ NH-Bande CO-Banden	Lösungs- mittel	
(65)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	169–171/0,3	2,95 3,07	5,71; 5,80 5,79	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(66)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	150–152/0,08 41–42	2,94 3,09	5,71; 5,82 5,88	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(67)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	86–88 <sup>a</sup>	2,94 3,11	5,76; 5,82 5,85	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(68)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	144–146/0,1	2,95 3,06	5,72; 5,82 5,80	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(69)	CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H	H	H	H	121–126/0,1 62–63 <sup>b</sup>	2,96 3,07	5,72; 5,84 5,82	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(70)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	145–148/0,2 <sup>c</sup>	2,93 3,03	5,68; 5,79 5,79	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(71)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	150–152/0,01	2,95 3,05	5,70; 5,80 5,80	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(72)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	150–152/0,08	2,95 3,05	5,70; 5,81 5,80	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(73)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	96–97 <sup>d</sup>	2,93 3,15	5,69; 5,79 5,84; 5,89	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(74)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	67–68 <sup>d</sup>	2,97 3,02	5,68; 5,78 5,80; 5,84	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(75)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	81–82 <sup>a</sup>	2,96; 3,01 3,09	5,72; 5,81 5,73; 5,84	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(76)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	124–134/0,02 43–45	2,96 3,04	5,70; 5,79 5,79	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(77)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	72–73	2,94 3,02	5,70; 5,80 5,86	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(78)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	H	152–156/0,02	2,93 3,01	5,69; 5,78 5,76	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(79)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	CH <sub>3</sub>	154–157/0,05	2,94 3,04	5,69; 5,80 5,78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(80)	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	59–60 <sup>d</sup>	2,96 3,07	5,70; 5,81 5,84	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Nujol
(81)						140/0,015 <sup>e</sup>	2,95 3,06	5,67; 5,80 5,75	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> flüssig
(82)						138–140/0,015	–	5,80; 5,86	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
(83)						197–199/0,2	–	5,80; 5,87	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
(84)						168–176/0,015 45–47	–	5,79; 5,83	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
(85)						64–65	–	5,79; 5,83	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

a) Aus Cyclohexan/Benzol. b) Aus Petroläther (Sdp. 50–70°). c) NICOLAUS *et al.*<sup>56</sup>, Sdp. 141°/0,8 Torr; MAJOR *et al.*<sup>54</sup>, Sdp. 149–150°/0,3 Torr, keine Analyse. d) Aus Cyclohexan. e) Im Kugelrohr

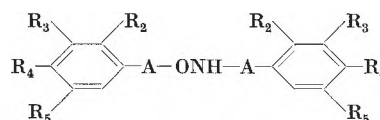
Tabelle II. O-substituierte Hydroxylamine



Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Sdp. °C/Torr Smp. °C	Smp. °C Hydrochlorid	pK <sub>s</sub> *
(86)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	140–141/13	126–128	3,7
(87)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	139–141/12	192–193 Zersetzung <sup>a</sup>	4,0
(88)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	59–60	184 Zersetzung	3,9
(89)	CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	H	117–119/12	144–145 Zersetzung	3,5
(90)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	130–132/14	196–197 Zersetzung <sup>b</sup>	4,0
(91)	CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H	H	H	H	H	108–111/16	160–162 Zersetzung	3,8
(92)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	108–111/13 <sup>c</sup>	110–112	4,1
(93)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H	99–100/0,005	141–142 Zersetzung	3,6
(94)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	134–136/0,03	113 Zersetzung <sup>d</sup>	4,1
(95)	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	H	H	H	H	H	105–109/12 <sup>e</sup>	141–142	3,8
(96)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	H	154–157/12	174–175 Zersetzung	3,7
(97)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	H	147–149/12	163–165 Zersetzung	
(98)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H	150–155/12	175–176 Zersetzung	3,7
(99)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	H	117–120/0,08	183–184 Zersetzung	3,6
(100)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	Cl	96–106/0,02 58–59	182–183 Zersetzung	3,3
(101)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	64–69/0,1	179–180 Zersetzung	3,6
(102)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	110–114/0,1 37–39	167 Zersetzung	3,8
(103)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	163–167/12 43–44	132–133	
(104)	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H		158–160 Zersetzung	3,6
(105)							115–118/12	180–181 Zersetzung	2,7; 6,0

\* In 80% Methylcellosolve ( $t = 23^\circ$ , Konzentration etwa 0,1%). a) MAMALIS *et al.*<sup>25</sup>, Smp. 190–192°. b) MAMALIS *et al.*<sup>25</sup>, Smp. 191–192°. c) NICOLAUS *et al.*<sup>56</sup>, Sdp. 65–67°/0,9 Torr, HCl Smp. 118–120°; MAJOR *et al.*<sup>54</sup>, HCl Smp. 101° Zersetzung. d) MAJOR *et al.*<sup>54</sup>, Smp. 117° Zersetzung. e) NICOLAUS *et al.*<sup>56</sup>, Sdp. 62–62,5°/0,6 Torr, HCl Smp. 113–115°


Tabelle III a. O,N-Disubstituierte Hydroxylamine, Typ



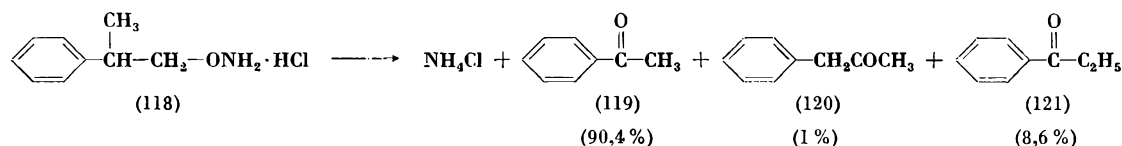
Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Smp. °C Base	Smp. °C HCl	Sdp. °C/Torr Base
(106)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	H			190–194/0,1
(107)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	52–53	193–194	
(108)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	71–72 <sup>a</sup>		
(109)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	84–85 <sup>a</sup>		
(110)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	74–76 <sup>b</sup>		
(111)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	CH <sub>3</sub>			147–148/0,01
(112)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	69–71		

a) Aus Cyclohexan. b) Aus Methylcyclohexan

Tabelle IIIb. O,N-disubstituierte Hydroxylamine,  
Typ R-A-ONH-A-R

Nr.	R	A	Sdp. °C/Torr Base	Smp. °C Di·HCl
(113)		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	124-130/0,01	178-179
(114)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	89-92/12	185-187
(115)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	66-70/0,002	187-188 Zers.
(116)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	82-85/0,35	133-136
(117)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	103-110/0,05	127-129

Die Unbeständigkeit der Hydrochloride der O-(Phenyläthyl)-hydroxylaminreihe steht im Gegensatz zur Beständigkeit der freien Basen und zu der der Hydrochloride anderer O-(Phenyl-alkyl)-hydroxylamine<sup>54, 56</sup>. Bei Zimmertemperatur zersetzen sie sich unter Aufspaltung der O-N-Bindung. NICOLAUS *et al.*<sup>56</sup> haben neulich die Spaltprodukte in ihren Fällen eingehend untersucht. Aus den Zersetzungsprodukten des O-(1-Methyl-1-phenyl-äthyl)-hydroxylaminhydrochlorides (118) konnten sie Ammoniumchlorid, Acetophenon (119), Methylbenzyl-keton (120) und Propiophenon (121) isolieren:



Die stärkere Bande liegt bei etwa 5,70  $\mu$ , die schwächere bei etwa 5,80  $\mu$  (Phenoxyurethane: 5,63 und 5,72  $\mu$ ). Diese Carbonyl-Doppelbande ist gewöhnlich nur in verdünnten Lösungen sichtbar; wird das Spektrum in Nujol-Suspension aufgenommen, so findet man mit Ausnahme der Verbindungen (73) bis (75) nur eine Carbonylbande, die bei etwa 5,85  $\mu$  liegt. Die Spektren der unverdünnten, öligen Verbindungen weisen eine sehr breite, unschöne Carbonylbande bei etwa 5,80  $\mu$  auf. Das von NICOLAUS *et al.*<sup>56</sup> beobachtete Fehlen der zweiten Amidbande können auch wir bestätigen.

Bei den wenigen zweifach alkylierten Oxyurethanen (82) bis (85), die wir isolierten, liegt die CO-Bande bei 5,83 bis 5,87  $\mu$ . Bei etwa 5,80  $\mu$  ist aber auch eine schwache Schulter zu erkennen. Die NH-Bande fehlt erwartungsgemäß.

## 2. O-substituierte Hydroxylamine (Tabellen II, IIIa, IIIb)

Durch alkalische Verseifung der Oxyurethan-Derivate ließen sich die entsprechenden O-substituierten wie auch O,N-disubstituierte Hydroxylamine gewinnen: Tabellen II, IIIa und b. Meist waren es wasserklare Flüssigkeiten, die sich ohne Zersetzung unter vermindertem Druck destillieren ließen. Das Trimethoxybenzyl-Derivat (88) und die Phenoxyäthyl-Derivate (100) bis (103) wie auch einige O,N-disubstituierte Hydroxylamine [Tabelle IIIa, (107) bis (110) und (112)] sind kristalline Substanzen von relativ tiefem Schmelzpunkt.

Alle O-substituierten Hydroxylamine bilden gut kristallisierende Hydrochloride, welche mit Ausnahme der Phenyläthyl-Derivate (92) bis (95) und des Thio-phenoxyäthyl-Derivates (104) recht stabil zu sein scheinen. Die meisten der beschriebenen Hydrochloride waren im Hochvakuum bei leicht erhöhter Temperatur unzersetzt sublimierbar, eine Eigenschaft, die man bei analogen Aminhydrochloriden selten findet.

Die IR-Spektren der O-substituierten Hydroxylamine weisen in Methylchlorid eine NH-Streckschwingung bei 2,95 bis 3,00  $\mu$  auf. Die zu erwartende zweite NH-Streckschwingung fehlt meistens oder ist nur als schwache Schulter sichtbar. Die NH-Deformationsschwingung bei etwa 6,30  $\mu$  ist hingegen deutlich zu erkennen. Bei allen O,N-disubstituierten Hydroxylaminen (Tabelle IIIa und b) fehlt merkwürdigerweise die charakteristische NH-Streckschwingung bei etwa 3  $\mu$ . Im Kernresonanzspektrum ist jedoch ein Signal vorhanden, welches dem Aminproton zugeordnet werden kann, wie durch Zugabe einer Spur Trifluoressigsäure nachgewiesen werden kann.

Die  $pK_s$ -Werte der O-substituierten Hydroxylamine (Tabelle II) liegen durchschnittlich 4 bis 5 Einheiten tiefer als die  $pK_s$ -Werte der entsprechenden Amine. Die O,N-disubstituierten Hydroxylamine der Tabelle IIIa sind noch weniger basisch. Für das O,N-Bis-(*p*-methoxybenzyl)-hydroxylamin (107) wurde ein  $pK_s$ -Wert von 3,0 gefunden, während die Phenoxyäthyl-Derivate sich so schwach basisch erwiesen, daß sie überhaupt nicht titrierbar waren ( $pK_s < 3$ ).

## 3. O-substituierte Aldoxime (Tabelle IV)

Die O-substituierten Hydroxylamine reagieren leicht mit aromatischen und heterozyklischen Aldehyden zu wohldefinierten, meist kristallinen Aldoximen. Bei der Reaktion von O-(2,4-Dichlor-phenoxy-äthyl)-hydroxylamin (99) mit 2-Nitro-5-furfuraldehyd konnte die Bildung von zwei Isomeren beobachtet werden: die *syn*- und *anti*-O-(2,4-Dichlor-phenoxy-äthyl)-5-nitro-furan-2-aldoxime (133) und (134). Die Zuordnung der *syn-anti*-Konfiguration ließ sich auf Grund physikalischer Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Löslichkeit wahrscheinlich machen (die *syn*-Aldoxime schmelzen gewöhnlich tiefer und sind leichter löslich als die *anti*-Aldoxime).

Tabelle IV

O-substituierte Aldoxime					Smp. °C	
Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		R'
(122)	CH <sub>2</sub>	Cl	H	H		95-96 <sup>a</sup>
(123)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O		87 <sup>a</sup>
(124)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl		82-83 <sup>a</sup>
(125)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl		122-124 <sup>a</sup>
(126)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl		102-103 <sup>a</sup>
(127)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl		192-193 <sup>*</sup>
(128)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl		83-85 <sup>b</sup>
(129)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH		**
(130)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH		51-52 <sup>c</sup>
(131)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl		184-186 <sup>*</sup>
(132)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl		83-84 <sup>b</sup>
(133)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl		87-88 <sup>a</sup>
(134)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl		139-140 <sup>a</sup>

a) aus abs. Alkohol, b) aus Methanol, c) aus Pentan, d) *syn*, e) *anti*.

\* Hydrochlorid (aus abs. Alkohol/Essigester)

\*\* Sdp. 191-202°/0,1 Torr

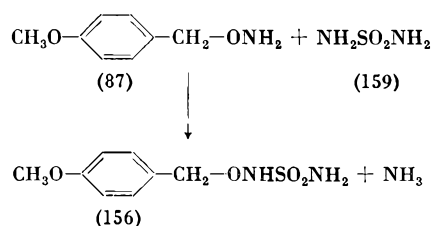
Auch das Protonenresonanzspektrum unterstützt diese Zuordnung, indem das HC=N-Signal bei *syn*-Aldoximen bei tieferer Magnetfeldstärke auftritt als bei *anti*-Aldoximen<sup>74, 75, 76</sup>.

<sup>74</sup> W. D. PHILLIPS, *Ann. New York Acad. Sci.* 70 (1958) 817.<sup>75</sup> E. LUSTIG, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 495.<sup>76</sup> G. J. KARABATSOS, R. A. TALLER und F. M. VANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2326, finden, daß auch bei Hydrazonen, Semicarbazonen und Thiosemicarbazonen die N=CH-Kerne der *anti*-Form stärker abgeschirmt sind als diejenigen der *syn*-Form.

## 4. Oxyharnstoff-Derivate (Tabelle V)

Die Hydrochloride der O-substituierten Hydroxylamine reagierten in wäßriger Lösung unter Erwärmung mit Kaliumcyanat und bildeten die entsprechenden Harnstoffe (Tabelle V), welche sofort, meistens in schön kristalliner Form erhalten wurden. Einige zuerst ölig anfallende Harnstoffe ließen sich leicht durch Anreiben zum Kristallisieren bringen.

Auch Alkylisocyanate reagieren mit Oxyaminen in wasserfreien Lösungsmitteln und geben die beidseitig substituierten Oxyharnstoffe (144) bis (146), (153) und (154). Durch Umsetzung mit Tosylisocyanat wurde ein Sulfonylharnstoff (155) hergestellt. Auch Sulfoharnstoff (Sulfamid) reagiert mit Oxyaminen. So entsteht aus O-(*p*-Methoxy-benzyl)-hydroxylamin (87) und Sulfamid (159) unter Ammoniakabspaltung das N-(*p*-Methoxybenzyloxy)-sulfamid (156):

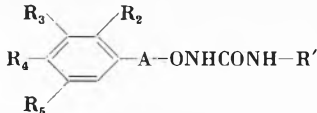


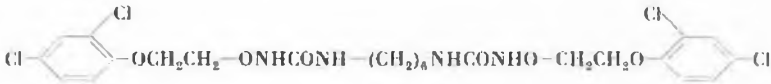

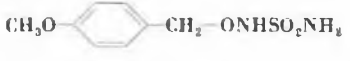
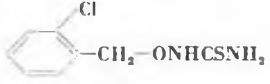

Neuerdings sind einige N-Phenyl-N'-alkoxy-N'-alkylharnstoffe beschrieben worden, welche stark herbizide Wirkungen besitzen und gleichzeitig selektive, d. h. bestimmte Kulturpflanzen schonende Eigenschaften aufweisen<sup>77</sup>. Einige N-Alkoxy-N'-alkylharnstoffe<sup>78</sup> wie auch der einfache Hydroxyharnstoff<sup>79</sup> sollen gegen Leukämie wirksam sein.

Mit gleicher Leichtigkeit wie die einfachen Harnstoffe entstehen aus den Oxyaminhydrochloriden und Kaliumthiocyanat in wäßriger Lösung die Oxythioharnstoff-Derivate (157) und (158). Bemerkenswerterweise sind sie im Gegensatz zu den Oxyharnstoffen nicht stabil, sondern zersetzen sich im Laufe von wenigen Wochen unter Bildung von dunkelbraunen Schmierern. Bereits 1876 beobachtete SCHIFF<sup>80</sup>, daß Senföle bei der Einwirkung von Hydroxylamin unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. Er hat indessen die dabei eintretende Reaktion nicht weiter untersucht. VOLTMER<sup>81</sup>, der 1891 mehrere Hydroxythioharnstoff-Derivate herstellte, fand, daß im Falle des N<sup>1</sup>-Phenyl-N<sup>3</sup>-hydroxythioharnstoffes bei der Zersetzung Phenylcyanamid, Schwefel und Wasser entstehen. Auch von MCKAY *et*

<sup>77</sup> O. SCHERER, G. HÖRLEIN und K. HÄRTEL, *Angew. Chem.* 75 (1963) 851.<sup>78</sup> Fr. 816M (22. Dezember 1960), Olin Mathieson Chem. Corp., Erfinder: B. STEARNS und J. BERNSTEIN.<sup>79</sup> B. STEARNS, K. A. LOSEE und J. BERNSTEIN, *J. Med. Pharmaceut. Chem.* 6 (1963) 201.<sup>80</sup> R. SCHIFF, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 9 (1876) 574.<sup>81</sup> L. VOLTMER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 24 (1891) 378.

Tabelle V. Oxyharnstoff-Derivate



Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R'	Smp. °C
(135)	CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	H	150–151 <sup>a</sup>
(136)	CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	H	139–141 <sup>b</sup>
(137)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	120–121 <sup>c</sup>
(138)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	121–122 <sup>c</sup>
(139)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	121–122 <sup>d</sup>
(140)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H	125–126 <sup>e</sup>
(141)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	141–142 <sup>c</sup>
(142)	CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H	H	H	H	H	118–119 <sup>a</sup>
(143)	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	H	H	H	H	H	136–137 <sup>d</sup>
(144)	CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	53–54 <sup>f</sup>
(145)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	Cl	H	<i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	75–76 <sup>g</sup>
(146)	CH <sub>2</sub>	H	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66–67 <sup>g</sup>
(147)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	96–97 <sup>e</sup>
(148)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	H	92–93 <sup>d</sup>
(149)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	H	95–96 <sup>d</sup>
(150)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H	100–101 <sup>d</sup>
(151)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	H	122–123 <sup>h</sup>
(152)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	146–147 <sup>i</sup>
(153)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	H	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75–76 <sup>f</sup>
(154)							138–141 <sup>b</sup>
(155)							149–150 <sup>d</sup>
(156)							114–115 <sup>b</sup>
(157)							95 Zers.
(158)							87–88 Zers.

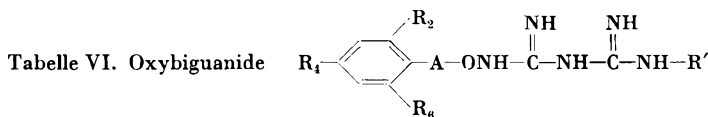
a) aus Methanol/Wasser, b) aus Toluol, c) aus Wasser, d) aus Benzol, e) aus Alkohol/Wasser, f) aus Cyclohexan, g) aus Petroläther (50–70°), h) aus Essigester, i) aus Methanol

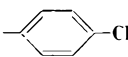
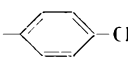
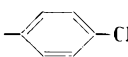
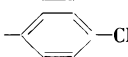
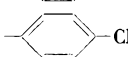

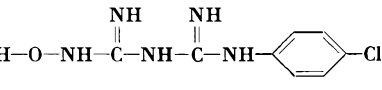

*al.*<sup>41</sup> wurde kürzlich die Instabilität der Oxythioharnstoffe bestätigt und dabei die Zersetzung des N<sup>1</sup>-(3,4-Dichlorbenzyl-oxy)-N<sup>3</sup>-(3,4-dichlor-benzyl)-thioharnstoffes eingehend studiert. Als Zersetzungsprodukte konnten sie Schwefel und 1,3,5-Tri-(3,4-dichlorbenzyl)-isomelamin isolieren. Die letztgenannte Verbindung entstand offenbar durch Polymerisation des primär gebildeten 3,4-Dichlor-benzylcyanamids.

#### 5. Oxybiguanid-Derivate (Tabelle VI)

Durch Umsetzung der Hydroxylamine in Form ihrer Hydrochloride mit Cyanguanidin und 1-(*p*-Chlorphenyl)-

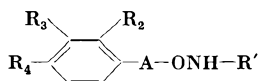
3-cyanguanidin wurden einige Oxybiguanide gewonnen (Tabelle VI). Von mikrobiologischem Interesse war die Verbindung (168), die sich von dem bekannten Malaria-mittel Proguanil nur dadurch unterscheidet, daß zwischen dem Isopropylrest und dem Guanidinstickstoff ein Sauerstoffatom eingebaut ist. Die am Stickstoff in 5-Stellung unsubstituierten Biguanide (160) bis (162) bildeten gut kristallisierende Dihydrochloride. Das zweite Chlorwasserstoffproton war freilich so locker gebunden, daß es bereits beim Trocknen im Hochvakuum als Salzsäuregas entwich. Das N<sup>1</sup>-Isopropoxy-N<sup>5</sup>-*p*-chlorphenylbiguanid (168) bildete ein beständiges Monohydro-










Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	R'	Smp. °C	pK <sub>s</sub> *
(160)	CH <sub>2</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	146-147 Zersetzung <sup>a</sup> (Di·HCl)	2,6; 7,1
(161)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	H	153-156 Zersetzung (Di·HCl)	< 2,5; 7,9
(162)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	Cl	H	H	174-176 Zersetzung (Di·HCl)	2,4; 7,9
(163)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	Cl	H		143-144 <sup>b</sup> (Base)	6,1
(164)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	Cl	Cl		170-172 <sup>b</sup> (Base)	5,7
(165)	CH <sub>2</sub>	H	Cl	H		156-157 <sup>c</sup> (Base)	6,1
(166)	CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H		160-161 <sup>c</sup> (Base)	6,4
(167)	CH <sub>2</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H		142-143 <sup>b</sup> (Base)	6,3
(168)						160-161 <sup>b</sup> 132-133 (Base) (HCl)	6,5

a) MAMALIS *et al.*<sup>25</sup>; freie Base, Smp. 106°. b) Aus Toluol. c) Aus Alkohol. \* In 80% Methylcellosolve (t = 23°, Konzentration etwa 0,1%)

Tabelle VII. N-Carbamyl- und N-Sulfamyl-hydroxylamine



Nr.	A	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R'	Smp. °C
(169)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	 N-SO <sub>2</sub> -	73-74 <sup>a</sup>
(170)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	 N-SO <sub>2</sub> -	65-67
(171)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	 N-SO <sub>2</sub> -	60-61 <sup>a</sup>
(172)	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	 N-CO-	52-54 <sup>b</sup>
(173)	CH <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	 N-CO-	92-93 <sup>c</sup>
(174)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	 N-SO <sub>2</sub> -	109-110
(175)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	Cl	 N-CO-	104-105 <sup>c</sup>

a) aus Cyclohexan, b) aus Methylcyclohexan-Benzol, c) aus Toluol

chlorid, welches einen pK<sub>s</sub>-Wert von 6,5 aufweist. Die N<sup>1</sup>-Benzyl- und Phenoxyäthyl-N<sup>5</sup>-p-chlorphenyl-Derivate sind ebenfalls keine starken Basen; ihre pK<sub>s</sub>-Werte liegen zwischen 5,7 und 6,4 (Tabelle VI).

Schon CURD und ROSE<sup>82</sup> stellten 1946 im Zusammenhang mit ihren eingehenden Arbeiten über Heilmittel gegen die Malaria das N<sup>1</sup>-Methoxy-N<sup>5</sup>-p-chlorphenylbiguanid her. Später wurden von FULLER und KING<sup>82</sup> sowie von NYBERG und CHRISTENSEN<sup>83</sup> einige Alkoxybiguanide synthetisiert. Kürzlich haben auch MAMALIS *et al.*<sup>24, 25</sup> eine große Anzahl Alkoxy- und Arylmethoxybiguanide beschrieben.

### 6. N-Carbamyl- und N-Sulfamyl-hydroxylamine (Tabelle VII)

O-(p-Methoxybenzyl)- (87) und O-(2,4-Dichlorphenoxyäthyl)-hydroxylamin (99) ließen sich mit Carbamyl- und Sulfamylchloriden acylieren und lieferten die in der Tabelle VII charakterisierten N-Sulfamyl- und N-Carbamylhydroxylamine. Diese Verbindungen (169) bis (175) konnten jedoch nur durch Chromatographie über Aluminiumoxid in reiner, kristalliner Form gewonnen werden.

### 7. Dithien-Derivate

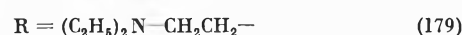
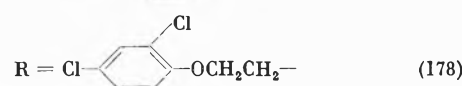
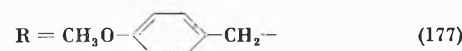
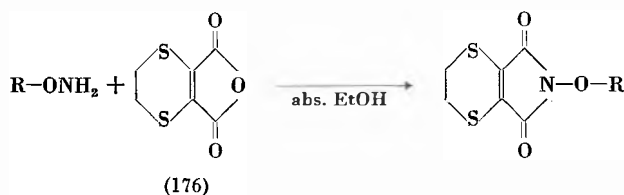
Es ist bekannt, daß Dithien-2,3-dicarbonsäureanhydrid (176) mit Aminen zu den entsprechenden N-substituierten Imiden reagiert<sup>84</sup>. Die Umsetzung mit O-

<sup>82</sup> F. H. S. CURD und F. L. ROSE, *J. Chem. Soc.* 1946, 729.

<sup>83</sup> D. D. NYBERG und B. E. CHRISTENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 781.

<sup>84</sup> W. WOLF, E. DEGENER und S. PETERSEN, *Angew. Chem.* 72 (1960) 963.

substituieren Hydroxylaminen nahm einen analogen Verlauf. Als Tastversuche wurden das N-(*p*-Methoxybenzyl-oxy)- (177), das N-(2,4-Dichlor-phenoxyäthoxy)- (178) und das N-(Diäthylaminoäthoxy)-dithien-2,3-dicarbon säureimid (179) hergestellt:



Die Elementaranalysen, Spektralaufnahmen und *pK*-Bestimmungen wurden in den Speziallaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft durchgeführt. Wir haben die angenehme Pflicht, Dr. W. PADOWETZ für die Durchführung der Elementaranalysen, Dr. R. ZÜRCHER für die Aufnahme und Diskussion der IR- und NMR-Spektren und Dr. H. MAJER für die *pK*-Bestimmungen auch an dieser Stelle aufrichtig zu danken.

## 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

### Nouvelle installation de comptage à bas niveau pour la mesure du Strontium-90 dans les os humains \*

#### Introduction

Il n'est pas aisé de mesurer la contamination due aux radioéléments de longue vie provenant des retombées des explosions nucléaires, car le niveau des activités à détecter est heureusement encore très bas. La connaissance précise de la contamination radioactive des os humains, même si elle est très faible, est cependant d'une urgente nécessité, plus particulièrement pour les radioisotopes à métabolisme lent, comme le Ra-226, le Pu-239, le Sr-90 et quelques terres rares. Il semble bien qu'actuellement, le Sr-90 soit le plus dangereux et que la contamination qu'il occasionne doit être surveillée en premier lieu. Mandatés par la Commission Fédérale de Surveillance de la Radioactivité (Président: Professeur P. HUBER, Bâle) nous examinons depuis 1959 la contamination du squelette de l'homme en Suisse. Les valeurs moyennes obtenues ces dernières années<sup>1, 2, 3</sup>:

	Os longs	Côtes	Vertèbres	
1960	0,17	0,35	0,67	pC-Sr 90/g Ca
1961	0,27	0,58	0,80	pC-Sr 90/g Ca
1962	0,40	0,68	0,92	pC-Sr 90/g Ca

montrent le niveau très bas des radioactivités à mesurer; en partant d'une quantité relativement importante de 25 g d'os, correspondant sensiblement à 1,85 g de cal-

cium, les activités absolues à mesurer sont en moyenne inférieures à 0,5 d. p. m. pour les os longs et souvent cinq fois plus faibles.

L'installation utilisée jusqu'ici et construite à l'institut<sup>4</sup> ne suffit plus aux besoins avec deux compteurs centraux à source interne, et nous avons entrepris la réalisation d'une installation aux possibilités plus larges.

Pour apprécier valablement les possibilités d'une installation de mesure de la radioactivité, et notamment celles d'une installation de comptage à bas niveau, il est nécessaire de choisir un critère qui tienne compte aussi bien de l'efficacité totale du détecteur, que de son mouvement propre, notamment.

Soit  $E = A/D$ , l'efficacité totale du détecteur, ou rapport de l'activité mesurée à l'activité absolue; soit encore  $A_0$ , le mouvement propre du détecteur. L'erreur probable  $\varrho_A$  sur la mesure de  $A$  est donnée par:

$$\varrho_A = \pm \frac{67,45}{\sqrt{A \cdot t}} \text{ (en \%)} \quad (1)$$

où  $t$  est le temps pendant lequel est faite la mesure. Lorsque l'activité mesurée est faible, il faut tenir compte du mouvement propre; notons alors respectivement  $A_\Sigma$  et  $A_0$  les activités mesurées, avec ou sans la source radioactive, et  $t_\Sigma$  et  $t_0$ , les temps de mesure correspondants. Il est clair que l'erreur probable relative  $\varrho_A$  devient alors:

$$\varrho_A = \pm 67,45 \frac{\sqrt{A_\Sigma/t_\Sigma + A_0/t_0}}{A_\Sigma - A_0} \text{ (en \%)} \quad (2)$$

\* Communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Sion le 31 août 1963.

<sup>1</sup> P. HUBER, *Bull. Eidg. Gesundheitsamtes, suppl. B. 4* (1961).

<sup>2</sup> P. HUBER, *Bull. Eidg. Gesundheitsamtes, suppl. B. 4* (1962).

<sup>3</sup> P. HUBER, *Bull. Eidg. Gesundheitsamtes, suppl. B. 4* (1963).

<sup>4</sup> P. LERCH et P. BERCIER, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 67 (1960) 223-32.

On peut également montrer que la meilleure manière de choisir les temps de mesure  $t_{\Sigma}$  et  $t_0$  pour que leur somme  $T$  soit minimum est donnée par la relation:

$$\frac{t_{\Sigma}}{t_0} = \sqrt{\frac{A_{\Sigma}}{A_0}} \quad (3)$$

Dans ces conditions, l'erreur probable relative  $\rho_A$  devient:

$$\rho_A = \frac{67,45}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{A_{\Sigma}} + \sqrt{A_0}}{A_{\Sigma} - A_0} \quad (4)$$

On voit que l'erreur probable ne dépend que du temps total de mesure, de l'activité mesurée, donc de l'efficacité totale du détecteur utilisé et du mouvement propre.

Par définition, le *facteur de mérite*  $F$  d'un instrument de mesure de la radioactivité est directement proportionnel au nombre d'échantillons d'égale radioactivité qui peuvent être comptés pendant un temps donné, avec une même erreur statistique relative  $\rho_A$ .

Le facteur de mérite ainsi défini est inversement proportionnel au temps  $T$  nécessaire à la mesure d'un échantillon et du mouvement propre correspondant; il peut donc être donné par:

$$F = K \rho_A^2 \frac{(A_{\Sigma} - A_0)^2}{\sqrt{A_{\Sigma}} + \sqrt{A_0}} \quad (5)$$

où  $K$  est une constante arbitraire.

Aux activités très faibles,  $A = ED < A_0$  et l'on peut écrire:

$$F \sim \frac{K \rho^2 D^2}{4} \cdot \frac{E^2}{A_0} = K' \frac{E^2}{A_0} \quad (6)$$

En conclusion, lors des mesures aux basses activités, le facteur de mérite est proportionnel à l'*inverse* du mouvement propre et au *carré* de l'efficacité totale.

### Description de l'installation

1. La diminution du mouvement propre des compteurs est obtenue à la fois par des écrans de protection et par un compteur travaillant en anticoincidence.

Le château de mesure est constitué par un noyau formé de blocs d'acier, de 10 cm d'épaisseur, latéralement et au-dessous, et de 20 cm d'épaisseur au-dessus. Une ombrelle de paraffine chargée de borax, de 10 cm d'épaisseur, surmonte ce noyau central. Une enceinte en briques de plomb, de 10 cm d'épaisseur, entoure latéralement ce noyau. Enfin, le tout est recouvert par une plaque de tôle de 1 cm d'épaisseur qui supporte elle-même une quadruple couche de briques de plomb épaisse de 20 cm, et d'une surface de  $70 \times 50$  cm<sup>2</sup>. La chambre centrale a 10 cm de hauteur, 30 cm de largeur et 20 cm de profondeur.

L'anneau en anticoincidence est constitué par l'assemblage de quatre compteurs plats multianodes construits sur le modèle déjà décrit<sup>1</sup>; il tapisse la chambre centrale, à l'exception des parois postérieure et antérieure; les dimensions extérieures des compteurs sont  $20 \times 30$  cm<sup>2</sup> pour les uns et  $7 \times 20$  cm<sup>2</sup> pour les autres. Les anodes sont constituées par des fils de molybdène d'un diamètre de 0,08 mm; l'ensemble est parcouru par un flot de gaz, que des chicane internes obligent à balayer régulièrement tout le volume; avec un mélange habituel d'hé-

lium et d'isobutane, l'anneau donne un palier dans la région de Geiger-Müller, qui débute à 1100 volts et se prolonge sur plus de 200 volts avec une pente de 2%, largement suffisante étant donné la stabilité des sources de haute tension utilisées.

2. A l'intérieur de l'anneau, les huit compteurs de mesure sont disposés en deux rangs de quatre; il s'agit de détecteurs à fenêtre mince au bout. Bien que cela soit au dépens de la géométrie et introduise une perte supplémentaire due à l'absorption, nous avons abandonné les compteurs internes<sup>5</sup>, dans lesquels la source était introduite immédiatement à proximité du volume sensible, pour les raisons suivantes:

- éviter la contamination radioactive à l'intérieur du compteur,
- par la fenêtre métallisée, assurer un volume sensible du compteur mieux défini et bien constant,
- permettre de mécaniser l'introduction de la source en position de comptage et d'assurer ainsi une bonne reproductibilité de sa position par rapport au compteur.

Afin de regagner un facteur géométrique élevé, le diamètre interne des compteurs a passé de 15 à 25 mm. La hauteur a par contre été réduite et l'anode disposée parallèlement à la source (fil de molybdène de 0,07 mm de diamètre); les compteurs (fig. 1) sont construits en cuivre électrolytique OFHC; l'intérieur du compteur est recouvert d'une couche d'or poli déposé par électrolyse; la fenêtre est conductrice, faite d'une mem-

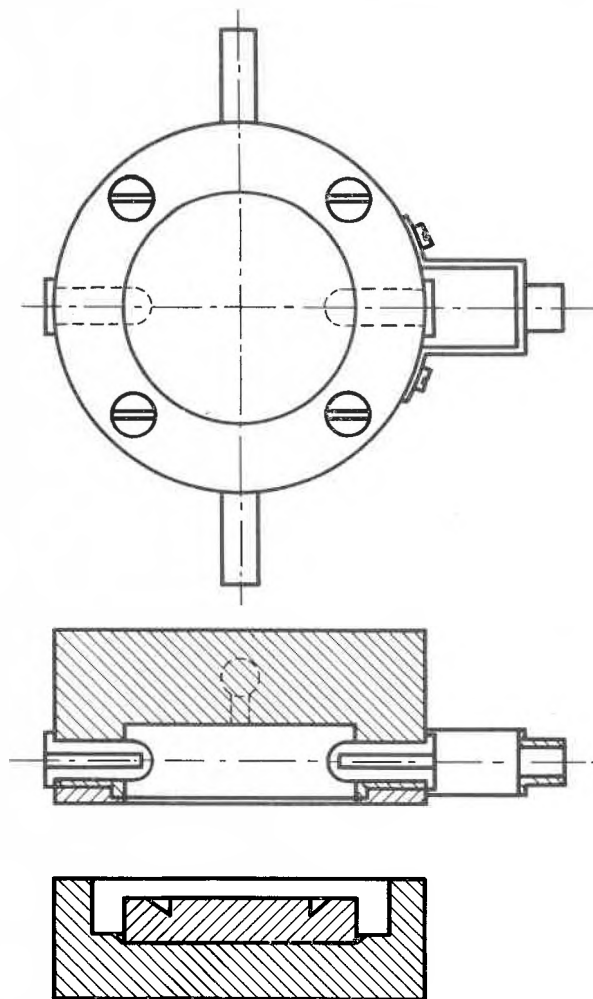


Fig. 1. Compteur central

<sup>5</sup> P. LERCH, M. QUIJANO et G. BANNA, *Chimia* 15 (1961) 524-8.

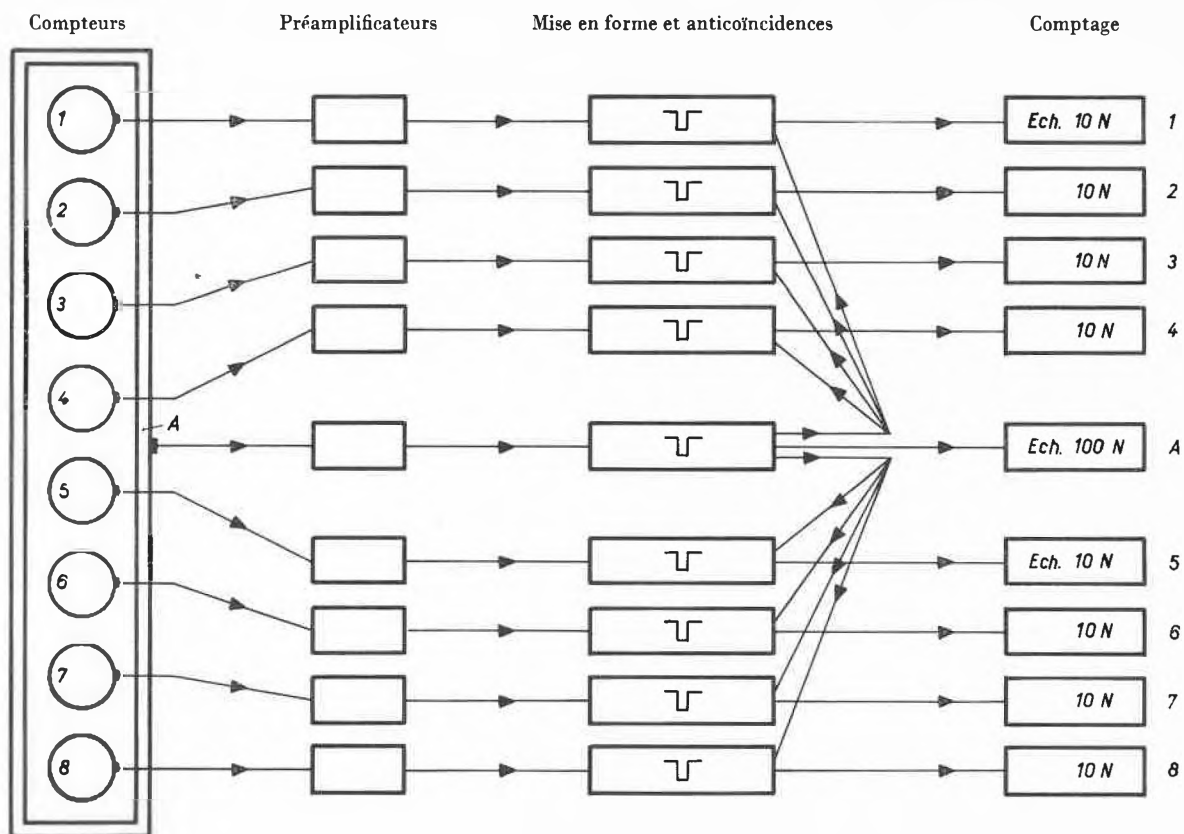


Fig. 2. Schéma de principe de l'installation

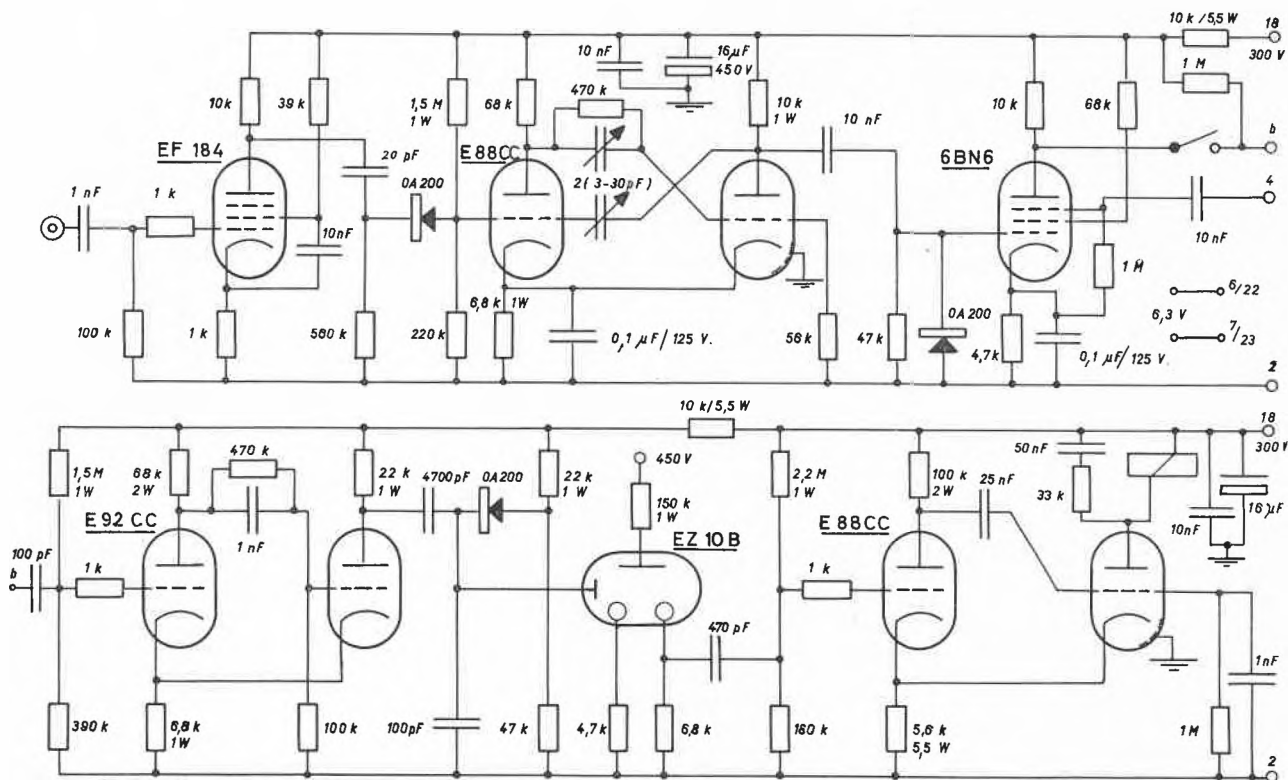


Fig. 3. Schéma d'une partie de l'électronique associée

brane de mylar métallisé très mince de 0,9 mg/cm<sup>2</sup>; l'absorption des radiations  $\beta$  de Y-90 y est pratiquement négligeable.

Quatre glissières comportent chacune deux logettes pour y disposer des sources d'un diamètre extérieur de 25 mm et permettent d'introduire les sources à mesurer sous chacune des paires de compteurs; la surface des sources habituelles d'un diamètre utile de 15 mm peut approcher jusqu'à 1,0 mm de la fenêtre des compteurs. Glissières et compteurs ont des parois assez épaisses pour que l'on évite toute interaction lors de la mesure simultanée des huit sources radioactives  $\beta$ .

Les compteurs travaillent dans la région de Geiger-Müller; avec un flot d'hélium et d'isobutane, leur palier débute à environ 1000 volts et se prolonge sur 200 volts avec une pente moyenne de 1,4 % par 100 volts.

Comme pour l'anneau, un fonctionnement irréprochable ne peut être obtenu qu'en maintenant un débit assez élevé du flot de gaz. Au-dessous, les caractéristiques des compteurs peuvent varier d'une manière sensible.

3. Les sorties des huit compteurs centraux et du compteur anneau arrivent avec une longueur de câble minimum sur le bloc à 9 préamplificateurs, situé contre le château de plomb. Les impulsions des neuf canaux, amplifiées, sortent à basse impédance et sont acheminées sur le bloc électronique principal (fig. 2).

Ce dernier est réalisé sur un système modulaire et comprend douze unités:

- 2 unités THT stabilisées permettant d'alimenter respectivement les compteurs centraux et anneau dans les meilleures conditions,
- 8 unités identiques de mise en forme et comptage des compteurs centraux,
- 2 unités couplées de mise en forme et comptage de l'anneau en anticoincidence.

Le tout est logé dans deux châssis standard de 19" comportant à l'arrière leurs alimentations stabilisées.

Chaque impulsion du compteur anneau est amplifiée et mise en forme pour créer un gate de blocage d'une durée réglable entre 100 et 500  $\mu$ s. Ce signal de blocage est appliqué sur les circuits d'anticoincidence des huit canaux centraux. Les impulsions de l'anneau sont ensuite comptées par une échelle de 100 et un numérateur.

4. Les huit unités des canaux centraux (fig. 3) reçoivent les impulsions de leurs compteurs respectifs, les amplifient et les mettent en forme. Ces impulsions, retardées de 3 à 5  $\mu$ s, arrivent sur le circuit en anticoincidence du tube 6BN6, de même que les impulsions de blocage de l'anneau. Les impulsions produites par le rayonnement cosmique et la radioactivité ambiante sont ainsi supprimées.

Les impulsions non éliminées ne sont donc pratiquement que celles produites par l'échantillon à mesurer placé sous chacun des compteurs centraux. Le résultat est enregistré par une échelle de 10 et numérateur pour chaque canal.

### Résultats obtenus

L'efficacité totale des compteurs, pour des sources minces d'yttrium-90 disposées sur les supports habituels en plexiglas<sup>6</sup> a été déterminée par comparaison avec des sources étalons préparées à l'aide de solutions fournies par le National Physical Laboratory à Teddington et l'Agence Internationale de l'Energie Atomique à Vienne. Elle a été trouvée égale à 0,36.

<sup>6</sup> P. LERCH et Mme A. VOCEL-LUDIN, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 68 (1962) 69-80.

Le mouvement propre des différents compteurs a été trouvé égal en moyenne à 0,28 c. p. m. et varie suivant les compteurs de 0,26 à 0,30 c. p. m. En l'absence de l'anneau en anticoincidence, ce bruit de fond s'élève à 5 c. p. m. dans le château de plomb et à 10 c. p. m. à l'extérieur.

Ces chiffres permettent d'obtenir le facteur de mérite de l'installation, telle qu'elle a été définie plus haut. Ainsi, pour chacun des compteurs, on trouve:

$$F \text{ prop. à } \frac{E^2}{A_0} = \frac{0,36^2}{0,28} = 0,45.$$

Si l'on considère l'ensemble de l'installation qui permet huit mesures simultanées, le facteur de mérite global est:

$$F_{tot} = 8 \cdot 0,45 = 3,60.$$

A titre de comparaison, l'installation en service jusqu'à cet été donnait respectivement:

$$F \text{ prop. à } \frac{0,32^2}{0,22} = 0,56 \text{ et } F_{tot} = 2 \cdot 0,56 = 1,12.$$

### Conclusion

L'installation ainsi construite (fig. 4) se révèle posséder des caractéristiques au moins aussi bonnes que les meilleures installations actuellement disponibles dans le commerce, avec par surcroît l'avantage de permettre huit mesures simultanées à la place d'une ou de deux seulement.

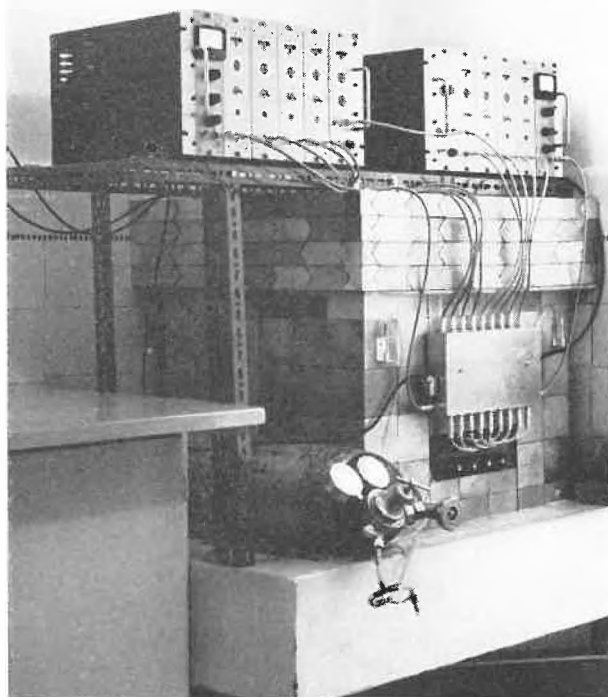


Fig. 4. Vue générale de l'installation

Cette installation a pu être réalisée grâce aux crédits du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que nous remercions ici pour son appui.

### Résumé

Une installation de comptage à bas niveau pour la mesure de très faibles radioactivités d'émetteurs  $\beta$  d'énergies moyenne ou forte est présentée. Huit compteurs de Geiger-Müller à fenêtre mince sont entourés par un unique anneau fonctionnant en anticoincidence et par un blindage d'acier, de paraffine boratée et de plomb. Les huit compteurs peuvent fonctionner simultanément sans interaction. L'efficacité globale de chacun d'eux est de 0,36 et leur mouvement propre égal à 0,28 c. p. m.

### Summary

A low level counting installation for the measurement of very weak  $\beta$  activities is described. Eight GM thin window counters are surrounded by a single anticoincidence ring, and then by steel, borated paraffine and lead shielding. The eight counters can work at the same time without any interaction. Each of them has an overall efficiency of 0,36 and a background of 0,28 c. p. m.

PIERRE LERCH et PAUL BERCIER  
Institut de Radiophysique Appliquée,  
Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

## Die Herstellung und Identifizierung von Hydroxylapatiten mit ähnlichen Dimensionen wie diejenigen des Knochens\*

### Résumé

Les méthodes de préparation d'hydroxylapatites et autres orthophosphates calciques dont les microcristaux ont des dimensions voisines de celles de l'os sont décrites. Par la diffraction aux rayons X, la structure cristalline a été vérifiée; les dimensions des microcristaux ont été obtenues par diffraction aux rayons X et par le microscope électronique. La nature chimique des préparations a été déterminée par analyse chimique et thermogravimétrie.

### Summary

The methods of preparation of hydroxyapatites and other orthophosphates of calcium of which the crystals have similar dimensions as those of bones are described. The crystal structure was checked by X-ray diffraction. The dimensions of the microcrystals were obtained by X-ray diffraction and electronic microscope. The chemical nature of the preparations was determined by chemical analysis and thermogravimetry.

### 1. Einleitung

Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des anorganischen Teils der Knochen und vor allem der Calciumorthophosphate ist noch nicht restlos geklärt. Es ist heute möglich, eine Reihe von Verbindungen synthetisch herzustellen, deren Struktur analog derjenigen des Hydroxylapatites des Knochens ist, deren Faktor Ca/P aber in einem weitgehendem Maße abgeändert werden kann. Nach DALLEMACNE<sup>1</sup> gibt es drei definierte Verbindungen, den Hydroxylapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HYAP, Ca/P = 2,15), das hydratisierte Tricalciumphosphat  $\text{Ca}_9\text{H}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (TCPH, Ca/P = 1,94), das Octocalciumorthophosphat  $\text{Ca}_8\text{H}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (OCP, Ca/P = 1,72); daneben bestehen noch Verbindungen, welche feste Mischungen der drei obgenannten Substanzen sein sollen.

\* Mitteilung vorgetragen an der Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 31. August 1963 in Sitten.

<sup>1</sup> H. HERMAN und M. J. DALLEMACNE, *Arch. Oral. Biol.* 5 (1961) 137.

### 2. Herstellung

Zur Herstellung bedienten wir uns zweier Methoden: die erste stammt von HAYEK<sup>2</sup> und wurde von uns leicht abgeändert. Sie beruht in der Reaktion von Calciumnitrat mit sekundärem Natriumphosphat in wässriger Lösung bei einem pH von ungefähr 9, welches durch Zufügen von  $\text{NH}_3$  erreicht wurde.

Wir arbeiteten mit Konzentrationsreihen, welche in bezug auf die stöchiometrische Mischung von 50% Calcium – bis zu 50% Phosphatüberschuß reichten. Da die entstehenden Hydroxylapatite sehr empfindlich auf  $\text{CO}_2$  sind, arbeiteten wir mit entgastem, destilliertem Wasser und unter Stickstoffatmosphäre. Wir bemerkten, daß die Reaktionstemperatur eine große Rolle auf die Teilchengröße ausübt, indem bei hoher Temperatur große, bei tiefer Temperatur kleine Teilchen entstehen. Deshalb arbeiteten wir bei 25°C, wogegen in der Literatur 90°C angegeben werden.

Die zweite Methode wurde von WALLAEYS<sup>3</sup> ausgearbeitet. Sie beruht auf der Neutralisation der Orthophosphorsäure mit einer Aufschlammung vom Calciumoxyd in Wasser, bis Phenolphthalein eine dauerhafte Rotfärbung zeigt. Diese Neutralisationen erfolgten ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre und wurden bei Zimmertemperatur mit anschließendem Erhitzen bis Siedehitze und bei Siedehitze ausgeführt.

### 3. Identifizierung

Der erste Schritt zur Identifizierung waren immer die röntgenographischen Untersuchungen. Wir benutzten dafür eine Guinier-Kamera, modifiziert nach DE WOLFF, welche uns eine monochromatische  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 1,5405 Å lieferte.

<sup>2</sup> E. HAYEK, *Mh. Chem.* 82 (1951) 959.

<sup>3</sup> R. WALLAEYS, Thèses, Université de Paris, n° 350 (1952).

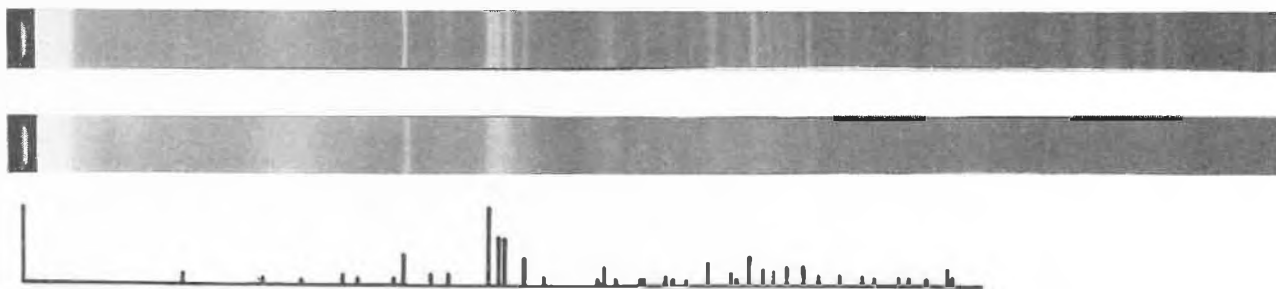


Abb. 1. a) Unsere Präparate, b) Diagramm unmittelbar nach der Reaktion, c) Strichdiagramm der ASTM

Die Röntgendiagramme zeigen für alle Präparate die charakteristischen Linien des Hydroxylapatites, wenn gleich etwas verbreitert. Weiter zeigen die Diagramme (Abb. 1), daß unmittelbar nach Mischung der beiden Reaktionsprodukte eine Substanz entsteht, welche Apatitstruktur besitzt. Weiter fällt eine starke Verbreiterung der Linien gegenüber dem fertigen Produkt auf.

War die Struktur der Produkte bekannt, gingen wir zur Bestimmung der Teilchengröße über. Es stand uns eine Röntgendiffraktionsapparatur mit Zählrohrgeoniometer der Marke Philips zur Verfügung. Vom Reflex 002 ausgehend, erhielten wir nach der Gleichung von SCHERRER eine Dimension der Teilchen, nämlich die Längsachse  $c$  des hexagonalen Prismas. Diese Dimension beträgt für Präparationen bei 25°C 200 bis 300 Å. Diese Dimension wurde überprüft mit Hilfe des Elektronenmikroskopes, welches uns ebenfalls die zweite Dimension lieferte.

Die Bilder (Abb. 2) wurden mit einem Elektronenmikroskop der Marke Hitachi HU-11 modifiziert aufgenommen, nachdem die Präparate mit Chrom unter einem Winkel von 30° beschattet wurden. Sie zeigen, daß feine Nadeln vorliegen, welche eine Länge von ungefähr 300 bis 500 Å und eine Dicke von ungefähr 30 Å aufweisen, wobei beide Dimensionen starken, statistischen Schwankungen unterworfen sind. Die Bilder zeigen ebenfalls, daß eine starke Zusammenballung der einzelnen Nadeln zu größeren Agglomerationen vorliegt.

Zur weiteren Kontrolle der erhaltenen Dimensionen wurde die Oberfläche unserer Produkte gemessen. Diese wurde erhalten in einer Oberflächenapparatur, die nach den Adsorptionsisothermen von BET arbeitet. Die gemessenen Oberflächen betragen 90 bis 120 m<sup>2</sup>/g. Berechnet man aber die Oberfläche aus den Dimensionen, die uns die Röntgendiffraktionsapparatur und das Elektronenmikroskop lieferten, erhält man 450 m<sup>2</sup>/g. Wir führen diesen Unterschied auf die starke Agglomeration der Kristalle zurück, welche ebenfalls im Elektronenmikroskop beobachtet wurden.

Die Identifizierung der Art unserer Produkte geschah auf zwei Arten:

Die chemische Analyse lieferte uns den Faktor Ca/P. Das Calcium wurde komplexometrisch bestimmt, indem ein Komplexon-III-Überschuß mit Zink rücktitriert

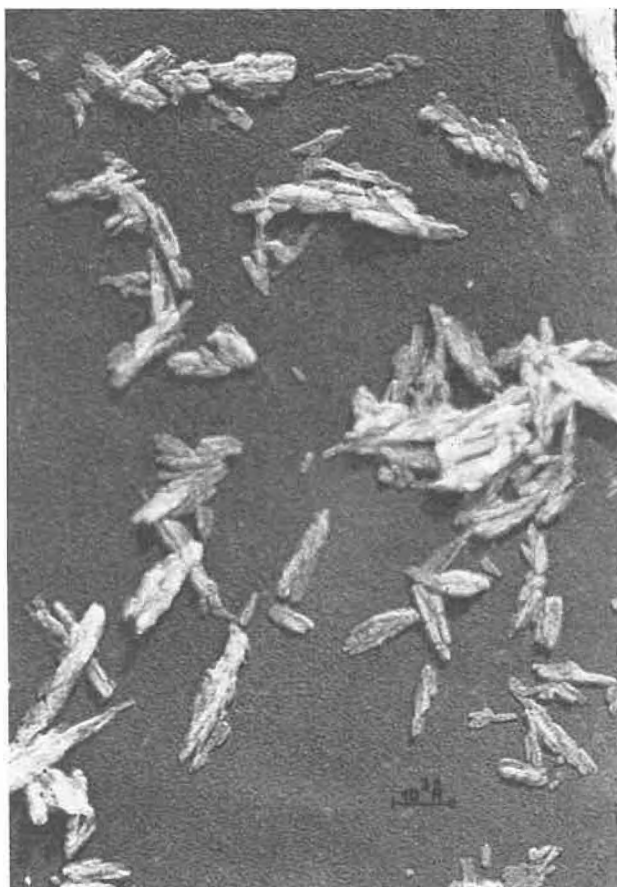


Abb. 2

wurde. Das Phosphat wurde photospektrometrisch bestimmt, indem die Durchlässigkeit des Molybdänblaus auf einem Spektrophotometer gemessen wurde.

Die Analysen zeigen, daß wir nach der Methode von WALLAEYS alle drei Arten des Hydroxylapatites erhalten, die Methode von HAYEK aber nur TCPH und HYAP liefert. Daneben erhielten wir durchgehend vom Faktor 1,72 bis 2,10 alle festen Mischungen zwischen den einzelnen Phasen.

Die Abgabe von Wasser sollte uns ebenfalls ermöglichen, die drei Arten HYAP, TCPH und OCP voneinander zu unterscheiden.

Nach DALLEMAGNE<sup>1</sup> gibt der HYAP beim Erhitzen nur ein Mol Wasser ab, um in Oxyapatit überzugehen.

Der TCPH gibt bei 500°C 1,5 Mol H<sub>2</sub>O ab, um in Pyrophosphat überzugehen; und bei 700°C gibt er nochmals 0,5 Mol H<sub>2</sub>O ab, wobei er in  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> übergeht. Der OCP gibt bei 500°C 2 Mol H<sub>2</sub>O ab; es entsteht dabei Pyrophosphat; bei 700°C gibt er noch 1 Mol H<sub>2</sub>O ab; in eine Mischung von Pyrophosphat und  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> übergehend.

Dieses unterschiedliche Verhalten wurde mit Hilfe einer Thermowaage, Modell Chévenard, von 20° bis 1000°C untersucht. Die Kurven, welche wir erhielten, konnten in drei charakteristische Gruppen eingeteilt

werden, welche den drei Hydroxylapatiten zugeordnet werden können. Die quantitative Interpretation der drei einzelnen Kurven gab uns bis heute Resultate, die uns noch nicht vollständig befriedigend erscheint.

Diese Arbeit konnte dank der finanziellen Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt werden, wofür wir an dieser Stelle danken möchten.

P. LERCH und C. VUILLEUMIER

Radiochemisches Laboratorium des Institutes für anorganische Chemie der Universität Bern

## Kristallographische Untersuchungen über Chlorverbindungen von Phenazin \*

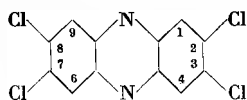
### 1. Mitteilung

Das ständig wachsende Interesse an heterozyklischen Verbindungen hat uns zur Untersuchung der Halogenverbindungen des Phenazinkerns angeregt, wobei ein Problem der chemischen Struktur gelöst werden konnte.

Durch Chlorierung des Phenazins in chlorwasserstoffsäurem Milieu erhält man ausschließlich  $\alpha$ -Substitutionsprodukte. Mit dieser leichten und verhältnismäßig einfachen Methode gelingt es unter anderem, ein  $\alpha$ -tetra-substituiertes Produkt zu erhalten, das Gegenstand einer unserer nächsten Strukturuntersuchungen sein wird.

Kürzlich haben S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO<sup>1</sup> ein anderes tetrachlorsubstituiertes Produkt hergestellt, indem sie das Diacetyldihydrophenazin, einen Stoff, in dem der heterozyklische Ring keinen aromatischen Charakter mehr besitzt, halogenierten. Zur Abklärung der Frage nach der Stellung der Chloratome in der so erhaltenen Verbindung, für welche nur eine hypothetische Formel vorgeschlagen worden war, haben wir eine röntgenographische Strukturbestimmung unternommen.

Durch diese direkte Methode haben wir der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> endgültig die dem 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin entsprechende Formel zugewiesen:



Die Ermittlung der Strukturformel mit Hilfe synthetischer Methoden wurde dadurch erschwert, daß die klassische Reaktion von WOHL-AUE<sup>2</sup> zwischen 3,4-Dichlornitrobenzol und 3,4-Dichloranilin die Bildung von vier Isomeren erwarten läßt und daß die Kondensation von 4,5-Dichlorchinon (1, 2) mit 4,5-Dichlorphenylendiamin (1, 2) bisher noch nicht realisiert werden konnte.

\* Eingegangen am 22. November 1963.

<sup>1</sup> S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 84 (1954) 746.

<sup>2</sup> A. WOHL und W. AUE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34 (1901) 2442.

### Herstellung von 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin nach S. Maffei und Mitarbeitern

Durch Halogenierung des Diacetyldihydrophenazins in Nitrobenzol mit Chlorgas, in Abwesenheit von Licht, erhält man nach Entfernung des überschüssigen Chlors und des Lösungsmittels eine braune Masse, die mit siedendem Benzin extrahiert und aus Benzol kristallisiert werden kann. Von der so erhaltenen Diacetylverbindung kommt man durch Verseifung der Acetylgruppen und nachfolgende Oxydation der Dihydroverbindung zum Endprodukt.

Das Rohprodukt ist aus Essigsäure leicht kristallisierbar. Genügend gut gestaltete Kristalle haben wir durch langsame Abkühlung aus Chloroform erhalten: lange, seidenartige gelbe Nadeln, selten einzeln, Schmelzpunkt 330°C.

Das für die Identifizierung der Verbindung charakteristische Infrarotspektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben.

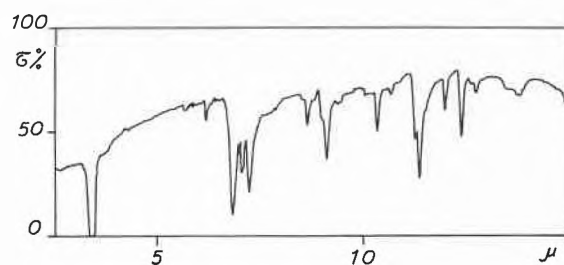


Abb. 1. Infrarotspektrum von C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

### Röntgendaten

Die Kristalle erwiesen sich als monoklin mit den folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 3,85 \text{ \AA}, b = 6,04 \text{ \AA}, c = 25,33 \text{ \AA}, \beta = 91^\circ 46'$$

Volumen der Elementarzelle: 589 Å<sup>3</sup>  
 Dichte (durch Flotation): 1,80 gcm<sup>-3</sup>  
 Berechnete Dichte: 1,79 gcm<sup>-3</sup>  
 Z = 2

Die verlängerte Achse des Kristalls wurde als *a*-Achse gewählt. Auf Weissenberg-Aufnahmen wurden nach der Methode der integrierten Vielfachfilme die *0kl*-, *1kl*- und *2kl*-Reflexe registriert, und bei der gleichen Kristallorientierung wurden die Reflexe *hk0* und *h0l* auf Präzessionsphotogrammen aufgenommen. Die Intensitäten wurden visuell und mit einem Nonius-Mikrodensitometer gemessen. Es wurde keine Absorptionskorrektur

angebracht, dagegen wurden die Intensitäten für die Aufspaltung in  $a_1$  und  $a_2$  korrigiert. Mit Hilfe der Wilson-Methode wurde eine absolute Skala bestimmt, die später durch den Vergleich der beobachteten Strukturfaktoren mit den berechneten vervollkommen wurde. Aus den systematischen Auslöschungen erhielten wir eindeutig die Raumgruppe  $P 2_1/c - C_{2h}^5$ .

### Strukturbestimmung

Die Strukturanalyse wurde nach einer sehr linearen Methode durchgeführt. Die Raumgruppe und die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle erlauben, dem Molekül eine zentrosymmetrische Formel zuzuschreiben. Die An-

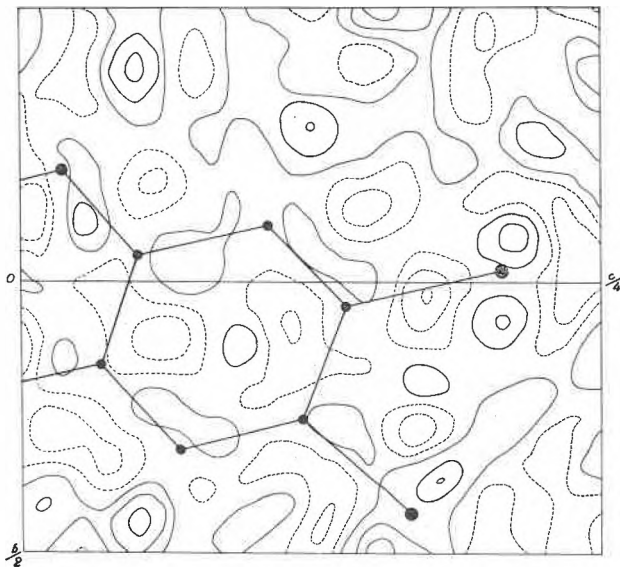


Abb. 2. Differenzsynthese ( $F_o - F_c$ ) auf der  $yz$ -Ebene. Die Nulllinie ist ausgelassen. Negative Hörschichtlinien sind gestrichelt, positive Hörschichtlinien sind ausgezogen. Die Äquidistanz beträgt  $0,4 e \cdot \text{Å}^{-2}$ .

wesenheit einer Gruppe starker Patterson-Cl—Cl-Vektoren, welche in der  $yz$ -Ebene leicht identifizierbar sind, erlaubte, die Chloratome annäherungsweise zu lokalisieren, während die sehr kurze  $a$ -Achse eine gute Auflösung aller Atome in der  $yz$ -Projektion gestattete.

Ein Molekülmodell mit sinnvollen Valenzwinkeln und Bindungslängen erlaubte die Berechnung einer ersten Serie von Strukturfaktoren, mit deren Vorzeichen eine Fourier-Synthese ( $0yz$ ) durchgeführt wurde. Aus dieser konnten die Koordinaten aller Atome mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Nach der Durchführung einiger Verfeinerungen mit Hilfe der üblichen Methoden wurde die in Abb. 2 wiedergegebene ( $F_o - F_c$ )-Synthese erhalten.

Dieser entspricht ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R = 0,17$  für sämtliche in der  $0kl$ -Ebene beobachteten Reflexe, mit einem isotropen mittleren Temperaturfaktor von  $2,2 \text{ Å}^2$ .

Über die dreidimensionale Verfeinerung, die gegenwärtig noch im Gange ist, werden wir nach Abschluß der Untersuchungen berichten. Das chemische Problem der Identifizierung der untersuchten Verbindung darf indessen als gelöst bezeichnet werden: Die symmetrische  $\beta$ -Lage der vier Halogensubstituenten läßt die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindung (unter Bildung von  $N, N'$ -Dioxid) verstehen. Von  $\alpha$ -Substitutionen weiß man, daß sie diese Oxydation erschweren.

Wir danken Herrn Professor S. PIETRA für fruchtbare Diskussionen dieser Argumente. Alle Berechnungen wurden auf der elektronischen Rechenmaschine «Elea 6001» durchgeführt, die sich am «Centro di calcoli numerici» der Universität Pavia befindet.

BRUNA BOVIO, RENATO CURTI, STELIO LOCCHI  
und VINCENZO RIGANTI

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia

## Zur Dünnschichtchromatographie von 3-Phenyl-2-thiohydantoinen \*

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Aminosäuren und Peptide in Körperflüssigkeiten<sup>1,2</sup> haben wir im Urin eine größere Anzahl von Verbindungen in der Form ihrer Dinitrophenyl-(DNP)-Derivate nachgewiesen<sup>2</sup>. Ein Teil dieser Substanzen konnte durch direkten chromatographischen Vergleich als DNP-Aminosäure charakterisiert werden.

Die Umwandlung der freien Aminosäuren in die entsprechende 3-Phenyl-2-thiohydantoin (PTH-Aminosäuren) ergibt zusätzliche Anhaltspunkte bei ihrer Identifizierung.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Dünnschichtchromatographie der PTH-Derivate von 19 Eiweiß-Aminosäuren<sup>3</sup> haben wir 34 Phenylthiohydantoin auf Kieselgel-G-Schichten chromatographiert.

Die Dünnschichtchromatographie wurde nach der Standardmethode von BRENNER *et al.*<sup>4</sup> auf 0,25 mm starken Kieselgel-G/Zinksilicat<sup>3</sup>-Schichten aufsteigend durchgeführt. Die Laufstrecke betrug 18 cm; die  $R_f$ -Bestimmungen wurden unter Anwendung zweier verschiedener Lieferungen Kieselgel G (Merck AG), ohne Konstanzhaltung der Luftfeuchtigkeit<sup>5</sup>, bei Zimmertemperatur vorgenommen. Im übrigen vgl.<sup>3</sup>.

\* Eingegangen am 25. November 1963.

<sup>1</sup> M. KELLER und G. PATAKI, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1687; G. PATAKI und M. KELLER, *Z. klin. Chem.* 1 (1963) 157.

<sup>2</sup> G. PATAKI und M. KELLER, in Vorbereitung.

<sup>3</sup> M. BRENNER, A. NIEDERWIESER und G. PATAKI in E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962.

<sup>4</sup> M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, G. PATAKI und A. R. FAHMY, *Experientia* 18 (1962) 101.

<sup>5</sup> F. GEISS und H. SCHLITT, *Naturwiss.* 50 (1963) 350.

Tabelle 1

$10^2 \cdot R_f \pm 10^2 \cdot s_{R_f}$ -Werte<sup>1</sup> von 32 PTH-Aminosäuren und von Mono- und Diphenyl-thioharnstoff (MPTH und DPTH). Abkürzungen vgl.<sup>3</sup>

PTH-	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH 9:1 v/v	CHCl <sub>3</sub> /HCOOH 100:5 v/v	PTH-	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH 9:1 v/v	CHCl <sub>3</sub> /HCOOH 100:5 v/v
Abut*	26 ± 02	79 ± 03	54 ± 03	Leu	39 ± 00	84 ± 02	63 ± 02
Acy**	44 ± 02	84 ± 02	67 ± 03	Lys	12 ± 00	78 ± 02	34 ± 03
AiB***	27 ± 03	80 ± 04	56 ± 02	Met	34 ± 02	81 ± 02	54 ± 02
Ala	18 ± 03	77 ± 03	44 ± 03	Me-Glu**	23 ± 02	82 ± 03	50 ± 02
Arg	00 ± 00	01 ± 00	00 ± 00	MetO°	00 ± 00	54 ± 02	15 ± 02
Asp	00 ± 00	02 ± 01	16 ± 01	MetO <sub>2</sub> °°	02 ± 00	59 ± 02	17 ± 02
Asp-NH <sub>2</sub>	00 ± 00	34 ± 03	09 ± 01	Me-Ser**	01 ± 00	51 ± 01	18 ± 01
Cit	00 ± 00	34 ± 03	08 ± 01	Nleu	40 ± 03	83 ± 01	62 ± 01
CySO <sub>3</sub> H	00 ± 00	00 ± 00	00 ± 00	Nval	34 ± 03	81 ± 02	57 ± 03
Glu	01 ± 00	05 ± 01	18 ± 00	Orn	07 ± 01	72 ± 02	30 ± 03
Glu-NH <sub>2</sub>	00 ± 00	40 ± 02	11 ± 00	Phe	30 ± 04	81 ± 01	54 ± 03
Gly	11 ± 02	68 ± 03	35 ± 00	Pro	60 ± 03	89 ± 03	70 ± 03
His	01 ± 00	40 ± 03	01 ± 00	Ser	01 ± 01	43 ± 02	10 ± 01
Hypro	05 ± 00	64 ± 01	28 ± 01	Thr	01 ± 01	58 ± 02	17 ± 02
Ile	39 ± 00	83 ± 02	62 ± 01	Try	14 ± 02	71 ± 02	41 ± 03
Tyr	03 ± 01	59 ± 02	22 ± 01	Val	33 ± 02	81 ± 02	58 ± 03
MPTH	12 ± 02	65 ± 03	32 ± 02	DPTH	42 ± 02	82 ± 02	71 ± 02

<sup>1</sup> Die  $R_f$ -Werte sind als «Richtwerte» aufzufassen, weil schwer kontrollierbare Einflußfaktoren (z. B. Qualität des Sorptionsmittels und die Luftfeuchtigkeit) oft Schwankungen verursachen. Die Tabelle enthält u. a. aus diesem Grund für die früher untersuchten PTH-Derivate von den angegebenen<sup>3</sup> abweichende Werte.

\*\* Methylglutaminsäure und Methylserin.

\*  $\alpha$ -Aminobuttersäure, \*\*  $\alpha$ -Aminocaprylsäure, \*\*\*  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure.

° Methioninsulfoxyd, °° Methioninsulfon.

In der Tabelle werden die  $R_f$ -Mittelwerte (aus je sechs Einzelwerten) und die Standardabweichungen<sup>4</sup> angegeben.

Wir danken Herrn Dr. C. G. HONEGGER (Neurologische Universitätsklinik Basel), der uns einen Teil der in der Tabelle auf-

geführten Verbindungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle bestens.

GYÖRGY PATAKI

Laboratorium (Leiter: Dr. M. KELLER)  
der Universitäts-Frauenklinik Basel  
(Direktor: Prof. Dr. T. KOLLER)

## Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Sequenzanalyse von Peptiden\*

Die Dünnschichtchromatographie erwies sich in den letzten Jahren auch bei der Analyse von Aminosäuren und von Aminosäurederivaten der Papierchromatographie überlegen<sup>1</sup>. Sie bietet sich deshalb, neben den bisher verwendeten chromatographischen Methoden<sup>2</sup>, zur Sequenzanalyse von Peptiden an.

In Modellstudien haben wir eine Anzahl verschiedener Peptide (Di- bis Tetrapeptide) nach der von SJÖQUIST<sup>3</sup> modifizierten Edman-Methode abgebaut. Die dabei ent-

standenen 3-Phenyl-2-thiohydantoine (PTH-Aminosäuren) zeigten auf Kieselgel-G-Schichten unter der Verwendung von drei Fließmitteln die gleichen  $R_f$ -Werte wie die entsprechenden Vergleichssubstanzen<sup>4</sup>. Oft konnten einige Nebenflecken erkannt werden; die am häufigsten auftretenden «Artefakte» sind Mono- und Diphenylthioharnstoff (MPTH und DPTH)<sup>1, 5-7</sup>.

Chromatographiert man das Reaktionsgemisch – nach der Umsetzung eines Peptids mit Phenylisothiocyanat (PITC) – direkt auf Kieselgel-G/Zinksilicat-Schichten<sup>1</sup>

\* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 25. November 1963.

<sup>1</sup> M. BRENNER, A. NIEDERWIESER und G. PATAKI in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1962.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. J. L. BAILEY, *Techniques in Protein Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1962.

<sup>3</sup> J. SJÖQUIST, *Arkiv Kemi* 14 (1959) 291; P. EDMAN, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 283.

<sup>4</sup> G. PATAKI, *Chimia* 18 (1964) 23.

<sup>5</sup> G. SCHRAMM, J. W. SCHNEIDER und F. A. ANDERER, *Z. Naturforsch.* 11 B (1956) 120.

<sup>6</sup> E. CHERBULIEZ, B. BAEHLER, J. MARZALEK, A. R. SUSSMANN und J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2446.

<sup>7</sup> TH. WIELAND und U. GEBERT, *Analyt. Biochem.* 6 (1963) 201.

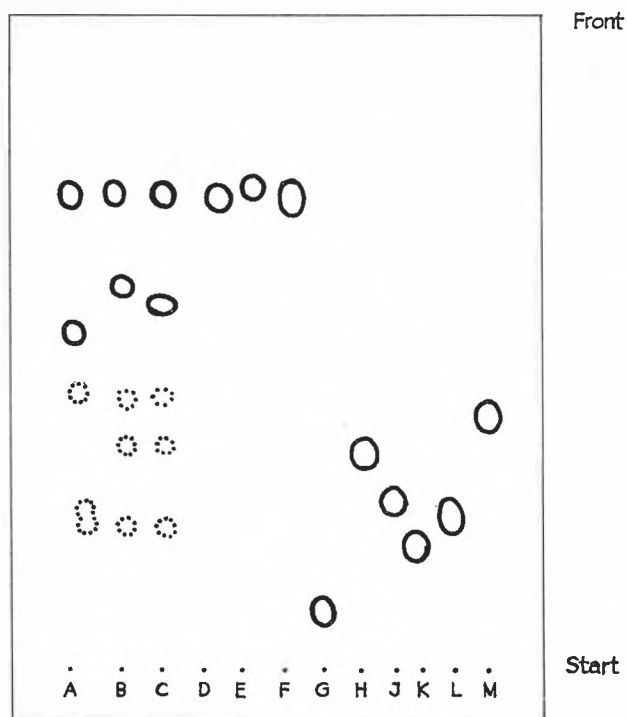


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsprodukte von verschiedenen Peptiden mit PITC (A, B, C) und von Vergleichssubstanzen (D bis M). Fließmittel: *n*-Propylalkohol/Wasser 7 : 3 v/v. Revelation: UV-Licht (254  $m\mu$ ), anschließend Ninhydrin. A: Ala-Gly-Gly, B: Leu-Gly, C: Leu-Gly-Gly, D: MPTH, E: DPTH, F: PITC, G: Ala-Gly-Gly (nicht umgesetzt), H: Leu-Gly (nicht umgesetzt), J: Leu-Gly-Gly (nicht umgesetzt), K: Gly, L: Ala, M: Leu. Die punktierten Flecken bei A, B und C sowie die Flecken G bis M sind ninhydrinpositiv, die übrigen Flecken sind im UV-Licht sichtbar (vgl. Text)

(Fließmittel: *n*-Propylalkohol/Wasser 7 : 3 v/v), so lassen sich im UV-Licht (254  $m\mu$ ) außer dem entstandenen *Phenylthiocarbamyl-(PTC)-Peptid* auch schneller wan-

dernde Nebenprodukte erkennen (vgl. Abb. 1). Diese Nebenprodukte wandern etwa gleich weit wie MPTH, DPTH und PITC. Da wir in der Regel keine Extraktionen zur Entfernung vom überschüssigen PITC durchführen<sup>3</sup>, dürfte in diesen Flecken auch PITC enthalten sein.

Wird das Chromatogramm, nachdem man es im UV-Licht betrachtet hatte, mit Ninhydrin besprüht, so können nach dreimaligem Umsetzen eines Peptids mit PITC<sup>3</sup> im Reaktionsgemisch nur Spuren von ninhydrinpositiven Substanzen nachgewiesen werden (vgl. Abb. 1).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind die PTC-Peptide recht beständig. Durch Chromatographie von Peptiden als *PTC-Derivate* kann man deshalb die schwer durchführbare *zerstörungsfreie Lokalisation*<sup>7</sup> auf dem Chromatogramm vermeiden. Die PTC-Peptide können in unveränderter Form vom Chromatogramm eluiert<sup>8</sup> und die nach HCl/Eisessig-Behandlung<sup>3</sup> entstehende PTH-Aminosäuren durch ihr dünn-schichtchromatographisches Verhalten<sup>1,4</sup> charakterisiert werden.

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von WIELAND<sup>7</sup> kann die Abspaltung der PTH-Aminosäuren auch ohne vorherige Elution erfolgen.

Die Chromatographierbarkeit weiterer PTC-Peptide und die Übertragung der beschriebenen Methode zur Sequenzanalyse von Peptiden in Körperflüssigkeiten wird zurzeit von uns geprüft.

Über unsere Resultate werden wir in der *Helvetica Chimica Acta* ausführlich berichten.

<sup>8</sup> A. NIEDERWIESER und G. PATAKI, *Chimia* 14 (1960) 378.

GYÖRGY PATAKI

Laboratorium (Leiter: Dr. M. KELLER)  
der Universitäts-Frauenklinik Basel  
(Direktor: Prof. Dr. T. KOLLER)

### Chronique Chronik Cronaca

Robert Flatt

1897–1963

*in memoriam*

Tôt dans la matinée du 24 novembre 1963, le professeur Dr ROBERT FLATT, Directeur du Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne, nous a quittés. Depuis quelques mois ses proches collègues ou collaborateurs avaient remarqué une altération de sa santé; toutefois, il semblait la surmonter vaillamment et personne ne pouvait entrevoir un départ si brusque, car il n'avait en aucun moment ralenti ses activités. Le vide qu'il a ainsi laissé soudain, frappe d'autant plus vivement son entourage.

Cet homme d'une rare droiture, d'un caractère direct, excellent pédagogue, avait conquis la grande masse de ses étudiants, auxquels il portait d'ailleurs en retour un grand intérêt. Travailleur inlassable et homme de sciences avisé, il était pour

ses collaborateurs un maître sûr. Enfin, c'était un collègue aîné dont l'opinion bien arrêtée comptait beaucoup, même si elle n'était pas toujours partagée. Il était passionné pour son métier d'ingénieur-chimiste, pour la chimie en général, et surtout pour le développement de notre industrie chimique suisse. Avec lui, non seulement l'Université de Lausanne, mais aussi la Chimie suisse, perd un grand patron, qui sera longuement regretté.

Le professeur R. FLATT est né à Bâle, le 1<sup>er</sup> juillet 1897 où son père, mathématicien, était recteur du Gymnase. En septembre 1916, il obtint son diplôme de maturité à Bâle et commença ses études universitaires à la section de chimie de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich, où il put encore suivre l'enseignement de chimie analytique du professeur TREADWELL, père. Il en sort en 1923, porteur du diplôme d'ingénieur-chimiste et du titre de docteur ès sciences techniques, à la suite d'une thèse intitulée : *Über Atomvolumen und Löslichkeit*, et préparée sous la direction du professeur TREADWELL, fils. Sa carrière de

chimiste commence en France, aux usines de St-Fons, de la Société chimique des Usines du Rhône, actuellement devenue la Société Rhône-Poulenc, où il travaille comme chef du laboratoire d'analyses, de mars 1923 à mars 1925. Il est alors appelé comme professeur de Chimie Minérale et Analytique à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse où il enseignera jusqu'en 1939. Dès 1934, il enseigne également à titre de privat-docent de chimie à l'Université de Bâle.



Robert Flatt

En avril 1939, il devient professeur extraordinaire de chimie analytique et technique à l'Université de Berne, où il partage avec le professeur Dr W. FEITKNECHT la direction de la Division inorganique de l'Institut de Chimie. Mains témoignages indiquent le vivant souvenir que le professeur FLATT a laissé à Berne, où il s'est créé des amitiés durables.

Enfin, en octobre 1944, il est appelé comme professeur ordinaire à l'Université de Lausanne, pour diriger le Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique. Il ne s'épargne alors aucune peine pour donner une nouvelle impulsion à ce laboratoire, et consacre toutes ses forces à l'organisation de son enseignement. Par ailleurs, il intéresse les étudiants avancés à ses travaux de recherches; très tôt, il dirige plusieurs thèses de doctorat. En 1950 hélas, une grave maladie lui fait payer lourdement ce gros effort; mais bientôt, il reprendra sa tâche sans dés-emparer et avec la même conscience.

Tout au long de sa carrière, le professeur FLATT a publié de nombreux travaux, sur lesquels nous ne nous étendrons pas ici; ces publications sont parues dans les revues: *Helvetica Chimica Acta*, *Analytica Acta*, *Bulletin de la Société Chimique de France* et *Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse*. Elles traitent essentiellement l'application de la règle des phases à de nombreux problèmes, et plus particulièrement à la préparation des engrais chimiques. Elles sont largement citées comme référence dans la littérature spécialisée. Nous mentionnerons plus particulièrement son *article sur l'uranium* paru au tome XI de la première édition (1933) du *Traité de Chimie Minérale de Pascal*, et surtout le remarquable *Précis d'Analyse Qualitative*, dont la première édition remonte à 1949, réédité en 1959; très apprécié par sa clarté et sa précision, cet ouvrage est non seulement indispensable aux chimistes analystes débutants, mais encore un aide fort utile tout au long d'une carrière en chimie

En plus des nombreuses volées d'ingénieurs chimistes et de chimistes de l'Université de Lausanne qui bénéficièrent de son enseignement, le professeur R. FLATT a eu le grand bonheur de voir ses deux fils embrasser la carrière d'ingénieur, l'un comme chimiste, l'autre comme mécanicien. Qu'ils veuillent trouver ici, avec Madame ROBERT FLATT, l'expression de notre sympathie douloureusement émue.

Pierre Lerch

#### *Eröffnung des textilchemischen Laboratoriums der Eidgenössischen Technischen Hochschule*

Am 8. November 1963 wurde das im Chemiegebäude der ETH eingerichtete textilchemische Laboratorium im Beisein des Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, des Altrektors und zahlreicher Vertreter der schweizerischen chemischen und Textilindustrie offiziell eröffnet. Der Leiter des Laboratoriums, Prof. Dr. H. ZOLLINGER, und mehrere seiner Mitarbeiter berichteten über Forschungsarbeiten, die zurzeit im textilchemischen Laboratorium im Gange sind. Das neue Laboratorium umfaßt Räume für das textilchemische Praktikum, welches im Rahmen des neuen Studienplanes der technisch-chemischen Richtung der Abteilung für Chemie für alle Studierenden durchgeführt wird, eine größere Zahl von Arbeitsplätzen für Doktoranden und wissenschaftliche Mitarbeiter, einen Saal für die textilchemische Verfahrenstechnik (Veredlungsapparaturen im Laboratoriumsmaßstab) sowie eine Reihe von Spezialräumen (Röntgenuntersuchungen an Textilfasern, Ultraviolet-, sichtbare und Infrarotspektroskopie, Mikroskopie, Gaschromatographie, Polarographie, Papierchromatographie, Elektrophorese, Säulenchromatographie, Textilmechanische Prüfungen usw.).

#### *Ehrungen*

*Der Werder-Preis und die Werder-Medaille 1962* wurden an Dr. ALPHONSE MISÉREZ, Adjunkt beim Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern, verliehen für seine Forschungen über die Gefahr der radioaktiven Verseuchung von Lebensmitteln.

Prof. Dr. JOHN EGGERT, ehemals Vorsteher des Photographischen Instituts der ETH in Zürich, wurde anlässlich des 9. Internationalen Symposiums für wissenschaftliche Photographie in Turin mit der Goldenen Medaille der Universität Padua ausgezeichnet.

Prof. Dr. J. BÜCHI, Ordinarius für pharmazeutische Chemie an der ETH in Zürich, wurde von der Griechischen Pharmazeutischen Gesellschaft in Athen zum Ehrenmitglied ernannt und von der Pharmazeutischen Hochschule in Kopenhagen mit der Ørsted-Medaille ausgezeichnet.

Prof. Dr. L. RUZICKA, Zürich, wurde zum Ehrenmitglied der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft ernannt.

*Der Dechema-Preis 1962* der Max-Buchner-Forschungsstiftung in der Höhe von 10000 DM wurde Dr. phil. nat. JÜRGEN SMIDT und Dr. rer. nat. WALTER HAFNER, München, zuerkannt für die Entdeckung der Direktoxydation des Äthylens zu Acetaldehyd. Damit wurde die Petrochemie um ein Verfahren bereichert, das der Chemie des Acetaldehyds neue Möglichkeiten eröffnet.

*Der Wolfgang-Ostwald-Preis* der Deutschen Kolloid-Gesellschaft wurde an Prof. Dr. F. HORST MÜLLER, Direktor des Instituts für Polymere der Universität Marburg und Herausgeber der *Kolloid-Zeitschrift*, verliehen in Würdigung seiner Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften hochpolymerer Produkte, die zur Aufklärung des Verhaltens dieser Stoffe beigetragen haben.

*Der Enrico-Fermi-Preis* wurde an den Physiker Professor ROBERT OPPENHEIMER verliehen, der 1954 aus der amerikanischen Atomenergiekommission ausgeschlossen wurde.

*Universität Bern.* Dr. med. HANS-JÖRG SCHATZMANN wurde zum Privatdozenten für Pharmakologie ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Auf Beginn des Sommersemesters 1964 haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. techn. THEO BÜRER für das Gebiet der physikalischen Chemie; Dr. sc. techn. WERNER RICHARZ für chemische Reaktions- und Verfahrenstechnik; Dr. phil. II OTTO ANDREAS STAMM für das Gebiet Textilchemie. – Dr. JEAN MÜLLER, Assistenzprofessor für Experimentalphysik, ist auf den 31. März 1964 zurückgetreten.

*Schweizerische Aluminium AG.* Zu neuen Mitgliedern des Verwaltungsrates wurden gewählt: Dr. DIETRICH BÜHRLE, Zürich; Prof. Dr. CARL J. BURCKHARDT, Vinelz; Dr. NELLO CELIO, Lugano, und Generaldirektor EMANUEL MEYER, Meilen, der unter Beibehaltung des Titels und der Funktionen des Generaldirektors auch zum Delegierten des Verwaltungsrates gewählt wurde. Ferner wurden die Direktoren Dr. M. HINTERMANN, Herrliberg; Dr. P. MÜLLER, Meilen, und J. WOHLNICH, Uitikon-Waldegg, zu Mitgliedern der Generaldirektion ernannt.

### Verstorben

In Winterthur starb kurz vor der Vollendung seines 87. Lebensjahres Dr. ing. h. c. EMIL SCHEITLIN. Im Jahre 1900 war der Verstorbene in die Firma Gebrüder Sulzer eingetreten, die ihn 1928 zum Direktor ihrer Forschungs- und Studienabteilung ernannte. Dem hochbegabten Ingenieur und Erfinder glückten in dieser Stellung eine Reihe erfolgreicher Entwicklungen, vor allem auf dem Gebiete des Dampfturbinen-, des Dampfkessel- und des Hochdruckkompressorenbaues. Dazu gesellte sich später noch die neuzeitliche Entwicklung der Gasturbine. 1936 verlieh die ETH EMIL SCHEITLIN den Titel eines Doktors der Technischen Wissenschaften ehrenhalber.

In Bern starb im 56. Lebensjahr Fürsprecher JULES FARINE, Direktor der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel. Der Verstorbene leitete die IKS seit 1934 und war maßgebend am Aufbau dieser interkantonalen Institution beteiligt.

## Informations Informationen Notizie

### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 23. Januar: Prof. Dr. O. WESTPHAL (Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg im Breisgau), Immunchemie und Biochemie der spezifischen Polysaccharide bakterieller Zellwände. – 6. Februar: Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), Wege zu verschlungenen Ringsystemen.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 24. Januar: Prof. Dr. Ing. W. RÜDORFF (Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen), Über die Einlagerungen von Metallen in Graphit und Metallchalkogenide vom Typ  $\text{MeX}_2$ .

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 8. Januar: Prof. Dr. CH. TAMM (Universität Basel), Die Verrucarine und Roridine, eine Gruppe neuer Antibiotika. – 22. Januar: Dr. A. O. W. STRETTON (University of Cambridge), Gene-Protein Relationship: Colinearity of the Gene and Protein of the Head of Bacteriophage T4. – 5. Februar: Prof. Dr. A. HOREAU (Laboratoire de chimie organique des hormones, Paris), Titel noch nicht bekannt. *Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 23. Januar: Prof. Dr. H. AMMANN-BRASS (Fribourg), Bestimmung des Aktivschwefels (Bericht über die Arbeiten der Internationalen Arbeitsgemeinschaft zur Normierung der Thiosulfatbestimmung in photographischen Gelatinen). – 4. Februar: ERNST SCHUMACHER (Klimsch & Co., Frankfurt am Main), Reprokameras.

*Société chimique de Genève.* 17 janvier: Séance de communications. 1. A. ROUËCHE, D. MONNIER et W. HAERDI (Université de Genève), Dosage du cobalt dans les aciers 18/8, basé sur la formation du  $\text{Co60m}$  ( $T = 10,5 \text{ min}$ ) par activation neutronique. 2. W. BÜCHNER (Cyanamid European Research Institute, Genève), Zur Kenntnis der sogenannten Alkali-carbonyle. 3. P. ROSSETTI et B. SUSZ (Université de Genève), Vibration carbonyle et constantes de Hammett des composés d'addition d'acétophénone parasubstituées. – 7 février: A. GUYER (Professeur à l'École Polytechnique Fédérale, Zürich), Les hautes pressions en chimie catalytique.

*Fortschritte auf dem Gebiete der biologischen Behandlung von Abwasser sowie Klärschlamm und andern festen Abfallstoffen.* Das detaillierte Programm dieses Fortbildungskurses (vgl. *Chimia* 17, 335), der vom 6. bis 11. April 1964 von der EAWAG in Zürich durchgeführt wird, ist nun samt den Unterlagen für

die Anmeldung erhältlich beim Sekretariat der EAWAG, Physikstraße 5, Zürich 7/44. Anmeldungen werden bis zum 29. Februar 1964 entgegengenommen.

*Internationaler Kongreß über die Auswirkungen der modernen Physik auf die Bau- und Werkstoffe.* Der amerikanische Materialprüfungsverband (American Society for Testing and Materials, ASTM) veranstaltet gemeinsam mit der RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions) vom 3. bis 6. Februar 1964 in Sheraton-Hotel in Philadelphia eine internationale Konferenz unter dem Titel «Auswirkungen der modernen Physik und Kernphysik in der Materialprüfung». Nr. 10, Band 3 vom Oktober 1963 der ASTM-Zeitschrift *Materials Research and Standards* vermittelt Kurzfassungen der Vorträge. Weitere Auskünfte erteilt Mr. ETRIS, ASTM Headquarters, 1916 Race Street, Philadelphia 3 (Pa).

*Dornbirner Messe 1964.* An der Dornbirner Messe 1964 vom 11. bis 19. Juli 1964 wird ein erweitertes Angebot von internationalen Chemiefasern ausgestellt. Während der Messe veranstaltet das Österreichische Chemiefaser-Institut seine 3. Internationale Tagung.

*Internationaler Abwasserkongreß in Tokio.* Diese Konferenz findet vom 24. bis 28. August 1964 statt. Nähere Auskunft erteilt die Abwassertechnische Vereinigung e. V., 53 Bonn, Berthavon-Suttner-Platz 8, wo auch ein ausführlicher Prospekt über die Abwasserkonferenz in englischer Sprache angefordert werden kann.

*Lebensmittelmesse ROKA.* Vom 7. bis 11. September 1964 wird in den Messehallen in Utrecht wiederum die zweijährliche Fachmesse für Nahrungs- und Genussmittel organisiert. Gleichzeitig findet ein Kongreß der Internationalen Vereinigung von Lebensmitteldetailisten statt.

*35. Internationaler Kongreß für industrielle Chemie.* Die Wissenschaftlich-Technische Gesellschaft der Ingenieure und Techniker der chemischen und der Baustoffindustrie in Polen veranstaltet gemeinsam mit der Internationalen Gesellschaft für industrielle Chemie (Paris) den 35. Internationalen Kongreß für industrielle Chemie vom 15. bis 26. September 1964 in Warschau. Es sind Plenarsitzungen und mehr als 20 Sektionen vorgesehen. Das Tagungskomitee bittet um Anmeldung von Vorträgen bis zum 1. März 1964. Die Kurzreferate sollen in französischer Sprache, der offiziellen Kongreßsprache, abgefaßt sein. Die Adresse lautet: Wissenschaftlich-Technischer

Verein der Ingenieure und Techniker der Chemischen und der Baumaterialienindustrie Warszawa, ulica Czackiego 3/5.

Die Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure hat ab 1. Januar 1964 folgende neue Anschrift: 4 Düsseldorf, Prinz-Georg-Straße 77/79, Postfach 10 250.

Der Deutsche Arbeitskreis für Spektroskopie hat sich als Arbeitskreis der Fachgruppe «Analytische Chemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker angeschlossen.

Zusammenarbeit zwischen Sandoz AG, Basel, und Biochemie GmbH, Kundl (Tirol). Die seit einiger Zeit laufenden Verhandlungen zwischen Sandoz AG, Basel, und der Österreichischen Brau-AG, Linz, hinsichtlich ihrer Tochtergesellschaft Biochemie, Kundl, haben zu Abmachungen über eine Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Forschung und Fabrikation geführt. Die Biochemie wird eine Kapitalerhöhung um 13,5 Millionen öS auf 26 Millionen öS vornehmen. Das neue Kapital wird von der Sandoz AG übernommen. Die Biochemie stellt pharmazeutische Produkte her, und zwar in erster Linie verschiedene Penicilline. Sie ist mit über 75 % an der Alpinen Chemischen AG, Kufstein (Tirol), beteiligt, die sich ihrerseits mit der Fabrikation anorganischer und organischer Chemikalien befaßt.

Monsanto erwirbt weitere Interessen in Spanien. Monsanto hat einen Kapitalanteil von 50 % an der Aiscondel S. A., einem führenden spanischen kunststoffverarbeitenden Unternehmen, erworben. Die übrigen 50 % liegen bei der Sadin Gesellschaft (S. A. de Desarrollos Industriales).

System-Ingenieur, ein neuer Beruf. Der Beruf des System-Ingenieurs wurde notwendig, weil mit der wachsenden Zahl der Benutzer von elektronischen Rechnern auch die Wünsche, immer kompliziertere Probleme mit solchen Anlagen zu bewältigen, zunahm. Diese Aufgaben können aber nur von Fachleuten gemeistert werden, die sowohl das vom Benutzer aufgeworfene Problem fachgerecht zu analysieren und dessen logische Struktur zu durchschauen vermögen, und die gleichzeitig mit den verschiedenen Systemen von Elektronenrechnern gut vertraut sind. Entsprechend der Vielzahl der Anwendungen aus allen nur denkbaren Gebieten kommen auch die System-Ingenieure aus allen Richtungen akademischer Bildung. Der System-Ingenieur ist zu einem Teil Wissenschaftler,

zu einem Teil Ingenieur, zu einem Teil Mathematiker, und schließlich auch noch Kaufmann und Lehrer. Er muß fünf Punkte besonders beachten: In erster Linie muß er auf dem Sektor der maschinellen Datenverarbeitung bestens bewandert sein. Dann muß er ständig die Kenntnisse auf seinem eigenen Fachgebiet vertiefen, und außerdem sollte er seine Ideen ändern zugänglich machen und ständig über die Grenzen seines eigenen Fachgebietes hinausblicken. Schließlich gehört zu seinen Aufgaben auch die Ausbildung und Unterstützung der Neulinge in diesem aussichtsreichen Beruf.

Corrosion Abstracts. Der Korrosionsausschuß der Königlichen Schwedischen Akademie der Ingenieur-Wissenschaften in Stockholm gibt eine Referatezeitschrift über Korrosion heraus, die *Corrosion Abstracts*. Diese Zeitschrift enthält nach sehr kurzer Zeit (etwa zwei bis drei Monate) Referate von Originalzeitschriften über Korrosion und Korrosionsschutz, die von etwa achthundert verschiedenen Zeitschriften ausgewählt werden. Das Jahresabonnement kostet \$ 20.00.

Merkblätter für den Umgang mit gefährlichen Substanzen. Die deutsche Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hat Merkblätter für den Umgang mit gefährlichen Stoffklassen herausgegeben, nämlich Polyester- und Epoxydharze, Phosphorsäureester und Aluminiumalkyl-Verbindungen. Es wird auf die Gefahren beim Umgang mit diesen Substanzen hingewiesen, und Richtlinien für Sicherheitsmaßnahmen und zur ersten Hilfe bei Unfällen werden aufgestellt. Diese Merkblätter können beim Verlag Chemie, Weinheim, bezogen werden.

Neugründung. Mit Sitz in Neuenburg ist eine Aktiengesellschaft für die Sanierung der Fabrikation, der Verteilung und der Märkte von synthetischen Steinen vom Rohstoff bis zum Fertigprodukt gegründet worden.

Neue Werke der Monsanto Company S. A. Im Raume Echternach in Luxemburg entsteht gegenwärtig ein neues Werk der Monsanto Cie S. A., das voraussichtlich Mitte 1965 die Produktion von Nylon-6,6-Endlosgarnen aufnehmen wird. – Um ihre Kapazität annähernd zu verdoppeln, plant Monsanto die Aufstellung einer Großanlage für die Herstellung von Acrylonitril am Golf von Mexiko, in die mehrere Millionen Dollar investiert werden sollen. Die Aufnahme der Produktion ist für 1965 vorgesehen.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1963

Die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes spielte sich auch im Jahre 1963 im üblichen Rahmen ab. Vorstand und Sekretariat erledigten die zahlreichen kleineren, aber deshalb gelegentlich nicht weniger mühsamen Geschäfte, die für den Bericht nicht erwähnenswert sind. Leider konnte eine wohlvorbereitete Exkursion (siehe *Chimia* 17 [1963] 163) in verschiedene Betriebe und Institute in Oberitalien mangels genügender Teilnehmerzahl nicht durchgeführt werden.

Wir hatten uns, wie unten das Sekretariat berichtet, mit dem ungeschickterweise umstrittenen Berufsbildungsgesetz in seinem Entwurf zu befassen. Es darf wohl feststehen, daß die Berufsbezeichnung «diplomierter Chemiker» für die Absolventen der Chemieabteilungen der Techniken Burgdorf und Winterthur weiter gelten wird. Das an sich wohlgestaltete Gesetz

wegen des berichtigten Artikels 46 mit der allerdings ungeschickten Kompromißbezeichnung «Ingenieur-Techniker HTL» zu Fall bringen zu wollen, muß bestimmt abgelehnt werden.

### Arbeitstagungen

Die Wintertagung, anlässlich der Generalversammlung, war dem Thema «Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie» gewidmet (siehe *Chimia* 17 [1963] 19). Die Vorträge bedeutender Fachleute dieses Gebietes stießen auf großes Interesse. – Zugleich als 54. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen führte der SChV am 25. und 26. Oktober 1963 im Chemiegebäude der ETH ein «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie» (siehe *Chimia* 17 [1963] 302) durch. Neben einheimischen konnten ausländische Referenten von internationalem Ruf gewonnen werden. Die zahlreichen Teilnehmer am Symposium stammten ebenfalls zu einem beachtlichen Teil aus dem Auslande.

## Mitgliederbewegungen 1963

Mitgliederbestand am 1. Januar 1963 . . . . .	1126
Eintritte . . . . .	37
Austritte . . . . .	21
Ausschluß . . . . .	7
Abgereist . . . . .	2
Gestorben . . . . .	6
	<hr/>
	36 36
Zuwachs . . . . .	1 1
Mitgliederbestand am 1. Januar 1964 . . . . .	1127

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

Dr. F. DECURTINS	St. Gallen
J. KOHLMANN, Chemiker	Oltén
Prof. Dr. W. KUHN	Basel
W. H. MOOSER, dipl. ing. chem.	Unterterzen
Prof. Dr. A. PÉRRET	Neuchâtel
HCH. WILDI, dipl. chem.	Herrliberg

Leider finden wir aus den Kreisen unserer Mitglieder wenig Unterstützung in der Werbung neuer Mitglieder. Wir möchten hier eine dringende Bitte um diese Unterstützung anbringen.

## Gesellschaftliches

Jahresessen und Tagungsbankette scheinen sich immer mehr einzuleben. So fanden sich namentlich am Nachessen im Zunfthaus «Zur Meise», anlässlich des Hochdruckssymposiums am 25. Oktober 1963, eine stattliche Schar unserer Gäste und Mitglieder ein, um in ungezwungener Form bestehende, freundschaftliche Bande weiter zu pflegen und neue Kontakte aufzunehmen.

## Beziehungen zu befreundeten Organisationen

Mit zahlreichen Gesellschaften ähnlicher Zielsetzung wie der SChV pflegten wir auch dieses Jahr regen Verkehr. Im besonderen konnte ein Vertreter unseres Verbandes der Einladung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zur Teilnahme an ihrer mit einer wissenschaftlichen Tagung verbundenen Generalversammlung folgen. Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen feierte am 7. und 8. November 1963 in Paris ihren zehnjährigen Bestand. Sie verband diese Feier mit einer wissenschaftlichen Tagungen, «Journées Européennes du Génie Chimique». Der initiative schweizerische Vertreter im Direktionskomitee der Föderation, dipl. Ing. ETH H. C. EGLOFF, nahm seinen Rücktritt aus diesem Gremium. Ihm gebührt auch der herzliche Dank des SChV für seine langjährige, fruchttragende Tätigkeit. Als seinen Nachfolger hat er Dr. PETER SULZER, Winterthur, bestimmt. Die Tätigkeit der Föderation dürfte unsern Mitglieder in großen Zügen bekannt sein. Wir möchten aber die Gelegenheit benutzen, um hier die zahlreichen Arbeitsgruppen aufzuführen, deren fruchtbare Tätigkeit sich in kleineren Kreisen abspielt.

## Arbeitsgruppen der europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

- Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik». Obmann: Dr. C. VAN HEERDEN, Geleen. Schweizerische Vertreter: Dr. W. F. GRÜTTER, Basel; Dr. W. RICHARZ, Zürich.
- Arbeitsgruppe «Automation chemischer Verfahren». Obmann: Professor ANDERS RASMUSON, Stockholm. Schweizerische Vertreter: Prof. Dr. PAUL PROFOS, Zürich; Dr. sc. techn. V. WOHLER, Basel.
- Arbeitsausschuß «Dokumentation». Dr. V. WOHLER (Vorsitzender).
- Arbeitsausschuß «Dynamisches Verhalten chemischer Verfahren». J. J. DE JONG (Vorsitzender).
- Arbeitsausschuß «Meßmethoden der Güteprüfung». A. H. ISAAC (Vorsitzender).

Arbeitsgruppe «Zerkleinern». Obmann: Prof. Dr.-Ing. HANS RUMPE, Karlsruhe. Schweizerischer Vertreter: Ing. F. PODZORSKI, Holderbank.

Arbeitsgruppe «Vakuumtechnik». Obmann: Prof. Dr. E. THOMAS, Bruxelles.

Arbeitsgruppe «Lebensmittel». Obmann: Prof. Dr.-Ing., Dr. phil. W. DIEMAIR, Frankfurt am Main. Schweizerischer Vertreter: Dr. R.-H. EGLI, Vevey.

Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer». Im Aufbau begriffen.

Arbeitsgruppe «Reinhaltung der Luft. Behandlung von Abgasen in der chemischen Technik». Im Aufbau begriffen.

Arbeitsgruppe «Destillation». Im Aufbau begriffen.

Interessenten für die Arbeiten der einzelnen Gruppen wollen sich entweder an die Obmänner und an das Sekretariat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, wenden.

Allen, die im abgelaufenen Jahr an der Tätigkeit unseres Verbandes teilhatten, sei verbindlich gedankt. Es darf besonders die große Arbeit der wissenschaftlichen Kommission hervorgehoben werden, der die Vorbereitung der Arbeitstagungen obliegt.

Lüthi

## Bericht des Sekretariates über das Jahr 1963

## Stellenvermittlung

Die Schweizerische Technische Stellenvermittlung (STS), Lutherstraße 14, Zürich, welche seit über dreißig Jahren von Herrn Ing. E. HABLÜTZEL in vorbildlicher Weise geleitet wird, hat auch im Berichtsjahr die Stellenvermittlung für den SChV betreut. Die Aufsichtskommission der STS, in welcher der SChV wie bisher durch seinen Präsidenten und den Sekretär vertreten wird, hielt am 25. Juni 1963 ihre jährliche Sitzung ab. Sie nahm hierbei von der im wesentlichen unveränderten Lage des Arbeitsmarktes Kenntnis, welche die Tätigkeit der STS maßgeblich beeinflußt und welche nach wie vor durch die große Nachfrage nach technischem Personal bei zahlenmäßig ungenügendem Angebot an solchem gekennzeichnet ist. Die Tendenz, das benötigte Personal vor allem auf dem Insertionsweg namhaft zu machen, um damit einen möglichst großen Kreis von Interessenten erreichen zu können, hat leider zur Folge, daß viele Arbeitgeber auf die guten Dienste der STS verzichten oder erst davon Gebrauch machen, wenn der öfters kostspielige Weg der Insertion nicht zum Ziele geführt hat. Das erklärt auch die für das Berichtsjahr im Verhältnis zu den auf dem Insertionsweg ausgeschriebenen Stellen relativ bescheidene Anzahl von 37 Ausschreibungen von Chemikerstellen im wöchentlich erscheinenden Stellenbulletin der STS, welche wie bisher auch in einer besonderen Rubrik der *Chemischen Rundschau* zum Abdruck gelangten.

## Arbeitsmarktlage

Für den Chemiker ist die Arbeitsmarktlage in der Schweiz demgemäß unverändert günstig geblieben. Das immer noch starke Überwiegen der Nachfrage nach Chemikern über das vorhandene Angebot kommt u. a. darin zum Ausdruck, daß nach den im Berichtsjahr vom BIGA bekanntgegebenen Zahlen im Jahre 1962 an 281 ausländische Chemiker erstmalige Aufenthalts- und Arbeitsbewilligungen erteilt worden sind gegenüber 270 solchen im Vorjahr 1961.

## Diverses

Neben den üblichen administrativen Arbeiten hatte sich der Sekretär im ersten Halbjahr 1963 besonders mit Artikel 46, Absatz 1, des Entwurfes zum neuen Berufsbildungsgesetz zu befassen, welcher u. a. auch für die Technikums-Chemiker die Einführung eines neuen Titels «Ingenieur-Techniker HTL» vorsah, was von den Technikums-Chemikern selbst energisch abgelehnt wurde. In Übereinstimmung mit gleichartigen Dé-

## Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen

Samstag, den 29. Februar 1964, in Bern

### Thema: Moderne Probleme der Stereochemie

#### Wissenschaftlicher Teil

Im großen Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3

- 14.00 Uhr Prof. Dr. A. DREIDING, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich: *Aktuelle Probleme der Stereochemie*
- 15.10 Uhr Dr. R. F. ZÜRCHER, Physikalisches Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel: *Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonenspinresonanz*
- 16.20 Uhr Dr. G. SCETTI, Farbstoffabteilung der wissenschaftlichen Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel: *Über den sterischen Aufbau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe*
- 17.15 Uhr **Generalversammlung**  
Im gleichen Hörsaal wie die Vortragsreihe
- 19.00 Uhr **Jahresessen**  
Besammlung zum Apéritif: 18.15 Uhr  
Im Hotel «Bellevue Palace»

Wir möchten unsere Mitglieder besonders darauf aufmerksam machen, daß die Wintertagung aus technischen Gründen auf den **29. Februar 1964** verschoben werden mußte. Mit dem traditionellen Jahresessen, welches sich seit Jahren einer stets zunehmenden Beliebtheit erfreut, möchten wir unseren Tagungsteilnehmern 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, Telephon (051) 32 90 69, melden.

marchen der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniker wurden im Einverständnis mit dem Vorstand durch Präsident und Sekretär des SChV Eingaben an die Mitglieder des Ständerates und der vorberatenden Kommission des Nationalrates eingereicht, mit dem Ersuchen, für die Technikums-Chemiker entweder den bisherigen Titel «diplomierter Chemiker (dipl. Chem.)» an Stelle des nicht gewünschten Titels eines «Ingenieur-Technikers HTL» in das Gesetz aufzunehmen oder die Technikums-Chemiker durch Weglassung des Wortes «Chemie» im beanstandeten Absatz 1 von Artikel 46 des Berufsbildungsgesetzes von dieser Neuregelung auszunehmen. Diese und weitere, bei einzelnen Mitgliedern der eidgenössischen Räte noch persönlich unternommenen Aufklärungen mögen dazu beigetragen haben, daß die Technikums-Chemiker schließlich in dem von den eidgenössischen Räten am 4. Oktober 1963 verabschiedeten, revidierten Berufsbildungsgesetz mit dem von ihnen abgelehnten Titel verschont geblieben sind und ihre Titelregelung nach eidgenössischem Recht, gleich wie für andere in Artikel 46, Absatz 1, nicht ausdrücklich genannte Ausbildungsrichtungen, einer Vollziehungsverordnung vorbehalten worden ist.

*E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt*

#### Bericht über die *Chimia* im Jahre 1963

Der Umfang des Jahrganges 1963 war mit 400 Seiten fast der gleiche wie im Vorjahr (424). Die Zahl der abgedruckten

Arbeiten betrug 43 (57), von denen 28 (31) Übersichtsartikel und 15 (26) Kurze Mitteilungen waren. 31 (48) von diesen Publikationen waren in deutscher, 5 (5) in französischer und 7 (4) in englischer Sprache abgefaßt. 20 (21) Artikel stammten von nichtschweizerischen Autoren mit Wohnsitz im Ausland.

Von den an den Fachtagungen anlässlich der zweiten Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962 in Basel gehaltenen 18 Vorträgen über Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie konnten 14 *in extenso* zum Abdruck gebracht werden (Hefte 2 bis 6). Die drei an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gehaltenen Vorträge über Forensische Chemie wurden in Heft 8 abgedruckt.

Durch Abdruck von Autoreferaten wurde noch über folgende in der Schweiz abgehaltene Tagungen berichtet: Versammlungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (Sommer 1962, Winter 1963, Sommer 1963), Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie. Ferner wurden 23 Autoreferate von in verschiedenen Orten der Schweiz gehaltenen Einzelvorträgen publiziert.

Die Zusammensetzung der Redaktionskommission blieb unverändert. Es lagen keine Traktanden für eine Sitzung vor.

Der *Chimia* sind über den Zeitschriftenfonds des Verbandes auch dieses Jahr wieder namhafte Beträge (total 11000 Fran-

ken) 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, 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.

Der Redaktor dankt schließlich allen Autoren, die das Wesentliche, nämlich die Substanz für den Jahrgang 1963 geliefert haben.

H. Nitschmann

### Neue Mitglieder

Bachmann Franz, stud. chem., Lyssachstraße 34, Burgdorf  
 Baumann Susi, stud. chem., Gryphenhübelweg 6, Bern  
 Bergdorf Jürg, stud. chem., Länggaßstraße 69, Bern  
 Bühlmann Christian, stud. chem., Schloßstraße 137, Bern  
 Campoma Cesare, stud. chem., Oberburgstraße 13, Burgdorf  
 von Dach Werner, stud. chem., Haldenweg 3, Burgdorf  
 Dittes Peter, stud. chem., Luggwegstraße 137, Zürich 9/48  
 Furrer W., stud. chem., Sonnenfelsstraße 9, Spiez  
 Heiniger Alfred, stud. chem., Sängeliweg 22, Langenthal  
 Heß H., stud. chem., Mittelstraße 23, Thun  
 Jenni Hans, stud. chem., Max-Ruri-Straße 24, Burgdorf  
 Kilchör Bruno, stud. chem., Schloßstraße 102, Bern  
 Läderach Willi, stud. chem., Birchacker, Inkwil BE  
 Moser Kurt, stud. chem., Weißensteinstraße 49 c, Bern  
 Mosimann Peter, stud. chem., Deitingenstraße 39, Subingen SO  
 Müller Heinrich Dr., dipl. Chemiker, Hausmatte, Sumiswald  
 Stadelmann Josef, stud. chem., Weißensteinstraße 29, Burgdorf  
 Tschumi Hans, stud. chem., Mühlemattstraße 9, Biberist  
 Ubersax Peter, stud. chem., Einschlag 78, Burgdorf

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

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Kolloquium über Makromolekulare Chemie der ETH Zürich

7. November 1963. Mechanismen von Polyreaktionen

Prof. Dr. W. KERN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz), *Polymerisation von Trioxan und von Formaldehyd*

Nach einer kurzen historischen Einleitung, in der an die Rolle der Polyoxymethylene bei der Entwicklung der makromolekularen Chemie erinnert wird, werden Untersuchungen über die Elementarvorgänge der Polymerisation von Trioxan (1,3,5-Trioxacyclohexan) und von Formaldehyd mitgeteilt.

#### I. Polymerisation von Trioxan

Die Polymerisation dieses zyklischen Monomeren ist nur kationisch möglich. Das wachsende Kettenende besitzt ein mesomeriestabilisiertes, aber doch reaktives Carboniumion, das mit Wasser und anderen Verunreinigungen unter Übertragung reagiert. Deshalb ist die Reinigung des Monomeren und aller Reaktionsteilnehmer sehr wichtig; ihr Erfolg wird durch Bestimmung der Molekülgröße der erhaltenen Polymeren kontrolliert. Der Wassergehalt wird gaschromatographisch und kinetisch bestimmt. Dabei ergibt sich, daß die Wirkung von  $\text{SnCl}_4$  als Katalysator durch Zusatz von Wasser oder Methanol erheblich gesteigert werden kann (Cokatalyse); dies ist nicht bei allen Ansolvosäuren der Fall. Die Induktionsperiode der Polymerisation wird aufgeklärt. Die Übertragung der Reaktionskette ist mit Hilfe niedermolekularer und makromolekularer Substanzen möglich. Unter geeigneten Bedingungen werden dabei thermisch stabile Endgruppen gebildet. Auch die Copolymerisation bietet die Möglichkeit, zu thermisch stabilen Polymeren zu gelangen.

#### II. Polymerisation von Formaldehyd

Die Reinheit des Monomeren ist für das Ergebnis der Polymerisation von ausschlaggebender Bedeutung; eine Labora-

toriumsmethode zur Herstellung sehr reinen Formaldehyds wird beschrieben. Die Frage der Spontanpolymerisation ist noch nicht entschieden.

Formaldehyd kann anionisch und kationisch, nicht aber radikalisch polymerisiert werden. Die Vor- und Nachteile beider Polymerisationsarten werden diskutiert.

Die Wirksamkeit einiger anionischer Initiatoren hängt nicht nur von ihrer Aktivität ab, sondern auch von Nebenreaktionen, die sie mit dem Monomeren auslösen; dies wird mit Hilfe kinetischer Untersuchungen an tertiären Aminen und Phosphinen gezeigt.

Bei der kationischen Polymerisation von Formaldehyd wird eine Nebenreaktion der wachsenden Kette, die mögliche Bildung von Trioxan, diskutiert. Kinetische Untersuchungen der Copolymerisation mit Styrol zeigen, daß hier die Mayoche Copolymerisationsgleichung nicht gültig ist; der Einbau der Monomerbausteine in die wachsenden Ketten ist von der absoluten Konzentration der Monomeren abhängig.

Autoreferat

### La Société Vaudoise des Sciences Naturelles rend visite au Laboratoire de Physique de l'Université

A l'occasion de sa séance du 13 novembre dernier, la Société Vaudoise des Sciences Naturelles était invitée à visiter le Laboratoire de physique de l'Université. Précédée d'un exposé d'introduction présenté par le directeur du Laboratoire, le professeur D. RIVIER, cette visite a permis aux membres présents de la Société de passer en revue les installations et les appareils de recherche récemment mis par le Fonds National de la Recherche Scientifique à la disposition des physiciens de notre Université: Cryostats utilisant l'air et l'azote liquides, machine à Hélium liquide (ce dernier permettant l'accès aux températures de  $-270^\circ\text{C}$ , très voisines du fameux zéro absolu), électroaimant d'une puissance de 75 kW (le plus puissant de Suisse actuellement en fonctionnement et le troisième en Europe) et enfin diverses installations de métallurgie

physique, nécessaires à la préparation d'échantillons métalliques de pureté contrôlée.

Au cours de la tournée, diverses expériences suggestives comme celles de l'aimant flottant et de l'anneau supraconducteur permirent aux visiteurs de se faire une idée des problèmes de physique expérimentale attaqués par les chercheurs du laboratoire: dépendance des conductibilités électrique et calorifique en fonction du champ magnétique et de la température, propriétés magnétiques et calorifiques des supraconducteurs notamment.

Dans son exposé liminaire, le professeur RIVIER insista sur le lien étroit joignant de nos jours *l'enseignement à la recherche*, les deux activités principales d'un institut scientifique universitaire.

Il montra ensuite comment ces tâches d'enseignement et de recherche s'étaient rapidement accrues ces dix dernières années, le nombre des étudiants ayant doublé, tandis que celui des chercheurs avait quintuplé au cours de la même période. S'il a été possible au laboratoire de physique de faire face à des obligations devenues ainsi de jour en jour plus lourdes, c'est d'une part grâce au Fonds National de la Recherche Scientifique qui, sans relâche, soutient financièrement l'effort des chercheurs et d'autre part grâce à la compréhension du Département de l'Instruction publique qui a déployé de constants efforts pour mettre à disposition les locaux et les aménagements nécessaires par l'octroi de crédits extraordinaires. Mais l'obtention de tels crédits implique un ensemble de démarches, de visites et de rapports qui, parfois, entraînent une surcharge exagérée pour les physiciens responsables. Cette situation anormale est d'ailleurs aussi celle de la plupart de nos instituts universitaires. Est-il possible de lui trouver remède? Oui, pense le professeur RIVIER, et il appartient aux Universités de le faire comprendre aux autorités responsables.

#### Tagung über Abwasserreinigung

Der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute führte anlässlich einer Mitgliederversammlung am 29. November 1963 in

Zürich eine Vortragstagung durch, an welcher das Thema «Belüftungssysteme für die Abwasserreinigung mit Hilfe des Belebtschlammverfahrens» zur Sprache kam. Die biologische Abwasserreinigung wird in neuerer Zeit immer mehr mit belebtem Schlamm vorgenommen. Die wesentlichen Voraussetzungen für die gute Leistung des Systems sind die ständige Umwälzung des Abwasser-Schlamm-Gemisches und die Zufuhr von Sauerstoff in ausreichender Menge. In der Praxis existieren für die Luftzufuhr und die gleichzeitige Durchmischung von Abwasser und Schlamm verschiedenartige Einrichtungen, über welche an der Tagung eingehend berichtet wurde. – Professor A. HÖRLER, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH, Zürich, unterzog die physikalischen Grundlagen, die für den Übertritt des Sauerstoffs aus Luftblasen in das Wasser von Bedeutung sind, einer kritischen Betrachtung. Der Lufteintrag ins Wasser ist namentlich abhängig von der Größe und der Form der Blasen sowie von ihrer Steiggeschwindigkeit. Der Referent diskutierte ferner die Frage der Durchführung von Versuchen zur Bestimmung des Sauerstoffaufnahmevermögens in Modellanlagen und äußerte sich über die Wirtschaftlichkeitsberechnung bei bestehenden Anlagen. – Hierauf folgten Referate von Fachleuten, die sich mit der Entwicklung und Anwendung von Belüftungseinrichtungen befassen. – Dr. CHRIST, Essen, sprach im Auftrag der Clensol S. A., Lutry, über den «Simplex-Hochleistungskreisel, Bauart Koppers». – Dr. MUSCAT, Michelbach, referierte als Vertreter der Passavant-Werke über die Belüftungsbürsten und ihre Anwendung in Becken und Gräben. – H. BENDEL der Pista S. A., Genf, beschrieb die «Pista-Schwenkarm-Belüftung, Typ BP». – C. PAASCHENS, Von Roll AG, Zürich, vermittelte die Ergebnisse von Versuchen mit dem «Von-Roll»-Belüfter. – O. BOLLINGER, Luzern, stellte das Wesen und die Leistung der «Inka»-Belüftung dar, welche in der Schweiz durch die Firma Wartmann & Co. AG, Brugg, vertreten wird. – Im Auftrag der R. W. Fischer S. A., La Conversion, berichtete H. SAATLER, Bietigheim, über die Schuhmacher-Rohrbelüfter mit Filterzylindern.

F. Zehender

### Economie Wirtschaft Economia

#### Argentinien

Im Jahre 1962 wurde als «Beitrag des Einfuhrhandels zur wirtschaftlichen Erholung Argentiniens» ein genereller Zuschlag auf allen Einfuhren von 5% *ad valorem* verfügt. Dieser Zuschlag, der vorerst bis Ende 1963 befristet war, wird nun um ein weiteres Jahr, d. h. bis zum 31. Dezember 1964, weiter erhoben.

#### Jugoslawien

Jugoslawien hat die Liste der Waren, die nur auf Grund einer restriktiven Genehmigung eingeführt werden können, neu gefaßt und sie im Amtsblatt vom 2. Oktober 1963 veröffentlicht. Im Chemiesektor figurieren hierauf nur noch Phosphor-Düngemittel.

#### Türkei

Die türkischen Industrie- und Handelskammern verlangen in ihren Anträgen zur Einfuhrtranche für das 1. Semester 1964 eine Ermäßigung der für Einfuhren zu hinterlegenden Garantiesumme, und zwar für Industrielle von 20% auf 10% und für Importeure von 30% auf 20%. Gefordert wird ferner die Aufhebung der Sonderbewilligung für Einfuhren unter 5000 \$. Die Kammern wünschen ferner eine Änderung der Vorschriften für Einfuhren mit AID-Mitteln, da diese den Außenhandel schwer belasten. Früher habe sich der Handel mit Waren aus anderen Staaten als den USA eingedeckt. Es wird geltend gemacht, daß die Preise der AID-Waren infolge der viel höheren Frachtsätze zum Teil bis zu 60% höher liegen.

#### Marokko

Gemäß einer Verordnung vom 5. August 1963 (*Bulletin Officiel de Maroc* vom 17. August 1963) ist die Frist, in welcher Industriebetrieben, die sich in der Provinz Tanger niederlassen wollen, besondere Investitionsvergütungen gewährt werden, bis zum 18. April 1964 verlängert worden.

#### Irak

Um Schwierigkeiten beim Transfer von Devisenguthaben zu vermeiden, sollen Lieferungen nach dem Irak nur gegen Akkreditivstellung erfolgen. Die Abrede «cash against documents» ist nur in jenen Fällen zu treffen, wo zwischen den Vertragspartnern ein besonderes Vertrauensverhältnis besteht.

#### Japan

Die japanische Regierung teilte dem Internationalen Währungsfonds mit, sie beabsichtige, sämtliche noch bestehenden Beschränkungen im Devisenverkehr im Frühjahr 1964 aufzuheben. Das Datum dieser Maßnahme ist vorläufig auf den 1. April 1964 festgesetzt.

#### Spanien

Laut Erlaß vom 27. September 1963 wurde bestimmt, daß die vom Brüsseler Zollrat erlassenen Erläuterungen zur Auslegung des spanischen Zolltarifs anzuwenden sind.

### Schweizerische chemische Industrie Export/Import

*Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Oktober 1963, kumulativ für Januar bis Oktober 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahres, zeigt folgendes Bild:*

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962
Maschinen und Apparate . . . . .	223 773	1 991 633	208 253	1 856 764	144 572	1 386 743	134 514	1 314 414
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	52 265	483 011	53 001	431 753	56 704	466 951	52 252	449 394
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate . . . . .	40 727	354 251	37 343	328 578	22 259	195 140	20 347	180 002
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 513	44 820	5 944	60 658	85 315	1 121 246	92 144	1 164 083
Diverse Metalle . . . . .	53 365	424 974	43 410	391 621	159 305	1 361 232	149 208	1 455 077
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	43 479	308 911	34 870	246 193	39 954	353 701	35 491	279 847
Uhren . . . . .	159 203	1 187 697	147 922	1 143 086	4 705	38 536	3 914	36 510
Chemische Erzeugnisse . . . . .	189 285	1 660 642	156 532	1 518 392	124 825	1 084 374	109 643	1 015 187
Textilien* . . . . .	105 978	936 842	96 523	885 663	130 756	1 098 053	105 239	945 947
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	144 457	1 074 498	122 193	951 914	506 397	4 492 872	438 173	4 000 284
<b>Total</b>	<b>1 017 045</b>	<b>8 467 279</b>	<b>905 991</b>	<b>7 814 622</b>	<b>1 274 792</b>	<b>11 598 848</b>	<b>1 140 925</b>	<b>10 840 745</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +12,3% +8,4% +11,7% +7,0%

\* Ohne Position 5910.01.

*Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1963, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhr/Einfuhren zu verzeichnen:*

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962	Oktober 1963	Total Jan.-Okt. 1963	Oktober 1962	Total Jan.-Okt. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	3 176	24 354	2 205	23 134	12 732	117 437	12 747	111 178
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	58 058	509 309	49 950	453 426	35 928	311 054	30 040	300 457
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	43 244	360 405	38 717	345 071	6 301	59 614	6 394	54 776
Düngemittel . . . . .	31a	326	2 249	130	1 833	3 208	37 582	3 140	34 709
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . .	32	48 722	431 292	36 407	384 737	9 167	70 534	6 660	66 825
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	8 076	66 364	5 554	54 092	5 742	42 052	3 871	33 056
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 687	41 936	4 347	39 191	3 255	27 453	2 736	23 950
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	743	7 093	735	6 800	1 266	11 388	1 204	11 306
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	113	1 425	193	3 081	368	3 095	370	2 748
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	50	198	7	160	373	3 081	334	2 831
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	7 475	89 716	5 603	90 714	7 004	55 802	6 839	54 025
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	10 947	92 634	9 557	86 322	21 092	184 975	19 203	171 387
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div.e	3 668	33 667	3 127	29 831	18 389	160 307	16 105	147 939
<b>Total</b>		<b>189 285</b>	<b>1 660 642</b>	<b>156 532</b>	<b>1 518 392</b>	<b>124 825</b>	<b>1 084 374</b>	<b>109 643</b>	<b>1 015 187</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +20,9% +9,4% +13,8% +6,8%

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 von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives*, Vol. I. von G. ZWERC. XIV + 637 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 24.-, Subskriptionspreis \$ 21.-. Die insektizide Wirkung von DDT wurde in der Schweiz vor gut zwei Jahrzehnten entdeckt. Etwas später wurde der erfolgreiche Einsatz von Wuchsstoffen (fälschlicherweise Hormonmittel genannt) für die Unkrautbekämpfung bekannt und organische Mittel gegen Pilzkrankheiten entwickelt. Schon war die großtechnische Gewinnung und Herstellung von Vitaminen soweit in Anwendung, daß damit Nahrungs- und Futtermittel angereichert werden konnten; dagegen mußte für den Übergang von der Entdeckung und Erforschung der gegen Krankheitserreger wirksamen Antibiotika zu ihrer fabrikmäßigen Gewinnung der Weg erst noch gesucht werden. Diese heute in der Medizin nicht mehr wegzudenkenden Mittel waren zu Beginn der vierziger Jahre in bescheidenen Mengen vorhanden, aber schon Ende der vierziger Jahre war der Anfall von Nebenprodukten so groß, daß man hierfür nach einer wirtschaftlichen Verwendung suchte. Diese fand man im Zusatz zu Futtermitteln. Seit einem Jahrzehnt stehen für die nutritive Verwendung verschiedener Antibiotika gereinigte Produkte mit definierter Wirkung zur Verfügung. Ferner spielen Zusätze für Nahrungsmittel, um deren Haltbarkeit, Aussehen, Geruch und Geschmack zu verbessern, eine zunehmende Rolle. Die heutigen großtechnischen Möglichkeiten der Fabrikation, angeregt durch die überraschend günstigen Ergebnisse bei der Anwendung der modernen Mittel auf den angedeuteten Gebieten der Nahrungsmittelversorgung, führten zu einer geradezu überstürzten Entwicklung, ohne auf der ganzen Linie der notwendigen Vorsicht Rechnung zu tragen. (In den USA erreichte die Produktion von Schädlingsmitteln im weit gefaßten Sinne des Wortes [Pestizide], den Wert von nahezu 400 000 000 \$ im Jahre 1960). Das Gebot der Vorsicht ergibt sich im Zusammenhang mit eventuellen Rückständen der verschiedenen Hilfsstoffe in und auf den Nahrungsmitteln, den zahlreichen Problemen hygienischer, toxikologischer und nicht zuletzt gesetzlicher Natur. Gewiß, die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit diesen Problemen, vor allem mit dem Nachweis und der Bestimmung der Rückstände sowie deren physiologischer Wirkung befassen, nimmt lawinenhaft zu. Dem einzelnen Chemiker ist eine Übersicht über das ganze Gebiet kaum mehr möglich. Für den Kontrollchemiker wird die Aufgabe weiter durch die zunehmende Verwendung von Mischprodukten erschwert. In diesem Sinne kommt das vorliegende Buch einem dringenden Bedürfnis entgegen. Es ist in 23 Abschnitte unterteilt, die von Spezialisten des betreffenden Fachgebietes behandelt werden. Der Jurist findet eine kurze Übersicht über die Entwicklung der gesetzlichen Vorschriften in den USA. Aus dem Erlaß von 1962 interessiert vor allem die Bestimmung, daß der Beweis für die Unschädlichkeit von Schädlingsmitteln (Pestizide) und Nahrungsmittelzusätzen für die Gesundheit den Gesuchstellern für die Registrierung überbunden ist. Nach grundsätzlichen Erörterungen der analytischen Methoden, insbesondere auch über die Bestimmung der Rückstände und Nahrungsmittelzusätze, werden in den weiteren Kapiteln spezielle Methoden über Extraktion, Reinigung der Extrakte, Veraschung nach SCHÖNIGER/LISK und anzuwendende Verfahren für die Endbestimmung, meistens 20 bis 40 Seiten umfassend, beschrieben. Da es sich um die Ermittlung von  $\gamma$ - und ppm-Mengen handelt, kann die Gravimetrie nicht berücksichtigt werden. Für die Analyse kommen nur moderne physikalisch-chemische Methoden bei entsprechend apparativer Ausrüstung in Frage, wie Papier- und Gaschromatographie, sowohl für den Nachweis als insbesondere für die quantitative Bestimmung, Spektrophotometrie und Isotopentechnik. Jeder Beschreibung der Methode folgt ein Beispiel der Anwendung auf ein Schädlingsmittel oder einen Nahrungsmittelzusatz. Der Bioassay (biologischer Test mit Pflanzen, Insekten und Mikroorganismen) kommt sowohl für die Prüfung der Mittel wie für deren Nachweis in Frage. Er ist allerdings für den Identitätsnachweis nur bedingt zulässig, behält aber trotzdem seine große Bedeutung bei der Prüfung und Einführung neuer Mittel. Den Toxikologen interessieren nicht nur die Ausführungen über toxikologische Testmethoden, sondern auch die Toleranzliste, die über zweihundert Produkte umfaßt. Diese Liste wird zur Hauptsache aufgrund von Tierversuchen aufgestellt unter der Annahme, daß der Mensch im allgemeinen zehnmal empfindlicher sei, als die für den Versuch verwendeten empfindlichsten Tiere und einzelne Personen schließlich nochmals zehnmal höhere Empfindlichkeit aufweisen können. Für

die Beurteilung des Sicherheitswertes der Analysen ist ein Kapitel über die statistische einfache und varianzanalytische Fehlerkritik beigelegt. Das Buch ist ein Übersichtsbericht und damit in erster Linie eine wertvolle und ebenso interessante Einführung in die Probleme, die sich im Zusammenhang mit der zunehmenden Verwendung und insbesondere mit dem Nachweis von Rückständen der Schädlingsbekämpfungsmittel im weit gefaßten Sinne des Wortes (Pestizide) und ihrer Metabolite sowie der Nahrungs- und Futtermittelzusätze ergeben. Jedes Kapitel besitzt einen Literaturnachweis, wodurch das Nachschlagen der Originalarbeiten erleichtert wird. Für die Bände II, III und IV sind weitere Vorschriften für Analysemethoden angekündigt, die entweder von den Autoren selbst oder aber von erfahrenen Spezialisten beschrieben werden. L. Gisiger

*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. Dieses Buch ist das erste einer neuen Serie und stellt die logische Entwicklung der drei Bände *Nucleic Acids* von CHARGAFF und DAVIDSON dar. Es ist vorgesehen, daß weitere Bände dieser Serie in den nächsten Jahren (nicht in bestimmten Zeitabständen) folgen werden. Mit der in allen Gebieten der Biochemie immer größer werdenden Literatur ist die Begründung dieser «Progress»-Serie sehr zu begrüßen. Um so mehr, da sie verspricht, eine für solche Serien ungewöhnliche Eigenschaft zu besitzen. Dieses erste Buch enthält nämlich Beiträge, die fast alle ein sehr hohes Niveau haben. Dies ist auch z. T. eine Folge der Kriterien der Auswahl der einzelnen Gebiete: Man hat nämlich versucht, nicht eine ausgeglichene Übersicht aller Gebiete der Biochemie der Nucleinsäuren, sondern nur diejenigen zu berücksichtigen, die in den letzten Jahren besonders fruchtbar waren. Die vorwiegend biologischen Kapitel behandeln somit die Biosynthese der Desoxynucleinsäuren und Ribonucleinsäuren (BOLLUM, SMELLIE, HURWITZ und AUGUST, GRUNBERG-MANAGO) und die Rolle der Ribonucleinsäuren in der Proteinsynthese (LIPMANN, CRICK). In den «chemischen» Kapiteln werden vorwiegend die makromolekularen Eigenschaften der Nucleinsäuren (vor allem der Desoxynucleinsäure) besprochen (BENDICH und ROSENKRANZ, MARMOR ROWND und SCHILDKRAUT, SPIRIN, LUZZATI, WACKER). Im ganzen ein vorzügliches Buch, das eines der spannendsten Gebiete der heutigen Biochemie behandelt. G. Semenza

*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. Der dritte Band, herausgegeben von P. DELAHAY, enthält wie die vorangehenden Bände fünf zusammenfassende Abhandlungen über spezielle Gebiete der Elektrochemie, alle verfaßt von Autoren, deren Namen dem Elektrochemiker bestens bekannt sind. Während jedoch der zweite Band mehr technologischen Fragen gewidmet war, stehen beim vorliegenden, wie schon beim ersten, Themen der reinen Elektrochemie im Vordergrund. J. E. B. RANDES gibt einen knappen Überblick über die die Grenzfläche zwischen Elektrolytlösung und Gasphase betreffenden Ergebnisse. Y. N. AGAR behandelt thermogalvanische Zellen vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse. M. FLEISCHMANN und H. R. THIRSK diskutieren die Metallabscheidung und Elektrokristallisation. Der Abhandlung mangelt nach Auffassung des Rezensenten die leichte Lesbarkeit, die sonst englischsprachige Texte häufig in so angenehmer Weise auszeichnet. D. A. VERMILYEA berichtet über anodische Filme. Obschon dasselbe Thema kürzlich auch in monographischer Form (L. YOUNG, *Anodic Oxide Films*, 1961) vorgelegt wurde, nimmt man die kürzere und dennoch abgerundete Darstellung des Autors gerne zur Kenntnis. Den Schluß bildet ein Bericht von A. N. FRUMKIN über Wasserstoffüberspannung und Adsorptionsphänomene, als Fortsetzung eines gleich betitelten Berichtes im ersten Band der Reihe. K. Huber

*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 42 s. Mit diesem Band, dem vierten in der Pergamon-Press-Reihe «Monographs on Inorganic Chemistry» (Herausgeber H. TAUBE und A. G. MADDOCK) wird ein Gebiet synoptisch dargestellt,

welches wie kaum ein anderes darunter leidet, daß die explosive Entwicklung der modernen anorganischen Chemie nicht genügend in die Breite wirkt. So ist es ein wesentliches Handicap der weit vorausgeleiteten silicium-organischen Chemie, daß vergleichende chemische und physikalische Daten über die «Koordinationssphäre» des Zentralatoms Si nicht vorhanden oder auch nur nicht kompiliert sind. Diesem Manko schafft das vorliegende Bändchen jede nur wünschbare Abhilfe. Die hier angestrebte Systematik bezieht sich nicht auf Substanzen oder Reaktionen, sondern auf Bindungen. Der Aufbau und Zerfall einer chemischen Bindung sollte sich im idealen Fall zurückführen lassen auf allgemeine physikalische Größen der Reaktionspartner – der Versuch, die chemische Bindung in den Vordergrund zu stellen, bedeutet daher den Sprung von der deskriptiven zur erklärenden Chemie, welcher in der kontinentalen synoptischen Literatur immer noch zu selten gewagt wird. – EBSWORTH zieht alle, auch die modernsten und noch keineswegs interpretationsfesten Meßtechniken (Kernquadrupolmomente,  $C^{13}H^1$ -Spin-Spin-Kopplung) mit großem Geschick heran und wertet alle zur Verfügung stehenden spektralen Daten zur Erklärung von Bindungsverhältnissen in Grund- und Anregungszustand auf MO-theoretischer Basis aus, ohne je den Boden der Chemie unter den Füßen zu verlieren. Er legt demgegenüber wenig Wert auf die Darstellung verfahrenstechnischer Details. Erwähnenswert ist die exakt-kritische Form, mit welcher nur zu oft *ad hoc* mißbrauchte theoretische Allgemeinprinzipien (Elektronegativität) angewandt werden. Das umfangreiche Zahlenmaterial ist übersichtlich zusammengestellt. Das Werk gibt ferner äußerst exakte und vielseitige Literaturhinweise und enthält einen umfangreichen, sehr sorgfältig geführten Index. Trotz seines relativ hohen Preises dürfte es vor allem für den theoretischen Anorganiker und den Molekularphysiker unentbehrlich sein.

P. Hemmerich

*Organic Syntheses*. Collective Volume IV. Von N. RABJOHN. XIV + 1036 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 125 s. – Der vorliegende Sammelband enthält die überprüften Herstellungsverfahren von etwa 360 organischen Verbindungen der Jahrbände Vol. 30 bis 39 (vgl. Besprechung der Vol. 38 und 39 in der *Chimia* 14, [1960] 271). Das wertvolle Werk ist dem Mitbegründer der *Organic Syntheses*, Professor ROGER ADAMS gewidmet (Bild). Es enthält zahlreiche Verbesserungen. Überarbeitungen von Herstellungsverfahren sowie eine beträchtliche Anzahl von Hinweisen auf die Gefährlichkeit mancher Verbindungen und Herstellungsverfahren, wie sie sich bei verschiedentlicher Nacharbeitung ergeben haben. Ferner wurden neue Verfahren für die Darstellung von 2,3-Diphenylbernsteinsäurenitril, Azodicarbonyldiäthylester und Mucobromsäure aufgenommen. In diesem Zusammenhang sind noch zwei kontinuierlich arbeitende, allgemein anwendbare Apparaturen erwähnenswert, welche bei beträchtlicher Herabsetzung der Reaktionszeit bessere Ausbeuten liefern. So wurden mit ihrer Hilfe hergestellt: Benzoylaceton, Benzalmononester, 3-Carboxy-4-hydroxychinolin, 4-Benzal-2-phenyl-5-oxazolone, Oleychlorid und andere höhere Fettsäurechloride. Die zweite Apparatur, eine Modifikation der ersten, wird bei Reaktionen mit großen Lösungsmittelmengen oder großem Reagensüberschuß verwendet, wenn eine Vergrößerung des Gesamtvolumens vermieden werden soll. Weitere nützliche Apparaturen sind z. B. eine für Tieftemperaturdestillation des Vinylacetylen und eine Austauscherkolonne zur Isolierung reiner Aminocapronsäure. Der Abschnitt «Methods of Preparations», der jeder Herstellungsprozedur angefügt ist, ist bezüglich Literatur bis Juni 1960 (*Chemical Abstracts*, Vol. 54) ergänzt worden. Das für das organische Laboratorium unentbehrliche Handbuch ist außer dem Inhaltsverzeichnis noch mit sieben Registern ausgestattet, welche nach Reaktionstypen, Verbindungsklassen, Summenformeln geordnet sind. Neu seit dem 3. Coll. Vol. ist noch ein Verzeichnis von Lösungsmitteln und Reagentien und neuerdings ein Autorenregister aufgenommen worden. – *Organic Syntheses Coll. Vol. IV* wird ebenso wie seine drei Vorgänger für die Praxis und den Hochschulunterricht als «garantiert funktionierende Literaturpräparate» unentbehrlich sein. Druck und Ausstattung des Werkes sind wie gewohnt, vorzüglich.

H. Schaltegger

*Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel*. Von J. BÜCHI, Chemische Reihe, Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiet der exakten Wissenschaften, Band 15. 744 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel / Stuttgart 1963. Gebunden Fr. 96.–. – Nach einer Einleitung werden im umfangreichen zweiten Kapitel sehr eingehend die verschiedenen Arbeitsgebiete der Arzneimittelforschung behandelt. Die Probleme der Gewinnung und der analyti-

schen, biologischen und klinischen Beurteilung der Arzneistoffe und ihrer Verarbeitung zur Arzneiform werden überzeugend dargestellt. Die weiteren Kapitel 3 und 5 erörtern die Theorien über die Abhängigkeit der pharmakologischen Wirkung von der chemischen Konstitution einerseits und vom physikalisch-chemischen Verhalten andererseits. Schließlich werden noch in zwei gesonderten Kapiteln die aktuellen Fragen des Schicksals des Arzneistoffs im tierischen bzw. menschlichen Organismus, der Metabolitenbildungen und der Ausscheidung sowie der Wirkungsweise zur Sprache gebracht. – Das Buch ist als Monographie konzipiert. Die gründliche Orientierung über die behandelten Gebiete vermittelt einen umfassenden Überblick. Es zeigt eindrucklich, daß eine chemische Substanz nur nach Erfüllung sehr vieler Bedingungen in den Arzneischatz eingeführt werden kann. Zugleich wird erhellt, daß der einzelne längst nicht mehr in der Lage ist, einen Arzneistoff zu «erfinden», sondern daß nur noch die systematische Zusammenarbeit der vielfältigen Forschungsrichtungen zum Ziele führt. – Zugleich dürfte das Buch berufen sein, das gegenseitige Verständnis der Biologen, Pharmakologen, Mediziner, Apotheker usw. für die mannigfachen Probleme in der Arzneimittelforschung zu fördern. – Das Buch kann den Angehörigen und Studenten aller betreffenden Disziplinen bestens empfohlen werden.

K. Leupin

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Magnetism*. A Treatise on Modern Theory and Materials, Vol. III. Von G. T. RADO und H. SUHL. XVI + 623 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 18.00.
- Progress in Isotope Geology*. Von K. RANKAMA. XVIII + 705 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York 1963. Gebunden 150 s.
- Stofftransport durch Membranen*. Von R. SCHLÖGL. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 9. XII + 123 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1964. Gebunden DM 24.–.
- Vitamin-Bestimmungen*. Von R. STROHECKER und H. M. HENNING. Herausgeber: E. Merck AG, Darmstadt. 365 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 42.–.
- Lehrbuch der allgemeinen Pharmakognosie*. Von E. STEINEGGER und R. HÄNSEL. XII + 295 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 69.–.
- Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTHMER), Vol. 2: *Aluminium Compounds to Azo Dyes*. 2. Auflage. XVI + 910 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York 1963. Subskriptionspreis £ 13.0.0 pro Band. Einzelpreis £ 16.18.0 pro Band.
- Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren*. Historische Entwicklung und chemische Grundlagen. Von O. BAYER. 48 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Broschiert DM 6.80.
- Topics in Modern Chemistry*. Von J. MANDLERBERG. XII + 228 Seiten. Cleaver-Hume Press, London 1963. Gebunden.
- Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. I, Part II. Von H. STEPHEN und T. STEPHEN. 970 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 12, 10 s.
- Liquid-Liquid Equilibrium*. Von A. W. FRANCIS. Interscience Library of Chemical Engineering and Processing, Vol. III. X + 288 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1963. Gebunden 90 s.
- Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, Vol. VII, Part I. Von R. T. HOLMAN. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. VIII + 164 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Kartonierte 40 s.
- Chimie*, Tome I. Von J. JODOGNE und A. DESSART. Onzième Edition. 447 Seiten. Verlag De Boeck, Bruxelles 1963. Broschiert.
- Mathematical Methods in Chemical Engineering*. Von V. G. JENSON und G. V. JEFFREYS. XII + 556 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 100 s.
- Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen*. Von D. OSTEROTH. VIII + 195 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1964. Gebunden DM 58.–.
- Living Molecules*. Von J. N. DAVIDSON. Lectures Series 1963, Nr. 1. 17 Seiten. The Royal Institute of Chemistry, London 1963. Broschiert.
- Quantitative Evaluation of Substituent Effects by Electronic Spectroscopy*. Von J. N. MURRELL. – *Quantitative Aspects of Aromatic Substitution*. Von R. O. C. NORMAN. Lecture Series 1963, Nr. 2. 32 Seiten. The Royal Institute of Chemistry, London 1963. Broschiert.

*Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.* Von H. AUERHOFF. Zweite, neubearbeitete Auflage. XII + 465 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Gebunden DM 45.-.

*Schweizerische Techniken.* Sonderdruck der Schweizerischen Technischen Zeitschrift. 70 Seiten. Verlag Böhler & Co. AG, Wabern/Bern. Broschiert Fr. 2.-.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lyogen V* in der kontinuierlichen Färberei der Wolle. *Lyogen V* ist ein Farbstoffüberträger, dessen Verwendung zum Färben und Bedrucken von Wolle von der Firma SANDOZ AG, Basel, in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden ist und der sich im Vigoureuxdruck bereits bestens eingeführt hat. Über seinen Einsatz in diesem Verfahren orientiert das soeben erschienene Zirkular 301. Seine Hauptvorteile sind bekanntlich die Verkürzung der Dämpfzeit, die erhöhte Farbtiefe und die Reinheit der so erzielbaren Melangen sowie verbesserte Echtheiten, insbesondere eine erhöhte Pottgingechtheit.

Inzwischen ist es nunmehr in Zusammenarbeit mit der Textilindustrie gelungen, unter Verwendung von *Lyogen-V*-Spezialrezepturen zum kontinuierlichen Färben von Wolle in verschiedenen Verarbeitungsstadien, insbesondere als Kammzug, zu entwickeln, die patentrechtlich unabhängig sind. Nach diesen Rezepturen werden die Fasern besonders geschont, was für die Weiterverarbeitung der Wolle ein wesentlicher Vorteil ist. Eine bewährte Klotzflotte enthält z. B. 5% Omegachromschwarz P 210%, 2% Harnstoff, 1% Johannisbrotkernmehl, 0,2% Terpentinöl, 3,5% Chromfluorid, 2% *Lyogen V*, 0,5 bis 1% Ameisensäure 85%.

Nach dem Foulardieren wird gedämpft, auf der Lisseuse gewaschen und getrocknet. *Lyogen V* kann ebenfalls mit Erfolg zum Färben von Wolle/Nylon-, Nylon/Viscose- und Wolle/Polyester-Mischungen eingesetzt werden. Im letzteren Fall werden ® *Foron*- und ® *Lanasyn*farbstoffe zusammen mit *Lyogen V* foulardiert und auf einer Pad-Roll-Anlage konditioniert. Anschließend wird, je nach Echtheitsansprüchen, entweder gespült, getrocknet, thermofixiert oder getrocknet, thermofixiert, gespült und nochmals getrocknet.

*Ultradisperse* ® *Foron*farbstoffe, *Xylenecht-P*-, *Brillantalarizarinwalk*-, ® *Lanasyn*- und *Lanasynreinfarbstoffe* auf Polyester/Wolle-Mischungen. Die soeben erschienene neue Musterkarte der SANDOZ AG, Basel, behandelt eingehend eine Reihe von Färbeverfahren für Mischungen aus Polyesterfasern und Wolle. Einleitend wird die Vorbehandlung des Färbegutes besprochen, wobei besonders die Entfernung kationischer und metallischer Rückstände von der Faser berücksichtigt wird. Dafür wird eine Vorbehandlung mit ® *Sandopan TFL extra* und Ameisensäure 85% empfohlen. Ein besonderes Kapitel ist dem Dispergator und Anschmutzen des Wollanteils durch Dispersionsfarbstoffe gewidmet. ® *Lyogen WD* und das neue ® *Lyocol PO* vermögen im sauren, mit Ammonsulfat und Ameisensäure gepufferten Färbebad den Anschmutzungsgrad weitgehend zu verringern und damit die Echtheiten der Färbungen zu verbessern. Als Carrier werden für sämtliche Verfahren solche auf *o*- und *p*-Phenylphenol-Basis oder, für geschlossene Apparaturen, ® *Dilatin DB* und *TC* empfohlen. Für die Zwischen- und Nachreinigung hat sich ® *Ekalin F* ausgezeichnet bewährt.

Als Färbeverfahren sind im einzelnen beschrieben: Einbadverfahren für *Foron*- und Säurefarbstoffe unter Zusatz von *Lyogen WD* und *Dilatin DB* oder *TC* sowie ein vereinfachtes Zweibadverfahren für *Foron*- und *Lanasyn*farbstoffe, ebenfalls unter Zusatz von *Lyogen WD*. Dieses Verfahren kann auch einbadig durchgeführt werden, sofern *Lyocol PO* als Dispergator verwendet wird und helle bis mittlere Töne zu färben sind. Schließlich sind noch ein Einbadverfahren für *Foron*- und *Metomegachrom*farbstoffe sowie ein solches für die *Foronschwarz*marken angegeben. Die Beschreibung von Färbeverfahren über 100°C und für Stückware auf dem Baumfärbeapparat beschließen den Textteil.

Im Musterteil ist die Reihe der *Foron*farbstoffe auf Polyester-gewebe illustriert und der Grad der Wollanschmutzung durch die Dispersionsfarbstoffe in Gegenwart von *Lyogen WD* veranschaulicht. Weitere Illustrationen zeigen die Einstellung der *Foron*-Nuance mit entsprechenden Wollfarbstoffen auf Polyester/Wolle-Mischgewebe. Schließlich ist der Musterkarte ein Modeteil angegliedert, der anhand von 35 Illustrationen Möglichkeiten für Damen- und Herrenkleiderstoffe zeigt. Für sämtliche Färbungen sind die wichtigsten Echtheiten angeführt. Musterkarte 1433.

® *Printofixgelb SR*. *Printofix*farbstoffe der SANDOZ AG, Basel, sind ausgesuchte Produkte für den Pigmentdruck auf Cellulose- und synthetischen Fasern, die preiswerte Drucke mit hohen Licht-, Kochwasch- und Reibechtheiten ergeben. *Printofixgelb SR*, ein neues Pigment der Azoreihe, fügt sich vorzüglich in diese Reihe ein. Es besitzt ebenfalls eine hohe Lichtechtheit und ist besonders in der Trockenreinigung mit Perchlor- und Trichloräthylen gut beständig. *Printofixgelb SR* kann nicht nur mit *Printofix PF 57*, sondern auch mit anderen bekannten Bindern gedruckt werden.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

*Viscofilgelb SR Teig*. Mit *Viscofilgelb SR Teig* hat die SANDOZ AG, Basel, ein neues Produkt auf Basis eines Azopigments herausgebracht, das sich besonders für die Spinnmassefärberei von Zellwolle eignet. *Viscofilgelb SR Teig* besitzt sehr gute Wasch-, Schweiß-, Lösungsmittel- und Überfärberechtheiten und in dunklen Tönen eine ausgezeichnete Lichtechtheit. Seine hohe Ausgiebigkeit ermöglicht die Herstellung billiger Goldtöne und die Verwendung als kostensenkende Mischkomponente für Braun- und Grünnuancen. Selbst für tiefe Töne ist nur ein geringer Pigmenteinsatz notwendig, eine Eigenschaft, die sich günstig auf den Spinnverlauf und die Fasereigenschaften auswirkt.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

® *Cibacronscharlach 2G-E*, ein Originalprodukt der CIBA, wird als neuer Reaktivfarbstoff mit hoher Substantivität vor allem zum Färben von Cellulosefaserstoffen nach dem *Ausziehverfahren* empfohlen, kann aber auch nach den Foulardverfahren angewendet werden. Der gut lösliche, sehr ausgiebige, nicht elektrolytempfindliche Farbstoff ergibt reine Scharlachöne von guter Lichtechtheit, guter Chlorenchtheit und guter Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit. Er zeigt eine gute Faser/Farbstoff-Bindungsstabilität. Die Färbungen sind für PVC-Beschichtungen, Gummierungszwecke und Kunstharzappreturen geeignet. Für das Färben von Wolle und für den Druck wird der Farbstoff nicht empfohlen.

® *Cibacronbrillantrot 2B-E*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer Reaktivfarbstoff für die Färberei mit spezieller Eignung für das Auszieh- und das Kaltverweil-Verfahren. Es zeichnet sich gegenüber der älteren Marke *Cibacronbrillantrot 3B-A* durch bessere Farbstoffausbeute im Ausziehverfahren aus. *Cibacronbrillantrot 2B-E* ergibt auf Cellulosefaserstoffen ein brillantes, blaustichiges Rot von guter Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit. Die Färbungen sind überdies gut chlorecht. Der Farbstoff ist sehr gut löslich und zeigt eine gute Faser/Farbstoff-Bindungsstabilität. Er ist für Gummierungszwecke, PVC-Beschichtungen und Kunstharzappreturen geeignet. Für das Färben von Wolle und für den Druck wird *Cibacronbrillantrot 2B-E* nicht empfohlen.

® *Terasil*-/® *Cibacetorange 5 RL mikrodispers Granulat*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine rotstichige Orangemarke von sehr guter Lichtechtheit, hervorragender Sublimierbarkeit und sehr hohen Fabrikations- und Gebrauchsechtheiten. In der Färbung wird das neue Produkt nur als *Terasil*-Farbstoff für Polyesterfasern empfohlen, im Druck ist es zudem als *Cibacet*-Farbstoff für Acetat- und Triacetatfasern geeignet. Der Farbstoff baut gut auf, ist alkaliecht, weist eine gute Wollreserve auf und bildet ein wertvolles Kombinationselement.

® *Neocapadermtiefschwarz Pulver* ist eine für die Herstellung von schwarzen Ledern besonders ausgearbeitete Spezialmarke, welche gute Deckkraft mit hoher Farbstärke und Ausgiebigkeit vereinigt. Sie ergibt ein neutrales, tiefes Schwarz und zeichnet sich durch einfache Anwendung, sowohl in der Glanzstoß- als auch in der Plastikzurichtung, aus.

® Registrierte Marke.

## New Mechanistic Interpretation of E2 Reactions

By JOSEPH CSAPILLA\*

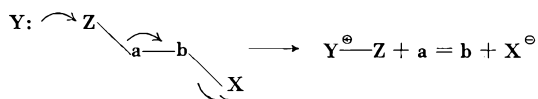
### Abstract

The driving-force for the rate enhancement of  $\alpha$ -substituents with a -M-effect in Sn2 and E2 reactions (U-shaped Hammett  $\rho$ -curves) has been re-examined. Instead of orbital overlap between the nucleophile and the -M-group (energetic acceleration), as most of the existing explanations state, the enhanced probability of the collision of the reaction partners (acceleration by entropy) is suggested to account for this phenomenon. A new transition state is proposed for the base-induced *trans*-eliminations which emphasizes the nucleophilic role of the base. The following problems involving elimination reactions will be discussed with the help of the new transition state: difference between thermodynamic and kinetic basicity; why *trans*-eliminations are generally favored over *cis*-eliminations; substituent isotope effects; orientation; competition between Sn2 and E2 reactions; and solvent effects in the debrominative decarboxylation reactions.

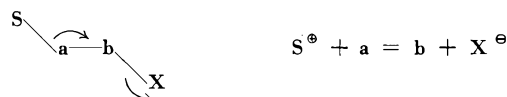
Although E2 reactions have been extensively and well reviewed,<sup>1</sup> some features of them cannot convincingly be explained. The new general transition state proposed in this article is believed to account somewhat better for what happens in E2 reactions than does the presently accepted or "classical" one. In the discussions which follow, the discrepancies in current explanations will be pointed out, and a comprehensive and consistent picture for the situation existing in a molecule experiencing these reactions will be presented.

The heterolytic  $\beta$ -elimination reactions are of two major types:

#### a) eliminations induced by base



#### b) and fragmentation reactions<sup>2</sup>



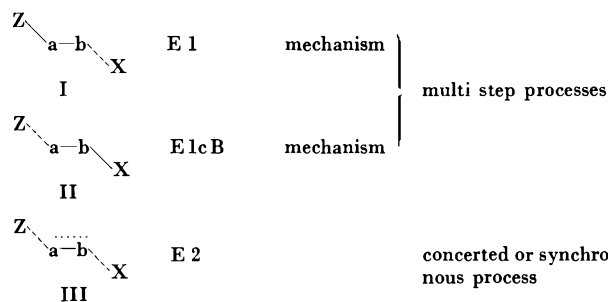
The atoms a and b are capable of bearing double or triple bonds, e. g. C, N, O.

X is a nucleofuge<sup>3</sup> such as halogen, -OSO<sub>2</sub>R, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-, HO- etc., while Z is an electrofuge<sup>3</sup> such as H, halogen, etc.

Y is a group of atoms with a lone pair of electrons such as RO<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>, >N<sup>-</sup>, Hal<sup>-</sup>, >N<sup>-</sup>, etc.

S is a group of atoms which is capable of giving up its binding electron pair to a, e. g.,  $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---}\ddot{\text{N}}\text{---} \\ | \end{array}$ , -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> etc.<sup>2</sup>

According to the present state of the theory,<sup>1</sup> there are three different possibilities for the timing of bond-breaking in the transition state:



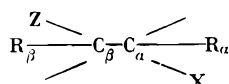
<sup>2</sup> C. A. GROB and F. OSTERMAYER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1119, and preceding papers.

<sup>3</sup> There is no systematic nomenclature in the literature concerning the groups X, S and Z. These groups are the so-called departing or leaving groups, especially X, but a proper attributive, which indicates which group respectively gives up or retains its binding electron pair with the corresponding carbon atom in the ground state in order to proceed to the final state, is still lacking. In the ground state of the substrate, X necessarily has to be termed as an electrophilic leaving group (S and Z are then consequently nucleophilic groups) but unfortunately the appearance of the nucleophile X<sup>-</sup> in the product (final state consideration) confuses the picture. MATHIEU, ALLAIS and VALLS [*Angew. Chem.* 72 (1960) 71] introduced the terms «nucleofuge» and «electrofuge» Austritt (leaving, departure) to characterize the heterolysis of the C-X and respectively C-S and C-Z bonds. Perhaps the confusion will not be substantially decreased but the nomenclature becomes more meaningful, and therefore in this article X will be termed nucleofuge and S and Z will be termed electrofuge.

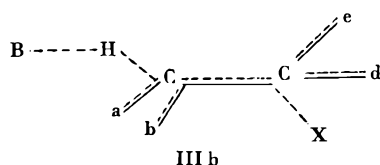
\* Present address: American Cyanamid Company, Stamford (Connecticut).

<sup>1</sup> a) C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953, p. 420-72.  
 b) D. J. CRAM, *Olefin-Forming Elimination Reactions*, in *NEWMAN'S Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956, p. 305-48.  
 c) E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Henry Holt & Co., Inc., New York 1959, p. 472-504.  
 d) J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, Second Edition, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1962, p. 186-212.  
 e) J. F. BUNNETT, *Angew. Chem. (International Edition)* 1 (1962) 225.  
 f) D. V. BANTHORPE, *Elimination Reactions*, in *Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam / London / New York 1963.

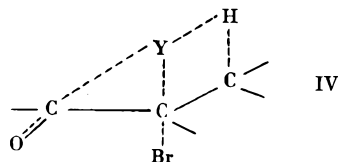
In most cases a and b are carbon atoms, so the molecule may be substituted on these two atoms:



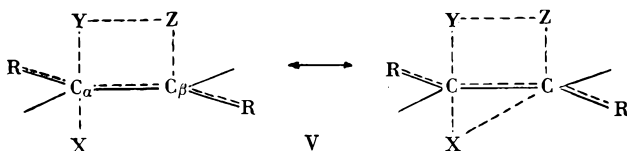
The "classical" E2 transition state (III), originally proposed by INGOLD<sup>4</sup> does not explain the discrepancy between kinetic and thermodynamic basicity and does not allow a clear understanding of the influence of the groups R<sub>α</sub> and R<sub>β</sub>, especially if they are aryl groups, on the rate and activation parameters of a given reaction. CRAM's<sup>1b</sup> transition state tries to express INGOLD's basic idea as a possible conjugation or hyperconjugation with the incipient double bond and groups a, b, e and d; but this picture is not specific enough in nature:



The transition state of the merged substitution and elimination reaction<sup>5</sup> (IV), suggested by CROMWELL<sup>5c</sup>, tries to explain the great reactivity of α-halo ketones, but the picture does not correspond to the activation parameters of these reactions and other related eliminations:



In order to discuss the influences of structure and medium, it seems necessary to propose a new picture for the transition state, since no variant of the E2 transition state (III), affords a consistent understanding of the presently available data concerning elimination reactions:



The dotted lines indicate a possible orbital overlap between the corresponding two atoms or groups

This representation of a general transition state for *trans*-elimination reactions is related to the transition

<sup>4</sup> W. HANHART and C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 1927, 977, and ref. 1a.

<sup>5</sup> a) S. WINSTEIN, D. DARWISH and N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2915.

b) E. L. ELIEL and R. S. RO, *Tetrahedron* 2 (1958) 353.

c) D. N. KEVILL and N. H. CROMWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3815, and D. N. KEVILL, P. H. HESS, P. W. FOSTER and N. H. CROMWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 983, and preceding papers.

state of the merged substitution and elimination reactions (IV), proposed by CROMWELL<sup>5c</sup>, but Y does not overlap with R<sub>α</sub> in the transition state. In the following an attempt will be made to apply this transition state to various problems encountered in elimination reactions, and thereby to obtain more satisfactory explanations for these problems than is possible by the "classical" E2 transition state (III).

### A. The Role of the Base Y

The observation that there is occasionally a difference between thermodynamic and kinetic basicity has been discussed.<sup>6</sup>

It is noteworthy that HX can be eliminated from tertiary halides, which are resistant to Sn2 reactions, by means of strong nucleophiles<sup>7,8</sup> (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>); but very strong bases such as alkoxide ion tend to retard the elimination reaction.<sup>8</sup>

Not only does the substrate reveal this remarkable discrimination toward the base, but also the base attacks in several cases in an unusual manner, as it is demonstrated by the following examples:

a) PFEIFFER observed that from cinammic acid dibromide and stilbene dibromide and its substituted derivatives, not only hydrogen bromide is eliminated by pyridine and potassium hydroxide but also bromine.<sup>9</sup>

b) *trans*-1,2-Dibromindane-2-carboxylic acid loses only bromine upon treatment with sodium hydroxide in methanol.<sup>10</sup>

c) N,N-diethylcinnamamide dibromide leads exclusively to the *trans*-cinnamamide derivative with various bases.<sup>11</sup>

If the classical E2 transition state (III) governs the elimination, it is not readily apparent why there should be a difference between thermodynamic and kinetic basicity and, on the other hand, why the base does not attack the hydrogen instead of the electrofugal bromine, especially since the hydroxide ion is much more reactive toward the hydrogen than toward the bromine atom because the HO-H bond is more stable than the HO-Br bond.

It is not readily apparent either why the β-phenyl group, in some cases,<sup>5,8</sup> has no directive influence on product formation; i. e., the new bond between the base and proton in the transition state of the rate determining step appears unimportant. This fact is unusual because, among others, 2-phenylethyl bromide eliminates hydro-

<sup>6</sup> J. F. BUNNETT, C. F. HAUSER and K. V. NAHABEDIAN, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 305.

<sup>7</sup> a) P. B. D. DE LA MARE and C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.* 1956, 41.

b) S. WINSTEIN, S. SMITH and D. DARWISH, *Tetrahedron Letters* 16 (1959) 24.

<sup>8</sup> J. F. BUNNETT, G. T. DAVIS and H. TANIDA, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1606.

<sup>9</sup> P. PFEIFFER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 45 (1912) 1810, and 48 (1915) 1048.

<sup>10</sup> J. CSAPILLA, unpublished results.

<sup>11</sup> A. J. SPEZIALE and C. C. TUNG, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1353.

gen bromide > 300 times as fast as ethyl bromide.<sup>12</sup> With the bifunctional role of the base (base and nucleophile) in the mechanism proposed it is easy to explain these anomalies. The stronger the nucleophilic participation of the base the weaker must be the base-H bond. A strong nucleophilic participation is necessary a) in the  $\alpha$ -bromoketones<sup>5c</sup> because of the deactivated C-Br bond,<sup>13</sup> and b) in the tertiary halides because of the steric hindrance to nucleophilic participation. Such hindrance to this participation requires readily polarizable bases such as mercaptide in order to form an effective Y----C bond from a relatively long distance; but the strongly deformed electron shell of the base probably does not allow additional strong orbital overlap with the proton.

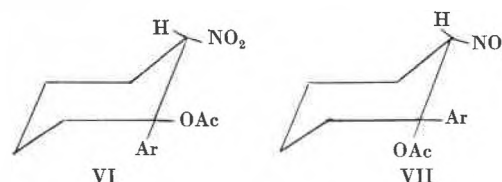
The above-mentioned bromine eliminations from various activated systems (this term will be defined later), which reveal either a *cis*-effect<sup>14</sup> or *cis* arrangement of the leaving groups in the competitive hydrogen bromide elimination, also suggest that the bond-breaking between the electrofuge (H<sup>+</sup> or Br<sup>+</sup>) and C <sub>$\beta$</sub>  is negligible in the transition state. This is further supported by the following example:<sup>10</sup> acetone is not well known to be a nucleophile,<sup>15</sup> but the spontaneous debromination of *erythro-p*-methoxycinnamic acid dibromide in pure acetone at the boiling point can best be explained by the nucleophilic participation of acetone in the process. The character of this nucleophilic participation may be not only electrostatic in nature (field effect or solvation effect),<sup>16</sup> but in addition, to a certain degree, of a covalent bond-forming nature.

## B. The Role of R

It is reasonable to assume that *the elimination proceeds faster when the independent ionization of the bonds C-X and C-H occurs readily*. As a matter of fact, R <sub>$\beta$</sub>  exhibits a positive Hammett  $\rho$ -curve<sup>17</sup> just as expected. The influence of R <sub>$\alpha$</sub>  is less simple. Under solvolytic conditions, R <sub>$\alpha$</sub>  with a negative  $\sigma$  value accelerates, and with a positive  $\sigma$  value slows down the reaction, e. g., Sn1 reactions correlate well with the  $\sigma^+$  values,<sup>18</sup> but the elimi-

nation does not. Similarly, elimination as for the Sn2 reactions,<sup>19</sup> the plot of the Hammett  $\sigma\rho$ -function is U-shaped. This is to be seen in reaction (2) (cf. the corresponding table) and in the following observation:<sup>10</sup> The rates of bromine elimination from cinnamic acid dibromide and its *p*-substituted derivatives and from the corresponding methyl esters by means of iodide ion in acetone increase in the order: CH<sub>3</sub>O > NO<sub>2</sub> > H. The velocity of the hydrogen bromide elimination by hydroxide ion from the methyl esters also increase in the same order.

BORDWELL and co-workers have recently found that introduction of an electron-withdrawing substituent into the benzene ring in VI and VII increased the rate of elimination.<sup>20</sup>



The fact that -M-groups<sup>21</sup> accelerate the elimination is also supported by the easy elimination of HX from  $\alpha$ -halo ketones, even with bromide ion as base<sup>5c</sup>.

As in the Sn2 reaction<sup>19d,e</sup>, there are two competitive possibilities to explain the rate enhancement by -M-substituents. One is given by CROMWELL (acceleration by extended orbital overlap),<sup>5e</sup> but his transition state (IV), does not reflect the activation parameters of reactions (1), (2) and (3). It seems more probable that *the acceleration is due to the higher probability of a successful collision of the reaction partners*. This is illustrated by the activation parameters for the reactions (1), (2) and (3).

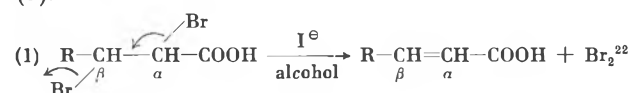


Table 1. Kinetic Effects for Reaction (1)

R	$k_{\text{rel}}$	E	P (A = PZ)
H	1.00	19.2	0.007
CH <sub>3</sub>	0.28	17.9	0.000 13
COOH	2.5	19.6	0.022

<sup>12</sup> M. L. DHAR, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and S. MASTERMAN, *J. Chem. Soc.* 1948, 2055.

<sup>13</sup> S. OAE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4030.

<sup>14</sup> D. Y. CURTIN, *Thirteenth National Organic Chemical Symposium*, Ann Arbor, Michigan, June, 1953, abstract of papers, p. 40-9.

<sup>15</sup> H. WEINER and R. A. SNEEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2181.

<sup>16</sup> Cf. the phenomenon of backside solvation by C. A. GROB and F. A. JENNY, *Tetrahedron Letters* 23 (1960) 25.

<sup>17</sup> a) C. R. HAUSER, J. W. LEMAISTRE and A. E. RAINSFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 1056.

b) W. H. SAUNDERS, JR., C. B. GIBBONS and R. A. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4099, W. H. SAUNDERS and D. H. EDISON, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 138, and preceding papers.

c) C. H. DEPUY and C. A. BISHOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2532.

d) S. J. CRISTOL and W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3005.

e) C. H. DEPUY, R. D. THURN and G. F. MORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1314.

<sup>18</sup> H. C. BROWN and Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1913.

<sup>19</sup> a) J. W. BAKER and W. S. NATHAN, *J. Chem. Soc.* 1935, 1840.  
b) C. G. SWAIN and W. P. LANGSDORF, JR., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2813.

c) G. BADDELEY and G. M. BENNETT, *J. Chem. Soc.* 1935, 1819.

d) S. SUGDEN and J. B. WILLIS, *J. Chem. Soc.* 1951, 1360.

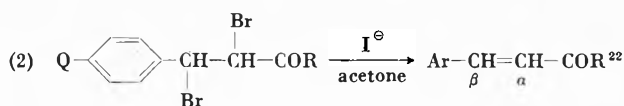
e) R. F. HUDSON and G. KLOPMAN, *J. Chem. Soc.* 1962, 1062.

f) R. FUCHS and A. NISBET, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2371.

<sup>20</sup> F. G. BORDWELL, R. L. ARNOLD and F. B. BIRNANOWSKI, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2496, and Abstracts, Meeting of the American Chemical Society at Los Angeles, California, 1963, p. 9M.

<sup>21</sup> M will be used in the following as a symbol of resonance or conjugative effects in the ground as well as in the transition state, instead of R, proposed by GOULD<sup>1c</sup>, because R is generally used as symbol of a substituent in organic chemistry.

<sup>22</sup> T. L. DAVIS and R. HEGGIE, *J. Org. Chem.* 2 (1938) 470.



The reactivity increases in the order:

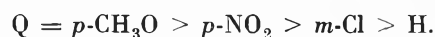
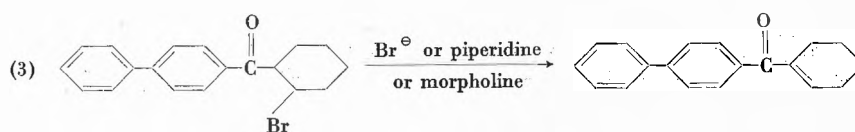


Table 2. Kinetic Effects for Reaction (2)

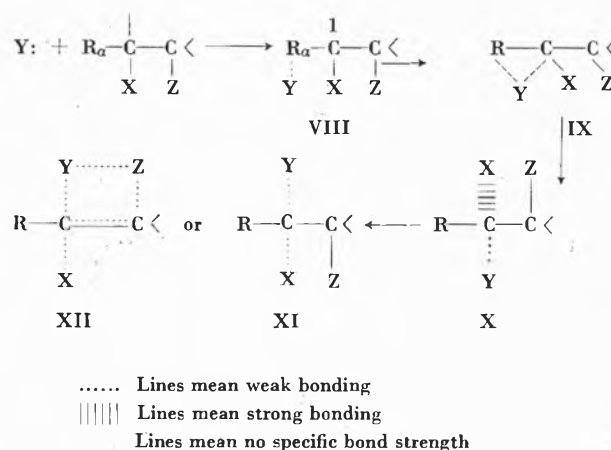
Q	R	$k_{\text{rel}}$	E	P
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.0	17.7	1.2
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.5	19.1	31.0

Crotonic acid dibromide allows less nucleophilic participation at C<sub>β</sub> than does acrylic acid dibromide because of the bulk of the methyl group; but the heterolytic cleavage of the C<sub>β</sub>-Br bond is activated by the β-methyl-substituent. Consequently, it is expected that crotonic acid dibromide will have a lower energy of activation and a lower probability factor, P, than the related acrylic acid dibromide (cf. Table 1). An analogous situation exists in *p*-NO<sub>2</sub>-benzalacetophenone and benzalacetophenone dibromides (cf. Table 2), and it is especially informative because the same steric requirements exist in the two molecules. The acceleration is clearly due to the greater reaction probabilities, as the energies of activation are once again in the reverse order to the reaction velocities. The ratio of the rate constants does not reflect the relative base strengths of piperidine and morpholine in reaction (3).<sup>5c</sup> With morpholine the reaction is faster than would be expected if it were a function of the base strength. The activation parameters show that in benzene and acetonitrile the frequency factor favors a higher rate for the reactions of morpholine relative to piperidine. This is understandable because morpholine has more lone-pairs of electrons which are responsible for the secondary attractive forces between the "trapping" ketone and the nucleophile Y. This is strongly supported by what happens in the elimination catalyzed by bromide ion. The rate is almost the same as with piperidine but the logarithm of the frequency factor is nearly twice as great. It seems, as expected, that the "trapping effect" is considerably higher for negative ions than for neutral molecules.



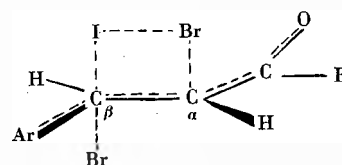
The activation parameters of the above E2 reactions and Sn2 reaction<sup>19d</sup> show that an overlap picture<sup>5c, 19e</sup> of their transition state is very probably not correct. An

extended overlap between the entering nucleophile and α-substituent should be revealed in decreasing energy of activation, but the introduction of a -M-substituent into the molecule increases the activation energy. Apparently, the -M-substituent only intercepts the nucleophile (acceleration by entropy) and then forms some sort of a complex<sup>23</sup> (VIII), which probably leads to the actual transition states for Sn2 and/or E2 reactions, (XI) and (XII), via an overlap structure (IX), and an Sn2 type pre-transition state (X):



The structures IX and X do not, however, necessarily represent a relative minimum along the reaction coordinate.

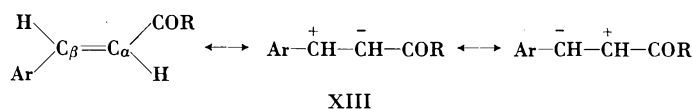
The transition state of the rate determining step for the debromination in reactions (1) and (2) may also be represented in the same manner:



Since Br<sub>β</sub> leaves the molecule as a nucleofuge, C<sub>β</sub> is especially electron poor in the transition state. Three electron sources may fill the deficit: the nucleophile I<sup>-</sup> (σ-orbital overlap), the aryl group which reveals its +M-effect (π-orbital overlap) and the new π-orbital overlap, which already has been formed to a certain de-

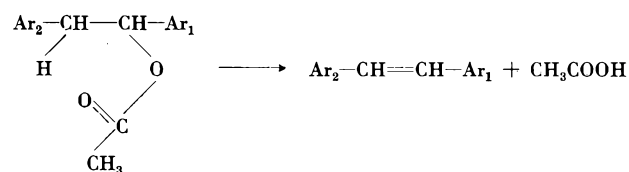
<sup>23</sup> SWAIN and TAYLOR recently have stated (*J. Amer. Chem. Soc.* 84 [1962] 2456) that the "second-order reaction of phenoxide ion with benzyldimethylsulfonium ion in water at 80° appears to be accelerated by ancillary molecular bonding of the π-complex or charge transfer type at the transition state".

gree in the transition state between  $C_\alpha$  and  $C_\beta$ . As  $Br_\alpha$  is the electrofuge, a partial negative charge in the transition state remains on  $C_\alpha$  from the partially broken  $C_\alpha-Br$  bond. This charge can be neutralized by the  $\pi$ -orbital overlap between  $C_\alpha$  and  $C_\beta$  and  $C_\alpha$  and the  $>CO$  function. In other words the product is represented in the transition state by the more stable of the two possible polar resonance forms (XIII):



This assumption allows an understanding of the following two examples:

BAGLEY and SMITH observed that the acetate pyrolysis of 1,2-diaryl ethanes is accelerated by positive  $\sigma$ -substituents on  $Ar_2$  and by negative  $\sigma$ -substituents on  $Ar_1$ :<sup>24</sup>



VAN DUIN found that the debromination of dibromoethane derivatives in particular occurs readily when phenyl and acetyl groups are attached to the molecule (cf. Table 3).<sup>25</sup>

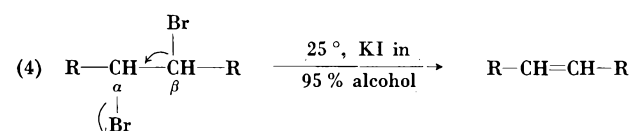
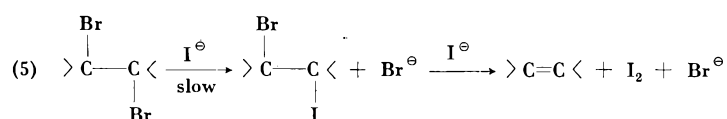


Table 3.  $k_{\text{rel}}$  Values for Reaction (4)

R	H	H	H	$C_6H_5^c$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	COOH <sup>a</sup>	COOH <sup>b</sup>	$C_6H_5$	Br
R	H	COOH	COCH <sub>3</sub>	H	COOH	COCH <sub>3</sub>	COOH	COOH	Br	Br
$k_{\text{rel}}$	1	2.1	16	3.5	80	180	3.7	0.22	0.5	$3.10^{-3}$

Another possible mechanism (5), which assumes a rate-determining  $Sn_2$  reaction followed by a fast elimination of iodobromide, has been discussed by HINE<sup>26</sup> and applied to monosubstituted dibromoethanes and also considered for disubstituted dibromoethanes to explain VAN DUIN's data (cf. Table 3). This mechanism can be excluded as follows:



a) This reaction sequence requires an over-all *cis*-elimination, but it is not observed in most cases.<sup>25, 27, 28</sup>

b) The relative rate  $k_{\text{H}}/k_{\text{R}}$  varies only between 2 and 16, whereas the  $Sn_2$  reaction is accelerated by the same substituents up to  $> 10^4$  times.<sup>29</sup>

c) The alleged rate-determining  $Sn_2$  step is indeed accelerated by one substituent, i. e., either by a carbonyl group or phenyl group, but the presence of both in the molecule in vicinal position should slow down the rate because of steric hindrance.<sup>30</sup> The acetyl group causes a 16-fold acceleration and the phenyl only a 3.6-fold acceleration. This means that the phenyl group should have no accelerating effect on the rate if the acetyl group is also attached to the molecule. Nevertheless, the rate enhancement is 180.

d) The *trans*-olefins expected by a *trans* one-step elimination in which the reaction path is generally favored over *cis*-elimination (discussed below) form faster than the corresponding *cis* isomers.<sup>25, 27, 28</sup> The slower rate for *cis*-olefin formation is attributed to the *cis*-effect<sup>14</sup> in the transition state of *trans*-elimination (discussed below).

e) In the tosylate and brosylate of 2-bromocyclohexanol<sup>31</sup> and 1,2-dibromocyclohexane,<sup>32</sup> the *trans* isomers exhibit a greater rate than the *cis* isomers. An alleged rate-determining  $Sn_2$  step should be faster in the *cis* series because the electrofuge exhibits a smaller shielding effect toward iodide ion than in the corresponding *trans* compound.

f) Symmetrical tetrabromoethane is debrominated by iodide ions in methanol in a simple elimination process

a) meso form

b) racemic form

c) The position of the phenyl group vs. hydrogen can be decided by SCHWARTZMAN's and CORSON's experiment (*J. Amer. Chem. Soc.* 78 [1956] 322), who found that *para* and *meta* methyl substituents accelerate the debromination of styrene dibromide; therefore, the phenyl group must be attached to  $C_\alpha$ .

<sup>25</sup> C. F. VAN DUIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 45 (1926) 345.

<sup>26</sup> J. HINE and W. H. BRADER, JR., *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 361.

<sup>27</sup> S. WINSTEIN, D. PRESSMAN and W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1645.

<sup>28</sup> E. R. TRUMBULL and K. M. IBNE-RASA, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1907.

<sup>29</sup> J. B. CONANT, W. R. KIRNER and R. E. HUSSEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925) 488.

<sup>30</sup> J. HINE and W. H. BRADER, JR., *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3964.

<sup>31</sup> S. J. CRISTOL, J. Q. WEBER and M. C. BRINDELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 598.

<sup>32</sup> H. L. GOERING and H. H. ESPY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5023.

<sup>24</sup> G. G. SMITH, F. D. BAGLEY and R. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3647.

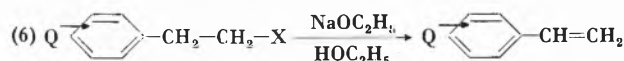
without passing preliminarily through an Sn2 step.<sup>33</sup> The strikingly low rate of this reaction (cf. Table 3) also excludes the possibility of a classical transition state, as the molecule can easily avoid the *cis*-effect here as well as in the ground state. Instead, the reason for the low rate is the hindered nucleophilic participation of iodide ion.

Nevertheless, it has been proved that the elimination of bromine by means of iodide ion from 1,2-dibromo-1,2-dideuteroethane is a *cis*-elimination<sup>34</sup> and this should give a strong support to the mechanism (5). In this case the Sn2 reaction is certainly preferred compared with 1,2-dibromopropane or with higher substituted dibromo ethanes because the bulk of the substituents hinder any nucleophilic attack. The electron repelling ability of alkyl substituents also favors elimination over substitution (discussed below), thus the mechanism (5) may be correct here.

### C. The Role of the Nucleofuge X

The discrepancy between the "leaving strength" of the tosyloxy group in elimination and substitution reactions has been discussed recently.<sup>17c</sup> In Sn2 and Sn1 reactions the following order is observed: OTs > I > Br but in HX eliminations OTs is the poorest leaving group among them (I > Br > OTs). However, *trans*-2-bromocyclohexyl tosylate and brosylate react faster with iodide ion than *trans*-1,2-dibromocyclohexane.<sup>31</sup> This fact is probably due to the greater Sn/E character (the bond-breaking ratio between C-X and C-Z bonds) in the transition state for debromination with iodide ion than is present in base-promoted HX eliminations.

It is noteworthy that the Hammett  $\rho_\beta$ -values<sup>17c</sup> for the different nucleofuges in HX elimination reactions are about in the reverse order to their "leaving strength", but the kinetic H/D isotope effect on  $C_\beta$  is in parallel order:<sup>17b</sup>



The intensity of the overlap between the corresponding orbitals of the five centers mentioned above determines the character of the transition state which determines the trend of kinetic effects. A less effective nucleofuge needs a relatively strong nucleophilic participation; thus, the breaking of the C-H bond in the transition state is less advanced than it would be with a more effective nucleofuge. Since the kinetic isotope effect can be considered as reflecting the importance of the corresponding

Table 4. Dependence of Kinetic Effects on the Nucleofuge in Reaction (6)<sup>17b,c</sup>

X = F	Cl	Br	I	OTs	S <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>
$\rho + = 3.12$	2.61	2.14	2.07	2.27	2.75	3.77 <sup>a</sup>
$k_H/k_D = -$	-	7.11	-	5.66	5.07	3

a) W. S. SAUNDERS, Jr., and D. G. BUSHMAN, unpublished work (cf. ref. 1e).

bond-breaking in the transition state (for a more detailed discussion see ref. 1e), it is apparent that with the increase of the "leaving strength" the breaking of the C-H bond becomes more and more important; and therefore the isotope effect increases too.

The Hammett  $\rho$ -value evidently cannot be considered in the same manner as the isotope effect. Rho measures only the relative ease of bond-breaking in substitution, but does not show the actual importance of this bond-breaking in the transition state. A less effective nucleofuge needs more nucleophilic participation than a more effective one, but upon a strong activation of the C-H bond, a leveling effect appears; e.g., the same activation (introduction of a group with -M character) causes a greater rate enhancement (larger  $\rho$ ) in the same molecule but with a poorer nucleofuge. Evidence for the leveling effect of strongly electron withdrawing groups is the small ratio ( $k_{Br}/k_{Cl} \sim 6$ ) for the dehydrohalogenation of sodium 2-haloethane sulfonates<sup>35</sup>, whereas in unactivated systems the ratio is about 30-70.<sup>36,37</sup>

### D. *Cis*- vs. *trans*-elimination

The concept of nucleophilic participation also allows one to offer a reasonable explanation for an important and yet unsolved problem: Why is *trans*-elimination generally preferable to *cis*-elimination? This preference is usually attributed to the repulsive interaction between the negative base and the nucleofuge in the transition state and between the two leaving groups X and Z; but these repulsions cannot be the major reason, because *trans*-elimination is favored even with amines<sup>38</sup> in spite of the opposite partial charges of the base and nucleofuge in the transition state, favoring only the *cis*-elimination. The transition state V, proposed in this article, allows a clear explanation of this situation: the nucleophilic participation and the attack of Y: on Z are possible only in the *trans* configuration.<sup>39</sup>

<sup>35</sup> E. F. LANDAU, W. F. WHITMORE and P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 816.

<sup>36</sup> a) E. D. HUGHES and U. G. SHAPIRO, *J. Chem. Soc.* 1937, 1177.  
b) H. C. BROWN and I. MORITANI, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 455.

<sup>37</sup> J. CSAPILLA, Dissertation, Basel (Switzerland) 1961.

<sup>38</sup> J. WEINSTOCK, R. G. PEARSON and F. G. BORDWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3473.

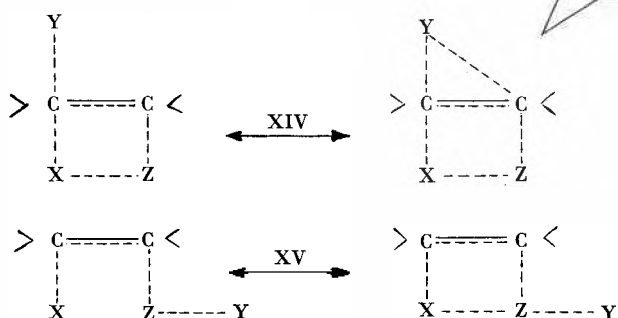
<sup>39</sup> It is obvious that the nucleophilic participation can only be effective when the electron pair of the base is free (no covalent bond

<sup>33</sup> W. G. LEE and S. I. MILLER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 655.

<sup>34</sup> a) W. M. SCHUBERT, H. STEADLY and B. S. RABINOVITCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5755.

b) F. DECLERCK, J. MULDER and J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belges* 71 (1962) 518.

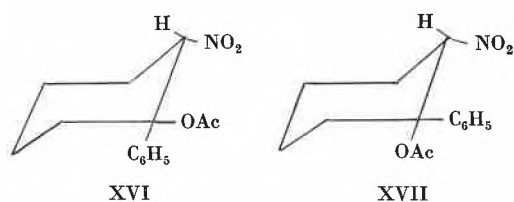
Since the dual role of Y is not conceivable in *cis*-elimination one can expect two different transition states for concerted processes depending upon the nature of Y:



Transition State XIV

This transition state, where Y acts only as a nucleophile, may be realized if, a) X is a fragment such as an acetate (pyrolysis) or, b) the nucleofuge is of about the same basic strength as the base. The following two examples could demonstrate the possible existence of both cases:

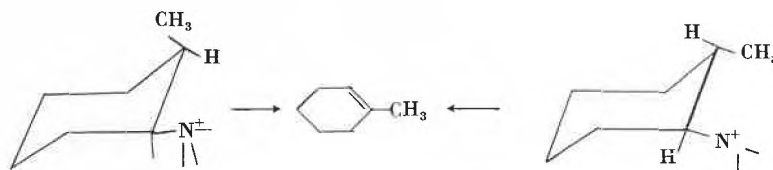
a) BORDWELL and co-workers<sup>20</sup> observed that *cis*-elimination initiated by piperidine proceeds about four times faster with XVI than *trans*-elimination with the epimeric XVII:



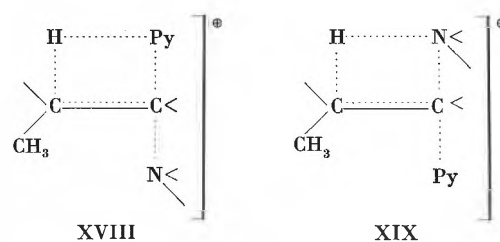
The similarity of kinetic effects for both epimers is not unexpected because the acetate group is a weak nucleofuge; thus a strong nucleophilic participation is required by piperidine, a participation which makes the transition state similar to that of an  $S_N2$  reaction to the first approximation. The strong acidifying effect of the nitro group, however, strongly promotes the breaking of the C-H bond, hence the substantial hydrogen isotope effect (4.9). The conclusion is that the transition states must be alike in both cases and must resemble the polar resonance form of the product (cf. structure XIII).

formation with any cation). LETSINGER and BOBKO (*J. Amer. Chem. Soc.* 75 [1953] 2649) and CRISTOL and BLY (*J. Amer. Chem. Soc.* 83 [1961] 4027) observed that *cis*-elimination proceeds faster than the corresponding *trans*-elimination with butyllithium and phenyllithium, which do not dissociate and therefore cannot provide the necessary electron pair for the nucleophilic participation.

b) The transition state XIV may also be realized if the nucleofuge is of about the same basic strength as the base, which is the case in the following system.<sup>40</sup>



With pyridine both isomers produce 95% 1-methylcyclohexene but with alkoxide in the corresponding alcohol as solvent the *trans* isomer yields only 1% 1-methylcyclohexene. With pyridine an  $S_N2$  type pretransition state can collapse to either cyclic elimination transition state with about the same energy requirement:



But with a very strong base such as alkoxide the base-H bond in the transition state is stronger than the possible X-H bond. Consequently, this mechanism with a transition state like XIX is not favored with alkoxide.

Transition State XV

Although nucleophilic participation is apparently an important factor in elimination reactions which favor the *trans*-elimination, there are two other important factors which occasionally may counter-act the nucleophilic participation and so favor the *cis*-elimination over *trans*-elimination. These are the acidity of the hydrogen and the coplanarity of the five reaction centers  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ , X, Y and Z in the transition state (discussed below). The following elimination reactions from rigid systems will reveal that, in general, *cis*-eliminations pass through the transition state XV:

a) The smaller Hammett  $\rho$ -value for elimination in *trans*-2-arylcyclopentyl tosylates than in the corresponding open chain system under the same conditions.<sup>17 e</sup>

b) The general base-catalyzed *cis*-elimination of *trans*-2-*p*-toluene-sulfonylcyclohexyl-*p*-toluenesulfonate, which precludes a rapid proton exchange between anion and solvent; thus the possibility that the rate determining step is the elimination step.<sup>38</sup>

<sup>40</sup> T. H. BROWNLEE and W. H. SAUNDERS, Jr., *Proc. Chem. Soc.* 1961, 314.

c) The estimated ( $10^3$  times faster) rate of *cis*-elimination over deuterium exchange in the same reaction as in b.<sup>41,42</sup>

d) The rate dependence on the nucleofuge in the HX elimination from *trans*-2-X-cyclohexyl-*p*-toluenesulfonate, which is inconsistent with the proposed rate-determining proton abstraction followed by a fast elimination step and which is the same order as that for concerted *trans*-eliminations in activated systems.<sup>43</sup>

e) The 8–80 times more favored *cis* over *trans* hydrogen chloride elimination from vicinal dichlorobicyclo (2.2.2) octane derivatives and 2,3-dichloronorbornane,<sup>44</sup> and the 30–67 times faster hydrogen halide elimination from *trans*-2,3-dihalonorbornane than from the *endo* or *exo cis* analogs<sup>45</sup> can be attributed to the importance of the  $\pi$ -orbital overlap in the transition state between  $C_\alpha$  and  $C_\beta$ . In order to achieve maximum orbital overlaps between the participating five centers ( $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ , X, Y, Z) in the transition state it is necessary for these centers to be in the same plane. This desired coplanarity in the *trans*-transition state can only be reached by strong distortion of the bicyclic molecule, especially in the norbornane system, but for the *cis*-elimination the coplanarity is already present in the ground state. Carbanion formation is expected to be more facile in the *cis*-dihalo compounds because of less shielding of the proton than in the *trans*-isomers. Also, the larger steric strain in the *cis*-isomer should favor *trans*-elimination. It seems likely that the better overlap of the above mentioned  $\pi$ -orbital in the *cis*-transition state more than compensates for any other advantage of the *trans*-elimination and so is most important.

<sup>41</sup> J. WEINSTOCK, J. L. BERNARDI and R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4961.

<sup>42</sup> a) Recently, HINE and RAMSEY (*J. Amer. Chem. Soc.* 84 [1962] 973) came to the conclusion that "it seems quite possible that the activated *cis*-eliminations of cyclic sulfonyl derivatives proceed via the intermediate formation of carbanions, although the uncertainties associated with the linear free-energy relationship used are certainly too great for the carbanion mechanism to be regarded as established unequivocally." In addition to these "great uncertainties" is the following: the configuration of the key compound in the study (*cis*-2-methoxycyclohexyl-*p*-tolyl sulfone) should be *trans* in order to approximate more closely the shielding effect of the *trans*-tosyloxy group, which still might shield the  $\beta$ -proton much more than does the methoxy group in the same configuration.

b) GOERING, RELYEA and HOWE (*J. Amer. Chem. Soc.* 79 [1957] 2502) suggest that the reprotonation of the carbanion formed is prevented in a 0.004 to 0.03 N basic solution, thus a formation of a stable carbanion without specific base catalysis is still possible. This argument, however, is highly questionable because the base concentration relative to the solvent concentration is negligible, therefore, the anion will find enough solvent for reprotonation.

<sup>43</sup> T. F. SULLIVAN, *Diss. Abstr.* 19 (1958) 1211.

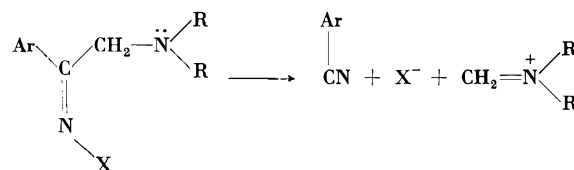
<sup>44</sup> a) S. J. CRISTOL and H. L. HAUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2193.

b) S. J. CRISTOL and E. HOEGGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3438.

c) S. J. CRISTOL and R. P. ARGANBRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3441.

<sup>45</sup> N. A. LEBELL, P. D. BEIRNE, E. R. KARGER, J. C. POWERS and P. M. SUBRAMANIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3199.

f) FISCHER, GROB and RENK observed a synchronous *cis*-fragmentation, proved by the rate-dependence on the nature of the nucleofuge and electrofuge.<sup>46</sup>



All this evidence leads to the obvious conclusion that a concerted *cis*-elimination can be regarded as real.

Not only compounds with a fixed *cis* arrangement of the leaving groups (cyclic and olefinic compounds) yield products via *cis*-elimination, but also some *open chain* systems from which *trans*-eliminations are also theoretically possible. These nonstereospecific (*cis* and *trans* olefins as products) and occasionally stereoconvergent (only one olefin from both diastereomers) eliminations are usually characteristic for systems with large groups  $R_\alpha$  and  $R_\beta$ , mostly with conjugative properties (+M and -M groups), which groups would interfere with each other in the transition state for *trans*-eliminations. This so-called *cis*-effect<sup>44</sup> is the reason why the groups  $R_\alpha$  and  $R_\beta$  are not able to be in the same plane in the transition state, but the planarity is necessary for the maximum possible  $\pi$ -orbital overlap between these two groups and  $C_\alpha$  and  $C_\beta$ . In order to avoid the *cis*-effect, the elimination could proceed either via a carbanion intermediate (E1cB mechanism) or via *cis*-elimination. If the concerted *cis*-elimination is real in the cyclic systems, why should it not be conceivable in the open chain molecules with strongly activating groups,  $R_\alpha$  and/or  $R_\beta$ , which tend to offset the rate difference between *cis*- and *trans*-eliminations.<sup>17d, 38, 42b, 44b, c, 47</sup> Since in the activated rigid systems  $k_{trans}/k_{cis}$  is between 1 and few hundreds,<sup>38, 42b, 44b, c, 47</sup> the nonstereospecificity or stereoconvergency can be explained on the grounds of competitive, concerted *cis*- and *trans*-eliminations. In these molecules, such as the dihalides of cinnamic acid,<sup>48</sup> chalcone,<sup>49</sup> stilbene<sup>50</sup> and their derivatives, the *cis*-effect in addition slows down the *trans*-elimination, thus relatively favoring the *cis*-elimination.

Similarly to the elimination reactions from open chain systems with acidic hydrogens, one can account for the debrominative decarboxylation of *erythro*- $\alpha, \beta$ -

<sup>46</sup> H. FISCHER, C. A. GROB and E. RENK, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2539.

<sup>47</sup> S. J. CRISTOL and F. R. STERMITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4692.

<sup>48</sup> J. J. SUDBOROUGH and K. J. THOMPSON, *J. Chem. Soc.* 1903, 666. J. C. JAMES, *J. Chem. Soc.* 89 (1906) 105.

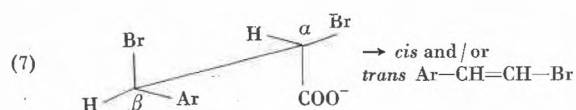
<sup>49</sup> a) R. E. LUTZ, D. HINKLEY and R. H. JORDAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4647.

b) T. I. CROWELL, A. A. WALL, R. T. KEMP and R. E. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2521.

<sup>50</sup> S. J. CRISTOL and P. PAPPAS, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2066.

dibromo- $\beta$ -arylpropionates in terms of competitive synchronous *cis*- and *trans*-elimination rather than by invoking a combination of E1 and E2 reactions.<sup>51</sup> In support of this idea the following considerations should be conclusive:

a) The ratio of *cis*- $\beta$ -bromostyrene (by *trans*-fragmentation) to *trans*- $\beta$ -bromostyrene (by "*cis*"-fragmentation) is strongly dependent on the nature of the substituent on the benzene ring (cf. Table 5). If a carbonium ion is responsible for the non-stereospecific course of the elimination, as it has been proposed,<sup>51</sup> then ratio of the products is expected to be independent of *p*-substituents in a good ionizing solvent, such as water and alcohol, because of the identical steric requirement in the resultant *cis*- $\beta$ -bromostyrenes. Consequently, a thermodynamically controlled product-determining step does not seem very probable.



b) The exclusive formation of *trans*-*p*-methoxy- $\beta$ -bromostyrene in the poorly ionizing solvent acetone does not support the idea of a twostep process either. Presumably the electron supplying effect of the aryl group is more important for the *cis*-elimination because there is no back-side nucleophilic participation.

Table 5<sup>a</sup>. Olefin Compositions by Fragmentations of Cinnamate Dibromides According to Eq. (7)

<i>p</i> -substituted	Water		Alcohol		Acetone or EtCOCH <sub>3</sub>	
	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>
H	22	78	80	20	100	—
NO <sub>2</sub>	67	33	100	—	—	—
CH <sub>3</sub> O	—	100	—	—	—	100

a) For recent compilation of data see ref. 51 c.

b) Cinnamate dibromide liberates bromide ions about 180 times faster in alcohol than does styrene dibromide.<sup>51 c, 52</sup> A field or inductive effect of the carboxylate anion would account for about a 5-fold acceleration;<sup>53</sup> therefore, the ratio E1/E2 (ionization vs. fragmentation) should be about 1/30 instead of 1/3 as proposed.<sup>51 c</sup>

<sup>51</sup> a) E. GROVENSTEIN and D. E. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2639.

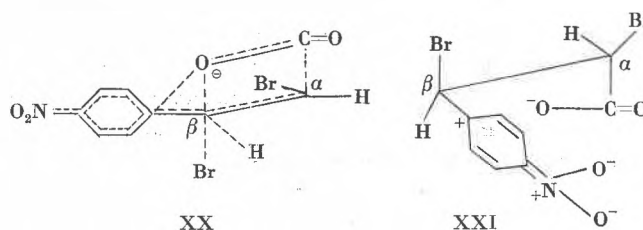
b) S. J. CRISTOL and W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2645.

c) E. R. TRUMBULL, R. T. FINN, K. M. IBNE-RASA and C. K. SAUERS, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2339.

c) The lack of a positive kinetic salt effect in the decomposition of cinnamate dibromide<sup>51 c</sup> is rather indicative of assisted bromide release by the carboxylate group, since styrene dibromide reveals a pronounced salt effect.<sup>52</sup>

The solvent effect on product distribution also can be explained in this way. The more polar the solvent, the more importance the solvent effect has for the C <sub>$\beta$</sub> -Br bond-breaking and the less will be the nucleophilic participation of the carboxylate anion, which is more stabilized in more polar solvents. Consequently, poorly ionizing solvents favor the *trans*-course of the fragmentation.

A remarkable solvent effect influences the rate of these reactions also. In polar solvents, such as water and alcohol, where the field effect of the acylate ion is less pronounced, the presence of the nitro group slows down the reaction, but in acetone the plot of the Hammett  $\sigma\rho$ -function is U-shaped again.<sup>10, 51 c</sup> Since there is no trapping effect possible for the nucleophile, in the sense previously mentioned, the reason for the acceleration by the nitro group in the *para* position can be either an orbital overlap between the oxygen and phenyl ring (XX) (energetic acceleration), or ground state control of the required (and because of the *cis*-effect), unfavored configuration for the *trans*-fragmentation (XXI) (statistical acceleration). The question, which factor accounts for the rate enhancement in non-polar solvents cannot be answered with certainty because of the lack of the necessary experimental data.



In these systems the solvent affects the rate-determining step in two ways. A polar solvent facilitates the breaking of the C <sub>$\beta$</sub> -Br bond (stabilization of the transition state), but decreases the aid of the acylate ion (ground state stabilization). Therefore, a minimum is expected in the rate as a function of solvent polarity. Indeed the cinnamate dibromide and its *p*-nitro derivative react faster in water and acetone or methylethyl ketone than in alcohol or in 80% acetone-20% methanol mixture.<sup>10, 51 c</sup> Nevertheless the *p*-methoxy derivative reacts faster in water and alcohol than in methylethyl ketone. Since in this compound the fragmentation does not occur in the *trans* sense the role of acylate ion is of less importance. *trans*-2-Bromocyclohexane carboxylate also decomposes more readily in 80% alcohol than in water.<sup>53</sup>

<sup>52</sup> S. WINSTEIN and E. GRUNWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 828.

<sup>53</sup> W. R. VAUGHAN, P. SCHEINER and J. CSAPILLA, unpublished results.

### E. Orientation

If the elimination normally leads to more than one olefin, we are faced with the problem of orientation. The Hofmann and Saytzeff rules provide useful generalizations concerning the products expected, depending upon the nature of the nucleofuge, X. With uncharged nucleofuges, such as the halogens and sulfonates, the Saytzeff product (the most substituted olefin) is dominant in the olefinic mixture, but an onium nucleofuge, such as ammonium and sulfonium groups, tends to lead to more Hofmann product (the least branched olefin). In spite of a great amount of research, the theoretical basis for the Saytzeff and Hofmann rules remains controversial. HUGHES, INGOLD and their co-workers<sup>1a</sup> attribute Hofmann behavior to inductive influence by the positive charge of the onium ion, resulting in the abstraction of the most acidic hydrogen, usually attached to a terminal  $\beta$ -carbon atom, whereas the Saytzeff behavior is a result of hyperconjugative stabilization in the transition state.

SCHRAMM<sup>54</sup> and BROWN and his coworkers<sup>55</sup> propose instead that only the steric requirement of the nucleofuge, under given conditions, determines the product distribution. The larger the nucleofuge, the more Hofmann product is expected.

Neither the inductive nor the steric effect alone is convincingly able to account for the observed orientations, because with increased bulkiness, the inductive effect on the nucleofuge also increases in the model compounds used by both schools (halogen < OTs < S<sup>+</sup>). More informative are the following two examples:

a) SAUNDERS<sup>56</sup> found that the distribution of olefins formed from 2-pentyl halides do not obey the steric hypothesis. The chloride forms 37% 1-pentene, the bromide 25% and the iodide 20%. Also 2-halo-2-methylbutane provides more Hofmann product with a smaller halogen as nucleofuge.

b) COLTER and JOHNSON<sup>57</sup> have more recently examined the role of the nucleofuge in a system with a constant steric requirement. The proportion of 2-pentenes from the elimination of 2-pentylarenesulfonates showed a very slight, but regular increase as the substituent on the aryl ring was varied from NH<sub>2</sub> through NO<sub>2</sub>. According to Hughes' and Ingold's theory one would expect more 1-pentene with the more electronegative substituent NO<sub>2</sub>.

As a result of these two experiments, the reason for the controversy between the two theories mentioned above becomes clearer: neither the steric nor the inductive effect alone appears to be product determining, as

expected by BROWN and INGOLD, respectively. Therefore, an explanation has been suggested<sup>56, 57</sup> which can be summarized as follows: The more the transition state resembles the product, the more of the stabler olefin (Saytzeff) will be formed. The extent of the unsaturation formed in the transition state depends upon the ratio of the stretching of the bonds of the two departing groups H and X. Assuming that the C-H bond stretching proceeds to a greater extent than that of the C-X bond, a more effective nucleofuge increases the double bond character in the transition state, and thus the amount of the Saytzeff product.

This picture is presumably essentially correct, but the assumption concerning the identity of which bond is stretched to the greater extent is inconsistent with the corresponding considerations used in this article (cf. the necessity of introducing the term, nucleophilic participation). Therefore, it is suggested that the C-X bond-breaking is generally more advanced in the transition state than the C-H bond-breaking. Since nucleophilic participation is less necessary with a more effective nucleofuge (i.e., the base-H bond becomes stronger), the obviously increased extent of breaking of the C-X bond may be counteracted by that of the C-H bond, thus the double bond character of the transition state increases (more Saytzeff product).

### F. Competition Between Sn and E Reactions

From the nature of the transition state for elimination reactions proposed in this article, it is possible to predict the influence of R and nucleofuge, X, with respect to the competition between Sn and E reactions.

*Nucleofuges* of the same type, such as the three common halogens, should reveal the highest elimination/substitution ratio with the best nucleofuge. The better it is, the easier is the breaking of the C-X bond and the weaker is the Y-C bond; i.e., the covalent portion of the nucleophilic participation, in the transition state. An *electron donating group*, R<sub>a</sub>, increases the ratio also because the additional stabilization of the (incipient) carbonium ion lowers the attractive force between nucleophile and the electrophilic center C<sub>a</sub>. According to the classical picture of E2 and Sn2 reactions, however, one would expect the reverse trend, since in the Sn2 reaction only the C-X bond is broken; hence, the more readily it breaks the more substitution product is to be expected. In the following tables (6 and 7) some examples are collected in support of this statement.

The *effect of solvent* on the product distribution is relatively clear in dehalogenative decarboxylation reactions. In a poor ionizing solvent the field effect of the carboxylate group is larger than in a good ionizing solvent; the greater field effect allows less efficient

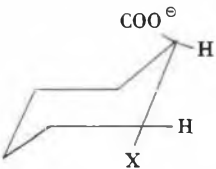
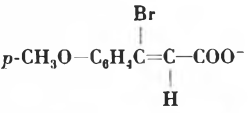
<sup>54</sup> C. H. SCHRAMM, *Science* 112 (1950) 367.

<sup>55</sup> H. C. BROWN and O. H. WHEELER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2199; H. C. BROWN and I. MORITANI, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2203, and H. C. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1956, 1248.

<sup>56</sup> W. H. SAUNDERS, JR., R. S. FAHRENHOLTZ and J. P. LOWE, *Tetrahedron Letters* 1960, No. 18, 1.

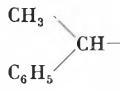

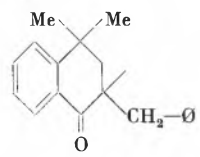
<sup>57</sup> A. K. COLTER and R. D. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3289.

Table 6. Extent of Debrominative Decarboxylations as a Function of Structure

Acylate	X	Total Yield of Fragmentation Product if Time = ∞, in %	T °C	Ref.
X-CH <sub>2</sub> -C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup>	Cl	0	25	a
	Br	27	25	a
	I	68	25	a
β-halo-α-methylbutyrate (HX + tiglic acid)	Br	67	25	b
	J	84	10-45	c
	Cl	42	25	d
	Br	50	25	d
α,β-dibromo-propionate -butyrate -i-valerate	Br	0	100	e
	Br	16	100	f
	Br	88	100	e
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHBr-CHBr-COO <sup>-</sup>		86	25	g
	H-                    "	60	40	g
p-NO <sub>2</sub> -                    "		40-50	84	g
		100	90	h
	H-                    "	80	130	h

- a) H. E. ZAUGG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2998.  
 b) H. JOHANNSSON and S. M. HAGMAN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 647.  
 c) W. G. YOUNG, R. T. DILLON and H. J. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 2528.  
 d) W. R. VAUGHAN and R. L. CRAVEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4629.  
 e) J. K. FARRELL and G. B. BACHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 1281.  
 f) E. A. BRAUDE and J. A. COLES, *J. Chem. Soc.* 1951, 2078.  
 g) For recent compilation of data see ref. 51 c.  
 h) Ref. 37.

Table 7. Structure Dependent Yields of Olefins in E2 Reactions

R	X	% Olefin	Solvent	Base	T °C	Ref.
Et-	Br-	1	dry EtOH	EtO <sup>⊖</sup>	55	a
	Br-	34	"	"	55	b
iPr-	Br-	79	"	"	55	a
tBu-	Br-	100	"	"	55	a
Et		12	"	"	45	a
iPr	"	61	"	"	45	a
"	Br	53	60% EtOH	HO <sup>⊖</sup>	45	a
"	I	70	"	"	50	a
"	Cl	59 <sup>c</sup>	80% EtOH	"	80	a
"	Br	61	"	"	80	a
	Cl	1/59 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> CN	*Cl <sup>⊖</sup>	90.6	e
"	Br	1/200 <sup>d</sup>	"	"	24.5	e

- a) HUGHES, INGOLD and co-workers, *J. Chem. Soc.* 1948, 2038-119.  
 b) E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. MASTERMAN and B. J. McNULTY, *J. Chem. Soc.* 1940, 899.  
 c) Interpolated from values 57.1% at 70° and 60.6% at 90°.  
 d) This number represents the ratio of substitution / elimination.  
 e) D. N. KEVILL, G. A. COPPENS and N. H. CROMWELL, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 567.

covalent participation of the carboxylate group and thus inhibits possible strong coordinative bond-formation (lactonization). The following table shows the supporting data:

Table 8. Extent of Debrominative Decarboxylations as a Function of Solvent

Compound	X	% Olefin in:	H <sub>2</sub> O	EtOH	Acetone
<i>trans</i> -2 X-cyclohexyl carboxylate <sup>a</sup>	Cl	42	–	96	
	Br	50	–	96	
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -cinnamate dibromide <sup>b</sup>	–	40	73	94	

a) Table 6, footnote d.

b) Table 6, footnote g.

It must be mentioned that in addition to the foregoing phenomena the product ratio is obviously also dependent on the strength of the C–H bond. Electron-withdrawing substituents favor elimination,<sup>17c</sup> and in addition, the D/H isotope effect reveals its contribution in the product ratio.<sup>17b</sup>

The *temperature effect* on the elimination/substitution ratio has been discussed thoroughly by INGOLD,<sup>1a</sup> consequently, no attempt has been made to cover this aspect of the subject. Elevation of the temperature usually raises this ratio.

#### Summary

i) The rate enhancement in Sn2 and E2 reactions by  $\alpha$ -substituents with –M-effect (phenomenon leading to a U-shaped Hammett  $\rho$ -curve) is due to an entropy effect and probably not to an extended orbital overlap effect. This suggestion is based on activation parameter considerations of available data.

ii) In E2 reactions the base operates in two ways: as base and nucleophile. The character of this nucleophilic participation may not only be of electrostatic nature (field effect or solvation effect) but also of covalent bond-forming to a certain degree.

iii) The more easily the C–X bond breaks the more favored is elimination over substitution. However, one would expect the reverse, because in the Sn2 reaction

only the C–X bond is broken; and therefore, its breaking must be more important in this reaction. The reason for this surprising effect is the lesser importance of nucleophilic participation if the C–X bond breaks easily.

iv) The Hammett  $\rho$  value is in reverse order to the corresponding kinetic isotope effect with respect to the breaking of the C–H bond. The better the nucleofuge, X, is, the smaller is  $\rho$  and the larger is the isotope effect because the Sn/E character in the transition state is relatively small. The isotope effect measures the actual importance of a given bond-breaking process, while  $\rho$  is only a bond-breaking coefficient; and this is larger if the bond-breaking is less advanced in the transition state.

v) Nucleophilic participation also explains why *trans*-eliminations are generally favored over *cis*-eliminations.

vi) It is valid to consider concerted *cis*-eliminations.

vii) An understanding of orientation may be based on the facility of heterolysis of the C–X bond. An effective nucleofuge, X, and/or an  $\alpha$ -substituent with +M-effect, as well as an acidic hydrogen, make possible a transition state with relatively great double bond character (Sn/E character is relatively small); therefore, the stability of the olefin formed is of importance (Saytzeff behavior). A less effective nucleofuge, X (onium leaving group), and/or an  $\alpha$ -substituent with –M-effect, instead requires a greater nucleophilic participation of the base; and thus the base does not distinguish between hydrogen with different electromeric properties. In the latter case the orientation is probably due to the different steric requirements of the different N-substituents, but a reasonably complete spectrum of the Saytzeff and Hofmann olefins does not appear as a linear function of the steric requirements of the nucleofuge. In general, the steric and inductive effects of the nucleofuge do not seem important enough to account for the orientation.

#### Acknowledgment

I am indebted to the Professors Dr. W. R. VAUGHAN and Dr. C. A. GROB for their assistance with this manuscript. I also wish to thank Dr. URS BURCKHARDT for his discussions and many suggestions as well as my other colleagues for reading and correcting the text.

## Zur Frage der Brennbarkeit moderner Textilgewebe

Von E. P. MARTIN

Kriminaltechnische Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt

#### Summary

In February 1963, the clothing of a young lady in Basle caught fire and burned down with great velocity. The victim suffered fatal burns and died seven days later.

Due to unknown reasons the authorities first received the news not until ten days later, whereafter an extensive investigation immediately took place. Unfortunately, in the meantime, all traces of the burned material had been cleaned off and nobody was able to give information about origin, manufac-

turingmark and colour of the probably of Nylonyarn fabricated hosiery training-dress which the victim was wearing when the accident happened.

In spite of these extremely unfavourable circumstances it was possible to find in the dust of an uncleaned carpet small, black, melted and again solidified particles which—as could be shown later—were from the burned garment.

These residues have been analysed at the laboratory of the Technical Department of the Prosecutor's Office, Basel-Stadt, with the following results:

The burned training-dress was made of Nylon (Polyamid) and dyed with a chrome-dye-stuff, presumably grey, dark-blue or black. From the high content of silicon in the specimen it was concluded that the burned fabric had a finish of Silicone.

A great number of samples of coloured nylon-textile-fabrics was collected in Switzerland and tested for inflammability. A black coloured Nylon-yarn with a very high inflammability was found which contained all the elements present in the residues of the victim's garment.

Our own flame-tests as well as other similar accidents mentioned in this report show that besides the Polyamide also cotton fabrics may catch fire in a way to become extremely dangerous. It is pointed out that textiles with a low inflammability can become very easily inflammable by certain dyeings and finishes.

This report contains details about the accident, the safeguarding of trace-material and the trace-evaluation as well as results of the comparative analysis. Microscopy, thin-layer-chromatography and emission-spectrography resulted in the discovery of the nylon-fabric in question.

Our results led to the issue by the Swiss authorities of new regulations for the clothing-industry. A danger-source, until now scarcely considered in Switzerland, should hereby be reduced to a minimum.

### I. Einleitung

Es liegt im Wesen der technischen Entwicklung begründet, daß sich mit dem bezweckten Fortschritt häufig auch unvorhergesehene Gefährdungsfaktoren einstellen. Aufgabe der Forschung ist es, solche Gefahren möglichst frühzeitig zu erkennen und auf sie aufmerksam zu machen.

Eine Gefahrenquelle besonderer Art bergen die unzähligen und vielfältigen Produkte der modernen Textilindustrie in ihrer zum Teil außerordentlich hohen Brennbarkeit. Obwohl schon zahlreiche Menschen dem Kleiderbrand zum Opfer gefallen sind, ist diese Gefahr besonders auf dem europäischen Kontinent noch weitgehend unbeachtet geblieben. Solche Vorkommnisse wurden einfach als Unglücksfälle registriert, selbst dann noch, als man in den USA die Gefährlichkeit vieler Textilien erkannt und Vorschriften erlassen hatte, um ähnliche Ereignisse in Zukunft zu verhindern.

In Europa hat vermutlich die Schweiz als erstes Land dieser Gefahr Rechnung getragen und im Jahre 1964 eine Vorschrift erlassen, die, dem amerikanischen Beispiel folgend, lebensgefährliche Kleiderbrände verhindern soll.

Anstoß zur Einführung dieser Vorschläge gab ein tödlich verlaufener Kleiderbrand, welcher sich im Februar 1963 in Basel ereignete und der anfänglich unerklärlich schien.

Dieser Vorfall war Gegenstand eingehender Untersuchungen des Kriminaltechnischen Laboratoriums der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt. Die Begleitumstände des Falles und die Untersuchungsergebnisse sollen nachfolgend dargelegt werden.

### II. Beschreibung des tödlich verlaufenen Kleiderbrandes

Die Behörde und mit ihr die Öffentlichkeit erhielten erstmals Kenntnis von diesem Unfall durch eine Zeitungsnotiz, die unter dem Titel «Junge Frau als lebende Fackel» am 20. Februar 1963 – d.h. zehn Tage nach dem kritischen Ereignis – in einer Basler Zeitung erschien.

Unmittelbar nach dem reichlich verspäteten Bekanntwerden des schweren Unfalles wurde eine amtliche Untersuchung eingeleitet.

Nach den Aussagen des Opfers, welche uns vom behandelnden Arzt, dem Pflegepersonal und den Angehörigen der Verstorbenen mitgeteilt wurden, hat sich der Unfall wie folgt abgespielt:

Am Abend des 10. Februar 1963, etwa 20.00 Uhr, wollte sich eine junge Chemikerin in ihrer Küche das Nachtessen zubereiten. Sie war angeblich mit einem Trainingsanzug bekleidet.

Im Augenblick, da sie mit einem Streichholz eine Gasflamme anzünden wollte, soll der Kopf des Streichholzes gebrochen und an ihren Trainingsanzug gespickt sein, welcher sofort in Flammen aufging. Der ganze Anzug soll innert weniger Sekunden an ihrem Körper verbrannt sein, wodurch sie am ganzen Leib schwerste Brandwunden erlitt.

Ungeachtet der schweren Verletzungen rief die allein-stehende Frau noch ein Taxi herbei und fuhr notdürftig, nur mit einem Mantel bekleidet, ins Spital, wo sie trotz aller ärztlichen Bemühungen nach sieben Tagen starb.

### III. Ärztliche Feststellungen

#### a) Äußerer Befund:

«Es finden sich am ganzen Körper Verbrennungen zweiten und dritten Grades vor. Sowohl der Unterkiefer, als auch die ganze Halspartie vom linken zum rechten Ohr weisen starke Verbrennungen auf. Das Gesicht hingegen wurde vom Feuer nicht berührt. Der ganze Rumpf auf der Vorderseite ist zum größten Teil dritten Grades verbrannt, ebenso die Rückenpartie. Es besteht lediglich eine etwa 10 bis 12 cm breite Partie der Hüftgegend, die frei von Verbrennungen ist. Inguinal sind die Oberschenkel beidseitig ebenfalls dritten Grades verbrannt. Die Kniekehlen sind frei von Verbrennungen. Die Unterschenkel weisen ebenfalls beidseitig größere Verbrennungsflächen auf. Die Haut beider Hände ist vollständig verbrannt, ebenso diejenige der Ober- und Unterarme.

#### b) Diagnose:

Verbrennungen zweiten und dritten Grades an über 60 bis 70% der Körperoberfläche.

#### c) Klinischer Verlauf:

Die Patientin klagte auffallenderweise nur über geringe Schmerzen. Ein Schockzustand war nicht zu beobachten. Während der ersten vier Tage ging es der Patientin gut. Sie

war bei Bewußtsein. Die Nierenfunktion war ausreichend. Im Verlaufe des fünften Tages kam die Patientin in einen Verwirrungszustand, der sich langsam steigerte und aus dem sie bis zum Exitus letalis am siebten Tage nach dem Unfallereignis nicht mehr herauskam.»

#### IV. Erste Ergebnisse der amtlichen Untersuchung

##### a) Ermittlungen des Außendienstes

Sämtliche bei den Eltern der Verstorbenen, aber auch im Spital, bei Freunden und Bekannten sowie am Arbeitsort durchgeführten Ermittlungen über die Herkunft des verbrannten Trainingsanzuges verliefen ergebnislos. Niemand hatte daran gedacht, die Verunfallte über dessen Herkunft zu befragen, als sie noch bei vollem Bewußtsein war.

##### b) Ermittlungen des Kriminaltechnischen Dienstes am Unfallort

Bei der Überprüfung des Unfallortes mußten wir feststellen, daß die ganze Wohnung nach dem Vorfall durch die Angehörigen der Verstorbenen einer gründlichen Reinigung unterzogen worden war. Sämtliche für uns wertvollen Brandrückstände waren weggeworfen worden. Selbst der Inhalt des Kehrichteimers war nicht mehr vorhanden. Es konnten lediglich noch leichte Brandschäden am Küchenboden festgestellt werden (siehe Abb. 1).



Abb. 1. Teilansicht der Küche mit angekohltem Fußboden



Abb. 2. Die im Staub des Teppichs vorgefundenen Brandrückstände

Die Mutter der Verstorbenen konnte sich erinnern, daß sie beim Aufräumen der Brandrückstände kleinere Teilstücke eines mit Blümchen verzierten Baumwollstoffes gesehen hatte, welche mit schwarzen geschmolzenen Brandrückständen behaftet waren. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß das Opfer unter dem Trainingsanzug ein aus Baumwolle hergestelltes Pyjama getragen hatte.

Eine Durchsichtung der Wohnung nach noch vorhandenen Quittungen über den Kauf eines Trainingsanzuges verlief ergebnislos.

Trotz dieser außerordentlich erschwerten Umstände gelang es, im Staub eines nicht gereinigten Teppichs einige wenige, kleinste, verdächtige, schwarze, offensichtlich geschmolzene und wieder erstarrte Teilchen zu finden, welche – wie sich später herausstellte – vom fraglichen Kleiderbrand herrührten (siehe Abb. 2).

Auf diesem Teppich wurden ferner zahlreiche eingetrocknete, eingerollte Hautteilchen vorgefunden, die vermutlich beim Anziehen des Mantels vom Körper des Opfers abgeschleudert worden waren.

#### V. Untersuchung der Brandrückstände

Die am Unfallort vorgefundenen geringfügigen Brandrückstände wurden in unserem Laboratorium untersucht. Die Analysen erfolgten auf Grund folgender Fragestellung:

1. Kann anhand der vorliegenden Brandrückstände die ursprüngliche Faser- und Gewebsart ermittelt werden?
2. Läßt sich die ursprüngliche Farbe des verbrannten Trainingsanzuges feststellen?

3. Sind in diesen Rückständen charakteristische Spurenelemente enthalten, die bei allfälligen Vergleichsanalysen (Farbkomponenten, Ausrüstungsstoffe, wie Weichmacher, Aufheller usw.) ausgewertet werden können?

Vor allem aber untersuchten wir ganz allgemein die Frage der Entflammbarkeit von Textilien der Bekleidungsindustrie.

Die mit Hilfe der Mikroskopie, Dünnschichtchromatographie und Emissionsspektrographie erzielten Analysenergebnisse waren folgende:

*Zu Frage 1: Kann anhand der vorliegenden Brandrückstände die ursprüngliche Faser- und Gewebeart ermittelt werden?*

a) Lösungsversuche mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln und Säuren ergaben, daß die am Unfallort gefundenen Schmelzprodukte ausschließlich in Ameisensäure oder Phenol löslich sind. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Löslichkeit von Polyamid (Nylon), was sicherheitshalber durch verschiedene Versuche mit anderen Textilfasersorten bestätigt wurde.

b) Bei der mikroskopischen Untersuchung der minimalen Brandrückstände wurde ein nur mittelstark geschmolzener Partikel ermittelt, in welchem stellenweise der ursprüngliche Faserverlauf noch relativ gut sichtbar ist (siehe Abb. 3).



Abb. 3. Geschmolzener und wieder erstarrter Partikel mit noch feststellbarem Faserverlauf (Vergrößerung: etwa 5fach linear)

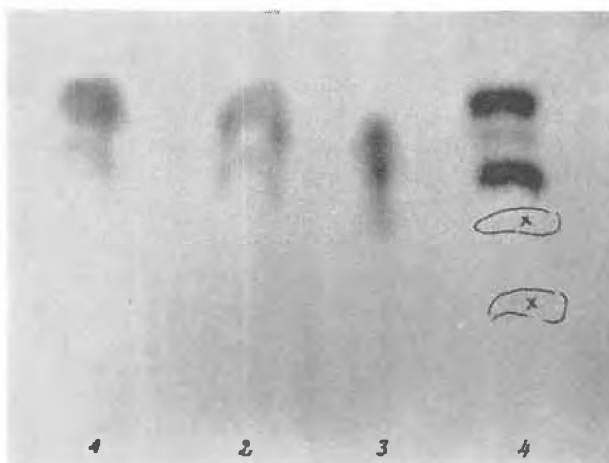


Abb. 4. Chromatographisch nachgewiesene Veränderung eines Textilfarbstoffes nach unterschiedlicher Hitzeeinwirkung. Probenbezeichnung: Nylon schwarz gefärbt, Muster Nr. 5896

1. sehr stark geschmolzen      3. schwach geschmolzen  
2. stark geschmolzen      4. ungeschmolzen  
Mit X bezeichnet: Fluoreszierende Zonen

Dieser Befund ermöglichte die nicht unwichtige Feststellung, daß es sich beim verbrannten Stoffgewebe um ein Gewirk (Maschenware) gehandelt hatte.

*Zu Frage 2: Läßt sich die ursprüngliche Farbe des Trainers ermitteln?*

Bei der mit konzentrierter Ameisensäure vorgenommenen Eluierung kleinster Brandpartikel ging ein blaugrauer Farbstoff in Lösung, bei welchem es sich möglicherweise um Anteile des ursprünglichen Textilfarbstoffes handeln konnte.

Durchgeführte Versuche ergaben, daß bei starker oder schwacher Hitzeeinwirkung die auf Polyamidfasern applizierten Textilfarbstoffe Veränderungen unterworfen sind (siehe Abb. 4).

Die geringe Resistenz einzelner Farbstoffkomponenten gegenüber Hitzeeinwirkung ist offensichtlich.

Eine visuelle Farbbestimmung war somit nicht möglich. Immerhin dürfte feststehen, daß der verbrannte Trainer entweder dunkelblau, grau oder schwarz eingefärbt war.

*Zu Frage 3: Sind in den Brandrückständen charakteristische Spurenelemente enthalten, die bei allfälligen Vergleichsanalysen (Farbkomponenten, Ausrüstungsstoffe, wie Weichmacher usw.) ausgewertet werden können?*

Die Analyse der Brandrückstände erfolgte mit dem chromatographischen Dünnschichtverfahren und mit Hilfe der Emissionsspektrographie.

#### a) Chromatographischer Befund

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G nach Stahl/Lösungsmittel 75 ml *n*-Butanol, 15 ml

Ameisensäure 98–100% und 20 ml Aqua dest./Laufzeit 2 h) gelang eine im Auf- und im UV-Licht feststellbare Auftrennung des inkriminierten Materials in drei bis vier Stoffkomponenten, bei denen es sich um Bestandteile des Textilfarbstoffes und des Basismaterials Nylon handeln dürfte (siehe Abb. 5).



Abb. 5. Dünnschichtchromatogramm der inkriminierten Substanz (Fluoreszenzaufnahme)  
 Punktiert umrandet: Inkriminierte Stoffkomponenten  
 Mit Pfeil bezeichnet: Blau-weiß fluoreszierende Zone. Komponente eines Waschmittels  
 Am Startpunkt: Unlösliche Rückstände  
 Mit X bezeichnet: Lösungsmittelfront

Unterhalb der Lösungsmittelfront findet sich im Chromatogramm eine intensiv blau fluoreszierende Zone, welche durch Kontrollversuche als Anteil eines Aufhellers (Stilben-Derivat) identifiziert werden konnte, wie solche in neuzeitlichen Waschmitteln enthalten sind. Im Bereich des Startpunktes bleibt ein nicht löslicher, feindisperser, graublauer Rückstand sowie faserig verpappetes schwarzes Material zurück.

b) Spektrographischer Befund

Wertvolle Hinweise erhielten wir mittels der Emissionsspektrographie<sup>1</sup>. Als Analysenmaterial diente ein etwa 1 mm<sup>3</sup> großer Partikel der am Unfallort vorgefundenen Brandrückstände. In diesem konnten die auf der nachfolgenden Tabelle aufgeführten elf Elemente nachgewiesen werden:

Elemente	Brandrückstand	Bemerkungen
Eisen	(+)	Verunreinigung
Silicium	++	Siliconausrüstung
Phosphor	[+]	Waschmittel
Chrom	++	Textilfarbstoff
Magnesium	+++	Textilfarbstoff
Cadmium	+	?
Aluminium	+	Verunreinigung
Calcium	+++	Waschwasser usw.
Natrium	++	Waschmittel
Titan	++	im Polyamid enthalten
Kupfer	(+)	Verunreinigung

Zeichenerklärung: [+ ] = sehr schwach + = mittel  
 (+) = schwach ++ = stark  
 +++ = sehr stark

Die Zeichen beziehen sich auf die Intensität der Spektrallinien und geben gleichzeitig Hinweise auf die quantitative Stoffzusammensetzung.

<sup>1</sup> E. MARTIN, Die Bedeutung der Emissionsspektrographie in der Kriminalistik, *Chimia* 17 (1963) 262–74.

Bei den ermittelten Hauptkomponenten Chrom, Silicium und Magnesium handelt es sich um Anteile des auf dem Fasermaterial applizierten Textilfarbstoffes, wobei Chrom auf einen Chromkomplexfarbstoff und Silicium auf eine Siliconausrüstung des verbrannten Textilgewebes hinweisen. Rekonstruktionsversuche ergaben, daß die Anwesenheit von geringfügigen Mengen Phosphor und der stärkere Gehalt an Natrium auf einen stattgehabten Waschprozeß zurückzuführen sind. (Waschmittel enthalten u.a. oft Natriumphosphat, Polyphosphate, Trinatriumphosphat usw.) Die übrigen Elemente dürften von sekundärer Bedeutung sein und mit einer Verunreinigung des verbrannten Materials im Zusammenhang stehen.

Nachdem in diesen kleinsten Brandstücken zahlreiche, bestimmte Spurenelemente ermittelt worden waren, bezogen wir bei allen in Frage kommenden schweizerischen Textilfabrikanten, aber auch bei Lohnfärbereien Vergleichsproben. Dieser Probenbezug erstreckte sich vor allem auf blaue, blaugraue und schwarz gefärbte Nylongewebe, welche ab 1961 bis Ende 1962 fabriziert und gefärbt worden sind. Außerdem wurden aber auch ungefärbte Nylongewebe bezogen.

VI. Ergebnisse der Vergleichsanalysen

Das aus über vierhundert Mustern bestehende Vergleichsmaterial wurde vorerst einem Flammtest unterzogen.

Zur Rekonstruktion des vom Opfer beschriebenen Unfallherganges wurden mehrere Brennproben mit Streichholzköpfchen ausgeführt. Dieselben wurden am unteren Ende eines vertikal und frei hängenden Nylonstreifens eingerollt, fixiert und hierauf mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners zur Entzündung gebracht.

Bei dieser Versuchsanordnung stellten wir fest, daß sich beim Entzünden des Streichholzköpfchens primär jeweils eine konzentrierte und hochkomprimierte, temperatur-intensive, 3 bis 5 cm lange Stichflamme bildet, welche sich stets gegen die Zündflamme richtete: Wurde das im Versuchsstreifen eingerollte Streichholzköpfchen mit der Gassparflamme von unten entzündet, so durchschlug die Stichflamme das Stoffgewebe punktförmig nach unten in Richtung der Zündquelle, ohne daß dabei der Versuchsstreifen Feuer fing. Erfolgte die Entzündung von oben, so schlug die Stichflamme ebenfalls gegen die Zündquelle, nämlich nach oben, in Richtung der vertikal hängenden Stoffproben und setzte diese unverzüglich in Brand, sofern diese brennbar war.

Wir vermuten, daß diese bestimmte Stichflammenrichtung durch eine Art «Kamin»-Wirkung verursacht wird, da im Bereich der zündenden Gassparflamme der Widerstand des erhitzten Luftmediums am geringsten ist (siehe Abb. 6 bis 7 a).

Während bei der ersten Anordnung mit Entzündung von unten die Initialzündung unserer zum Teil sehr brennbaren Probestreifen ausblieb und unsere Versuche



Abb. 6

Abb. 6. Primäre Stichflamme nach der Entzündung von unten  
a) Probestreifen, b) Bunsenbrenner mit Sparflamme  
Mit Pfeil bezeichnet: Lage des Streichholzköpfchens

Abb. 6 a. Verlauf der primären Stichflamme nach erfolgter Zündung von unten



Abb. 6 a



Abb. 7

Abb. 7. Primäre Stichflamme nach der Entzündung von links oben  
c) Probestreifen  
d) Bunsenbrenner mit Sparflamme

Abb. 7 a. Verlauf der primären Stichflamme nach erfolgter Zündung von oben links



Abb. 7 a

in Frage gestellt wurden, ließ sich somit durch die zweite Anordnung, mit Entzündung von oben, unsere Hypothese bestätigen.

Die Flammprüfung der meisten Vergleichsproben erfolgte auf einfache Weise während etwa drei Sekunden über einer Spiritusflamme, wobei das Verhalten der einzelnen Stoffe bezüglich Entflammbarkeit und Schmelzvorgang visuell juriert und protokolliert wurde.

Teile der bei den Tests erhaltenen Schmelzprodukte wurden mit konzentrierter Ameisensäure in Lösung gebracht und unter Anwendung des chromatographischen Dünnschichtverfahrens mit dem inkriminierten Material verglichen. Die mit dieser Methode ermittelten ähnlichsten Vergleichsproben wurden abschließend spektrographisch analysiert.

Die erzielten Analysenergebnisse sind folgende:

#### a) Chromatographischer Befund

Im umfangreichen Vergleichsmaterial befand sich eine Nylonprobe, deren Chromatogramm mit demjenigen des inkriminierten Materials (siehe Abb. 5) in allen Teilen übereinstimmte. Am Startpunkt dieser Probe konnten ebenfalls ein graublauer Rückstand und faserig verpapptes, schwarzgraues Material beobachtet werden, wie dies auch beim inkriminierten Material der Fall war.

#### b) Spektrographischer Befund

Die spektrographische Untersuchung der mit dem Dünnschichtverfahren ermittelten Vergleichsprobe er-

gab, daß in diesem Material als Hauptkomponenten die Elemente: *Chrom, Silicium, Magnesium und Titan* enthalten sind, wie sie in nahezu übereinstimmender Konzentration im inkriminierten Material nachgewiesen wurden.

#### c) Flammtest

Unter dem Vergleichsmaterial befanden sich sowohl ungefärbte als auch gefärbte Nylogewebe. Der weitaus größte Teil bestand aus den von uns gesuchten blau, graublau und schwarz eingefärbten Stoffproben.

Zu den meisten Vergleichsproben erhielten wir die zugehörigen Färbereilaufzettel, auf denen die Angaben, wie z.B. Kundennummer, Fabrikationsdaten, verwendete Farbstoffe sowie allfällige Nachbehandlungen mit Textilhilfsmitteln vermerkt waren.

Die Ergebnisse bezüglich der Brennbarkeit von Nylogeweben waren aufschlußreich. Es wurden schmelzende oder nichtschmelzende, schwach brennende und auffallend schnell und intensiv abbrennende Vergleichsproben beobachtet.

Ungefärbtes Nylogarn ist äußerst schwer entflammbar. In der Regel haben wir lediglich einen auf den Zündflammenbereich begrenzten, eng umschriebenen Schmelzprozeß feststellen können. Der Schmelzpunkt für nicht appretiertes, unbehandeltes Polyamid liegt bei etwa 240°C. *Ungefärbtes Nylogarn*, welches keiner Nachbehandlung unterzogen worden ist, darf deshalb als *flammsicher* bezeichnet werden.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse bei gefärbten und mit anderen Textilhilfsmitteln behandelten

Nylongeweben. Zahlreiche Flammtests haben uns gezeigt, daß das an sich nicht brennbare Nylon je nach Färbung und Ausrüstung schwerer oder leichter entflammbar ist. Besonders leicht entzündbar sind Nylongewebe, welche mit Chromfarbstoffen gefärbt wurden, wobei Schwarzfärbungen zufolge der hohen Chrommengen am gefährlichsten sind.

Die erhöhte Brennbarkeit der mit Chrom gefärbten Nylonfasern besteht vermutlich darin, daß das auf die Faser applizierte Chrom beim Verbrennungsprozeß das Polyamid am Abtropfen hindert und eventuell eine Art «Dochtwirkung» ausübt. Aber auch die oft praktizierte Siliconausrüstung von Nylon dürfte einer erhöhten Brennbarkeit sehr förderlich sein, weil der beim Verbrennen sich bildende Silicon-Dioxyd-Film das schmelzende Nylonmaterial ebenfalls am Abtropfen hindert. Die sich am Körper festsetzenden Schmelzprodukte mit ihren hohen und andauernden Temperaturen zwischen 200 und 300°C können daher lebensgefährliche Verbrennungen bewirken.

Ein weiteres nicht unwesentliches Versuchsergebnis besteht darin, daß leicht brennbares Textilgewebe in der Regel nur mit einer offenen Flamme bzw. mit einer relativ hohen potentionellen Hitze entfacht werden kann. Glühende Zigarettenaschen und dergleichen bewirken meistens nur lokale Sengspuren. Hat aber ein leicht brennbares Textilgewebe einmal Feuer gefangen, so kann oft eine auffallend schnelle und somit gefährliche Ausbreitung des Feuers beobachtet werden.

Von ausschlaggebender Bedeutung war die Feststellung, daß die chromatographisch und spektrographisch ermittelte Vergleichsprobe eine hohe, außerordentlich gefährliche Entflammbarkeit aufwies. Dieser Befund deckt sich somit völlig mit dem vom Opfer geschilderten Unfallhergang.

### VII. Zusammenfassung der Untersuchungsbefunde

Bei der im Ausschlußverfahren ermittelten Vergleichsprobe handelt es sich um ein schwarz eingefärbtes Nylongewebe. Dieses Muster stammte aus einem bestimmten Fabrikationszentrum (Weberei, Färberei und Konfektionsbetrieb), in dem u. a. auch Trainingsanzüge fabriziert werden.

Anhand des noch vorhandenen Färbereilaufzettels war es uns möglich, das Fabrikationsdatum, vor allem aber das zur Anwendung gelangte Färbungsrezept festzustellen. Dasselbe lautet:

*Vergleichsprobe Nr. 204*

Fabrikationsdatum: 28. 6. 1962.

7 % C. I. Mordant black 11 (C. I. 14545)

4 % Ameisensäure (etwa 80prozentig)

Hierauf Echtheitsbehandlung im gleichen Bad mit Zusatz von

4 % Chromkali und Ameisensäure.

Abschließend Behandlung der Partie bei Rohware mit waserabstoßender Siliconausrüstung und für glatte, nicht geraute Ware mit handelsüblichen Weichmachern.

Die Tatsache, daß unter dem eingegangenen zahlreichen Vergleichsmaterial keine weitere ähnlich gefärbte Probe vorhanden war und nicht zuletzt die außergewöhnlich hohe Brennbarkeit des ermittelten Stoffmusters lassen vermuten, daß der verbrannte Trainingsanzug tatsächlich aus diesem Material hergestellt worden ist. Ebenso dürfte feststehen, daß das Kleidungsstück im Juni 1962 bzw. etwa vier Monate vor dem Ankauf durch das Opfer hergestellt worden ist.

### VIII. Schlußfolgerungen

Die im vorliegenden Fall gemachten Feststellungen bestätigen die schon längere Zeit in den USA und in England vertretene Auffassung, daß vollsynthetisches Fasermaterial in Verbindung mit bestimmten Farbstoffen, Appreturen und anderweitigen Textilhilfsmitteln brandgefährlich sein kann.

Brennbar gewordenes Nylongewebe ist für den Träger insofern gefährlich, weil bei einer Entflammung das sonst normale Abtropfen des schmelzenden Polyamids verhindert wird. Die am Körper sich festsetzenden Schmelzpunkte mit ihren hohen und relativ lang andauernden Temperaturen zwischen 200 und 300°C können lebensgefährliche Verbrennungen bewirken.

Ungefärbtes Nylongewebe ist äußerst schwer entflammbar. Oft haben wir lediglich einen auf den Zündflammenbereich begrenzten Schmelzprozeß feststellen können. Ungefärbtes Nylongarn, welches keiner Nachbehandlung unterzogen worden ist, darf deshalb als flamsicher bezeichnet werden.

Leicht brennbare Textilien sind in der Regel nur mit einer offenen Flamme bzw. mit einer relativ hohen Hitze entzündbar.

Glühende Zigarettenaschen und dergleichen bewirken meistens nur lokale Sengspuren. Hat aber ein leicht brennbares Gewebe einmal Feuer gefangen, so kann oft eine auffallend schnelle und gefährliche Ausbreitung des Feuers beobachtet werden.

### IX. Andere ähnliche Vorfälle

Zur Ermittlung der Häufigkeit von Unfällen durch Kleiderbrände haben wir im In- und Ausland bei den zuständigen Amtsstellen eine Umfrage durchgeführt. Die Ergebnisse sind folgende:

#### *Unfälle in der Schweiz*

a) *La Moubraz (Wallis)*: Am 26. August 1962 begab sich eine Frau mit einem Nylonschlafrock bekleidet in einen Douchenraum, wonach sich kurz darauf eine leichte Explosion ereignet hatte. Als Zündquelle wird die Stichflamme des Gasbadeofens vermutet. Die Verunfallte ist nach sechs Tagen gestorben.

b) *Muhen (Aargau)*: Im Jahre 1960 fing die Unterwäsche einer in einem Stuhl sitzenden Frau Feuer. Als Zündquelle wird eine Zigarette vermutet. Die Verletzte war lange Zeit in Spitalbehandlung.

c) *Zürich*: Am 3. Januar 1963 wurde eine ältere Frau mit schweren Brandverletzungen in ihrer Wohnung aufgefunden. Sie war mit einem Baumwollnachthemd bekleidet, welches ver-

mutlich beim Rauchen einer Zigarette Feuer fing. Sie starb sieben Tage nach dem Unfallereignis infolge der erlittenen Verletzungen.

d) *Basel*: Anlässlich einer Party ging ein von einer Frau getragener Nylonstrumpf plötzlich in Flammen auf und verbrannte innerhalb weniger Sekunden fast restlos. Als Zündquelle wird ein brennendes Streichholz oder glühende Zigarettenasche vermutet.

e) *Basel*: Ein neunjähriges Mädchen stand vor dem Ofen, wobei sich innert weniger Sekunden die aus Nylon bestehende Unterwäsche entflammte. Trotz den schweren Verletzungen konnte das Kind geheilt werden.

## Unfälle im Ausland

### 1. Deutschland

Bei einer vom Bundeskriminalamt bei den Polizeibehörden der Bundesrepublik durchgeführten Umfrage wurden folgende fünf Fälle ermittelt:

- a) Am 22. Oktober 1962 wurde eine Frau in Gelsenkirchen (Nordrhein-Westfalen) mit schweren Brandverletzungen in ihrer Wohnung aufgefunden. Sie war nur mit einem Nachthemd und Unterhemd bekleidet, die aus Baumwolle hergestellt waren. Die Frau verstarb einen Tag später an den Folgen der Brandverletzungen. Die Ermittlungen ergaben als Zündquelle entweder ein angebranntes Streichholz oder ausgestrahlte Ofenhitze.
- b) Am 19. April 1963 entzündete ein drei Jahre altes Kind ein Streichholz und steckte damit sein Nachthemd, das aus einem Baumwollgewebe bestand, in Brand. Das Kind erlitt schwerste Brandwunden und verstarb am gleichen Tage.
- c) Am 30. März 1957 begab sich ein etwa siebzjähriger Mann in Trier (Mosel) zur Toilette seiner Wohnung und zündete sich hier eine Zigarette an. Er benutzte ein Streichholz. Er war mit einem Oberhemd aus Baumwollstoff bekleidet. Das Hemd fing Feuer und verbrannte. Der Betroffene zog sich schwere Brandverletzungen am gesamten Körper, besonders am Gesäß und an den Oberschenkeln, zu und verstarb nach etwa zehn Stunden in seiner Wohnung.
- d) Am 5. September 1961 verstarb in Bad Hersfeld (Hessen) ein zweieinhalb Jahre altes Kind an den Folgen von Brandverletzungen. Das Kind hatte vermutlich ein Streichholz entzündet (es wurden Streichhölzer am Unfallort gefunden) und dadurch sein Nachthemd (Mischgewebe aus Baumwolle und Perlon oder Nylon) in Brand gesteckt.
- e) Am 26. Juli 1962 wollte ein Mann auf dem Campingplatz bei Wellmich (Loreleykreis) seinen Spirituskocher neu auffüllen. Er übersah dabei – vermutlich wegen der starken Sonnenbestrahlung – daß der Kocher noch brannte. Es entstand eine Explosion. Die brennenden Spiritusspritzer setzten das Nylonunterkleid und die Nylonwäsche seiner Frau unverzüglich in Brand. Die Nylonwäsche schmolz auf der Haut sofort fest und konnte nicht mehr entfernt werden. Die Ehefrau erlitt schwere Verbrennungen zweiten und dritten Grades an beiden Armen und Beinen, Gesicht, Hals und Bauch und erlag ihren Verletzungen einen Tag später.

### 2. England

Einer Publikation von D. L. SIMONS, «Fire Hazards of Fabrics»<sup>2</sup>, kann entnommen werden, daß in England jedes Jahr etwa dreihundert Personen Kleiderbränden zum Opfer fallen. Etwa 90 % dieser Unfälle ereignen sich zu Hause, 10 % während der Arbeit.

<sup>2</sup> D. L. SIMONS, Fire Hazard of Fabrics, *Textile Institute and Industry* 1963 (September) 11.

### 3. Frankreich

Auch in diesem Lande sind zahlreiche Kleiderbrände zu verzeichnen. Nähere Unterlagen waren jedoch nicht erhältlich.

### 4. USA

Mit Schreiben vom 19. März 1963 teilte uns die Federal Trade Commission, Washington, mit, daß in den Vereinigten Staaten zahlreiche Unfälle durch Kleiderbrände zu verzeichnen sind und daß in Anbetracht dieser Gefahrenquelle der Kongreß das Law Public 88-83 d (Flammable Fabric Act<sup>3</sup>) erlassen hat, wonach es verboten ist, Artikel auf den Markt zu bringen, die Fasern enthalten, welche dieser Vorschrift nicht entsprechen.

Nach dieser Vorschrift werden in den USA alle Textilien in drei Klassen eingeteilt und ihre Brennbarkeit bestimmt. Diejenigen Stoffe, welche den Mindestanforderungen nicht entsprechen, sind auf dem amerikanischen Markt nicht zugelassen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die amerikanische Broschüre *Commercial Standard 091-53*<sup>4</sup> verwiesen, in welcher über die Entflammbarkeit von Kleiderstoffen, Einteilung der Stoffe in drei Gruppen, Standard-Testmethoden, Flammtest-Apparatur sowie über die in den USA geltenden Vorschriften orientiert wird.

Im *American Dyestuff-Reporter* (June 10, 1963, S. 48 ff.)<sup>5</sup> ist ein Bericht über das Symposium «Flammability of Textiles» enthalten, welches am 18. Januar 1963 in New York stattgefunden hat. Dieser Bericht enthält ausführliche Darlegungen über die in den USA bestehenden Verhältnisse. Einer der drei Referenten, Mr. ARTHUR SPIEGELMAN, Senior Research Engineer, National Board of Fire Underwriters, New York, verwies auf das am 18. November 1942 in Boston ausgebrochene «Cocoanut-Grove-Fire», bei welchem 492 junge Menschen den Tod gefunden hatten.

Das Feuer entstand in einem Nightclub, dessen Deckenverkleidung aus leicht brennbarem Dekorationsstoff bestand. Die in Brand geratenen Stoffteile fielen auf die Köpfe und Kleider der Anwesenden. Es entstand eine Panik und die Leute wurden zu Tode gedrängt.

Diese fürchterliche Katastrophe gab den Anstoß für den Erlass von Vorschriften für Textilien der Bekleidungsindustrie inkl. Dekorationsstoffe.

SPIEGELMAN zitiert in diesem Zusammenhang eine Statistik über Todesfälle durch Feuer und Kleider, welche sich in den Jahren 1951 bis 1957 im Staate Kalifornien ereignet haben (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Jahr	Todesfälle durch Feuer	Todesfälle durch Kleiderbrände
1951	373	55
1952	405	67
1953	415	84
für 1954 waren keine Zahlen angegeben		
1955	385	105
1956	431	108
1957	356	83

SPIEGELMAN erwähnt ferner eine Schätzung von LOUIS SEGAL, Chemiker des California Marshall Office, wonach im Jahre 1961 in den USA etwa tausend Personen durch Kleiderbrände getötet wurden, wobei sich die Mehrheit der fatalen Kleiderbrände bei kleinen Kindern und älteren Personen ereignet haben.

<sup>3</sup> Federal Trade Commission, Washington (USA), *Rules and Regulations under the Flammable Fabrics Act*, Effective July 1, 1954.

<sup>4</sup> United States Department of Commerce, *Flammability of Clothing Textiles* (Commercial Standard 191-53), U.S. Government Printing Office, Washington 25 (D.C.).

<sup>5</sup> ARTHUR SPIEGELMAN, Some Basic Problems Affecting the Flammability of Textiles, *American Dyestuff Reporter* 1963 (June 10) 49.

Diese Beispiele zeigen, daß *neben Polyamidfasern auch Baumwollgewebe für den Träger lebensgefährlich in Brand geraten können.*

#### X. Maßnahmen zur Verhinderung ähnlicher Unglücksfälle in der Schweiz

Unmittelbar nach der Identifizierung des von uns untersuchten Textilgewebes wurde der Hersteller desselben schriftlich angewiesen, unverzüglich alle Vorkehrungen dafür zu treffen, daß von nun an keinerlei leicht entflammable Textilgewebe mehr hergestellt würden. Gleichzeitig haben wir aber auch die wichtigsten Textilfarbstoff-Fabrikanten unseres Landes auf die bestehenden Gefahren aufmerksam gemacht.

Auf Grund unserer Feststellungen, aber auch im Hinblick auf ähnlich verlaufene Kleiderbrände hat die Staatsanwaltschaft Basel-Stadt am 10. Juni 1963 die Akten dem Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern zugestellt und beantragt, daß zur Verhinderung ähnlicher Vorfälle gesamtschweizerische Prüfungsvorschriften erlassen werden sollen.

Das Eidgenössische Gesundheitsamt hat unseren Vorschlag geprüft und mit Schreiben vom 12. September 1963 mitgeteilt, daß es die Einführung von Vorschriften und Tests für Textilien der Bekleidungsindustrie befürworte und eine Ergänzung des Artikels 464 u. a. durch Aufnahme eines neuen Absatzes mit folgendem Wortlaut vorsehe:

«Zur Herstellung von Kleiderstücken und Geweben für Bekleidungsgegenstände dürfen keine leicht entflammaren oder durch eine Nachbehandlung, z. B.

Färbung, Appretur usw., leicht entflammbar gewordene Textilien Verwendung finden.»

Ein Antrag für die Revision des Artikels 464 der Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen wurde inzwischen vom Chef des Eidgenössischen Departementes des Innern unterzeichnet und vom Bundesrat am 1. Januar 1964 in Kraft gesetzt.

Nachdem – wie bereits erwähnt – in den USA seit einiger Zeit Vorschriften zur Verhinderung von lebensgefährlichen Kleiderbränden in Kraft sind, dürfte man auf unserem Kontinent die Schweiz als erstes Land dem amerikanischen Beispiel nachfolgen.

Es stellt sich für die Textilfarbstoffindustrie die nicht leichte Aufgabe, flamm sichere Farbstoffe und Textilhilfsmittel zu finden und zulässige, flammbeständige Imprägnierungsverfahren zu entwickeln. Nicht zuletzt betrifft dieser Fragenkomplex auch die Reinigungs- und Färbereigeschäfte, deren Manipulation unter Umständen die Brennbarkeit von Textilien wesentlich zu erhöhen vermögen.

Bei unseren Untersuchungen haben uns die zuständigen Stellen der schweizerischen Textil- und Textilfarbstoffindustrie alle nur erdenkliche Hilfe geleistet. Dieser Unterstützung und diesem Verständnis ist es zu verdanken, daß unserer Arbeit Erfolg beschieden war und daß zur Verhinderung weiterer Kleiderbrände nunmehr wirksame Vorkehrungen getroffen werden können.

Herrn Prof. Dr. J. IM OBERSTEG, Basel, verdanke ich sein reges Interesse an dieser Arbeit, aber auch die Anregung zur Publikation.

#### KURZE MITTEILUNGEN

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

### Le développement de plaques cristallines de bromure d'argent \*

#### Summary

Thin polycrystalline sheets of pure silver bromide have been developed indirectly at the contact of a platinum wire connecting the crystal with a photographic developer.

From measures of the current it is possible to obtain certain informations about the mechanism of development of these crystalline sheets. The current is determined by the number of bromide ions leaving the crystal to pass into solution.

D'après des expériences décrites par KLEIN et MATEJEC<sup>1</sup>, une goutte de révélateur photographique, placée sur une plaque mince de bromure d'argent de 5 à 10 microns d'épaisseur, flottant sur de l'eau pure, révèle une image argentique à la face supérieure, en contact

avec le révélateur (pendant environ 5 à 6 heures), alors que, sur la face inférieure en contact avec l'eau, on observe au microscope électronique des cavités correspondant à l'image argentique, se situant uniquement au-dessous de la goutte de révélateur.

Les auteurs expliquent leurs observations par une diffusion d'ions argent à travers la plaque de AgBr de la face inférieure en direction du lieu de développement, alors que des ions bromure quitteraient le cristal à la face inférieure, en contact avec l'eau, ce qui provoquerait les cavités observées.

\* Reçu le 26 décembre 1963.

<sup>1</sup> E. KLEIN et R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1127.

LEVENSON, WEST et SAUNDERS<sup>2</sup>, ayant répété ces expériences et remplacé le révélateur par un solvant du bromure d'argent capable de former des complexes avec l'ion argent, constatent les mêmes effets. Des observations continues au microscope ordinaire leur permettent de constater que les cavités en question ne se forment pas graduellement, mais qu'elles apparaissent subitement après une certaine durée de développement. Ils supposent que ce brusque changement est dû à l'établissement d'un contact électrolytique entre la face supérieure et la face inférieure, éventuellement le long des interfaces entre les grains de bromure d'argent.

Pour expliquer qu'il se forme des cavités à la face inférieure en contact avec l'eau et non des cavités à la face supérieure en contact avec le solvant, ces auteurs supposent que des ions argent quittent la face supérieure pour entrer en complexe avec le solvant, et sont remplacés par des ions argent venant de l'intérieur du cristal. Des ions positifs de nature non spécifiée, appartenant au révélateur, passeraient au travers du cristal pour se rendre dans l'eau se trouvant à la face inférieure, où ils rencontreraient des ions bromure quittant le cristal. Le départ des ions bromure à la face inférieure ainsi que la migration des ions argent vers la face supérieure provoqueraient les cavités observées. Un mécanisme identique expliquerait l'action du révélateur, à cela près que les ions argent seraient réduits au lieu de passer en solution.

Nous avons répété les expériences citées plus haut, puis les avons étendues en remplaçant le développement chimique direct par un développement par «pile» qui permet d'obtenir un seul grain d'argent facilement observable d'un diamètre de 1 à 2 mm, et de suivre l'intensité du courant électrique correspondant au développement.

Des plaques polycristallines minces de bromure d'argent d'une épaisseur de 50 à 100 microns ont été obtenues en faisant monter le sel fondu par capillarité entre deux plaques de verre plan.

Comme les auteurs précités, nous avons tout d'abord fait flotter une plaque de AgBr sur de l'eau puis avons déposé sur cette plaque une goutte de révélateur à l'hydroquinone ou encore une goutte de solution de bromure de potassium.

Nous avons observé à la face supérieure du cristal, après des développements de 8 à 10 heures, des grains d'argent géométriques ainsi que des cavités géométriques de même forme. Nos images sont très semblables à celles obtenues au moyen du microscope ordinaire par LEVENSON *et al.*, sauf que nous trouvons à la face supérieure ce qu'ils observent à la face inférieure (fig. 1 et 2). Les cavités en question proviennent du fait que la longue durée de contact entre les solvants du révélateur et le bromure d'argent peut avoir détaché un

certain nombre de grains d'argent de leurs alvéoles, comme on l'observe sur des plaques de AgBr épaisses<sup>3</sup> soumises successivement à l'action d'un révélateur puis d'un solvant tel que le bromure de potassium.

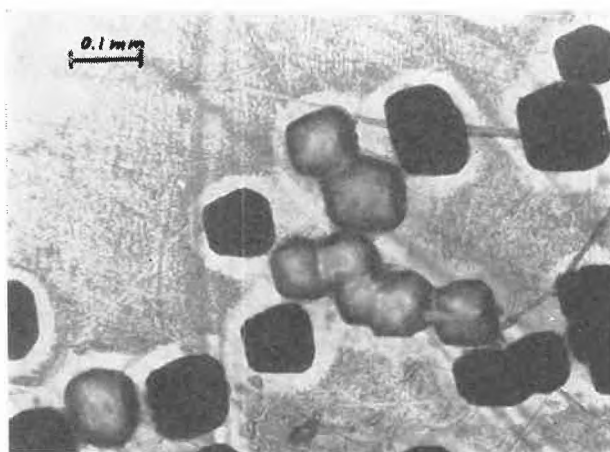


Fig. 1. Mise au point sur la face supérieure

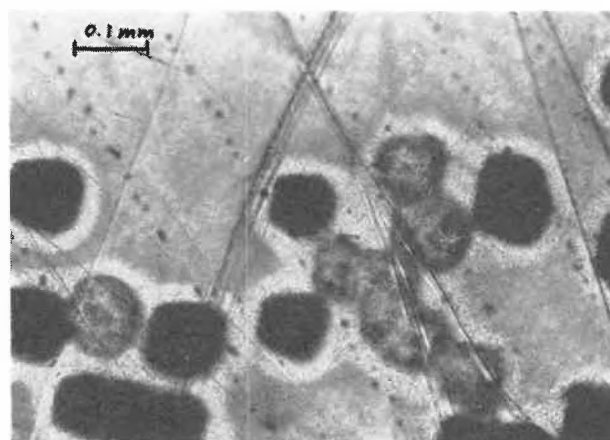


Fig. 2. Mise au point sur la face inférieure

L'observation de la face inférieure de la plaque cristalline au microscope électronique nous a montré des cavités d'attaque semblables à celles observées au microscope électronique par KLEIN et MATEJEC ainsi que par LEVENSON *et al.* Ces cavités ont des dimensions beaucoup plus petites que les grains d'argent de la face supérieure.

Elles ont souvent des formes géométriques correspondant à l'orientation du cristal de AgBr dans lequel elles se trouvent. Ces cavités suivent très souvent des joints de cristallites ou d'autres imperfections cristallines et leur distribution est irrégulière sur toute la surface opposée au révélateur (fig. 3).

<sup>2</sup> G. I. P. LEVENSON, W. WEST et V. I. SAUNDERS, *Phot. Sci. Eng.* 6 (2) (1962) 135-40.

<sup>3</sup> Préparés selon la méthode de S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308, et polis au KCN selon la méthode de C. G. BOISSONNAS, *Fundamentals of Photographic Science*, p. 36, Butterworth, London 1951.

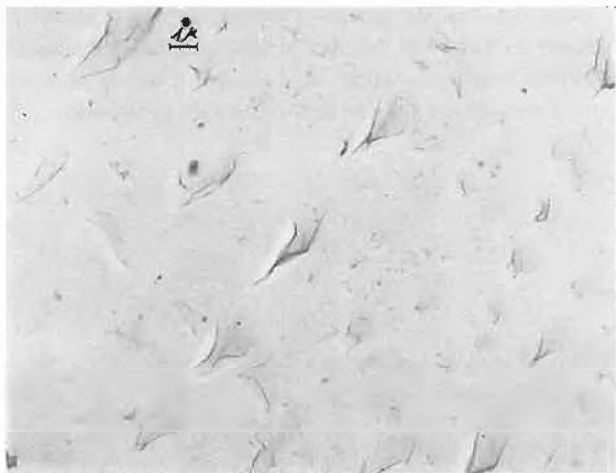


Fig. 3. Micrographie électronique correspondant à une réplique au carbone des cavités formées sur la face inférieure d'une plaque cristalline mince de AgBr

Pour pouvoir décider si la formation de ces cavités est en relation avec une migration d'ions argent à travers la plaque cristalline de AgBr, nous avons ensuite remplacé le développement ordinaire par un développement par «pile» révélant un seul grain d'argent de 1 à 2 mm de diamètre. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.

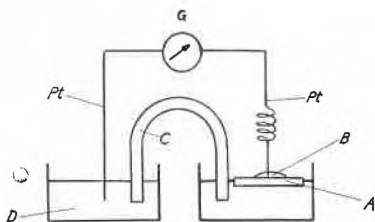


Fig. 4. A: Plaque de AgBr flottant sur l'eau  
 B: Goutte de révélateur ou de solvant  
 C: Pont ionique (KNO<sub>3</sub>)  
 D: Révélateur  
 G: Galvanomètre

En mettant en contact le fil de platine avec la surface cristalline sèche, nous n'avons jamais observé de courant ni de développement d'argent. En revanche, au moment où l'on met une goutte de liquide au point de contact AgBr-fil de platine, un courant s'établit immédiatement. Les courbes intensité du courant-durée de développement, correspondant à une série d'expériences faites sur la même plaque de AgBr, à la face supérieure de laquelle nous avons déposé une goutte de révélateur ou de solvant, sont représentées sur la figure 5.

Des observations au microscope montrent qu'au début le grain d'argent se développe à la face supérieure, sans qu'il n'apparaisse jamais de cavités correspondantes à la face inférieure. Puis, tout à coup, au moment indiqué par la flèche sur le graphique, on voit se former un grain d'argent sur la face inférieure (fig. 6). Il sem-

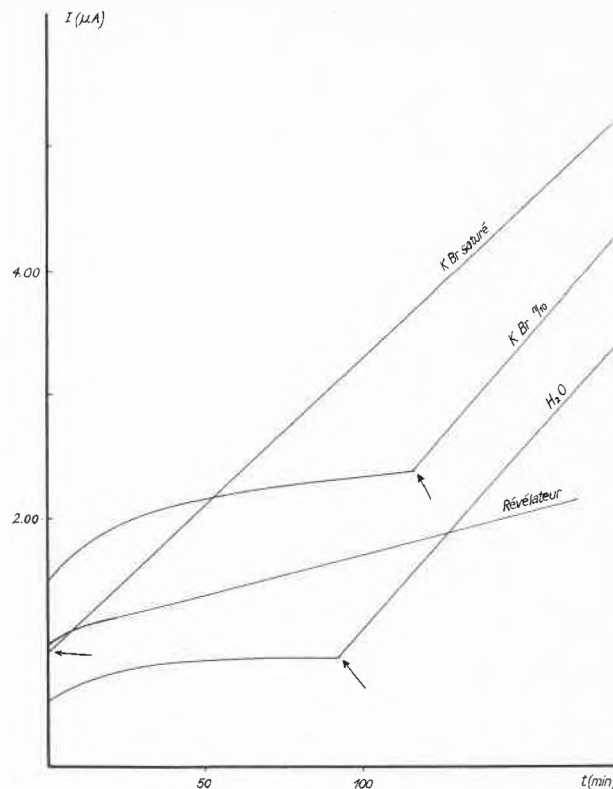


Fig. 5

ble bien que le brusque changement d'intensité du courant corresponde au fait qu'un contact métallique s'établit entre les deux faces.

Voici, à notre avis, comment on peut interpréter ces dernières observations:

En déposant à la face supérieure de la plaque de AgBr une goutte de liquide quelconque, il s'établit immédiatement un contact électrolytique entre cette goutte et l'eau sur laquelle flotte la plaque de AgBr,

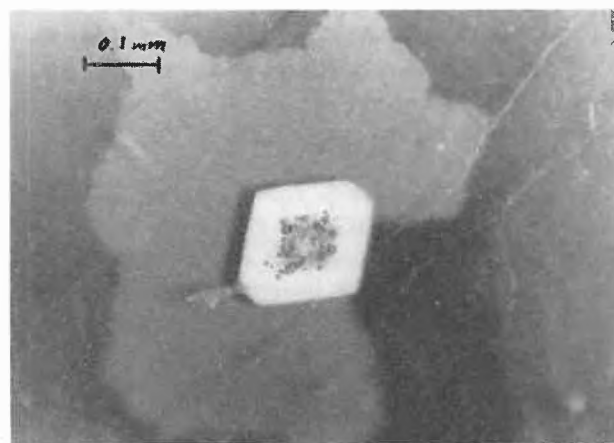


Fig. 6. Lumière rasante. Mise au point sur la face supérieure qui montre un petit grain d'argent de forme géométrique (développement lent); par transparence on voit l'ombre d'un gros grain d'argent de forme non géométrique se trouvant sur la face inférieure (développement rapide)

probablement par les interfaces entre les cristallites. Par dissolution, ces interfaces s'élargissent et facilitent ainsi le passage d'ions bromure en direction de la face inférieure où ils peuvent être neutralisés par des cations provenant du compartiment du révélateur. Un grain d'argent se développe par réduction des ions argent les plus voisins du point d'où les ions bromure peuvent s'échapper. A un moment donné (flèche), de l'argent réduit a traversé la plaque de AgBr. Les électrons provenant du révélateur peuvent donc atteindre la face inférieure à travers ce conducteur métallique de faible résistance, et le développement se fait alors uniquement sur cette face. On observe une pente plus forte de la courbe  $I = f(t)$ , car alors les ions bromure sont facilement neutralisés et peuvent donc s'échapper plus aisément.

Ces résultats nous laissent penser que :

- Le courant  $I$  augmente avec le nombre d'ions bromure pouvant quitter le cristal à sa face inférieure.
- Dans le développement par «pile», nous n'avons jamais constaté, à la face inférieure (dans la région opposée au gros grain d'argent de la face supérieure), ni une grande cavité visible au microscope ordinaire ni une augmentation du nombre de cavités visible au microscope électronique. D'autre part, nous

avons constaté l'établissement d'un courant de développement  $I$  non négligeable immédiatement après la mise en contact du fil de platine avec la plaque cristalline, ce qui montre que le contact électrolytique entre la face supérieure et la face inférieure du cristal existe dès le début du développement. Ces deux observations nous font penser qu'il est inutile de faire intervenir une migration d'ions argent à travers la plaque cristalline de AgBr.

Nous pensons que les petites cavités observées au microscope électronique sur la face inférieure sont le résultat d'une attaque directe par les solvants contenus dans le révélateur et qui pénètrent dès le début du développement à travers la plaque cristalline, cette attaque ayant lieu, comme nous l'avons observé, plus facilement là où se trouvent des imperfections.

Nous remercions M. le Prof. CH. G. BOISSONNAS des conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier la Direction du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères pour avoir aimablement effectué la micrographie électronique citée dans le présent travail.

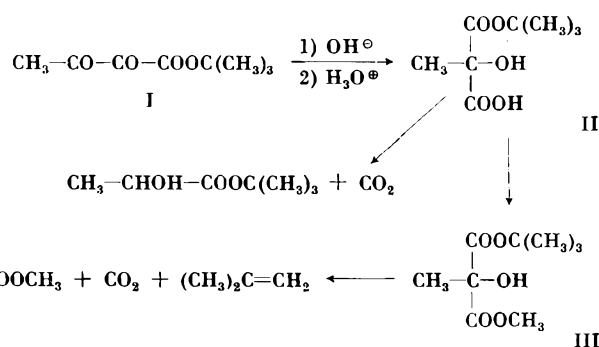
R. STEIGER

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

## Wanderung von Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung\*

1951 stellten ROBERTS, SMITH und LEE<sup>1</sup> fest, daß, im Gegensatz zur normalen Benzilsäureumlagerung, bei der Alkalieinwirkung auf Diphenyltriketon eine Benzoylgruppe (an Stelle einer Phenylgruppe) wandert. Nucleophile Wanderungen von Acylgruppen sind recht selten<sup>2</sup>. —  $\alpha, \beta$ -Diketobuttersäure-äthylester ( $\text{CH}_3\text{-CO-CO-COOC}_2\text{H}_5$ ) geht unter dem Einfluß von Alkali eine benzilsäureähnliche Umlagerung ein<sup>3</sup>, bei der sich Methyltartronsäure [ $\text{CH}_3\text{-C(OH)(COOH)}_2$ ] bildet. Für den Mechanismus dieser Reaktion sind drei Möglichkeiten denkbar: a) Wanderung der Methylgruppe; b) Wanderung der Carboalkoxygruppe mit nachfolgender Hydrolyse; c) Hydrolyse mit anschließender Wanderung der Carboxylgruppe. NEVILLE und Mitarbeiter<sup>4</sup> konnten durch <sup>14</sup>C-Markierung zeigen, daß nicht die Methylgruppe, sondern entweder die Carbo-alkoxy- oder die Carboxylgruppe wandert.

Eine Entscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten sollte mittels eines gegen alkalische Hydrolyse stabilen Esters möglich sein. Wir setzten deshalb  $\alpha, \beta$ -Diketobuttersäure-tert.-butylester (I), der durch Nitrosierung von Acetessigsäure-tert.-butylester<sup>5</sup> und anschließende Hydrolyse mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  synthetisiert wurde, mit NaOH um und erhielten dabei Methyltartronsäure-tert.-butylester (II).



Beim trockenen Erhitzen von II entstand  $\text{CO}_2$ , das quantitativ isoliert wurde, und Milchsäure-tert.-butylester. Veresterung von II mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  führte zu Methyltartronsäure-methyl-tert.-butylester (III), der durch

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 31. August 1963 in Sitten.

<sup>1</sup> J. D. ROBERTS, D. R. SMITH und C. C. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 618.

<sup>2</sup> Zusammenstellung vgl. H. DAHN und H. HAUTH, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2261.

<sup>3</sup> W. DENIS, *Amer. Chem. J.* 38 (1907) 561.

<sup>4</sup> H. W. DAVIES, E. GROVENSTEIN und O. K. NEVILLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3304.

<sup>5</sup> A. TREIBS und K. HINTERMEIER, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1163.

Verkochen mit *p*-Toluolsulfosäure in abs. Benzol in Milchsäure-methylester und 1 Mol CO<sub>2</sub> übergeführt wurde.

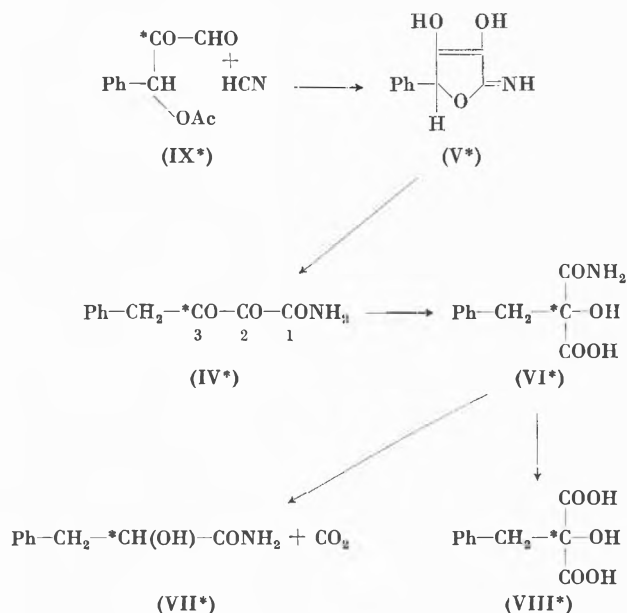
Diese Umwandlung von I in II beweist, daß bei der untersuchten benzilsäureähnlichen Umlagerungsreaktion nicht die Carboxyl-, sondern die unversehrte Carbonestergruppe wandert.

Es erhob sich die Frage, ob sich die entsprechenden Amide ebenso verhalten. KWART<sup>6</sup> fand, daß bei der alkalikatalysierten Umsetzung von Alloxan zu Alloxansäure keine benzilsäureähnliche Umlagerung, sondern der Bruch einer C-N-Bindung eintritt. Ein analoger Fall wurde von SMITH und KAN<sup>7</sup> beschrieben. Wir untersuchten deshalb die Umlagerungsreaktion an einem offenkettigen Amid, dem  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -diketobutyramid (IV), das aus 4-Phenyl-hydroxytetronimid (V) leicht herstellbar ist<sup>8</sup>. IV liefert bei der Einwirkung von Alkali Benzyltartronsäuremonoamid (VI), dessen Struktur aus der Decarboxylierung zum bekannten<sup>9</sup>  $\beta$ -Phenyl-milchsäureamid (VII) sowie aus der alkalischen Hydrolyse zur ebenfalls bekannten<sup>10</sup> Benzyltartronsäure (VIII) hervorgeht.  $\gamma$ -(*p*-Methoxyphenyl)- $\alpha,\beta$ -diketobutyramid (bzw. seine Enolform) verhielt sich gleich<sup>11</sup>.

Die Entstehung von VI aus IV zeigt, daß auf jeden Fall die C-N-Bindung der Amidgruppe intakt blieb, im Gegensatz zu den Befunden von KWART<sup>6</sup> und von SMITH und KAN<sup>7</sup>. VI kann aus IV durch Wanderung der Benzylgruppe in die Stellung 2 oder der Carbonamidgruppe in die Stellung 3 entstehen. Um dies zu entscheiden, wurde IV in 3-Stellung mit <sup>14</sup>C signiert.

Bei der Synthese von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -diketobutyramid-[3-<sup>14</sup>C] (IV\*) bedienen wir uns zur Herstellung der markierten Vorstufen einer von WEYGAND und Mitarbeitern<sup>12</sup> beschriebenen Reaktionsfolge: O-Acetyl-mandelsäure-chlorid-[1-<sup>14</sup>C] wurde mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ins Diazo-

keton<sup>13</sup> und dieses in 3-Acetoxy-benzylglyoxal-[2-<sup>14</sup>C] (IX\*) umgewandelt. Durch Umsetzung mit KCN entstand V\*, das durch vorsichtige saure Hydrolyse<sup>8</sup> IV\* lieferte.  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -diketobutyramid-[3-<sup>14</sup>C] (IV\*) ging unter den Umlagerungsbedingungen in Benzyltartronsäure-monoamid-[2-<sup>14</sup>C] (VI\*) über. Das bei der Decarboxylierung von VI\* erhaltene CO<sub>2</sub> war tracersfrei, die gesamte Markierung befand sich im Phenylmilchsäureamid (VII\*).



Die Tracerbefunde lassen sich nur durch die Wanderung der CONH<sub>2</sub>-Gruppe bei der Umlagerung erklären; im Fall einer Wanderung der Benzylgruppe von IV\* hätte die Carboxylgruppe von VI\* die gesamte Markierung enthalten müssen. Das Ergebnis zeigt, daß sich die Amide von  $\alpha,\beta$ -Diketosäuren in ihrem Verhalten bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung nicht von dem der entsprechenden Ester unterscheiden und in beiden Fällen die intakte Gruppe wandert. Ob auch die benzilsäureähnliche Wanderung einer Carboxylatgruppe existiert, ist ungewiß.

<sup>13</sup> L. I. SMITH und R. H. ANDERSON, *J. Org. Chem.* 16 (1951) 963.

H. DAHN, M. BALLENEGGER und H.-P. SCHLUNKE  
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lausanne

### Chronique Chronik Cronaca

#### Karl Bernhard zum 60. Geburtstag

Am 19. Februar vollendet Herr Prof. Dr. KARL BERNHARD sein 60. Lebensjahr. Er ist der Inhaber des traditionsreichen Lehrstuhls für Physiologische Chemie der Basler Universität. BUNGE, SPIRO und EDLBACHER waren seine Vorgänger.

Die Berufung nach Basel verdankte Professor BERNHARD den glänzenden Ergebnissen seiner Forschungen auf dem Gebiete

des Lipidstoffwechsels und des Verhaltens körperfremder Substanzen im Organismus.

Besondere Impulse erhielt er als Fellow der Rockefeller-Foundation an der Columbia University in New York. Die Begegnung mit dem damals bedeutendsten Biochemiker, RUDOLF SCHOENHEIMER, machte ihn mit der modernen dynamischen Denkweise in diesem Fach und mit der Isotopentechnik vertraut. Nach Europa zurückgekehrt, wurde Professor BERN-



*Prof. Dr. Karl Bernhard*

HARD zum hervorragenden Pionier auf diesem Gebiet. Eine der ersten Entdeckungen, welche ihm mit dieser Methode gelang, war der Nachweis, daß Essigsäure ein normaler Metabolit im Säugetierorganismus ist. Dieser wesentliche Befund öffnete der Biochemie neue Wege zur Erforschung des intermediären Stoffwechsels über die Zwischenstufe der sogenannten kleinen Bruchstücke. Professor BERNHARD hat nach seiner Berufung diesen Forschungsgebieten die Treue bewahrt; aus seinem Institut stammen wesentliche Beiträge aus dem Gebiete der Fettresorption, zum Stoffwechsel von Fettsäuren und von Pharmaka, vor allem von Schlafmitteln, zur Wirkung lipotroper Substanzen sowie in neuerer Zeit Studien auf dem Gebiet der Gehirnlipide – um nur einige zu nennen.

Als Vorsteher des Schweizerischen Vitamininstituts hat sich Professor BERNHARD auch um die Erforschung der Vitamine verdient gemacht. Hervorzuheben sind Arbeiten über die Resorption von Carotinen und Vitamin A, über den Wirkungsmechanismus des Vitamins E und über die Vitaminzufuhr durch das Brot. Letztere Frage hat im Hinblick auf den Ernährungszustand unserer Bevölkerung ganz besondere Bedeutung.

Seiner Lehrtätigkeit haben viele junge Biochemiker im In- und Ausland Entscheidendes zu verdanken.

Außer der Biochemie gilt Professor BERNHARDS Neigung vielen Gebieten der Kunst und des kulturellen Lebens. Als Kunstkennner ist er zum Mitglied der Staatlichen Kunstkommission von Basel, die über die jährlichen Ankäufe entscheidet, ernannt worden.

Der Kreis seiner Freunde, Mitarbeiter und Schüler gratuliert dem verehrten Meister herzlich und wünscht ihm zahlreiche weitere Jahre fruchtbarer Lehrtätigkeit und Forschungsarbeit.

*G. B. G. R. H. W.*

*Carl Maurice Jacottet*

*zum 60. Geburtstag am 7. Februar 1964*

Lieber Herr Jacottet,

zur Vollendung Ihres 60. Lebensjahres entbieten Ihnen Ihre Freunde, Kollegen und Mitarbeiter die herzlichsten Glückwünsche. Sie möchten Ihnen mit aufrichtiger Dankbarkeit zum

Ausdruck bringen, wie sehr sie Ihre Leistungen in Aufbau und Leitung eines weltumspannenden Industrieunternehmens und Ihr erfolgreiches Wirken zur Förderung von Lehre und Forschung an den Hochschulen zu schätzen wissen. Sie erblicken in Ihnen den stets verständnisvollen und bereitwilligen Helfer, der mit nicht erlahmender Arbeitskraft, mit Aufgeschlossenheit für alles Neue und Unerforschte, aber auch mit aller notwendigen, aufbauenden Kritik immer bereit ist, sich mit Rat und Erfahrung für die vielseitigen Bereiche der Wirtschaft und der chemischen Fachwelt einzusetzen.

Rückschauend sehen wir Sie als Sohn einer bekannten Neuenburger Juristenfamilie Ihre erste Jugendzeit in der schönen Stadt zwischen Jura und See verbringen. Nach dem allzufrühen Tod des Vaters übersiedelte Ihre Familie nach Hildesheim, wo Sie das humanistische Gymnasium durchliefen. Schon während der Schulzeit neigten sich Ihre Interessen den Geisteswissenschaften zu, doch die Unrast der Zeiten nach dem Ersten Weltkrieg zwang Sie, nach bestandener Reifeprüfung für den Lebensunterhalt selbst aufzukommen. So traten Sie denn Ende 1922 in die Dienste der Behring-Werke in Marburg. Bereits 1925 wurde Ihnen die Leitung des Direktionssekretariates anvertraut. Dieser Aufgabe, welche Ihnen einen umfassenden Einblick in das Geschehen der damaligen chemischen Industrie vermittelte, widmeten Sie sich mit vollem Einsatz, so daß Sie dem Studium als Werkstudent nach fünf Semestern entsagen mußten. Nachdem die Behring-Werke durch die IG Farbenindustrie AG übernommen wurden, traten Sie im Dezember 1929 in die Dienste der Firma Sandoz. In rascher Folge übernahmen Sie in Basel stets umfassendere und verantwortlichere Aufgaben, die 1933 mit der Ernennung zum Prokuristen, 1939 zum Vizedirektor, 1944 zum stellvertretenden und 1949 zum ordentlichen Direktor verbunden waren. 1956 wurden Sie



*C. Roessiger*

*Dr. phil. h. c. Carl Maurice Jacottet*

Mitglied des damals neugeschaffenen Direktionsausschusses, 1960 Delegierter und seit Beginn dieses Jahres Vizepräsident des Verwaltungsrates. Sie leiten heute sowohl das pharmazeutische als auch das administrative Departement.

Ihre Arbeit umfaßt jedoch nicht nur den Bereich der pharmazeutischen Industrie. Die von Ihnen geschlagene Brücke zu verschiedenen Fakultäten der Hochschulen hat ihre große Bedeutung für die heranwachsende Generation und damit für die zukünftige Entwicklung unserer Volkswirtschaft. Diesen Tatsachen wurde durch die Verleihung der Würde eines Dr. h. c. der Universität Basel schönsten Ausdruck verliehen.

Unseren Dank für Ihre umfassende und verdienstvolle Tätigkeit verbinden wir mit den herzlichsten Wünschen, es möge Ihnen in vielen schaffensfrohen Jahren vergönnt sein, an der weiteren Entfaltung von Wirtschaft und Forschung mitzuwirken sowie in privaten Stunden und im Kreise Ihrer verehrten Familie viel Freude und Erholung zu finden. J. Renz

*Universität Bern.* Dr. HANS ARM wurde zum Privatdozenten für das Gebiet der zwischenmolekularen Kräfte organischer Verbindungen ernannt.

*Universität Zürich.* Dr. KUNO SCHLEICH hat sich für das Gebiet der physikalischen Chemie habilitiert.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Der Bundesrat hat Dr. WERNER SCHNEIDER, bisher Dozent an der Universität Uppsala, zum Assistenzprofessor für technische Physik gewählt.

† *Professor Pierre Thomas.* In Villetle starb im 88. Lebensjahr Dr. PIERRE THOMAS, von 1937 bis 1946 Professor an der medizinischen Fakultät der Universität Lausanne. Vorher wirkte der Verstorbene lange Jahre in Cluj (Rumänien) als Dozent für Biochemie. Die Universität Lausanne verlieh ihm 1948 den Titel eines Ehrendoktors für seine Veröffentlichungen und analytischen Arbeiten auf biochemischem Gebiet, die ihn zu einem der Mitbegründer der modernen Biochemie machten.

*Ernennung.* Der aus der Schweiz stammende Dr. H. BADER (Dr. phil. der Universität Zürich), Professor an der Universität Miami (USA) und bekannt durch Untersuchungen auf dem Gebiet der Geophysik und der Gletscherkunde, wurde zum Wissenschaftsattaché an der Botschaft der Vereinigten Staaten in Bonn ernannt.

*Schweizerischer Nationalfonds.* Dr. WILLY GRÜTTER, Bern, ist als Delegierter im Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zurückgetreten. Für den Rest der laufenden Amtsdauer ist als neuer Delegierter des Finanz- und Zolldepartementes Fürsprecher RUDOLF BIERI, Vizedirektor der Eidgenössischen Finanzverwaltung, Bern, gewählt worden.

*Diesel-Medaille.* Der Deutsche Erfinder- und Patentbesitzerverband hat an die Professoren Dr. W. REPPE, BASF, Ludwigshafen am Rhein, und Dr. P. SCHLACK, Stetten (Deutschland), die Diesel-Medaille in Gold verliehen. Professor REPPE wurde die Ehrung in Anerkennung seiner Forschungen und Entdeckungen auf dem Gebiete der Acetylenchemie zuteil und Professor SCHLACK für seine Pionierleistungen auf dem Gebiete der synthetischen Fasern.

### Informations Informationen Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 20. Februar: Prof. Dr. E. CLAR (Chemistry Department, University of Glasgow, England), Die Bauprinzipien der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe. – 5. März: Dr. A. MEYER (Ciba Photochemie AG, Basel), Das Silberfarbbleichverfahren und seine Anwendung in der Farbphotographie.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 21. Februar: Prof. Dr. J. GOERDELER (Chemisches Institut der Universität Bonn), Neue Reaktionen von Acyl-Isothiocyanaten.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 19. Februar: Prof. Dr. E. CLAR (Chemistry Department, University of Glasgow, England), Die Bauprinzipien der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe.

*Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 20. Februar: Dr. H. MEIER (Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg), Zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter.

*Société Chimique de Genève.* 6 mars: G. CHARLOT (Professeur à la Faculté des Sciences de Paris), titre encore indéterminé.

Die 48. Schweizer Mustermesse findet vom 11. bis 21. April 1964 in Basel statt.

*Achema 1964.* Das Europäische Treffen für Chemische Technik, das vom 19. bis 27. Juni 1964 in Frankfurt am Main stattfindet als 52. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, umfaßt folgende Veranstaltungen: Achema 1964, 14. Ausstellungs-Tagung für Chemisches Apparatenwesen; Festsitzung und Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker; Jahrestagung 1964 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatenwesen; Tag

des Deutschen Atomforums; Europäisches Symposium «Neue Werkstoffe für extreme thermische, mechanische und chemische Beanspruchung». Das Gesamtprogramm und die Unterlagen für die Anmeldung sind zu beziehen bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746.

*Eine Internationale Tagung über Stickstoff im Stahl* findet anfangs April 1964 in Freiberg (Sachsen) statt. Zusätzlich werden auch die Themen «Stickstoff in Titan, Niob und Tantal» sowie «Nitride als Werkstoffe» behandelt. Auskunft erteilt das Büro der Klasse Bergbau, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin W 8, Otto-Nuschke-Straße 22/23.

*Radioaktivität im Menschen.* Die Internationale Atomenergiebehörde in Wien veranstaltet vom 11. bis 16. Mai 1964 in Heidelberg ein «Symposium on the Assessment of Radioactive Body Burden in Man». Näheres ist zu erfahren durch P. GHELARDONI, International Atomic Energy Agency, Wien, Kärtnering 11.

*IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen.* Diese Veranstaltung findet vom 20. bis 23. Mai 1964 im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg statt. Es wird von der Division of Organic Chemistry of the International Union of Pure and Applied Chemistry und von der Gesellschaft Deutscher Chemiker organisiert. Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der GDCh, 6 Frankfurt am Main 9, Postfach 9075.

*Eine deutschsprachige Spektrometer-Tagung* findet vom 29. Juni bis 2. Juli 1964 in Frankfurt am Main statt. Auskunft erteilt Dr. K. PICARD, in Firma August-Thyssen-Hütte AG, 41 Duisburg-Hamborn, Chemisches Hauptlaboratorium.

*Symposium über die Anwendung radioaktiver Isotope in der Textilforschung und -technik.* Der deutsche Bundesminister für wissenschaftliche Forschung veranstaltet vom 8. bis 10. Juli 1964 in Lindau am Bodensee dieses Symposium. Es werden Fragen der Anwendung von Radioisotopen bei der Herstellung von Rohmaterialien und Textilfasern, der Überwachung von Prozessen und Maschinen sowie der Prüfung und Analyse von Fertigprodukten behandelt, wobei auch volks- und betriebswirtschaftliche Auswirkungen und Kostenfragen berücksichtigt werden sollen. Das detaillierte Programm sowie die Unterlagen für die Anmeldung können bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schaulplatzgasse 11, Bern, bezogen werden.

*Fourth International Course on Freeze-Drying.* Dieser Kurs findet in der Zeit vom 20. bis 30. Juli 1964 im Institut National des Sciences Appliquées in Lyon statt. Die ersten drei Kurstage sind für grundlegende Konferenzen reserviert. Anschließend werden aktuelle Fragen der Lyophilisation behandelt; die Teilnehmer können dann entweder Vorträge in biologischer Richtung oder Vorträge über Lebensmittellyophilisation hören. Anmeldungen sind zu richten an Cours Internationaux de Lyophilisation, Laboratoire de Biologie physico-chimique, Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon (France), wo auch weitere Auskünfte verlangt werden können.

*10th International Symposium on Combustion.* Dieses Symposium findet vom 17. bis 21. August 1964 in Cambridge (England) statt. Auskunft erteilt das Combustion Institute, 986 Union Trust Building, Pittsburgh 19 (Pennsylvania, USA).

*5th International Symposium on Gas Chromatography.* Dieses Symposium findet in der Zeit vom 8. bis 10. September 1964 in Brighton (England) statt. Auskunft erteilt die Gas Chromatography Discussion Group, 61 New Cavendish Street, London W. 1.

*IAEO-Kolloquium über radiochemische Analysenmethoden.* Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) wird vom 19. bis 23. Oktober 1964 in Salzburg ein wissenschaftliches Kolloquium über radiochemische Analysenmethoden durchführen. Folgende drei Hauptgebiete werden behandelt: 1. Aktivierungsanalyse, 2. Analysenmethoden mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren und 3. auf radioaktiven Strahlenquellen basierende Methoden. Die Schweiz wurde eingeladen, Spezialisten zu entsenden. Anmeldungen sind zu richten an das Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstraße 55, Bern, wo auch weitere Auskunft erhältlich ist.

*1. Welt-Fett-Kongress.* Aus Anlaß des zehnjährigen Bestehens der Internationalen Gesellschaft für Fettwissenschaft (ISF) findet in Gemeinschaft mit der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) vom 12. bis 18. Oktober 1964 in Hamburg der 1. Welt-Fett-Kongress statt. Es sind Übersichtsreferate und Diskussionsvorträge vorgesehen aus folgenden Themenkreisen: Erzeugung pflanzlicher und tierischer Fette und Technologie; Grundlagenforschung und Analyse; Fette als Nahrungsmittel; Biochemie und klinische Biologie; Seifen und Detergentien; Fette und Fettsäuren in Anstrichmitteln; wissenschaftliche Kosmetik; Wachse und verschiedene technische Fettprodukte. Anmeldungen sind zu richten an die Geschäftsstelle der DGF, Münster (Westfalen), Lortzingstraße 10.

*CERN-Praktikum für Studenten im Sommer 1964.* Die Europäische Organisation für Kernforschung (CERN) in Genf gibt einer begrenzten Anzahl Studierender der Kernforschung, der angewandten Physik oder verwandter Gebiete die Möglichkeit, sich in den Sommerferien in ihren Laboratorien praktisch zu betätigen. CERN entschädigt die Praktikanten mit maximal Fr. 24.– im Tag, übernimmt die Reisekosten und ist

bei der Zimmersuche behilflich. Anmeldeformulare können bei der folgenden Adresse bezogen werden: Bureau des Boursiers et Visiteurs, CERN, Genève 23. Die Anmeldungen müssen bis spätestens 23. März erfolgen.

*Fachvereinigung der Kunststoffproduzenten.* Während in der Schweiz für den Bereich der Kunststoffverarbeitung verschiedene Fachorganisationen bestehen, gehören die meisten Kunststoffproduzenten als chemische Unternehmungen der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie an. Diese Unternehmungen haben sich kürzlich im Rahmen ihrer Fachvereinigung als «Gruppe Kunststoffherzeuger» konstituiert. Die Gruppe wird alle Fragen von gemeinsamem Interesse behandeln, die das Kunststoffgebiet betreffen, und bestrebt sein, eine enge Zusammenarbeit mit den Behörden und den Organisationen der Kunststoffverarbeitung herbeizuführen.

*Zusammenarbeit Ciba-Ilford.* Im Juni 1963 hat die Ciba mit Ilford, der bekannten englischen photochemischen Fabrik, eine Vereinbarung zur gemeinsamen Entwicklung ihrer Interessen auf dem photochemischen und phototechnischen Gebiet getroffen. Im Rahmen dieser Abmachungen wurde die Ciba-Ilford AG in Zofingen gegründet, die am 1. Januar 1964 den Verkauf der Photoerzeugnisse der beiden Partner in der Schweiz übernommen hat. Der Vertrieb der Röntgenfilme obliegt weiterhin der Firma Marazzi & Co. in Locarno, wobei diese Filme in Zukunft unter der gemeinsamen Marke Ciba-Ilford verkauft werden. Die neue Verkaufsgesellschaft in Zofingen, welche die frühere Ilford-Vertretung ablöst, übernimmt einen Teil des bisherigen Verkaufsstabes der Tellko in Fribourg, deren Name inzwischen in Ciba Photochemie AG, Fribourg, abgeändert wurde. Das Hauptgewicht der Tätigkeit der Fribourger Organisation wird inskünftig auf Forschung, Entwicklung, Fabrikation und Verarbeitung gelegt, unter Aufrechterhaltung einer beschränkten Exporttätigkeit. Das im Bau befindliche photochemische Forschungszentrum in Marly bei Fribourg wird im Frühjahr 1965 in Betrieb genommen.

*Neue Fabrik der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.* Im Januar 1964 begann Hoffmann-La Roche mit dem Bau einer Vitaminfabrik in Sisseln (Kanton Aargau). Die Produktion soll schon 1965 aufgenommen werden können.

*Neugründung in Italien.* Die Firmen Crouse-Hinds Company aus Syracuse (New York, USA) und Machne & Co. aus Triest (Italien) haben sich zum Zwecke der Gründung einer neuen Gesellschaft in Italien zusammengeschlossen. Die neue Firma soll die Herstellung und den Vertrieb von explosions-sicheren Schaltvorrichtungen in Europa und auf den Mittelmeer-märkten übernehmen. Sie trägt den Namen Machne-Crouse-Hinds S. p. A.

*Witco Chemical erwirbt die Société Graham.* Wie die Witco Chemical Company, Inc., New York, mitteilt, hat sie die Société Graham, eine seit 1949 existierende und in ganz Europa bekannte französische Organisation für den Verkauf chemischer Erzeugnisse, erworben. Sie wird künftig den Namen Witco Chemical France S.A. tragen.

*Journal of Organometallic Chemistry.* Die Elsevier Publishing Company in Amsterdam gibt diese neue Zeitschrift heraus. Man will Originalmitteilungen, Übersichten, Kurzmitteilungen und vorläufige Ergebnisse aufnehmen, soweit sie die Theorie, die Strukturchemie, die Synthese, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Reaktionsmechanismen oder die Anwendung organo-metallischer Verbindungen betreffen. Zu den Herausgebern der Zeitschrift gehören E. O. FISCHER, München; MAX SCHMIDT, Marburg, und G. WITTIG, Heidelberg. Beiträge werden in englischer, französischer und deutscher Sprache angenommen. Alle zwei Monate soll ein Heft im Umfang von etwa 80 Seiten erscheinen.

## Probleme um einen internationalen Lebensmittelkodex

Ein Zwischenbericht\* von O. HÖGL\*\*

Präsident der europäischen Codex Alimentarius-Kommission

### I

In Europa, das etwa 25 autonome Staaten umfaßt, hat sich die Gesetzgebung über Lebensmittel, wie übrigens auch die gesamte Legislatur, im Laufe der Bildung der heutigen Staatsformen zwar in den Grundprinzipien ähnlich, im Detail jedoch sehr verschieden entwickelt. Je mehr die Bevölkerung und die Industrialisierung zunehmen, um so größer werden auch der Austausch und der Anteil an ausländischen Lebensmitteln im täglichen Verbrauch. Daß sich dabei jede Verschiedenheit in den legalen Anforderungen an Lebensmitteln von Land zu Land hemmend auf den Verkehr und verteuern auf das Endprodukt auswirkt, ist einleuchtend.

Gewisse Unterschiede sind sicher durch die verschiedenartige Lebensweise und durch klimatisch oder anderweitig begründete Traditionen der Völker bedingt und damit vernünftig begründet. Demgegenüber ist manche Differenz in Details lediglich auf die Entstehungsgeschichte, manche Toleranz oder Intoleranz auf Zufälligkeiten oder auf die Stellungnahme einzelner, in dem betreffenden Lande maßgebender Persönlichkeiten zurückzuführen. Hier wird es in der Regel möglich sein, gewisse Grenzwerte, die z. B. durch hygienische Überlegungen bedingt sind, nach wissenschaftlicher Überprüfung allgemeingültig und gleichartig zu regeln. Immerhin sei schon hier betont, daß selbst in solchen Fällen die Meinungen grundsätzlich divergieren können. So werden in den USA zahlreiche Lebensmittelzusätze anerkannt, sobald deren Schädlichkeit, in biologischen Versuchen festgestellt, unter einer bestimmten Grenze liegt. In Europa ist man dagegen vielfach der Ansicht, daß auch geringe, scheinbar unschädliche Mengen stark wirkender Stoffe, wie etwa Antibiotika oder Wachstumsregulatoren bei Pflanzen, grundsätzlich vermieden werden sollten, es sei denn, daß deren Gebrauch einer absoluten Notwendigkeit entspricht.

Eine vollkommene Einigung ist darum keineswegs immer einfach zu erreichen, selbst in wissenschaftlich scheinbar eindeutig geklärten Fällen. Kommen wirtschaftliche Überlegungen hinzu, so wird eine Vereinheitlichung noch viel schwieriger. Dennoch wird es viele Fälle geben, in denen sich eine Verständigung erreichen läßt. Ist dies der Fall, so können die Folgen für alle Teile nur günstig sein.

### II

Als am 21. Oktober 1954 eine kleine österreichische Delegation unter der Führung von Altbundesminister Dr. H. FRENZEL den Anlaß der Verleihung der Werder-Medaille hier in Bern benützte, um ihre Ideen zu einer Vereinheitlichung des Lebensmittelrechtes in Europa in einem größeren Kreise darzulegen (es wurden damals auch einige ausländische Fachleute eingeladen), fiel die Saat auf fruchtbaren Boden. Diese Verknüpfung unserer heutigen Feier mit der Entstehung des Codex Alimentarius ist übrigens auch der Grund, daß wir schon mehrfach die Verleihung der Werder-Medaille zum Anlaß nahmen, die schweizerischen Kreise, die an der Lebensmittelproduktion und dem Lebensmittelverkehr allgemein interessiert sind und denen ja die Werder-Stiftung ihre Existenz verdankt, über das Fortschreiten und Wirksamwerden des Codex Alimentarius zu orientieren. Wir sind es übrigens den Kreisen der schweizerischen Wirtschaft auch insofern schuldig, als viele aus ihrer Mitte an den Arbeiten aktiven Anteil nehmen und auch in finanzieller Hinsicht großes Verständnis gezeigt haben. Hierfür möchte ich meinen besten Dank ausdrücken.

\* Vortrag, gehalten am 12. Dezember 1963 in Bern.

\*\* Adresse des Autors: Prof. Dr. O. HÖGL, Codex Alimentarius, Taubenstraße 18, Bern.

Wie ich schon früher Gelegenheit hatte, darzulegen, lag die Idee FRENZELS in der Luft: Bei der Konstituierung des «Europäischen Rates des Codex Alimentarius» in Paris am 8. April 1958 waren schon Vertreter von achtzehn europäischen Staaten zugegen, deren Zahl in den folgenden Jahren auf zweiundzwanzig anwuchs, wie z. B. im Moment der Übernahme des Präsidiums durch die Schweiz im April 1962. Die aktive Mitarbeit dieser Staaten war allerdings unterschiedlich: Effektive Arbeit wurde nur von fünf Staaten im «Herzen Europas» geleistet, nämlich von Frankreich, Deutschland, Österreich, der Schweiz und Polen. Sehr positiv standen weitere sechs Länder zur Idee: Spanien, Luxemburg, Belgien, Holland, Jugoslawien und Israel, während der Rest zwar beobachtend an den Sitzungen teilnahm, aber kaum aktiv eingriff. Der Grund zu einer gewissen Passivität war wohl darin zu erblicken, daß die meisten Regierungen nicht einverstanden gewesen wären, an einer neuen internationalen Organisation teilzunehmen, so daß von Anfang an sich die Frage des Anschlusses an eine bestehende Weltorganisation stellte. Wie Ihnen wohl allen bekannt ist, wurden nach einiger Zeit und nach eingehender Prüfung die beiden Weltorganisationen FAO und WHO gewählt. Der Europäische Rat des Codex Alimentarius stellte den Antrag auf Anschluß. Uns schwebte eine sogenannte «gemischte Kommission» der FAO und WHO vor. Diese Lösung ist unterdessen an der konstituierenden Sitzung der – universellen – Codex-Alimentarius-Kommission, die vom 25. Juni bis 3. Juli 1963 in Rom stattfand, Tatsache geworden. Als wir den Antrag auf Anschluß stellten, waren wir uns allerdings nicht bewußt, wie umständlich und zeitraubend ein solches Unternehmen verlaufen würde: Es hat mehr als drei Jahre gedauert, bis der Anschluß vollzogen war. Allgemein sanktioniert ist er auch heute noch nicht.

In dieser langen Zeit wurden zwar die Arbeiten in den Expertenkomitees weitergeführt, doch machte sich die Unsicherheit in verschiedener Weise bemerkbar. Bei mancher Delegation wurde die Initiative lahmgelegt, bei andern war zwar der Wille vorhanden, doch erhielten sie nur mit Schwierigkeiten die Sanktion ihrer Regierung, an den Arbeiten teilzunehmen oder gar initiativ Zusammenkünfte zu organisieren. Seit der Juni/Juli-Sitzung in Rom ist in dieser Hinsicht eine erfreuliche Abklärung eingetreten. Als großer Gewinn kann die sehr aktive Teilnahme Englands und Hollands verbucht werden. Wir hoffen immer noch, daß nun auch die nordischen Staaten und Italien sich zu etwas größerer Aktivität entschließen werden. Auch einige überseeische Staaten, wie die USA, Kanada, Australien usw., haben nun ihre Teilnahme zugesagt. Demgegenüber ist es noch unsicher, ob die Südamerikaner, die Afrikaner und Asiaten sich ebenfalls einschalten werden, obwohl sie an der vorbereitenden Sitzung in Genf im Herbst 1962 ziemlich zahlreich vertreten waren.

Der Hauptvorteil des Anschlusses an die Weltorganisationen ist schließlich darin zu erblicken, daß die Beschlüsse der Codex-Kommission durch die Generaldirektoren der erwähnten Organisationen auf diplomatischem Wege den Regierungen zur Stellungnahme vorgelegt werden können und damit größeres Gewicht erhalten.

Abgesehen von solchen Vorteilen hat jedoch die Ausweitung der Codex-Kommission auf einen beträchtlichen Teil des Erdballs die Arbeit nicht vereinfacht.

### III

Der Europäische Rat des Codex Alimentarius versuchte es, eine Vereinheitlichung nur im europäischen Rahmen zu erreichen, wobei eine gewisse Gleichartigkeit der Ernährungs-

formen und Entwicklungsstufen der Völker angenommen werden konnte. Wie betrachteten diese Aufgabe bereits als groß und wichtig genug. Ist es doch gerade Europa, in dem sich zurzeit stürmische Entwicklungen, einerseits Prozesse des Zusammenschlusses, andererseits solche der Trennung und Blockbildung von Ländern, anbahnen, wobei es keineswegs ohne Schwierigkeiten abgeht. Ich erinnere nur an die Probleme, die der Zusammenschluß der sechs Länder zur EWG gebracht hat, an der EFTA, die den Rest des westlichen Europa umfaßt, den Europarat, die Bestrebungen der östlichen Staaten, sich zum «Comecon» zusammenzuschließen und schließlich an einige Staaten, wie Spanien, die Türkei, Irland, die keinem der erwähnten Blöcke angehören. Der Europäische Rat des Codex Alimentarius kann für sich als Erfolg verbuchen, Brücken zwischen allen genannten Gebilden geschlagen und schon eine recht gute Vorarbeit im Sinne einer persönlichen Verständigung geleistet zu haben.

Durch die mehr oder weniger weltumfassende Konzeption der FAO ergeben sich schon durch die großen Distanzen von Land zu Land beträchtliche Komplikationen. Ist es noch, aus rein finanziellen Gründen, möglich, Arbeitsausschüsse zu bilden, wenn die Kosten der Anreise zum Versammlungsort für einen einzigen Teilnehmer bereits in die Tausende von Franken gehen? Doch auch die Unterschiede in den Auffassungen scheinen mit den Distanzen in mancher Hinsicht zuzunehmen. Glücklicherweise ist es nun in Rom im Juni/Juli dieses Jahres, dank den Anstrengungen Frankreichs und der Schweiz, gelungen, dem regionalen Prinzip teilweise zum Durchbruch zu verhelfen. Wenn Europa einig ist, kann es gemäß neuer Geschäftsordnung eigene, von den universellen Standards abweichende Normen aufstellen und seine eigene Arbeitsweise bestimmen.

Wir waren von Anfang an und sind heute noch überzeugt, daß die Arbeit im regionalen Rahmen rascher, ökonomischer und erfolgreicher verlaufen kann als bei universeller Konzeption. Unser Vorschlag für Rom war: *zuerst* regionale Einigung, unter Kenntnisgabe der Beschlüsse an alle übrigen Mitglieder der FAO und WHO; erst als *zweiten Schritt* die Koordination der regionalen Normen zu Weltnormen. In Rom wurde mehrfach anders entschieden: grundsätzlich universelle Norm, je nach Wunsch der Region regionale Anpassung. In nächster Zeit werden wohl beide Richtungen nebeneinander zu verfolgen sein.

Wie erwähnt, sind die Voraussetzungen für eine selbständige europäische Arbeitsweise durch die Kommission sanktioniert worden. Im Laufe des Frühjahrs oder Frühsommers 1964 soll das Plenum des bisherigen Europäischen Rates des Codex Alimentarius, der noch existiert, zusammentreten, um zu beschließen, unter welchen Bedingungen er – vielleicht am zweiten oder dritten Tage der gleichen Sitzung – als «Groupe consultatif pour l'Europe» der gemischten FAO/WHO-Kommission neu erstehen soll. Dies muß durch ein eigenes Reglement präzisiert und festgelegt werden, welches durch unser Sekretariat als Entwurf aufzustellen ist.

#### IV

Und gleich stellen sich neue Probleme! Man sagt so leichthin, man strebe eine Vereinheitlichung des Lebensmittelrechtes in größeren Gebieten der Welt an. Es geschehe dies durch Annahme gleicher Beurteilungsgrundsätze oder durch Aufstellung international gültiger Normen oder Standards. Das tönt sehr einfach und erfreulich.

Wie sieht aber eine solche internationale Norm aus? Wollen wir uns ganz konkret hierüber Rechenschaft geben, so sehen wir, daß für die praktische Durchführung verschiedenste Vorschläge gemacht werden, deren Anwendung ganz unterschiedliche Auswirkungen haben kann. Ich möchte nur einige wenige Beispiele geben, die deutlich machen sollen, was alles möglich

und denkbar ist. Die eine oder andere Lösung wurde auch schon in die Praxis umgesetzt.

1. Als *erste und absolute* Lösung kann folgende gelten: uneingeschränkte Angleichung der Anforderungen an Lebensmittel, Obligatorium für alle teilnehmenden Staaten, sich den Beschlüssen zu fügen. Als Beispiel nenne ich die EWG.

Sie wissen, welche Schwierigkeiten dieses System bereitet. Jedes Land muß seine Verordnungen, unter Umständen sogar sein Grundgesetz, innert einer bestimmten, relativ kurzen Zeit der Übereinkunft anpassen. Eine solche Ordnung kommt für die im Codex Alimentarius zusammengeschlossenen Staaten nicht in Frage, da die grundsätzliche Übereinkunft, im Falle der EWG der Römer Vertrag, für die Mitglieder des Codex Alimentarius fehlt.

2. Die Idee der Österreicher basierte auf der Konzeption des Codex Alimentarius Austriacus, d. h. einer Sammlung von Beurteilungsgrundsätzen, von sogenannten «objektivierten Sachverständigengutachten». Sowohl die Kontrollbehörde als auch die richterliche Instanz hatten sich auf die genannten Gutachten, die sich eingehend über jedes Lebensmittel aussprechen, zu stützen. Heute ist dem Codex Alimentarius Austriacus Verordnungskraft verliehen worden. Eine solche Verordnung stützt sich ihrerseits auf das dahinterstehende, verbindlich geltende österreichische Lebensmittelgesetz. Da ein solches für den Codex Alimentarius fehlt, war eine Kopie der österreichischen Lösung nicht direkt möglich.

3. Es schien dennoch verlockend, dem Codex Alimentarius Europaeus eine ähnliche Form zu geben. Da für den internationalen Codex ein Grundgesetz, wie es in den meisten souveränen Staaten existiert, nicht vorhanden war, mußte die fehlende zwischenstaatliche Basis in irgendeiner Weise geschaffen werden. In dieser Einsicht hat der europäische Rat des Codex Alimentarius versucht, sich selber eine Grundlage zu geben. In den «Beschlüssen», die im Frühjahr dieses Jahres im Druck erschienen sind, findet sich ein erster und wichtigster Teil unter dem Titel: «Allgemeine Leitsätze und allgemeine Untersuchungs- und Beurteilungsgrundsätze». Dieser Teil, der als Basis für alle weitere Arbeit dienen muß, wurde von allen damals anwesenden europäischen Staaten an der 4. Tagung in Wien am 31. Mai 1961 einstimmig angenommen. Dieser Beschluß gilt aber natürlich nur für die europäische Region.

Da, wie erwähnt, eine Einigung auf allgemeine Prinzipien relativ leicht möglich ist, sich jedoch in der Regel erst Schwierigkeiten in den Details ergeben, muß versucht werden, diese Details in präziser Form durchzuberaten und nach der Einigung festzulegen, wobei natürlich die «allgemeinen Leitsätze» richtunggebend bleiben sollten.

Eine Anpassung der nationalen gesetzlichen Bestimmungen kann, im Gegensatz zur EWG, nicht obligatorisch erklärt werden. Es ist darum sicher mit langen Zeiten zu rechnen, bis sich eine vollständige Angleichung der nationalen Anforderungen an solche Beschlüsse einstellen würde.

Eine Möglichkeit, hier rascher vorwärtszukommen, könnte darin erblickt werden, die Angleichung der innerstaatlichen (nationalen) Bestimmungen, zunächst wenigstens, nicht anzustreben, die Codexnormen jedoch in erster Linie auf den zwischenstaatlichen Verkehr auszurichten. Solche Normen müssen relativ hoch sein, da kaum ein Staat bereit sein wird, an ausländische (importierte) Waren wesentlich mildere Anforderungen zu stellen, als an seine eigenen. Die Verbesserung der Qualität liegt aber vollkommen in der Richtung der Bestrebungen der Codex-Kommission. Es würden sich damit «*legale Anforderungen für Import- und Exportwaren*» ergeben.

4. Die FAO empfiehlt einen andern Weg, der bereits bei einer Lebensmittelkategorie, den Milchprodukten, beschritten wurde und im sogenannten «Code de principes du lait et des produits laitiers» in einigen Punkten fixiert ist. Es handelt sich hierbei um sogenannte *normes minima de principe*.

Praktisch ergeben sich damit für die hochentwickelten Staaten, insbesondere für diejenigen in Europa, keine wesentlichen Erleichterungen im zwischenstaatlichen Verkehr, da solche «Minimalnormen» in der Regel unter den nationalen Anforderungen in bezug auf die Qualität der Lebensmittel bleiben. Ein Import von Waren, die nur solchen Anforderungen genügen, ist darum in die genannten Länder auch nicht möglich. Förderlich sind dagegen solche Minimalnormen für die Verbesserung der Produktion in den sogenannten Entwicklungsländern. Es ist verständlich, daß die FAO diesen Weg, der ihrer Organisation und Zielsetzung am ehesten entspricht, in jeder Hinsicht fördert. Zahlreiche Staaten haben, wie oben erwähnt, einigen Minimalnormen dieser Art effektiv schon zugestimmt, so auch die Schweiz, jedoch nicht im Sinne einer Zulassung beim Import, sondern vom Standpunkt der eigenen Produktion aus. Unsere Inlandproduktion bringt qualitativ höherwertige Waren in den Verkehr und kann darum ohne weiteres die Minimalnormen einhalten.

5. Zum Schluß möchte ich noch eine weitere Möglichkeit von Normen erwähnen, die ebenfalls von der FAO ins Auge gefaßt wurde: die sogenannte *Handelsnorm*.

Bei jedem Kauf oder Verkauf ist die Einhaltung einer bestimmten Qualität bei der Lieferung Voraussetzung. Zahlreiche Organisationen, zum Teil solche der Vereinten Nationen, wie etwa die CEE (Commission économique européenne) und deren Tochterorganisationen oder die OECD (Organisation de coopération de développement économique), schließlich auch die FAO selber, daneben aber auch nicht gouvernementale Zusammenschlüsse wie die ISO (Organisation internationale de normalisation) bemühen sich, international gültige Normen dieser Art festzulegen und damit den Verkehr und das Vertrauen zwischen Lieferant und Empfänger zu fördern. Solche Normen gehen sehr weit in die Details. Ich erinnere nur an die Kalibrierung und Qualitätseinteilung von Kernobst und Zitrusfrüchten, die Festlegung des Mindestdurchmessers bei Primeurkartoffeln und dergleichen. Mit der *Gesundheit* des Konsumenten hat das wenig zu tun. Da der Käufer die Größe der Früchte selber feststellen kann, ist auch eine *Irreführung* kaum vorhanden. Der Schutz des Verbrauchers gegen Gesundheitsgefahren und gegen Irreführung sind aber die beiden Grundprinzipien, nach denen sich die Bestimmungen der meisten Lebensmittelgesetze ausrichten.

Der Europäische Rat des Codex Alimentarius hat solche Normen, die einer Vereinbarung zwischen Handelspartnern entsprechen, aus verschiedenen Gründen in den Codex nicht einbeziehen wollen. Es würde sich nicht mehr um legale Festlegungen handeln, deren Übertretung zum Eingreifen staatlicher Organe im Sinne des Schutzes des Konsumenten führt. Zuwiderhandlungen wären Delikte, die privatrechtlich, auf Klage hin, geahndet würden. Ein «Codex», d.h. ein Gesetzbuch dieser Art, sollte unseres Erachtens nicht mit solchen Details belastet werden. Der Umfang und Inhalt des Werkes würde auch unübersehbar groß und für den Gebrauch unzumutbar ausfallen.

Zusammenfassend glaube ich feststellen zu können, daß, mindestens für den europäischen Lebensmittelkodex, die Form, wie sie in Abschnitt III dargelegt wurde, in erster Linie in Frage kommt. Sie müßte in qualitativer Hinsicht ein hohes Niveau halten und zunächst wenigstens und in erster Linie auf die Waren im zwischenstaatlichen Verkehr anwendbar sein. Für weltweiten Gebrauch wären daneben die «Normes minima de principe» ins Auge zu fassen.

## V

Vielleicht sind Sie unterdessen ungeduldig geworden und haben sich gefragt, wohin nun die vielen Diskussionen um Form und Inhalt schließlich führen. Ist die Form etwa, trotz vieler Reden leer geblieben?

Glücklicherweise kann dies verneint werden. Die Beratungen unter Fachleuten an mancher Lebensmittelkategorie sind in vollem Gange. Der Europäische Rat des Codex Alimentarius war in der Lage, seine «Beschlüsse» der neugebildeten FAO/WHO-Kommission im Sommer dieses Jahres in gedruckter Form, sozusagen als «Mitgift für die neue Vernunftsehe», zur Verfügung zu stellen. Neben den erwähnten «allgemeinen Leitsätzen», deren Wert als Richtlinie für die Arbeit sicher bedeutsam ist, wurde ein weiterer Abschnitt: «Probenziehung» und ein ganz konkretes Kapitel «Pilze und Pilzerzeugnisse» endgültig abgeschlossen. Die Fédération internationale de Laiterie (FIL), die heute ebenfalls als Expertenkomitee in die Codex-Alimentarius-Kommission eingegliedert wurde, hat in zahlreichen Sitzungen verschiedene Normen aufgestellt, die im oben dargelegten Sinn von etwa sechzig Staaten angenommen wurden. Gleichzeitig hat diese Organisation versucht, zahlreiche Untersuchungsmethoden zu vereinheitlichen. In Europa sind zurzeit mehrere Expertenkomitees in voller Tätigkeit. Sie bearbeiten:

Unter dem Präsidium	Gegenstand	Zeitpunkt
von England	Fette und Öle	Februar 1964
„	Zuckerarten	März 1964
Frankreich	Farbstoffe für Lebensmittel	November 1963
„	Konservierungsmittel	November 1963
„	Konfitüren, Gelées und Marmeladen	November 1963

(Diese Arbeiten wurden vorläufig abgeschlossen und an folgende zwei neuen Komitees übergeben:)

Holland	Lebensmittelzusätze, (Farbstoffe, Konservierungsmittel)	März 1964
USA	Früchte- und Gemüsekonserven (inklusive Konfitüren usw.)	noch nicht fixiert
Schweiz	Kakao- und Schokoladewaren	November 1963
	2. Sitzung	eventuell
	3. Sitzung	April 1964
„	Fette und Öle	November 1963

(Diese Arbeiten wurden vorläufig abgeschlossen und an das neue Komitee unter dem Präsidium Englands übergeben.)

Deutschland	Fleisch und Fleischwaren	April 1964
Österreich	Honig	Frühjahr 1964
„	Methodenbuch	noch nicht sicher festgelegt
Holland	Rückstände von Pestiziden	März 1964

Neue Expertenkomitees werden vermutlich im Laufe des kommenden Jahres entstehen. Einiges ist schon in Vorbereitung. An Arbeit und an Problemen fehlt es also nicht.

Nach dem, was ich Ihnen über die Problematik der Normen sagen konnte, ist eine ganz eindeutige Richtlinie noch nicht gefunden. Sicher würde eine klare Zielsetzung und Begrenzung des Arbeitsgebietes für das Fortschreiten des gemeinsamen Werkes förderlich sein. Wie Sie alle wissen, ist eine Lösung in so großen Gremien immer schwierig zu finden und braucht Zeit.

Dennoch kann ich feststellen, daß gerade die letzten Sitzungen der Expertenkomitees im November dieses Jahres in Neuchâtel und Dijon zu sehr guten Ergebnissen geführt haben: Allgemein war die Bereitschaft zu einer Verständigung vorhanden. Bei den Definitionen für Kakao- und Schokoladewaren in Neuchâtel wurde zu einem guten Teil die Einigung erreicht. So können wir doch mit einigem Optimismus in die Zukunft blicken.

**Mitteilungen des  
Schweizerischen Chemiker-Verbandes**

**Wintertagung, Generalversammlung und Jahresessen**

Wir machen erneut darauf aufmerksam, daß die Wintertagung in Bern mit Generalversammlung und Jahresessen auf Samstag, den 29. Februar 1964, verschoben ist. Das Programm wurde auf Seite 30 des Januarheftes der *Chimia* abgedruckt. Die Mitglieder erhielten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

**Neue Mitglieder**

Hubmann Max, Dr. phil., Wissenschaftlicher Dienst der Stadtpolizei Zürich, Amtshaus I, Bahnhofquai 3, Zürich 1  
Karlhuber Bernhard, stud. chem., Arlesheimerstraße 50, Basel

Stutz Erhard, Dr., Schönenbergstraße 76, Wädenswil  
Winkler Jorge, dipl. Ing.-Chem., Bärenfelderstraße 20, Basel

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

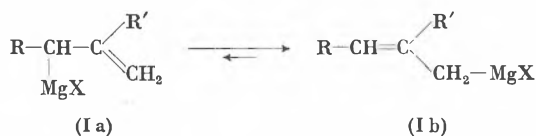
**Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi**

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

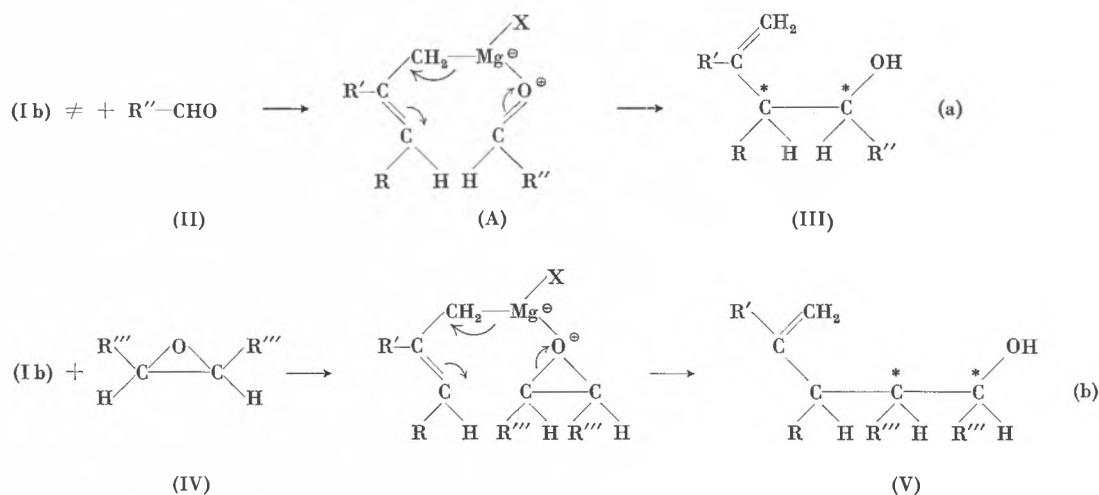
Séance du 25 novembre 1963

HUGH FELKIN, Dr ès sc. (Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, France), *Stereochemistry of Some Reactions Involving Allylic Grignard Reagents*

It is generally assumed that allylic Grignard reagents react with electrophilic substrates *via* a cyclic mechanism; e.g., the reactions of the «butenyl» Grignard reagent (I, R = Me, R' = H) with aldehydes (II) and with ethylene oxide (IV, R''' = H) can be formulated thus:



R' = H) with aldehydes (II) and with ethylene oxide (IV, R''' = H) can be formulated thus:



Reaction (a) is therefore expected to be *stereoselective* and to afford preferentially that diastereoisomer of (III) (the *threo* isomer) which would be formed from a transition state (cf. A) in which the groups R and R'' are *trans* rather than *cis*. Reaction (b) should be *stereospecific* and afford the alcohol (V) with *retention* of configuration.

The stereochemistry of these reactions has been examined.

In the case of the «butenyl» Grignard reagent (I, R = Me, R' = H), reaction (a) with the aldehydes (II, R'' = Me and Et) is found to lead to almost equal quantities of the two

diastereoisomers of (III); with (II, R'' = *i*Pr and *t*Bu), the *threo* isomers of (III) predominate, but the reactions are not highly stereoselective. In the case of the Grignard reagent (I, R = R' = Me), the reaction shows low stereoselectivity and in all cases (R'' = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu) affords preferentially the *erythro* isomer of (III). The stereoselectivity of the reactions between the corresponding saturated alkyl magnesium bromides (2-butyl and 3-methyl 2-butyl) and the same aldehydes (II), which yield the saturated analogues of (III), has been found to be very low in all cases.

Reaction (b), between diallyl magnesium (I, R = R' = H) and both *cis* and *trans* 2,3-epoxybutane (IV, R''' = Me) is completely stereospecific and affords the corresponding alcohols (V) with *inversion* of configuration. Epoxy-cyclohexane similarly affords *trans* 2-allyl cyclohexanol.

It is suggested that these results are difficult to reconcile with the generally accepted cyclic mechanism formulated above, and that these reactions may in fact be proceeding

through the isomeric forms (Ia) of the Grignard reagents, possibly, in the case of reaction (a), *via* a «four-centre» transition state.

Assignment of configuration to the diastereoisomers of (III) and (V) was by stereospecific synthesis and by spectroscopic (infra-red) intramolecular hydrogen bond determination (J. SICHÉ, M. CHEREST, Y. GAULT and H. FELKIN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 28 [1963] 72).

The work described was done by Mme Y. GAULT, Mr. M. CHEREST and Mr. G. ROUSSI. *Abstracted by the author*

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Sitzung vom 16. Dezember 1963

PD Dr. H. SIMON (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München), *Mechanistische Untersuchungen einiger chemischer und biochemischer Probleme der Kohlenhydratchemie mit Hilfe von Tracern*

## I. Untersuchungen an N-Glykosiden

1. *Hydrolyse*. Mit Hilfe der radioaktiven Verdünnungsanalyse wurde festgestellt, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von N-Glucosiden eine sehr ausgeprägte pH-Abhängigkeit zeigt. Glucoside von stark basischen Aminen (Piperidin, Benzylamin) zeigen ein Maximum zwischen pH-3 und 8. Das entsprechende Maximum schwächer basischer N-Glucoside (*p*-Toluidin, *p*-Nitranilin) liegt weiter im sauren Gebiet. Die Protonisierung des Stickstoffs von N-Glykosiden in stark saurer Lösung verhindert die Hydrolyse. Es ist nicht sinnvoll nach dem Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeit von N-Glykosiden und den pK-Werten der Amine zu fragen. Z. B. ist bei pH5 die Hydrolysegeschwindigkeit von Benzylamino-N-D-glucosid 2500 mal höher als die von *p*-Nitranilin-N-D-glucosid. Bei pH0 ist es umgekehrt. Bei pH14 zeigt die Hydrolysegeschwindigkeit von Piperidino-N-D-glucosid, die zwischen pH8 und 13 sehr gering ist, einen starken Anstieg. Bei Benzylamino-N-D-glucosid ist dies nicht der Fall. Ein Reaktionsmechanismus, der dem von ISBELL und FRUSH<sup>1</sup> vorgeschlagenen ähnlich ist, wird diskutiert.

2. *Transglykosidierung*. Der Aminaustausch von N-Glykosiden ist erster Ordnung in bezug auf das Amin und erster Ordnung in bezug auf das N-Glykosid wie an Hand der Austauschreaktion von *p*-Nitranilin-N-D-glucosid und *p*-Nitranilin-T festgestellt wurde. Damit ist der von BOGNAR und NÁNÁSI<sup>2</sup> angegebene Carboniumionen-Mechanismus auszuschließen.

3. *Amadori-Umlagerung*. Untersuchungen mit *p*-Toluidin-T in Dioxan und Eisessig zeigen, daß der von MICHEEL und

DIJONG<sup>3</sup> kürzlich vorgeschlagene Mechanismus der Amadori-Umlagerung für nicht O-acetylierte N-Glykoside nicht zutrifft.

4. *Stickstoffhaltige Reduktone aus Hexosen und Aminen*. Die Bildung von N-[1-Methyl-1,2,3-trihydroxy-cyclopenten-(2)-yliden(4)]-piperidiniumbetain<sup>4</sup> und andere Basen enthaltende Reduktone wurde diskutiert. Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die Synthese des Reduktions aus Diacetylformoin und Piperidin weiter gestützt. Das Reduktions  $\text{CH}_3\text{COC(OH)=CH-NR}_2$  entsteht aus den C-Atomen 3,4,5 und 6 der Hexose. Bei der Darstellung dieses C-4-Reduktions aus Tetrosen stammt die Methylgruppe zu 95% aus C-1 der Tetrose. Ein Bildungsmechanismus wurde vorgeschlagen. Mit Hilfe der Tracertechnik wurde festgestellt, daß sich unter den Bildungsbedingungen der Reduktone 53% des C-1 und 34% des C-6 der Glucose in eine Methylgruppe umwandeln.

II. Photosyntheseexperimente mit <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> und HOT<sup>5</sup>

Auf Grund der intramolekularen T-Verteilung in Glucose aus Stärke und in Glucose-6-phosphat, die nach Photosynthese von *Chlorella pyrenoidosa* in HOT gewonnen worden waren, kann geschlossen werden, daß der Wasserstoffübergang bei der Isomerisierung von Fructose-6-phosphat zu Glucose-6-phosphat auf dem Weg zur Stärke vollständig intramolekular erfolgt. Weiter muß man fordern, daß folgende Schritte an einem Enzymkomplex (Multienzym) erfolgen, ohne daß wesentliche Nebengleichgewichte mit freien Zuckerphosphaten bestehen: Fructose-1,6-diphosphat → Fructose-6-phosphat → Glucose-6-phosphat → Glucose-1-phosphat → Stärke.

Für eine Reihe von Substanzen wurde die Verschiebung des Verhältnisses von <sup>14</sup>C/T im Substrat (Bicarbonat-<sup>14</sup>C und HOT) zu dem in Photosyntheseprodukten bestimmt.

<sup>1</sup> H. S. ISBELL und H. L. FRUSH, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1309.

<sup>2</sup> F. MICHEEL und J. DIJONG, *Liebigs Ann. Chem.* 658 (1962) 120.

<sup>3</sup> R. BOGNAR und P. NÁNÁSI, *Tetrahedron* 14 (1961) 175.

<sup>4</sup> H. SIMON, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1003.

<sup>5</sup> Diss. H. D. DORRER, München 1964, in Zusammenarbeit mit A. TREBST.

Autoreferat

## Economie Wirtschaft Economia

## Schweizerische chemische Industrie

## Export/Import

Die gesamtschweizerische Ausfuhr/Einfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat November 1963, kumulativ für Januar bis November 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahrs, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962
Maschinen und Apparate . . . . .	216 958	2 208 591	212 391	2 069 155	131 269	1 518 012	129 693	1 444 107
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	52 558	535 569	50 562	482 315	55 578	522 529	49 530	498 924
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate . . . . .	39 915	394 166	40 219	368 797	20 586	215 726	17 545	197 547
Diverse Fahrzeuge . . . . .	6 509	51 329	5 684	66 342	66 187	1 187 433	65 440	1 229 523
Diverse Metalle . . . . .	54 751	479 725	45 907	437 528	145 474	1 506 706	146 608	1 601 685
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	36 097	345 008	30 466	276 659	42 362	396 063	34 660	314 507
Uhren . . . . .	169 366	1 357 063	153 390	1 296 476	4 073	42 609	4 111	40 621
Chemische Erzeugnisse . . . . .	202 581	1 863 223	177 607	1 695 999	108 037	1 192 411	113 299	1 128 486
Textilien* . . . . .	104 689	1 041 531	99 650	985 313	115 864	1 213 917	105 712	1 051 659
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	133 834	1 208 332	114 281	1 066 195	504 142	4 997 014	437 234	4 437 518
<b>Total</b>	<b>1 017 258</b>	<b>9 484 537</b>	<b>930 157</b>	<b>8 744 779</b>	<b>1 193 572</b>	<b>12 792 420</b>	<b>1 103 832</b>	<b>11 944 577</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahrs:

+9,4%

+8,5%

+8,1%

+7,1%

\* Ohne Position 5910.01.

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1963, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962	November 1963	Total Jan.-Nov. 1963	November 1962	Total Jan.-Nov. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	3089	27443	2455	25589	11101	128538	13193	124371
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	73256	582565	55523	508949	28414	339468	33868	334325
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	39887	400292	42851	387922	6056	65670	6171	60947
Düngemittel . . . . .	31a	252	2501	27	1860	2131	39713	1666	36375
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . .	32	49616	480908	43599	428336	8045	78579	7008	73833
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	8801	75165	6323	60415	4195	46247	4191	37247
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4699	46635	4924	44115	2819	30272	2791	26741
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	835	7928	848	7648	1281	12669	1106	12412
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	107	1532	203	3284	368	3463	318	3066
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	27	225	49	209	320	3401	320	3151
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8209	97925	7744	98458	6293	62095	7034	61059
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	10346	102980	10062	96384	20538	205513	18917	190304
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div. e	3457	37124	2999	32830	16476	176783	16716	164655
<b>Total</b>		<b>202581</b>	<b>1863223</b>	<b>177607</b>	<b>1695999</b>	<b>108037</b>	<b>1192411</b>	<b>113299</b>	<b>1128486</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+14,1% +9,9%

-4,6% +5,7%

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.

#### Argentinien

Mit Rücksicht auf das hohe argentinische Haushaltsdefizit und die nach wie vor angespannte Devisenlage hat die argentinische Regierung Erlasse annulliert, durch die bisher gewisse Ermäßigungen und Einfuhrerleichterungen für verschiedene Industriezweige gewährt wurden.

#### Neuseeland

Nach einer Mitteilung des neuseeländischen Zollministers soll in der Importlizenzperiode 1964/65 (jeweils 1. Juli bis 30. Juni) das Zuteilungssystem für Einfuhrlizenzen vereinfacht werden. In Zukunft wird das Customs Department alle «basic licences» auf Grund seiner Kartei bearbeiten, so daß die Einreichung von sieben Antragsformularen inskünftig entfallen wird. Die näheren Einzelheiten über die Durchführung der vorgesehenen Maßnahme werden später bekanntgegeben.

#### Jugoslawien

Jugoslawien hat die Vorschriften über die kurzfristige Finanzierung von Einfuhren gelockert. So hat der Exekutivrat angeordnet, daß der Dinar-Gegenwert bei der Einfuhrfinanzierung durch ausländische Kredite erst nach vollzogenem Export, jedoch bis spätestens dreißig Tage vor Fälligkeit der Kreditrückzahlung, einzuzahlen ist. Bisher war die Einzahlung des Gegenwertes spätestens bei der Einfuhr fällig.

#### Laos

Am 1. Januar 1964 ist die Abwertung des Kip in Kraft getreten. Von diesem Datum an gilt der offizielle Wechselkurs von 240 Kip je US-\$ gegen bisher 80 Kip je US-\$. Der neue Wechselkurs gelangt für Einfuhren im Rahmen der Auslandshilfe und für besonders festgesetzte Invisibles zur Anwendung. Für alle übrigen Transaktionen soll ein legaler freier Devisenmarkt eingerichtet werden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensioni

*Kunststoff-Handbuch.* Herausgegeben von R. VIEWEG. Band II: *Polyvinylchlorid. Teil 2: Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffhalbzeugen.* Von K. KREKELER und G. WICK. XIV + 456 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 90.-. – Nach dem ersten Band des Kunststoff-Handbuches über Polyvinylchlorid, *Vom Rohstoff zum Halbzeug und Fertigartikel*, liegt nun der zweite Teil über *Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffhalbzeugen* vor, der die Besprechung des PVC abschließt. Nach einer kurzen Einleitung über die Ausbildung von Nachwuchskräften für die Kunststoffindustrie und das Handwerk behandelt das Buch die verschiedenen Formen der Verarbeitung und Verwendung von PVC in der Praxis. Neben der spanlosen und spanabhebenden Verarbeitung von PVC-Halbzeug wird dem Schweißen und Kleben eine eingehende Besprechung gewidmet. In sehr ausführlicher Form wird die Verwendung von PVC im Apparatebau für die Herstellung von Rohrleitungen und die Anwendung und Verarbeitung von Folien in harter und weicher Einstellung beschrieben. Ein besonderes Kapitel ist dem Oberflächenschutz mit wäßrigen Dispersionen auf der Basis von Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Copolymerisaten und den verschiedenen Beschichtungsmethoden gewidmet. In dem betreffenden Kapitel wird auch das Wirbelsinterverfahren mit seinen praktischen Anwendungen anhand guter Beispiele beschrieben. Zwei weitere Kapitel behandeln die Verwendung des PVC im Bauwesen, insbesondere für Bauprofile, Fußbodenbeläge und die Anwendung von PVC in der Elektrotechnik. Bei diesem wichtigen Anwendungsgebiet werden auch die elektrischen Daten und Prüfmethoden aufgeführt. Das Buch schließt mit einem Verzeichnis von DIN-Normen und VDI-Richtlinien für Kunststoffe und einem ausführlichen Sachwortregister. – Damit liegt eine umfassende Monographie über einen der wichtigsten Kunststoffe vor, die für jeden, der sich mit der Herstellung und Verarbeitung von PVC beschäftigt, von Interesse ist. Insbesondere findet der Verbraucher von PVC in dem Buch eine Reihe von wertvollen Hinweisen, die ihm kostspielige Versuche ersparen. Das Buch sollte daher in keiner Kunststoffbibliothek fehlen.

H. Hopff

*Techniques de laboratoire en chimie organique.* Par K. B. WIBERG, traduit de l'anglais par R. PERRIN et G. JAOUËN. XII + 240 pages. Dunod, Paris 1963. Relié 38 F. – Cette traduction française du livre publié en 1960 par le Professeur WIBERG a été réalisée, en principe, pour faciliter les premiers contacts des étudiants avec la recherche en chimie organique. Il traite donc des techniques de base du travail de laboratoire et porte l'accent principalement sur les divers procédés de l'analyse immédiate. C'est ainsi qu'une bonne moitié de l'ouvrage (136 p.) est consacrée à trois chapitres sur la purification des solides, des liquides et des gaz. Dans chacun de ces chapitres, l'auteur rappelle d'abord les principales notions théoriques relatives aux propriétés physiques, puis il présente une description détaillée des techniques modernes de séparation et de purification des composés. Un chapitre (33 p.) traite ensuite des méthodes d'absorption et d'extraction et en particulier des diverses techniques chromatographiques ainsi que des divers modes d'extraction en continu et à contre-courant. Enfin, un dernier chapitre (57 p.) est consacré à l'appareillage utilisé couramment en synthèse organique; il donne également des renseignements sur la purification des solvants usuels. Une bibliographie très bien faite complète chaque chapitre. La présentation du livre est excellente, l'illustration très soignée et abondante; le lecteur trouvera également avec intérêt de nombreux croquis cotés d'appareils ainsi que plusieurs schémas de montages électriques. – La traduction, trop littérale et souvent maladroite, constitue à notre avis le point faible de l'ouvrage; le texte en est fréquemment rendu lourd et parfois même difficilement compréhensible. Parmi les expressions incorrectement traduites, on peut relever par ex. «condensation d'aldols» (p. 139) pour «aldol condensation» et «condensation de quelques acyloïnes» (p. 188) pour «some acyloin condensations».

R. Jaunin

*Mathematik für Chemiker.* Von G. ALEXITS und S. FENYÖ. VIII + 449 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1962. Gebunden DM 37.50. – Das vorliegende, aus dem Ungarischen übersetzte Lehrbuch ist nach Umfang und Darstellung wohl in erster Linie für den Chemistudierenden bestimmt, der, ohne Mathematik

als Nebenfach zu betreiben, mit seinen in der Regel auf den Gymnasialstoff beschränkten Vorkenntnissen den Anschluß an die vielfältigen mathematischen Anforderungen seines Studienfaches gewinnen muß. Der gebotene Lehrstoff umfaßt neben der Differentiation und Integration von reellen Funktionen (inklusive Funktionen mehrerer Variabler) Einführungen in die Reihenlehre, die Wahrscheinlichkeitsrechnung sowie ein ansprechend geschriebenes Kapitel über die Grundlagen der Nomographie; Methoden zur Lösung von gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen werden anhand zahlreicher Beispiele von chemischem Interesse vorgeführt. Die Verfasser sind bestrebt, soweit sich im Rahmen eines praktischen Leitfadens dazu die Möglichkeit bietet, über eine bloße Formelsammlung hinaus ein System von Definitionen und Herleitungen zu schaffen, aus dem sich die zur Durchrechnung der Beispiele benutzten Beziehungen zwanglos ergeben. Da das mit didaktischem Geschick und Einfühlungsvermögen in die Vorstellungswelt des Chemikers geschieht, gewinnt die Lektüre an Verständlichkeit und vermittelt dem Leser gleichzeitig Einblicke in das Wesen der mathematischen Begriffsbildung, die ihm sonst schon auf Grund seiner Unvertrautheit mit der Terminologie verwehrt bleiben. Die Darstellung des Differentials als eine «beliebige Folge von Änderungen der Variablen ..., welche gegen Null streben» ist dabei als Konzession an naturwissenschaftliche Denkgewohnheiten zu werten. – Bedauerlicherweise wird die Brauchbarkeit des Buches durch eine Reihe von Mängeln in Frage gestellt, von denen gewisse Details der Stoffanordnung vielleicht am ehesten ins Auge fallen. Es bleibt unerfindlich, wie die Besprechung irrationaler und transzendenter Funktionen zusammen mit einer ausführlichen Anleitung zum Gebrauch des Rechenschiebers ins Kapitel «Grenzwert und Differentialquotient» geraten konnte. Bei der Korrektur sind neben einer erstaunlichen Anzahl zum Teil sinnentstellender Druckfehler auch sachliche Unrichtigkeiten übersehen worden. So sind die angegebenen Lösungen der Lottoaufgaben (S. 335) offenbar falsch, und die trigonometrische Reihe G. (5) auf S. 379 entspricht einer Mäanderkurve mit der Amplitude  $\pi/l$  statt Eins. Dieselbe fehlerhafte Reihenentwicklung tritt bei der Durchrechnung der beiden Diffusionsprobleme im Abschnitt 11.7 auf. – Die sprachliche Gestaltung des Textes ist nicht immer einwandfrei und sollte bei einer Neuauflage gründlich überarbeitet werden.

Eberhard Schmidt

*Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte,* Band II. 10. Auflage. 312 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1963/64. Gebunden Fr. 26.-. – Eine Fülle wertvoller Informationen enthält die Neuauflage des nunmehr in zehnter Auflage vorliegenden Bandes. Die gut durchdachte Aufteilung erleichtert das Auffinden] ausgefallenster schwer- oder feinchemikalischer Erzeugnisse, aber auch sämtlicher handelsüblicher Endprodukte der Chemie. Die Klassierung erfolgt in alphabetischer Reihenfolge jeweils in Deutsch, Französisch und Englisch, so daß das Buch gleichzeitig gute Dienste als Fachwörterverzeichnis leistet. In der Abteilung «Chemikalien-Großhandel» sind alle Unternehmen aufgeführt, die in der Schweiz Rohstoffe auf dem Gebiet der Chemie verkaufen, mit Angaben, um welche Produkte es sich handelt und welcher ausländische Hersteller vertreten wird. Ein umfangreiches Lieferantenverzeichnis von Maschinen, Apparaten und Einrichtungen für die chemische Industrie ergänzt das mit Sorgfalt zusammengestellte Fachwerk.

*Progress in Medicinal Chemistry, Vol. III.* Herausgegeben von G. P. ELLIS und G. B. WEST. X + 407 Seiten. Butterworth, London 1963. Gebunden 80 s. – Ein gutes Jahr nach dem zweiten liegt der dritte Band von *Progress in Medicinal Chemistry* vor. Wir haben in früheren Besprechungen solcher Zusammenfassungen gefordert, daß sie imstande sein sollten, die kleinen und kleinsten Mosaiksteinchen der Literatur als formvollendetes Teilstück des Gesamtmosaikes der Pharmakologie oder Chemotherapie erstehen zu lassen. Sehen wir, wie der vorliegende Band diese Bedingung erfüllt. Die meisten Kapitel umfassen Gebiete von fundamentaler Wichtigkeit. Die im zweiten Band aufgegriffene, von der pharmakologischen Seite behandelte neuromuskuläre Blockade wird hier von der chemischen Seite her beleuchtet (J. B. STENLAKE, Glasgow, Royal College of Science and Technology). Ein ausgezeichnete Artikel von L. P. WALLS (Wellcome Laboratories) befaßt sich mit der Chemotherapie der Trypanosomen-

Erkrankung, die heute erneut große Beachtung findet, führen doch die meisten Mittel nach längerem Gebrauch zur Ausbildung resistenter Formen. Die Mittel gegen den Husten sind im dritten Kapitel durch C. J. CHAPPEL und C. VON SEEMANN (Ayerst, Montreal) zusammengestellt, wobei auch antitussive Eigenschaften von Hypnotika und Analgetika allerneuester Prägung Erwähnung finden. Über die Chemie und Pharmakologie der Rauwolfia-Alkaloide berichtet R. A. LUCAS (Ciba, Summit). Neben ausführlicher Behandlung des bereits zum klassischen Arzneimittelschatz gehörenden Reserpins werden die anderen Alkaloide der Rauwolfia-Gruppe wie die teilsynthetisch neu gewonnenen Analogen eingehend besprochen. G. A. STEWART und P. A. YOUNG (Wellcome) bringen im fünften Kapitel einen beachtenswerten Beitrag über die Anwendung der Statistik auf das pharmakologische und toxikologische Screening. Antikonvulsive Drogen (Kapitel 6) werden durch A. SPINKS und W. S. WARING (ICI, Alderley Park) behandelt. Zu diesem mit großer Präzision zusammengestellten Übersichtsreferat ist lediglich anzudeuten, daß die Übersichtlichkeit gewinnen würde, wenn nicht in jedem der einzelnen Abschnitte (mode of action, metabolism, drug therapy, structure-activity relationship) unnötige Wiederholungen von Drogen und vieler durchgeführter Änderungen in der Substitution vorgenommen würden. – Von zwei Mitarbeitern der schwedischen Firma Astra, S. WIEDLING und C. TEGNER, stammt ein letztes Kapitel über Lokalanästhetika. Dieses Gebiet, auf dem die Methode der Analogenforschung bis zu einem nicht mehr überbietbaren Höhepunkt gesteigert worden ist, würde sich eigentlich für eine tabellarische Zusammenfassung geeignet erweisen. Die basischen Ester finden sich auch in einer Tabelle eingeordnet. Vergeblich forscht man jedoch in dem sonst guten Referat nach dem Verbleib weiterer solcher Tabellen. Vielleicht wollte der Autor gewissen Kritiken an den Methoden der Arzneimittelindustrie nicht unnötig Vorschub leisten. – Als Ganzes gesehen, entspricht das vorliegende Werk den eingangs erhobenen Forderungen.

A. Marxer

*Mises au point de chimie analytique organique-pharmaceutique et bromatologique*, onzième série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTHIER et P. MALANGEAU. 252 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné 55 F. – Le présent ouvrage paraît sous un titre nouveau et donne une place accrue aux problèmes théoriques du Laboratoire de Chimie organique sans cependant négliger les applications pratiques à l'analyse pharmaceutique et bromatologique. Parmi les sujets traités, quatre sont essentiellement théoriques. Ce sont: Les réactions électrochimiques dans l'acétonitrile (Mme J. BADOZ-LAMBLING). De la distillation à la chromatographie (P. JAULMES). Les anthocyanes des fruits, méthodes d'identification et applications (P. RIBERAU-GAYON). Evolution des méthodes de détermination des structures des substances naturelles et en particulier des alcaloïdes (R. GOUTAREL). Deux autres chapitres concernent plutôt les applications analytiques. Ce sont: La diazocopulation en analyse organique (J. BARTOS) et Le problème des conservateurs alimentaires, aspects biologiques et analytiques (P. BRUN). Comme par le passé, la présente série contribuera à conserver une vue d'ensemble des problèmes actuels de l'analyse tout en favorisant la solution de problèmes particuliers.

R. Brochon

*Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl). 4. Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Band VI/2: *Sauerstoffverbindungen I*, Teil 2. XLVIII + 952 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 220.–. – Der neueste Band dieses großen Werkes umfaßt die folgenden Kapitel: Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Metallalkoholaten, -phenolaten, -enolaten und -chelaten (Verfasser: F. SCHMIDT, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und ERNST BAYER, Chemisches Institut der Universität Tübingen), 68 Seiten. Organische Derivate der Kieselsäure (W. SIMMLER, Farbenfabriken Bayer), 98 Seiten. Organische Derivate der Borsäure (R. KÖSTER, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr), 152 Seiten. Salpétrig- und Salpetersäureester (A. BERTHMANN und H. RATZ, Dynamit-Nobel AG), 36 Seiten. Organische Derivate der Arsenig-, Arsen-, Antimonig- und Antimonsäuren (W. HERRMANN, Farbwerke Hoechst), 56 Seiten. Organische Derivate der Schweflig- und Schwefelsäuren (F. SINN und K. SCHIMMELSCHEIDT, Farbwerke Hoechst), 64 Seiten. Ester der unterhalogenigen Säuren (A. HAUSWEILER, Farbenfabriken Bayer), 14 Seiten. Ester der Perchlorsäure (K. SCHWARZER, Farbenfabriken Bayer), 6 Seiten.  $\beta$ -Lactone (H. KRÖPER, BASF), 48 Seiten. Lactone (derselbe), 290 Seiten. – Die Verfasser der genannten Kapitel sind mit einer Ausnahme in der

Industrie tätig. Es werden daher in starkem Maße Verfahren berücksichtigt, die in Patent- oder Firmenschriften niedergelegt sind. Die einzelnen Kapitel sind durchaus straff gegliedert. Ihr Schwerpunkt liegt in der Beschreibung der *Methoden zur Herstellung* der jeweiligen Verbindungsklassen. Jedoch wird bei einigen Stoffklassen (z. B. Borsäureverbindungen) eingehend die gültige Nomenklatur abgehandelt. Wiederum sind zahlreiche, ausführliche Vorschriften zur Herstellung bestimmter Verbindungen im Text eingestreut. Verschiedenen Kapiteln ist von ihren Verfassern der Charakter von eigentlichen Monographien verliehen worden. Der synthetisch arbeitende Chemiker wird bei der Lektüre eine Fülle von Anregungen erhalten. Druck und Ausstattung des Werkes sind hervorragend.

C. H. Eugster

*Mass Spectrometry of Organic Ions*. Von F. W. McLAFFERTY. XII + 730 Seiten. Academic Press, New York / London 1963. Gebunden \$ 24.00. – F. W. McLAFFERTY, einer der Pioniere einer breiteren Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie, stellt hier einen Band zusammen, der einen repräsentativen Querschnitt durch die wesentlichsten Anwendungsbereiche der Massenspektrometrie in der organischen Chemie bis und zum Teil mit 1961 gibt. In dreizehn Kapiteln fassen die wichtigsten bis dahin auf diesem Gebiet tätigen Arbeitsgruppen ihre Forschungsergebnisse zusammen und orientieren den Leser kompetent über den Stand der Untersuchungen, die Problematik und experimentelle Erfahrungen in einzelnen Sparten. – Die Liste der Titel und Autoren zeigt die Breite des Arbeitsfeldes: Quasi-Equilibrium-Theorie der Massenspektren von H. M. ROSENSTOCK und M. KRAUSS; Ionen-Molekül-Reaktionen von CH. E. MELTON; Massenspektren negativer Ionen von demselben Autor; Appearance-Potential-Daten organischer Moleküle von M. KRAUSS und V. H. DIBELER; Massenspektrometrie organischer Radikale von A. G. HARRISON; Massenspektren von Ionen aus elektrischen Entladungen, Flammen und anderen Quellen von P. F. KNEWSTUBB; Zerfall und Umlagerungen organischer Ionen von F. W. McLAFFERTY; Massenspektrometrie mit hoher Auflösung von R. A. SAUNDERS und A. E. WILLIAMS; Massenspektrometrie langkettiger Ester von R. RYHAGE und E. STENHAGEN; Massenspektren von Alkylbenzolen von H. M. GRUBB und S. MEYERSON; Anwendung auf Naturstoffe und andere Probleme der organischen Chemie von K. BIEMANN; Die molekulare Struktur von Erdöl von A. HOOD; Massenspektren von Terpenen von R. I. REED. – Auf die einzelnen Kapitel kritisch einzugehen, würde den Rahmen dieser Besprechung sprengen. Man mag sich wünschen, an Stelle des Kapitels über Terpene, wo das Verstehen der Massenspektren noch sehr in den Anfängen steckt, eine ausführlichere Darstellung der Arbeiten mit stabilen Isotopen zu finden, die hoch aktuell sind und von K. BIEMANN in einem kurzen Abschnitt nur gestreift werden. Einzelne Forschungsrichtungen (z. B. Anwendung auf Naturstoffe, Hochauflösung, Untersuchung von Zerfalls- und Umlagerungsmechanismen) entwickeln sich in jüngster Zeit so rasch, daß die hier gebotenen Zusammenfassungen zu Zwischenbilanzen werden, die bald einer Ergänzung bedürfen. Aber auch so bleibt der Band für den Spezialisten eine willkommene Übersicht über naheliegende Arbeitsgebiete, die ihm Anregungen bieten kann, und für den Interessierten eine empfehlenswerte Informationsquelle. – Die Ausstattung durch den Verlag ist sauber und solid.

J. Seibl

*PVC-Folien*. Rohstoffe, Herstellungsverfahren, Eigenschaften, Prüfung, Weiterverarbeitung und Anwendung. Von H. THOMAS. 312 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 34.–. – Folien aus PVC stellen eine der Hauptverwendungen des PVC dar und werden sowohl in harter und weicher Einstellung schon seit Jahrzehnten in großem Umfange in den verschiedensten Zweigen der Technik verwendet. Das Erscheinen einer Monographie über dieses Gebiet ist daher sehr zu begrüßen. Das etwa 300 Seiten umfassende Werk ist in folgende Abschnitte gegliedert: I. Rohstoffe, umfassend die Herstellung von PVC, die Weichmachungsmittel, Stabilisatoren und Zusatzstoffe; II. Herstellungsverfahren für Folien, einschließlich der Vorbereitung der Mischung, der Folienherstellung auf dem Extruder und Kalandern und die Veredelung von PVC-Folien durch Pressen, Kaschieren, Bedrucken usw.; III. Prüfungen und Eigenschaften von PVC-Folien in bezug auf die chemischen, mechanischen, thermischen, optischen, elektrischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften; IV. Verfahren zur Weiterverarbeitung, wie Nähen, Schweißen, Kleben usw.; V. Praktische Anwendung von Weich- und Hartfolien auf den verschiedensten Anwendungsgebieten. – Ein ausführliches Sachregister beschließt dieses sehr empfehlenswerte und für den Kunststoffverarbeiter unentbehrliche Werk.

H. Hopff

### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Nouveau traité de chimie minérale.* Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome II, deuxième fascicule: *Potassium.* Par A. CHRÉTIEN, J. LANG, P. PASCAL et A.-P. ROLLET. XXXIV + 762 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné toile 147 F.
- Nouveau traité de chimie minérale.* Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XVII, deuxième fascicule: *Cobalt - Nickel.* Par J. AMIEL et J. BESSON. XXXIX + 896 Seiten. Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné toile 173 F.
- Handbuch der Papierchromatographie.* Band III. Herausgegeben von I. M. HAYS und K. MACEK. XX + 700 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 40.90.
- Alcylation Reactions. Their Applications and Mechanisms.* Von P. F. G. PRAILL. The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies. Chemistry Division, Vol. 3. VIII + 162 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Paris / Frankfurt 1963. Broschiert 15 s.
- The Chemistry of Cationic Polymerization.* Von P. H. PLESCH. XVI + 728 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden £ 10.
- Controlled-Potential Analysis.* Von G. A. RECHNITZ. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 13. 85 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden 35 s.
- Inorganic Complexes.* Von C. KLIXBÜLL JØRGENSEN. 220 Seiten. Academic Press, London / New York 1963. Gebunden 42 s.
- Diuretics. Chemistry and Pharmacology.* Von G. DE STEVENS. Medical Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 1. XIV + 186 Seiten. Academic Press, New York / London. Gebunden \$ 7.00.
- Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Von A. F. HOLLEMAN und E. WIERBERG. 57. bis 70. Auflage. XXI + 766 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 32.-.
- The Rare-Earth Elements.* Von D. N. TRIFONOV. XVI + 128 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden 25 s.
- The Analytical Chemistry of Thorium.* Von D. I. RYABCHIKOV und E. K. GOL'BRAIKH. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 10. XIV + 316 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / New York / Paris 1963. Gebunden £ 5.
- Chemical Engineers' Handbook.* Von J. H. PERRY. Fourth Edition. XVIII + 2013 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York / Toronto / London 1963. Gebunden £ 8 18s 6d.
- Reaktionsmechanismen der organischen Chemie.* Eine Einführung. Von P. SYKES. XII + 261 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Kartiert DM 16.-.
- Standardmethoden der praktischen Chemie, Hauptgruppe: Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung Ia: Allgemeine Arbeitstechnik.* Bearbeitet von E. POULSEN NAUTRUP. VIII + 54 Seiten, gelocht für Ordner. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. In Streifband DM 5.90.
- Advances in Photochemistry, Vol. I.* Von W. A. NOYES, G. S. HAMMOND und J. N. PITTS. X + 443 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1963. Gebunden 125 s.
- Biochemical Preparations, Vol. 10.* Von G. B. BROWN. X + 197 Seiten. John Wiley & Sons, New York / London / Sidney 1963. Gebunden 74 s.
- Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives.* Von R. H. WILEY und P. WILEY. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, a Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XVI + 539 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York / London 1964. Gebunden 196 s.
- Chimie physique; I: Atomistique et liaison chimique.* Par J. GILBERT. VIII + 386 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné toile 56 F.
- Experimental Pharmacogenetics. Physiopathology of Heredity and Pharmacologic Responses.* Von H. MEIER. XII + 213 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$7.50.
- Organic Syntheses.* An annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals, Vol. 43. Herausgegeben von B. C. MCKUSICK. X + 124 Seiten. John Wiley & Sons New York/London/Sydney 1963. Gebunden 38 s.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Felisol-Musterkarten\*

Die zehn, dem Felisol-Verband angehörenden Farbenfabriken Aziende Colori Nazionali Affini (A. C. N. A.), Milano (Italien); CIBA Aktiengesellschaft, Basel; Durand & Huguenin AG, Basel; Française des Matières Colorants S.A., Paris; Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Manchester; J. R. Geigy AG, Basel; L. B. Holliday & Co. Ltd., Huddersfield (England); N. V. Fabriek van Chemische Producten Vondelingenplaat, Rotterdam; Rohner AG, Pratteln; Sandoz AG, Basel, haben Neuauflagen ihrer «Felisol-Musterkarten» herausgegeben, wobei jede der Herstellerfirmen ihre Farbstoffe in einem eigenen Band präsentiert. Es handelt sich vornehmlich um Produkte aus den Sortimenten der Küpenfarbstoffe und Naphthole, deren Färbungen und Drucke auf Cellulosefasern auf Grund ihrer hohen Echtheiten mit dem Felisol-Etikett ausgezeichnet werden dürfen. Diese neuen Musterkarten weisen gegenüber den früheren vor allem zwei wesentliche Vorteile auf: Färbungen und Drucke sind nunmehr in einem einzigen Band zusammengefaßt, und für jeden Farbstoff sind die Mindesttiefen für die verschiedenen Zwecke illustriert, was die Sicherheit in der Anwendung erhöht. Ein Vorwort orientiert über die wichtigsten markenrechtlichen und technischen Bestimmungen, welche mit der Verwendung des Felisol-Etiketts verknüpft sind. Für technische Informationen, Handelsformen der Farbstoffe sowie Färbe- und Druckvorschriften wird auf die einschlägigen Musterkarten der einzelnen Farbstoffhersteller verwiesen. Im Illustrationsteil sind für jeden Farbstoff die Nuancen der Färbungen und Drucke sowie deren Mindesttiefen für Wasch-, Innendekorations- und Allwetterartikel illustriert. Das Fehlen der Mindesttiefe weist darauf hin, daß der Farbstoff für diese Applikation entweder ohne Mindesttiefe geeignet oder ungeeignet ist. – Die neuen Musterkarten werden sicher in den Veredlungsbetrieben gute

\* Eigentümer der Marke Felisol ist der «Internationale Verband für die Echtheitsmarke Felisol».

Aufnahme finden, und es ist zu hoffen, daß sie dem Felisol-Etikett zu weiterer Verbreitung verhelfen werden.

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Lyogen V in der kontinuierlichen Färberei der Wolle.* Lyogen V ist ein Farbstoffüberträger, dessen Verwendung zum Färben und Bedrucken von Wolle von der Firma SANDOZ AG, Basel, in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden ist und der sich im Vigoureuxdruck bereits bestens eingeführt hat. Über seinen Einsatz in diesem Verfahren orientiert das soeben erschienene Zirkular 301. Seine Hauptvorteile sind bekanntlich die Verkürzung der Dämpfzeit, die erhöhte Farbtiefe und die Reinheit der so erzielbaren Melangen sowie verbesserte Echtheiten, insbesondere eine erhöhte Pottingechtheit.

Inzwischen ist es nunmehr in Zusammenarbeit mit der Textilindustrie gelungen, unter Verwendung von Lyogen V Spezialrezepturen zum kontinuierlichen Färben von Wolle in verschiedenen Verarbeitungsstadien, insbesondere als Kammzug, zu entwickeln, die patentrechtlich unabhängig sind. Nach diesen Rezepturen werden die Fasern besonders geschont, was für die Weiterverarbeitung der Wolle ein wesentlicher Vorteil ist. Eine bewährte Klotzflotte enthält z. B. 5% Omegachromschwarz P 210%, 2% Harnstoff, 1% Johannisbrotkernmehl, 0,2% Terpentinöl, 3,5% Chromfluorid, 2% Lyogen V, 0,5 bis 1% Ameisensäure 85%. Nach dem Foulardieren wird gedämpft, auf der Lisseuse gewaschen und getrocknet. Lyogen V kann ebenfalls mit Erfolg zum Färben von Wolle / Nylon-, Nylon / Viscose- und Wolle / Polyester-Mischungen eingesetzt werden. Im letzteren Fall werden ® Foron- und ® Lanasyfarbstoffe zusammen mit Lyogen V foulardiert und auf einer Pad-Roll-Anlage konditioniert. Anschließend wird, je nach Echtheitsansprüchen, entweder gespült, getrocknet, thermofixiert oder getrocknet, thermofixiert, gespült und nochmals getrocknet.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.



## Dr. phil. Max Lüthi

Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Sehr geehrter, lieber Herr Präsident!

Am 20. März werden Sie Ihren 60. Geburtstag feiern können. Wir freuen uns sehr, Ihnen zu diesem Anlasse unsere Grüße und die besten Wünsche zu übermitteln. Mit den guten Wünschen senden wir Ihnen auch einen herzlichen Dank für alles, was Sie seit 1946, Ihrem Eintritt in den Schweizerischen Chemiker-Verband, für diesen getan haben. – Schon an der Generalversammlung vom 28. Februar 1948 wurden Sie in den Vorstand gewählt. Die ersten Jahre wirkten Sie als Beisitzer, um 1950 das Amt des Sekretärs und 1956 das Präsidium des Verbandes zu übernehmen. In allen Chargen haben Sie Bestes für unsere Belange geleistet. Unter Ihrer klaren, zielstrebigem Führung hat der Verband kritische Jahre überwunden und ist zu neuer Blüte gelangt. Mit der Ihnen eigenen Energie realisierten Sie die Erkenntnis, daß die Hauptziele unserer Bestrebungen in der Vermittlung von wissenschaftlichem Gedankengut und von neuen Entwicklungen auf unserem Fachgebiet liegen muß. Marksteine auf diesem Wege sind das *Symposium über*

*Makromolekulare Stoffe* und das *Symposium über Farbenchemie*. – Die Schaffung der ILMAC entsprang weitgehend Ihrer Initiative. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die damit in Kauf genommenen großen Risiken gelohnt haben. Aus den Überschüssen der ILMAC I und II war es möglich, den *Wilhelm-Buser-Fonds* – zur Förderung unserer wissenschaftlichen Tätigkeit – zu äufnen und dem *Chimia-Zeitschriftenfonds* die Mittel zur Verfügung zu stellen, welche den notwendigen Ausbau unserer Fachschrift ermöglichen.

Doch Ihr Wirken für die Chemie hat sich keineswegs auf unseren Verband beschränkt. Seit 1933 wirken Sie mit bestem Erfolg als Lehrer der *Chemischen Abteilung* des *Kantonalen Technikums Burgdorf*. Es ist ein gutes Zeichen, daß viele Ihrer ehemaligen Schüler wertvolle Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wurden und daß diese mit Freude an den Unterricht bei Ihrem ehemaligen Lehrer zurückdenken.

Aus der Industrie (1928–33 Union Chimique Belge) kommend, haben Sie bis zum heutigen Tage den Kontakt mit Ihrer ursprünglichen Sparte aufrechterhalten. Das ist wohl auch der Grund dafür, daß Sie Ihr Fachwissen in lebensnaher Form an Ihre Schüler und die Leser der von Ihnen betreuten Fachschriften, der *Chemischen Rundschau* sowie der beiden Jahrbücher *Chemische Industrie* und *Kunststoffe · Plastics*, weitergeben können.

Doch nicht genug mit all diesen Aufgaben! Sie stellen Ihre Fähigkeiten auch Industrieunternehmen zur Verfügung, und Ihr Name und Urteil wird in den Kreisen der DEHEMA und ändern internationalen Gremien hoch geschätzt.

Zusammengefaßt ergibt dies wahrlich ein vollgerütteltes Maß an Aufgaben und Verpflichtungen. Da wir wissen, daß Ihnen Halbheiten ein Greuel sind, erlauben wir erst so recht, welche schwere Lasten Sie sich aufgeladen haben. Ihre Mitarbeiter fragen sich oft, aus welchem Quell Sie die Kraft schöpfen, die notwendig ist, um alles zu tragen?!

Doch es kann nicht Aufgabe dieses Geburtstagsbriefes sein, solche Fragen zu erörtern. Wir möchten Ihnen aber doch sagen, daß wir die Opfer, welche Sie im weitesten Sinne für uns bringen, nicht als Selbstverständlichkeit hinnehmen. Aus diesem Grunde kommen wir heute nicht nur als Gratulanten, sondern vor allem auch als Dankende zu Ihnen. In unseren herzlichen Dank schließen wir auch Ihre Familie, vor allem Frau Doktor LÜTHI, mit ein. Wir wissen, daß sie wegen uns oft auf ihren Gemahl verzichten muß, und deshalb gebührt ihr unsere ganz besondere Sympathie.

Ihnen, Herr Doktor LÜTHI, wünschen wir von Herzen alles Gute und Schöne, vor allem beste Gesundheit für weitere Jahre fruchtbarer Tätigkeit für Ihre Familie, für Ihre Umgebung sowie für die uns allen so liebe Chemie!

*Ihr Max Rutishauser, Vicepräsident,  
und Ihre Mitarbeiter aus dem Vorstand  
und der Redaktion der Chimia*

# Hochdrucktechnik in der Chemie I

Am 25. und 26. Oktober 1963 veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband in Zürich ein Symposium über «Hochdrucktechnik in der Chemie». Es war zugleich die 54. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die an diesem Symposium gehaltenen Vorträge kommen in den Nummern 3 bis 6 dieses Jahrganges zum Abdruck.

## Hochdruckphysik als Grundlagenforschung

Von E. KUSS

Institut für Erdölforschung, Hannover (Deutsche Bundesrepublik)

Die hohen Drucke spielen heute in der Physik, in der Chemie und in der Industrie eine bedeutende Rolle. Es ist deshalb von ganz besonderem Wert, daß durch die Initiative des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und durch die freundliche Einladung zu diesem Symposium ein gegenseitiger Kontakt zwischen den drei Interessengruppen hergestellt wird.

Jede Gruppe – die der Chemiker, der Physiker und der Ingenieure – hat, dem Gebiet angepaßt, fast zwangsläufig eine eigene Denk- und Ausdrucksweise entwickelt. Hierdurch ist das gegenseitige Verständnis etwas erschwert. Andererseits ist ein Kontakt aber dringend erforderlich, da es auf dem Hochdruckgebiet kaum ein Problem gibt, bei dem nicht gleichzeitig chemische, physikalische und technische Fragen miteinander verknüpft auftreten. Die Gebiete greifen dabei in ihren Auswirkungen soweit ineinander, daß heute die Weiterentwicklung eines Gebietes ohne die Kenntnis der anderen kaum noch möglich ist.

Wie M. CALVIN, der Nobelpreisträger für Chemie 1961, kürzlich an Beispielen zeigte<sup>1</sup>, wurden die großen Erfolge des letzten Jahrzehntes auf verschiedenen Wissenschaftsgebieten durch eine intensive Zusammenarbeit verschiedener Fachgruppen erreicht. Ähnliches finden wir auch auf dem neuerschlossenen Höchstdruckgebiet, auf dem neben Physikern, Chemikern und Maschinenbauern vor allem Metallurgen und Mineralogen arbeiten. Ihre Erfolge bedingen sich gegenseitig, wobei der Hochdruckphysik als Grundlagenforschung eine erhebliche Bedeutung zukommt. Die Kenntnis der Hochdruckeigenschaften ist bei der Entwicklung und Durchführung industrieller Anwendungen erforderlich, da sich unter der Einwirkung hoher und höchster Drücke

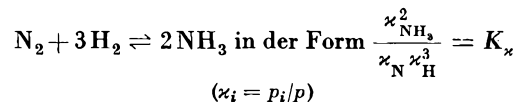
1. die Eigenschaften der reagierenden Medien und
2. auch die Werkstoffeigenschaften der druckbelasteten Apparateile ändern.
3. werden durch physikalische Untersuchungen bei hohen Drücken schließlich neue Erkenntnisse gewonnen, die häufig dann in unvorhergesehener Weise zu neuartigen technischen Anwendungen führen.

Hierzu sei im folgenden ein kurzer, bei weitem nicht vollständiger Überblick gegeben.

Der Druckeinfluß auf reagierende Medien ist seit langem vom chemischen Gleichgewicht her bekannt, das wegen seiner großen Bedeutung hier erwähnt werden muß.

### I. Das Massenwirkungsgesetz und das Eingehen der $pVT$ -Daten und Zustandsgleichungen

Das einfache Massenwirkungsgesetz (MWG), das z. B. für die Ammoniaksynthese



dargestellt wird, ist bekanntlich auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes abgeleitet worden. Das so formulierte Gesetz versagt auch schon bei Drücken, die heute bereits im großtechnischen Betrieb angewendet werden. Bei den Bedingungen der modernen Verfahren nach CLAUDE und CASALLE (1000 at, 475°C) z. B. läßt es eine um 36% zu niedrige Ammoniakausbeute erwarten.

Das Gesetz ist also für die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte nicht brauchbar, es muß mindestens verbessert werden. Bei seiner Ableitung wurde nach der idealen Gasgleichung

$$\int_0^{p_i} V dp = \int_0^{p_i} \frac{RT}{P} dp = RT \ln p_i$$

gesetzt, d. h. es wurde angenommen, daß die Größe  $pV$  entsprechend  $pV = RT$  mit wachsender Temperatur ansteigt und unabhängig vom Druck sei. Experimentell findet man dagegen bei den verschiedenen Gasen eine Abhängigkeit der  $pV$ -Werte vom Druck, wie sie in Abb. 1 für Äthylen als Beispiel dargestellt ist. Die  $pV$ -Werte ändern sich beträchtlich und durchlaufen in Abhängigkeit vom Druck ein Minimum.

Der Einfluß dieser Abweichungen vom idealen Gasgesetz kann im MWG bekanntermaßen nun dadurch

<sup>1</sup> M. CALVIN, *VDI-Nachr.* 38 (18. September 1963) 9.

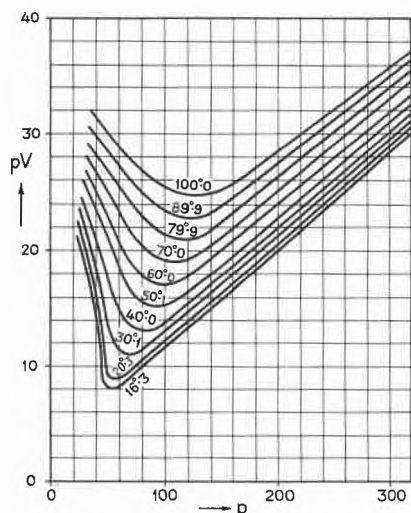


Abb. 1. Die  $pV$ -Isothermen des Äthylens (nach Messungen von AMAGAT)

nachträglich erfaßt werden, daß man die Änderung des obigen Integrals betrachtet und sie gleich

$$\int_0^{p_i} (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dp = RT \ln \frac{f_i}{p_i}$$

setzt. Die so definierte neue Zustandsgröße  $f_i$  heißt dann Fugazität oder Flüchtigkeit. Es ist der hypothetische Partialdruck, den man im obigen MWG einsetzen müßte, um trotz der Abweichungen vom idealen Gasgesetz die Rechnung auf der bisherigen Basis durchführen zu können. Liegen keine Abweichungen vor, d. h. ist  $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}}$ , so wird nach der letzten Beziehung  $f_i = p_i$ .

Der Ersatz der  $p_i$  durch die  $f_i$  ist im MWG leicht zu erreichen. Man braucht hierzu nur die  $\kappa_i$  mit den aus der letzten Beziehung erhaltenen Werten  $\gamma_i = f_i/p_i$  zu multiplizieren. An die Stelle von

$$\kappa_i = \frac{p_i}{p} \text{ tritt dann } \kappa_i \gamma_i = \frac{p_i}{p} \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i}{p}$$

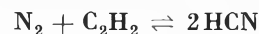
Das verbesserte Massenwirkungsgesetz erhält somit die Form:

$$\frac{\kappa_{\text{NH}_3}^2}{\kappa_{\text{N}} \kappa_{\text{H}}^3} \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{H}}^3} = K_{\kappa}$$

Wie später gezeigt wird, führt diese Beziehung zu richtigen Angaben über chemische Hochdruckgleichgewichte.

Nach der ursprünglichen Formulierung ist ein Druckeinfluß auf das chemische Gleichgewicht nur dann vorhanden, wenn nach dem Prinzip von LE CHATELLIER die Molzahl bei der Reaktion geändert wird. Die neue Formulierung läßt dagegen erkennen, daß aufgrund der Abweichungen vom idealen Gasgesetz eine Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes auch bei Reaktionen mit konstant bleibender Molzahl auftreten kann. So erhält

man nach EWELL<sup>2</sup> für die Bildung von Blausäure aus Stickstoff und Acetylen bei 300°C:



$$\begin{array}{l} 1 \text{ at } 0 \% \text{ HCN} \\ 200 \text{ at } 6,4 \% \text{ HCN} \end{array}$$

Für die Berechnung eines Hochdruckgleichgewichtes werden also die Werte  $\gamma_i = f_i/p_i$  der einzelnen Reaktionsteilnehmer für verschiedene Drücke benötigt. Ihre Ermittlung anhand der obigen Definitionsgleichung für  $f_i$  erfordert genaue  $pVT$ -Daten und Zustandsgleichungen.

$pVT$ -Daten einer Reihe von Gasen wurden von A. MICHELS<sup>3</sup> mit einer Genauigkeit von 1 : 50000 gemessen. Da die Van der Waalssche Zustandsgleichung schon im Bereich bis zum kritischen Punkt Abweichungen bis zu 40% von den experimentellen Werten ergeben kann, wurden bis in die letzte Zeit hinein immer neue Zustandsgleichungen teils auf empirischer und teils auf theoretischer Grundlage entwickelt.

Von diesen seien hier nur die vier bekanntesten zusammengestellt. Es sind dies:

#### I. Die Zustandsgleichung von ENSKOG<sup>4</sup>:

$$p = \frac{RT}{M} \rho(1 + b\rho K) - a\rho^2$$

Es ist eine Gleichung vom Van-der-Waals-Typ, in der anstelle des Molvolumens  $V$  das Molekulargewicht  $M$  und die Dichte  $\rho$  entsprechend  $V = M/\rho$  eingeführt sind. Als neuen Parameter enthält die Gleichung den Faktor  $K$  der lokalen Dichte. Durch ihn wird berücksichtigt, daß die Gasmoleküle aufgrund ihrer Zusammenstöße nicht gleichmäßig über den molekülfreien Raum verteilt sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines betrachteten Moleküls ist vielmehr in der Nähe eines anderen Moleküls größer als für den übrigen Raum.

#### II. Die Zustandsgleichung von BEATTIE-BRIDGEMAN<sup>5</sup>:

$$p = \frac{RT(1 - c/V^2)}{V^2} \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left( 1 - \frac{a}{V} \right)$$

Diese halbempirische Gleichung enthält gegenüber der Van der Waalsschen Gleichung folgende Verbesserungen:

- a) Bei dem Zusammenstoß zweier Moleküle springt der Impuls schlagartig von einem Molekül zum anderen, d. h. um den Moleküldurchmesser  $\delta$ , weiter. Die Impulsübertragung erfolgt so schneller, als nach der mittleren Molekülschwindigkeit  $\bar{c}$  erwartet wird. Der thermische Druck

$$p_{th} = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 = \frac{1}{V} RT$$

erhält so ein Korrekturglied, das um so mehr ins Gewicht fällt, je kleiner die mittlere freie Weglänge im Vergleich zum Moleküldurchmesser ist. Zusatzglied:  $B_0(1 - b/V)$ .

<sup>2</sup> R. H. EWELL, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 147-53.

<sup>3</sup> A. MICHELS, *Annalen* 87 (1928) 850; *Physica* 8 (1941) 347, 9 (1942) 967, 18 (1952) 67, 25 (1959) 25.

<sup>4</sup> D. ENSKOG, *Svenska Vetensk. Hdl.* 63 (1922) 4; S. CHAPMAN und T. G. COWLING, *Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Macmillan, 1939.

<sup>5</sup> J. A. BEATTIE und P. C. BRIDGEMAN, *Proc. Amer. Acad.* 63 (1928) 229-308.

- b) Eine lange Stoßdauer, wie sie bei niedrigen Temperaturen und langsamen Molekülen vorliegt, entspricht einer vorübergehenden Assoziation und damit einer Änderung der Molzahl. Faktor:  $(1 - c/\nu T^3)$ .
- c) Aufgrund einer gegenseitigen Abschirmung ist der Kohäsionsdruck bei hohen Dichten kleiner als  $a/V^2$  der Van der Waalsschen Gleichung. Faktor:  $(1 - a/\nu)$ .

Die Beattie-Bridgeman-Gleichung gibt mit den fünf Konstanten  $A_0, a, B_0, b$  und  $c$  auch bei Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  die gemessenen  $pVT$ -Daten meist recht befriedigend wieder. Die  $pVT$ -Daten von Edelgasen z. B. werden in einem sehr weiten Temperaturbereich mit einer Genauigkeit von 0,2% wiedergegeben.

III. Die Zustandsgleichung von BENEDICT, WEBB und RUBIN<sup>6</sup>:

$$p = RT\rho + \left( B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a a \rho^6 + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2}$$

Sie enthält über die Beattie-Bridgeman-Gleichung hinaus noch zwei weitere Glieder, die die Abstoßungskräfte berücksichtigen. Jede Substanz wird durch acht Materialkonstanten  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, a$  und  $\gamma$  charakterisiert.

IV. Die Zustandsgleichung von REDLICH-KWONG (1949)<sup>7</sup>:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

Die Gleichung ist mit nur zwei Konstanten sehr einfach und gibt trotzdem die  $pVT$ -Daten in vielen Fällen erstaunlich genau wieder. Sie wird deshalb in letzter Zeit häufig verwendet.

Die Bedeutung der oben eingeführten Fugazität und der Zustandsgleichungen für die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte läßt sich nun am Beispiel der  $\text{NH}_3$ -Synthese leicht nachweisen. In Abb. 2 sind hierzu die im Gleichgewichtsfall bei  $400^\circ\text{C}$  experimentell gefundenen  $\text{NH}_3$ -Ausbeuten bis 3500 at aufgetragen. Bei 260 at findet man nur 46,2%  $\text{NH}_3$ , bei 1000 at schon rund 80%, bei 2000 at 93% und bei 3000 at schließlich 97,2%  $\text{NH}_3$ .

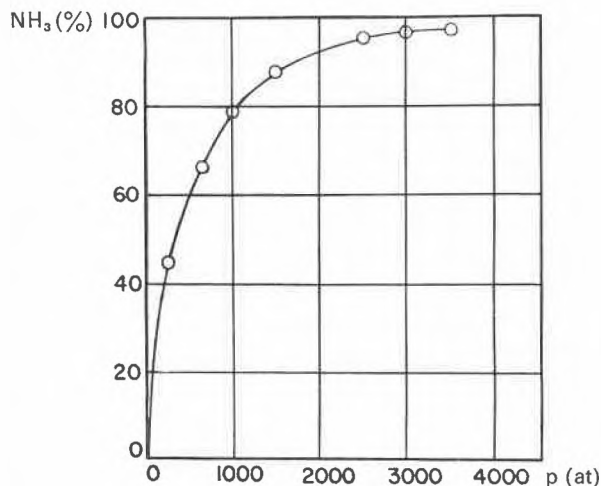


Abb. 2.  $\text{NH}_3$ -Ausbeute bei  $400^\circ\text{C}$  als  $f(p)$  (L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1956, 431-6)

L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE<sup>8</sup> prüfen ferner, mit welcher Genauigkeit die experimentell beobachteten  $\text{NH}_3$ -Gehalte unter Zugrundelegung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet werden können. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Berechnung des  $\text{NH}_3$ -Gleichgewichtes bei  $450^\circ\text{C}$  Abweichungen von der experimentell gefundenen Ausbeute

		1000 at	3000 at
a) Ideales Gasgesetz		- 37 %	- 40,5 %
b) Fugazität aus verallgemeinertem Diagramm, ideale Mischungsregel		- 10 %	- 14,2 %
c) REDLICH-KWONG, linear kombinierte Konstanten		- 5,6 %	- 10,0 %
d) Vereinfachte Beattie-Bridgeman-Gleichung		- 0,7 %	+ 0,5 %
e) Nichtideale Mischungsregel (J. IOFFE)		+ 0,1 <sub>2</sub> %	- 4,7 %
Experimentelle Ausbeute	% $\text{NH}_3$	70,5 %	95,5 %

Experimentell erhielt man bei 1000 at 70,5%, bei 3000 at 95,5 Molprozent Ammoniak. Das ideale Gasgesetz liefert, wie erwähnt, schon bei 1000 at eine um 37% zu niedrige Ausbeute. Man erwartet statt 70,5%  $\text{NH}_3$  nur 51,5%  $\text{NH}_3$ .

Die weiterhin erzielten Fortschritte sind in der Tabelle klar zu erkennen. Durch Einführung der Fugazität und der obigen Zustandsgleichungen konnten die Unterschiede zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gefundenen Werten z. T. auf unter 1% reduziert werden.

Von besonderer Bedeutung sind dabei diejenigen Zustandsgleichungen, bei denen sich die Konstanten für ein Gasgemisch aus den Konstanten der Einzelbestandteile für verschiedene Konzentrationsverhältnisse berechnen lassen. Die Konstanten der Einzelbestandteile sind z. T. linear, z. T. quadratisch zu kombinieren.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet sind bei weitem noch nicht abgeschlossen, und Näheres werden wir sicher noch aus dem Vortrag von Herrn Kollegen DEFFET erfahren. Hier sollte lediglich gezeigt werden, daß die Berechnung chemischer Hochdruckgleichgewichte erst durch physikalische Grundlagenforschung, durch genaue  $pVT$ -Messungen und exakte Zustandsgleichungen ermöglicht wird.

Die Bedeutung der Zustandsgleichungen ist damit allerdings noch nicht erschöpft. Sie können vielmehr auch zur Berechnung thermischer Größen<sup>9</sup> (wie  $C_p, C_v$ , innere Energie, Entropie, Enthalpie, Joule-Thomson-Effekt) und zu Rückschlüssen auf die zwischenmoleku-

<sup>6</sup> M. BENEDICT, G. B. WEBB und L. C. RUBIN, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 747; *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 55; *Chem. Eng. Progr.* 47 (1951) 419.

<sup>7</sup> O. REDLICH und J. N. S. KWONG, *Chem. Rev.* 44 (1949) 233.

<sup>8</sup> L. J. WINCHESTER und B. F. DODGE, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 1956, 431-6.

<sup>9</sup> A. MICHELS, W. DE GRAAFF und G. J. WOLKERS, *Physica* 25 (1959) 1097-124; L. DEFFET, *Ind. Chem. Belge* 26 (1961) 1271-88.

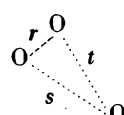
laren Kräfte herangezogen werden. Die  $pVT$ -Daten werden hierzu in der Virialform

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B_v}{V} + \frac{C_v}{V^2} + \frac{D_v}{V^3} + \dots \right)$$

dargestellt. Die hierin auftretenden Virialkoeffizienten  $B_v, C_v, \dots$  lassen sich nämlich rein theoretisch berechnen, wenn das von den zwischenmolekularen Kräften herrührende Potential  $U$  als Funktion des gegenseitigen Molekülabstandes bekannt ist. Es gilt für den zweiten Virialkoeffizienten  $B_v$

$$B_v = 2\pi N_0 \int_{r=1}^{\infty} (1 - e^{U(r)/kT}) r^2 dr$$

und für den dritten Virialkoeffizienten  $C_v$

$$C_v = \frac{8}{3} \pi^2 N_0^2 \int_r \int_s \int_t (1 - e^{U(r)/kT}) (1 - e^{U(s)/kT}) (1 - e^{U(t)/kT}) r s t dr ds dt$$


Es können nun probeweise die verschiedensten Ansätze für die zwischenmolekularen Kräfte in die Rechnung eingeführt und anhand der gemessenen  $pVT$ -Werte auf ihre Brauchbarkeit überprüft werden.

Auch dieses Gebiet ist noch stark in Entwicklung begriffen, wie aus folgendem zu ersehen ist:

- a) Die Rechnungen wurden bisher nur für kugelsymmetrische Potentialfunktionen, wie etwa dem Lennard-Jonesschen Potentialansatz durchgeführt:

$$U(r) = \frac{\lambda}{r^m} - \frac{u}{r^n}$$

- b) In neuerer Zeit wurden weitere Potentialfunktionen z. B. von POLLARA und FUNKE<sup>10</sup> aufgestellt und erprobt.  
c) Der sehr kompliziert zu berechnende vierte Virialkoeffizient  $D_v$  konnte erst vor kurzem durch KATSURA<sup>11</sup>, allerdings nur unter Zugrundelegung eines einfachen Rechteckpotentials erstmalig berechnet werden.

Ein gutes Beispiel für die Bedeutung auch zufälliger, zunächst unerwünschter Nebenerscheinungen für großtechnische Entwicklungen erwähnte A. MICHELS in einem kürzlich gehaltenen Vortrag. Als man seinerzeit die  $pVT$ -Daten von Äthylen – ähnlich denen von anderen Gasen – in einem üblichen Piezometer bei hohen Temperaturen und Drucken messen wollte, erhielt man eines Tages abweichende Werte. Bei der Kontrolle fand man einige Teilchen einer weißen Substanz im Piezometer. Durch Zufall war bei der Füllung etwas Sauerstoff in die Apparatur gelangt, und es hatte sich Polyäthylen gebildet.

<sup>10</sup> L. Z. POLLARA und P. T. FUNKE, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 855–6.

<sup>11</sup> SH. KATSURA, *Physic. Rev.* 115 (1959) 1417–26, 118 (1960) 1667.

Die Beobachtung gab den ersten Anstoß zur Entwicklung des für die Kriegs- und Nachkriegszeit bedeutsamen Polyäthylenverfahrens, mit dem 1957 allein in den USA und England 275 000 t Polyäthylen im Wert von 150 bis 160 Millionen Dollar hergestellt wurden<sup>12</sup>. Ein bedeutender Experte auf dem Gebiet, Herr Kollege HOPFF, wird auf diesem Symposium ja die Einzelheiten des Verfahrens und die Entwicklung bis zum neuesten Stand in seinem Vortrag behandeln.

## 2. Die Viskosität und ihre Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Viskosität einer Flüssigkeit steigt im allgemeinen exponentiell mit dem Druck an. Es gilt:

$$\eta_p = \eta_0 e^{\alpha p}$$

Der im Exponenten stehende Viskositätsdruckkoeffizient  $\alpha$  hängt dabei in starkem Maße von der geo-

metrischen Struktur des Moleküls ab, so daß aus dem Viskositätsdruckverhalten der Flüssigkeit Rückschlüsse auf die Molekülstruktur möglich sind.

$$\alpha = \frac{1}{\eta_p} \left( \frac{\delta \eta_p}{\delta p} \right)_t$$

Das Verhalten läßt sich anhand der Eyringschen Löchertheorie<sup>13</sup> des flüssigen Zustandes zumindest verständlich machen.

Die Theorie geht davon aus, daß beim Schmelzen das Volumen nur um etwa 10 % vergrößert wird und nach Röntgeninterferenzuntersuchungen die Moleküle nach dem Schmelzen der Substanz noch etwa an denselben Stellen liegen wie im Kristallgitter. Im flüssigen Zustand liegt also noch annähernd die Gitterstruktur vor, es fehlt nur etwa jedes zehnte Molekül, d. h. es sind Löcher oder Fehlstellen vorhanden.

Das viskose Fließen kommt nun dadurch zustande, daß Moleküle aus der Nachbarschaft in die Löcher springen und sich diese so verlagern. Bei der dichten Packung der Moleküle im flüssigen Zustand ist dieser Sprung nur möglich, wenn vorübergehend in der Umgebung des betrachteten Moleküls das Volumen aufgeweitet wird.

Da der Viskositätsdruckkoeffizient  $\alpha$  von dieser Volumenaufweitung bestimmt wird, ist verständlich, daß der Druckkoeffizient innerhalb homologer Reihen unabhängig von der Kettenlänge ist, daß er aber stark ansteigt, wenn größere starre Gruppen in Seitenketten eingebaut werden. Bei Messungen bis 2000 at fanden wir<sup>14</sup>, daß die Viskosität einfacher Substanzen, wie *n*-Hexan oder Cyclohexan, bei 2000 at um Faktoren zwischen 3

<sup>12</sup> R. CANNON, *Chem. Eng.* 65 (1958) 86 (Nr. 19).

<sup>13</sup> H. EYRING, *J. Chem. Physics* 4 (1936) 283–91; *Chem. Rev.* 28 (1941) 301–65; *Appl. Physics* 29 (1958) 810–6.

<sup>14</sup> E. KUSS, *Z. angew. Physik* 7 (1955) 372–8, 10 (1958) 566–75; *Angew. Chem.* 74 (1962) 789; *Erdöl-Z.* 78 (1962) 678–88.

und 7 größer ist als bei Atmosphärendruck, daß man aber durch systematisches Variieren der Molekülstruktur durchaus Substanzen aufbauen kann, die bei 2000 at eine um fünf bis sechs Zehnerpotenzen höhere Viskosität besitzen als im Normalzustand.

Das sehr unterschiedliche Viskositätsdruckverhalten von Ölen interessiert z. B. bei Schmierungsproblemen, da in hochbelasteten Lagern und an den Zahnflanken von Zahradgetrieben lokal Drücke von einigen tausend Atmosphären auftreten. Die starke Viskositätsdruckabhängigkeit kann unter bestimmten Umständen aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  chemischer Reaktionen ausschlaggebend beeinflussen, wie S. D. HAMANN<sup>15</sup> nachwies. Die Grundlage dieses Verhaltens ist folgende:

Bei der Reaktion zweier Moleküle miteinander wird ein Übergangszustand durchlaufen, in dem ein zusätzliches Volumen  $\Delta V^*$ , das Aktivierungsvolumen, benötigt wird. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  ist dann durch die allgemeine Beziehung:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = - \frac{\Delta V^*}{RT}$$

gegeben.

Je nach dem Vorzeichen von  $[\Delta V^*]$  sollte danach die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  mit wachsendem Druck zu- oder abnehmen. Eine Ausnahme der sonst gut bestätigten Regel zeigte sich bei der Polymerisation von Styrol. Obwohl der Volumenbedarf im Übergangszustand kleiner ist als im Anfangszustand, d. h. obwohl  $[\Delta V^*]$  negativ ist, findet man wider Erwarten eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck. Als Ursache wurde vermutet, daß die zur Reaktion erforderliche Einorientierung der Moleküle bei hohen Drücken durch eine zu hohe Viskosität des Mediums behindert wird.

Zur Klärung der teilweise umstrittenen Auffassung sind Hochdruckversuche besonders geeignet, da

- die Viskosität mit dem Druck über einen sehr weiten, sonst nicht erreichbaren Bereich geändert werden kann und
- die Substanz beibehalten und auch die Temperatur nicht geändert zu werden braucht. Durch die Konstanz der übrigen Bedingungen werden störende Zusatzeffekte vermieden. Eine vollautomatisch arbeitende Apparatur zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter Drücken bis 1000 at wurde vor kurzem beschrieben<sup>16</sup>.

Untersucht wurden von S. D. HAMANN Reaktionen in verdünnter Lösung. Hierbei wird folgende Überlegung zugrunde gelegt: Befinden sich zwei Moleküle, die zur Reaktion miteinander kommen werden, in der verdün-

ten Lösung in einem Abstand  $d$  voneinander, so benötigen sie nach dem *Diffusionsgesetz von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI* zur Überwindung dieser Strecke die Zeit  $\tau_D$ :

$$\tau_D = \frac{d^2}{2D} = k \frac{d^2}{2} \eta.$$

Hierin ist  $D$  der bekannte Diffusionskoeffizient, der umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$  ist.

Für die Reaktion selbst, d. h. nach dem Zusammenkommen der Moleküle, wird andererseits nach der *Eyringschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*<sup>17</sup> noch die Zeit  $\tau_R$

$$\tau_R \approx 10^{-13} e^{E/RT}$$

benötigt, worin  $E$  etwa die Aktivierungsenergie darstellt.

Maßgebend ist nun einfach, welche der Zeiten die größere ist und damit geschwindigkeitsbestimmend wird. Ist  $\tau_D$  größer als  $\tau_R$ , so wird die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  durch die Viskosität bestimmt. Um dies zu prüfen, untersuchte HAMANN die Ionenreaktion



in verschiedenen Lösungsmitteln bei Drücken bis zu 40000 at. Da die Untersuchung in 0,1-molarer Lösung durchgeführt wird, beträgt der durchschnittliche Molekülabstand  $d$  etwa 20 AE. Die Aktivierungsenergie  $E$  liegt wie bei vielen organischen Reaktionen bei etwa 20 kcal/Mol, ein Viskositätseinfluß ist deshalb erst von einem sehr hohen kritischen Viskositätswert ab zu erwarten. Läge die Aktivierungsenergie dagegen bei 0,5 kcal/Mol, so müßte ein Einfluß schon bei mittleren Viskositäten in Erscheinung treten.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

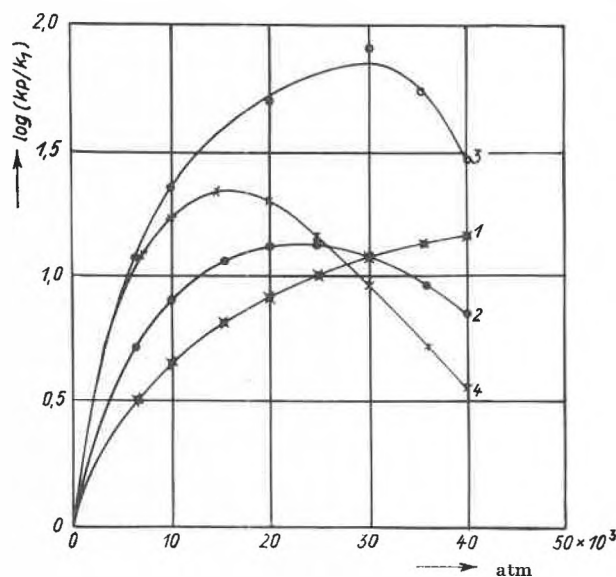


Abb. 3. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel (S. D. HAMANN, *Trans. Faraday Soc.* 54 [1958] 507)

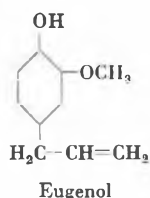
<sup>15</sup> S. D. HAMANN, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 507-11.

<sup>16</sup> R. J. WITHEY und E. WHALLEY, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 895-906.

<sup>17</sup> S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

**Kurve 1:** Lösungsmittel: Methylalkohol. Da die Druckabhängigkeit der Viskosität bei Methylalkohol nicht sehr groß ist, wird der erforderliche «kritische Viskositätswert» im gesamten Druckbereich nicht erreicht. Da das Aktivierungsvolumen  $[\Delta V^*]$  negativ ist, steigt erwartungsgemäß im ganzen Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  gleichmäßig mit wachsendem Druck an.

**Kurve 2:** Lösungsmittel: Isopropylalkohol. Als R in der obigen Reaktionsgleichung wird die Isopropyl-, die Phenyl-, oder die  $\alpha$ -Naphthyl-Gruppe verwendet. Isopropylalkohol weist wegen seines verzweigten Molekülbaus eine stärkere Viskositätsdruckabhängigkeit auf und erreicht damit zwischen 20 000 und 30 000 at den geforderten kritischen Viskositätswert. Von dort an wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Viskosität bestimmt. Nach Durchlaufen eines Maximums bei 25 000 at nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  wegen der weiter ansteigenden Viskosität mit wachsendem Druck wieder ab.



**Kurve 3:** Lösungsmittel: Isopropylalkohol. Als R wird in der obigen Reaktionsgleichung das Radikal vom Eugenol verwendet. Damit wird ein größerer Volumeneffekt erreicht. Wegen des größeren Aktivierungsvolumens  $[\Delta V^*]$  ist die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Anfangsdruckbereich sehr viel größer als bisher.  $k$  steigt mit wachsendem Druck auf das etwa Hundertfache des Anfangswertes und durchläuft etwa bei demselben Druck wie die Kurve 2 ein Maximum.

**Kurve 4:** Lösungsmittel = 1:1-Gemisch Isopropylalkohol/Eugenol. Die Viskositätsdruckabhängigkeit ist größer als bei Isopropylalkohol allein. Der geforderte kritische Viskositätswert wird deshalb schon bei einem niedrigeren Druck erreicht. In Bestätigung der oben dargestellten Auffassung tritt schon bei 15 000 at ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Im nächsten Abschnitt wollen wir nun verschiedene physikalische Eigenschaften zusammenstellen, die bei hohen Drücken

### 3. Aussagen über die Struktur der komprimierten Gase, der Flüssigkeiten und der Feststoffe

erbringen. Die Frage nach der Struktur der komprimierten Gase und Flüssigkeiten stellt ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet von besonderer Bedeutung dar.

Während nämlich der ideale gasförmige Zustand und der feste Zustand schon seit langer Zeit theoretisch weitgehend erfaßt sind, so daß die meisten physikalischen Eigenschaften für die verschiedensten Substanzen in ihnen vorausberechnet werden können, ist der dazwischenliegende flüssige Zustand trotz vieler Bemühungen in den letzten fünfzig Jahren noch so gut wie ungeklärt.

Bekannt ist, daß die Flüssigkeitsstruktur einen komplizierten Mittelfall zwischen idealer Ordnung (Kristall) und perfekter Unordnung (ideales Gas) darstellt. Unklar ist jedoch bereits, weshalb der Übergang von der idealen Ordnung zur idealen Unordnung nicht kontinuierlich, sondern über einen dritten Aggregatzustand verläuft, wie der Ordnungszustand der Moleküle im flüssigen Zu-

stand experimentell bestimmt werden kann und mit welchen Parametern er zweckmäßig beschrieben werden sollte. Die mangelnde Erkenntnis ist desto schwerwiegender, als der flüssige Zustand in der Natur recht häufig auftritt und auch viele chemische Reaktionen in ihm durchgeführt werden.

Bei den bisherigen Erfassungsversuchen kann man nun drei extreme Auffassungsweisen unterscheiden. Es sind dies:

1. **Die Löchertheorie** von H. EYRING<sup>18</sup>, die wir bereits bei der Besprechung der Viskositätsdruckabhängigkeit erwähnt haben. Hiernach liegt im flüssigen Aggregatzustand eine etwas verwackelte Kristallstruktur mit einzelnen Löchern oder Fehlstellen im Kristallgitter vor.

2. **Die ältere cybotaktische Theorie** von STEWART<sup>19</sup>. Es werden kleine geordnete Gebiete (Kristallite) angenommen, die in einer Umgebung mit ungeordneter Molekülverteilung schwimmen. Die geordneten Gebiete (*cybotactic groups*) werden mit Fischschwärmen im Wasser verglichen. Innerhalb einer Gruppe, die 100 bis 1000 Moleküle umfaßt, haben die Moleküle alle die gleiche Vorzugsrichtung – die Vorzugsrichtungen der Schwärme untereinander sind jedoch wieder regellos verteilt. Die Grenzen der geordneten Gebiete sind nicht scharf und ändern sich ununterbrochen mit der Zeit.

3. **Eine rein statistische Darstellungsart**<sup>19</sup>, wie sie z. B. von M. BORN und H. S. GREEN vertreten wird. Es können danach keine konkreten Bilder von der Flüssigkeitsstruktur gegeben werden, sondern nur statistische Angaben über die Häufigkeitsverteilung der Moleküle im Raum gemacht werden. Die Abstandsverteilung wird bei hohen Dichten äußerst kompliziert, da Wechselwirkungen und gleichzeitige Zusammenstöße von drei, vier und mehr Molekülen maßgebend werden.

Hochdruckuntersuchungen scheinen nun die ersten Hinweise in dem noch ungeklärten Gebiet zu erbringen. Die erste Eigenschaft, die in dieser Hinsicht erwähnt sei, da sie die Vorstellungen über die Struktur der komprimierten Gase präzisiert, ist

#### a) das Infrarotspektrum bei hohen Drücken

Damit eine Kernschwingungsfrequenz in der IR-Absorption auftritt, muß die Bedingung

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$$

erfüllt sein. Dies ist leicht verständlich. Im Molekül führen die Atomkerne eine rein mechanische Schwingung gegeneinander aus. Diese Schwingung kann durch Lichtabsorption der betreffenden Frequenz nur dann verstärkt werden, wenn während der Verlagerung  $q$  der Atomkerne gegeneinander vorübergehend ein elektrisches Dipolmoment auftritt, an das das elektrische Feld des Lichtes angreifen kann. Da einfache zweiatomige

<sup>18</sup> G. W. STEWART, *Chem. Rev.* 6 (1929) 483–501; *Proc. Iowa Acad. Sci.* 36 (1929) 305–6; *Physic. Rev.* 35 (1930) 726–32; *Rev. Mod. Physics* 2 (1930) 116–22; *Ind. J. Physique* 7 (1933) 603–15.

<sup>19</sup> M. BORN und H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc. A.* 188 (1946) 10; H. S. GREEN, *The Molecular Theory of Fluids*, North Holland Publ., 1952; *Hb. Physik X* (1960) 1–133; J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1947.

Moleküle wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  und dergleichen in jedem Moment, d.h. in allen Phasen der Schwingung, vollsymmetrisch sind, und somit in keiner Phasenlage ein momentanes Dipolmoment  $\mu$  auftritt, sind die Kernschwingungsfrequenzen dieser Moleküle *IR-inaktiv*.

Andere Verhältnisse liegen dagegen bei der Lichtzerstreuung, dem *Raman-Effekt*, vor. Hier wird eine beliebige Frequenz, die nicht mit der Kernfrequenz übereinstimmt, eingestrahlt und das unter irgendeinem Winkel zur Seite abgestrahlte Streulicht beobachtet. – Von der einfallenden Lichtwelle wird in den einzelnen Molekülen ein elektrisches Dipolmoment:

$$\mu_i = a E = a E_0 \sin \omega t$$

induziert, das im Takt der Lichtfrequenz schwankt. Die schwingenden Dipole strahlen dann nach allen Richtungen die Sekundärwellen aus.

Das Streulicht enthält somit zunächst nur die willkürlich gewählte Frequenz des Erregerlichtes. Die Kernschwingungsfrequenz kann nur dann in Erscheinung treten, wenn die Polarisierbarkeit  $a$  – (das ist die Verschiebbarkeit der Elektronenhülle gegenüber dem Kernsystem des Moleküls) – bei der mechanischen Schwingung der Atomkerne gegeneinander periodisch mitgeändert wird. Es muß die Bedingung:

$$\frac{\partial a}{\partial q} \neq 0.$$

erfüllt sein, damit eine Kernschwingungsfrequenz *Raman-aktiv* ist. Die Verhältnisse sind dann ähnlich, als ob wir bei einem Radioempfänger den Lautstärkeregler periodisch hin- und herdrehen. Durch die periodische Änderung von  $a$  wird die ausgestrahlte Sekundärwelle im Takt der Kernfrequenz moduliert.

In dem oben betrachteten Beispiel der zweiatomigen Moleküle  $H_2$ ,  $N_2$  usw. ist nun leicht zu verstehen, daß bei dem Aneinanderrücken der Kerne während der Schwingung die Elektronenhülle vorübergehend nicht mehr so fest in ihrer Ruhelage gehalten wird wie in der anderen Extremstellung der Kerne. Die Polarisierbarkeit  $a$  variiert somit im Takt der Kernschwingungsfrequenz. Die betrachtete Schwingung der zweiatomigen Moleküle ist somit *IR-inaktiv aber Raman-aktiv*.

Erwähnt sei ferner, daß sich auch der Rotationszustand des Moleküls in Form einer Feinstruktur im Gasspektrum bemerkbar macht. Rotiert der abstrahlende Dipol, so wird für den außenstehenden Beobachter die Schwingungsfrequenz um die Rotationsfrequenz je nach Drehrichtung erhöht bzw. erniedrigt. Da ein festes Dipolmoment erst bei Drehung um  $360^\circ$ , das Polarisationsellipsoid dagegen schon nach Drehung um  $180^\circ$  eine identische Stellung erreicht, gilt

$$\text{für die IR-Absorption: } \nu = \nu_S \pm \nu_R$$

$$\text{für den Raman-Effekt: } \nu = \nu_S \pm 2\nu_R.$$

Die in der Mitte liegende reine Schwingungslinie  $\nu_S$  wird als *Q-Linie* (Nullzweig), die im Spektrum links und rechts davon auftretenden Linien werden als *P-* und *R-Linien* bezeichnet.

Dies ist für das Verständnis der erstmalig bei hohen Drucken aufgenommenen Gasspektren von Bedeutung. Von besonderem Interesse ist das *Infrarotspektrum von Wasserstoff*, das mit und ohne Zugabe von Fremdgasen wie He, A und HCl unter Druck von CRAWFORD, GUSH und WELSH<sup>20</sup> sowie von B. VODAR und Mitarbeitern<sup>21</sup> aufgenommen wurde. Die für Sauerstoff bei  $1556\text{ cm}^{-1}$  und für Wasserstoff bei  $4155\text{ cm}^{-1}$  liegende Schwingungslinie ist – wie wir eben sahen – IR-verboden, trotzdem ist der Spektralbereich um  $4155\text{ cm}^{-1}$  für Wasserstoff in Abb. 4 A/B wiedergegeben.

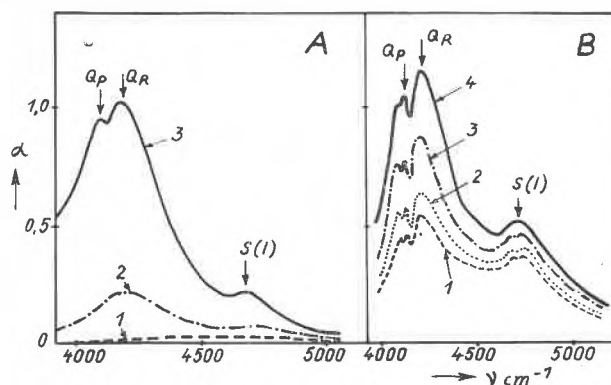


Abb. 4. Das IR-Spektrum von Wasserstoff bei hohen Drucken mit und ohne Zugabe von Fremdgasen (R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 [1956] 22–9).

Die Dichten sind in Amagat-Einheiten angegeben. 1 Amagat ist die Dichte des betreffenden Gases bei 1 at und  $0^\circ\text{C}$ .

Abb. 4A. Kurve 1: Bei einer Dichte von 10 Amagat-Einheiten (etwa 10 at) tritt in reinem Wasserstoff die verbotene Linie  $4155\text{ cm}^{-1}$  nicht auf. – Kurven 2 und 3: Bei Zugabe von 50 bzw. 110 Amagat HCl zu 10 Amagat  $H_2$  tritt die verbotene Linie klar hervor.

Abb. 4B. Kurve 1: Bei 92 Amagat-Einheiten tritt auch in reinem  $H_2$  die Absorptionsbande stark hervor. Kurve 2: Durch Zugabe von 6 Amagat  $N_2$  wird sie noch verstärkt. Kurven 3 und 4: In noch weit stärkerem Maße wird die Linie durch Zugabe von 3 bzw. 6 Amagat-Einheiten HCl verstärkt. – Die Linienintensität wächst dabei quadratisch mit der Dichte des Wasserstoffs und linear mit der Dichte des Fremdgases an. – Bei stärkeren Zugaben spaltet die Linie in einen  $Q_P$ - und einen  $Q_R$ -Zweig auf.

An diesen Befunden ist zunächst erstaunlich, daß 1. die verbotene Linie in der IR-Absorption bei hohen Drucken auftritt und 2. bei weiterer Erhöhung der Dichte dann eine Rotationsstruktur auftritt, die nicht durch die Auswahlregeln des IR, sondern vielmehr durch

<sup>20</sup> M.F. CRAWFORD, H.P. GUSH und H.L. WELSH, *Physic. Rev.* 88 (1952) 957; H.P. GUSH, A. NANASSY und H.L. WELSH, *Can. J. Physics* 35 (1957) 712.

<sup>21</sup> R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 (1956) 22–9; HAI VU und B. VODAR, *C.R.* 248 (1959) 2082.

die des Raman-Effektes bestimmt wird. Es tritt nämlich nur jede zweite Rotationslinie auf.

Da es sich offenbar um induzierte Dipolmomente handelt, liegt nun folgende Erklärung nahe: Bei dem Zusammenstoß zweier Moleküle werden diese deformiert, d.h. durch Verschiebung der Elektronenhülle entsteht ein induziertes Dipolmoment. Da der Stoßvorgang sehr langsam ist im Vergleich zur Kernschwingungsfrequenz, schwankt das induzierte Dipolmoment  $\mu_i = \alpha E$  im Takt der Kernschwingungsfrequenz, sobald nur die Existenzbedingung für den Raman-Effekt  $d\alpha/dq \neq 0$  erfüllt ist. Die Raman-aktive, aber Infrarot-verbotene Kernschwingungsfrequenz  $4155 \text{ cm}^{-1}$  des Wasserstoffs tritt bei höheren Drucken deshalb im IR-Spektrum auf.

Aus dem Auftreten der Rotationsstruktur ist ferner zu ersehen, daß sich relativ langlebige Stoßpaare bilden, die bei nichtzentralem Stoß um den gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Man erhält die kleine Aufspaltung in den  $Q_P$ - und  $Q_R$ -Zweig. Sie ist charakteristisch für das relativ große Trägheitsmoment des Rotationspaares.

Das Vorhandensein der Stoßpaare wird schließlich auch durch das Auftreten der Summenfrequenz der beiden Moleküle im IR-Spektrum bestätigt. Rechnet man, wie üblich, in Wellenzahlen, so erhält man

$$\nu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{HCl}} = 4155 + 2886 = 7041 \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$$

Das Spektrum des nahen IR-Bereiches ist in Abb. 5 wiedergegeben.

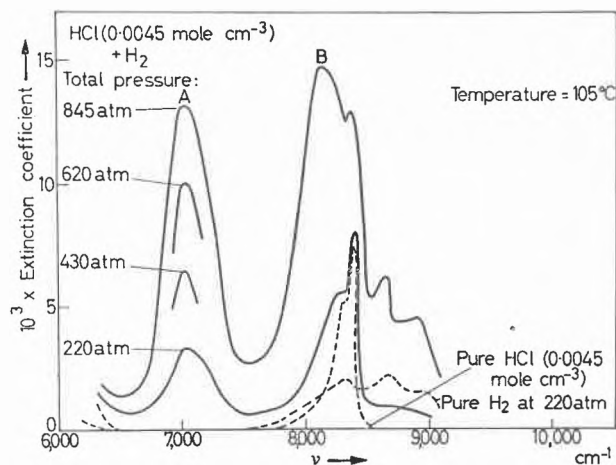


Abb. 5. Das Auftreten der Summenfrequenz in der IR-Absorption bei  $7041 \text{ cm}^{-1}$  (R. COULON, L. GALARY, J. ROBIN und B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.* 22 [1956] 22-9).

Sowohl reines HCl als auch reiner Wasserstoff bei 220 at zeigen keine Absorption bei  $7041 \text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Kurven). Das Gemisch besitzt dagegen schon bei 220 at Gesamtdruck an der Stelle eine ausgeprägte Absorptionsbande, die mit weiterer Druckerhöhung stark ansteigt.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung führte so zur Präzisierung der Vorstellungen vom komprimierten Gaszustand.

Als Beispiel für Hochdruckuntersuchungen, die zu Aussagen über die Struktur des flüssigen Aggregatzustandes führen, sei als nächste Eigenschaft

#### b) die kernmagnetische Resonanz

behandelt. Der von PURCELL und BLOCH (Nobelpreis 1952) gefundene Effekt beruht bekanntlich darauf, daß magnetische Dipole in einem statischen Magnetfeld ausgerichtet werden, wobei aufgrund der Richtungsquantelung aber nur bestimmte Winkel zur Feldrichtung angenommen werden können.

Den einzelnen Winkellorientierungen kommt natürlich im Magnetfeld eine verschiedene potentielle Energie zu, und es kann nun durch Einstrahlung eines «Lichtquants» geeigneter Frequenz der Dipol von einer möglichen Winkellage in die nächsthöhere gehoben werden. Diese Frequenz, die natürlich von der Größe des äußeren Magnetfeldes abhängt, wird absorbiert, andere Frequenzen dagegen nicht.

Untersucht wird nun das Ausrichten einzelner Kerne im Molekül aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Feld und dem magnetischen Moment des betreffenden Atomkerns. Am weitest häufigsten wird die Ausrichtung der Wasserstoffkerne, die Protonenresonanz, aufgenommen.

Ihre große Bedeutung erhält die Kernresonanz nun eigentlich erst aufgrund zweier Störeffekte:

*Der «Chemischen Verschiebung»:* Da am Ort eines Protons das äußere Magnetfeld durch die umgebenden Elektronen und die Nachbarkerne beeinflusst wird, erhält man eine Fein- und Hyperfeinstruktur, aus der die Stellung des betreffenden Protons im Molekül und die Anordnung der weiteren Atomkerne in der Nachbarschaft des Protons erschlossen werden kann. Die Protonenresonanz wird deshalb vielfach zur Strukturklärung herangezogen.

*Der «Spin-Gitter-Wechselwirkung»:* Bei Einstrahlung der geforderten Frequenz stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand über die verschiedenen Winkellorientierungen ein. Er hängt einerseits von der Intensität der eingestrahlenen Welle und andererseits von der Möglichkeit des angeregten Kerns, durch Energieabgabe an das umgebende «Gitter» in den alten Zustand zurückzufallen, ab. – Aufgrund der Energieabgabe an die Umgebung fällt dann nach Beendigung der Einstrahlung die Orientierung in der Relaxationszeit  $\tau$  auf ein  $e$ -tel ihres Wertes ab. Die Relaxationszeit sollte desto kürzer sein, je schneller die Energie nach außen abgeführt wird, d.h. je größer die Viskosität des Mediums ist. Es wird so vermutet, daß  $\eta \cdot \tau$  konstant sei.

In dieser Hinsicht untersuchten nun BENEDEK und PURCELL<sup>22</sup> die Protonenresonanz von *n*-Hexan, Methyljodid und Wasser bis 8000 at. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, nimmt die Relaxationszeit tatsächlich wie erwartet mit wachsendem Druck ab.

Um den vermuteten Zusammenhang  $\eta \cdot \tau = \text{const}$  zu überprüfen, sind schließlich in Abb. 7 das Verhältnis der Relaxationszeiten und das reziproke Verhältnis der Viskositäten für *n*-Pentan bis 10000 at dargestellt. Das

<sup>22</sup> G. B. BENEDEK und E. M. PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 2003-12.

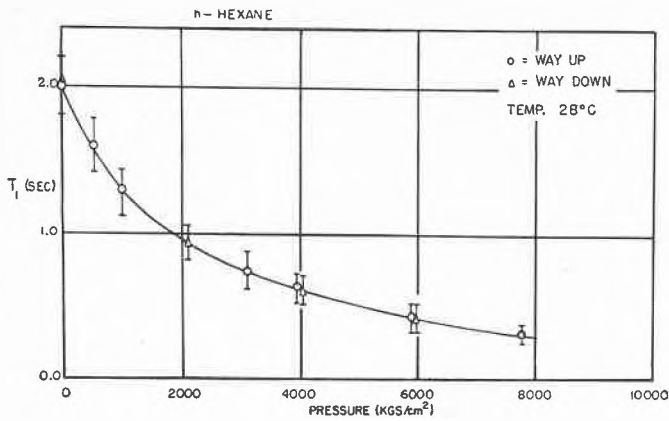


Abb. 6. Die kernmagnetische Resonanz bei hohen Drucken. Druckabhängigkeit der Relaxationszeit von n-Hexan (BENEDEK und PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 [1954] 2003)

Produkt  $\eta \cdot \tau$  ist offensichtlich nicht constant. Die Relaxationszeit ändert sich weniger als die Viskosität, woraus geschlossen wird, daß Rotationen und Drehbewegungen durch höheren Druck weniger stark herabgesetzt werden als Translationsbewegungen.

Als letzte der Eigenschaften, aus denen man bei hohen Drucken Aussagen über die Flüssigkeitsstruktur erhält, sei

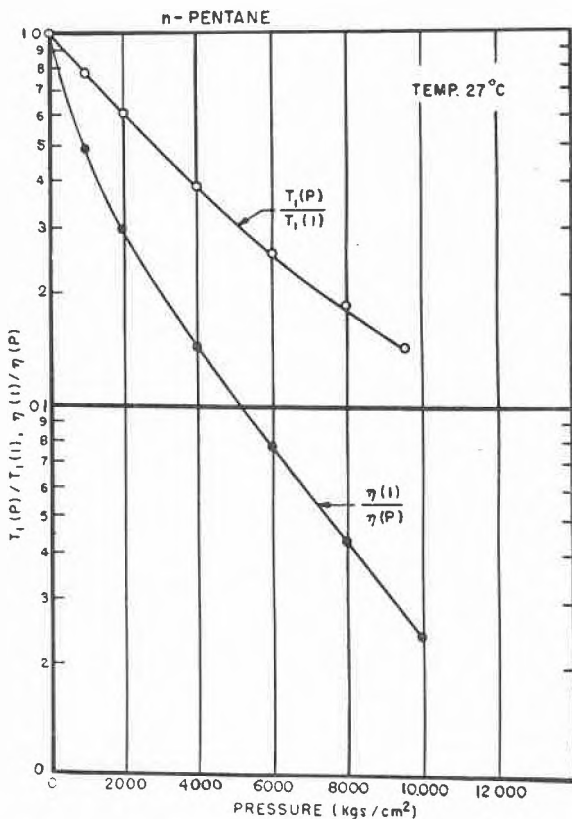


Abb. 7. Vergleich der Druckabhängigkeit von Relaxationszeit und Viskosität bei n-Pentan (BENEDEK und PURCELL, *J. Chem. Physics* 22 [1954] 2003)

c) die Ultraschall-Absorption bei hohem Druck

besprochen. Die Ultraschallgeschwindigkeit ist nach klassischem Gesetz durch  $v = \sqrt{p/\rho}$  gegeben. Sie steigt erwartungsgemäß mit wachsendem Druck an, die Ultraschallabsorption dagegen nimmt erstaunlicherweise mit wachsendem Druck ab.

Der Druckeinfluß ist dabei nicht etwa klein. In Abb. 8 sind Messungen von J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE<sup>23</sup> an CCl<sub>4</sub> wiedergegeben. Bei 20000 psi (1500 at) ist danach die Ultraschallabsorption nur noch ein Drittel so groß wie bei Atmosphärendruck. Ähnliche Ergebnisse liegen an CS<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O und Alkoholen vor.

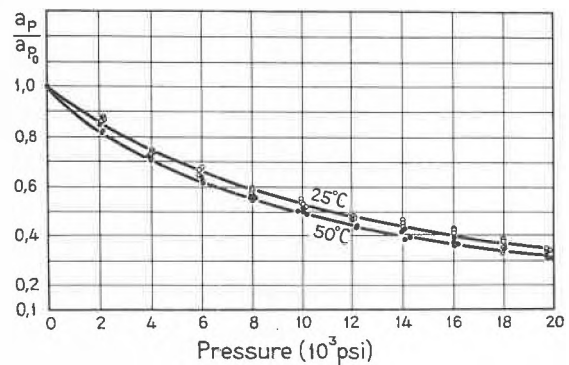


Abb. 8. Die Ultraschallabsorption an CCl<sub>4</sub> in Abhängigkeit vom Druck (J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 [1956] 469)

Die Abnahme der Ultraschallabsorption steht nach der Auffassung der genannten Autoren mit der Flüssigkeitsstruktur in folgendem Zusammenhang: Die Schallwelle besteht ja aus schnellen adiabatischen Kompressionen und Dilatationen, die sich durch das Medium hindurch fortpflanzen. Die Volumenänderungen setzen sich dabei aus zwei Anteilen zusammen:

- Im ersten Anteil werden lediglich die zwischenmolekularen Abstände geändert, was momentan erfolgt.
- Mit der Änderung der Dichte treten in der Flüssigkeitsstruktur Änderungen der geometrischen Anordnung der Moleküle ein. Diese geometrische Umorientierung erfordert eine gewisse Zeit. Diese zeitliche Verzögerung, die Relaxation, verursacht den Energieverlust und ist somit die Ursache für die Ultraschallabsorption.

Zur Erklärung der Meßergebnisse muß nun angenommen werden, daß die Strukturänderungen im unteren Druckbereich besonders groß sind und bei dichter werdender Packung der Moleküle dann abnehmen. Stellt man durch einen statischen Außendruck schon eine Vororientierung her, so sind die durch die Schallwelle be-

<sup>23</sup> J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 (1956) 469-77.

wirkten Strukturänderungen nicht mehr so groß. Die Ultraschallabsorption ist so bei hohen Drücken kleiner als bei Normaldruck. Ihre Abnahme gibt Auskunft über die druckbedingten Strukturänderungen in der Flüssigkeit.

Im einzelnen kann man noch zwei Interpretationsmöglichkeiten unterscheiden. Als Grund wird angenommen:

- Eine Strukturrelaxation.* Danach existieren nebeneinander zwei verschiedene Ordnungszustände. Aus der gemessenen Relaxationszeit läßt sich dann die Besetzung der beiden Zustände bei verschiedenen Drücken errechnen.
- Eine thermische Relaxation.* Es wird eine verzögerte Umwandlung von Translation- in Rotations- und Schwingungsenergie, die ja im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen müssen, angenommen.

Aus Abb. 9 ist zu ersehen, daß unter Zugrundelegung der oben besprochenen Eyringschen Theorie die Änderung des Produktes «Relaxationszeit  $\times$  Relaxationskompressibilität» mit dem Druck recht gut berechenbar ist.

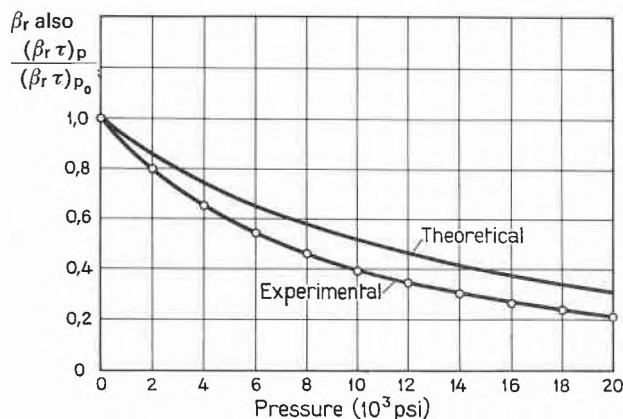


Abb. 9. Das Produkt aus Relaxationszeit und Relaxationskompressibilität bei  $\text{CCl}_4$  (J. F. MIFSUD und A. W. NOLLE, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28 [1956] 469)

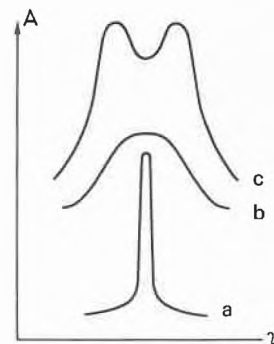
Hochdruckuntersuchungen können so dazu beitragen, die äußerst schwierige Frage nach der Struktur des flüssigen Zustandes zu klären. Es ließen sich hierzu noch weitere, sehr interessante Untersuchungen angeben<sup>24</sup>, wie etwa die erst vor kurzem gelungene Bestimmung der Supraleitfähigkeit<sup>25</sup> bei hohen Drücken, die ja für Messungen bei etwa 4°K eine Kombination von Tieftemperatur- und Hochdrucktechnik erforderlich machte. Hier seien aber nur noch die neuen Erkenntnismöglichkeiten

<sup>24</sup> Vgl. Zusammenstellung: E. KUSS, Physik hoher und höchster Drücke, in H. MIESSNER, *Fortschritte der Verfahrenstechnik*, Band 5, Verlag Chemie, 1962, S. 41–69.

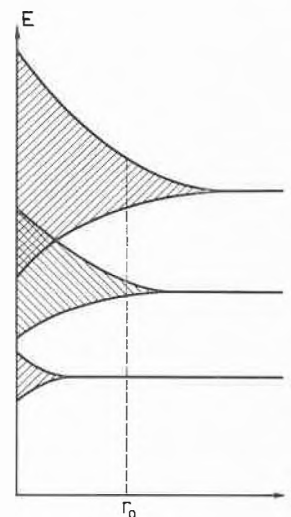
<sup>25</sup> P. F. CHESTER und G. O. JONES, *Phil. Mag.* 44 (1953) 1281–90; M. GARFINKEL und D. E. MAPOTHER, *Physic. Rev.* 122 (1961) 459–68.

aufgezeigt, die durch Hochdruckmessungen auf dem Gebiet der technisch sehr bedeutsamen Halbleiter eröffnet werden.

*Halbleiteruntersuchungen bei hohen Drücken:* Zunächst sei kurz an die physikalischen Grundlagen erinnert. Werden zwei auf die gleiche Frequenz abgestimmte Schwingungssysteme – etwa zwei Pendel oder zwei elektrische Schwingkreise – miteinander gekoppelt, so tritt mit wachsendem Kopplungsgrad eine immer stärker werdende Verbreiterung der Resonanzkurve (*b*) ein. Schließlich erhält man eine Art Bandfilterkurve mit zwei, symmetrisch zur ursprünglichen Frequenz liegenden, mehr oder weniger stark ausgeprägten Teilmaxima (*c*).



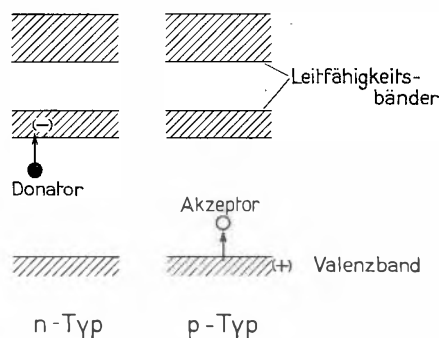
Die Verhältnisse lassen sich auf einen Atomverband übertragen. Die in einem freien Atom vorliegenden scharfen Energieniveaus der Elektronen auf den Schalen werden im Kristall zu Energiebändern verbreitert, da bei gegenseitiger Annäherung der Atome aneinander die Energieniveaus der Elektronen in Abhängigkeit vom gegenseitigen Kernabstand den unten dargestellten Verlauf erhalten. Bei den kleinen Abständen der Atome im Kristall hat man statt der scharfen Energieniveaus die schraffiert dargestellten mehr oder weniger breiten Energiebänder. Außer dem Valenzband, das wegen sei-



ner vollen Besetzung nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann, existieren einige energetisch wesentlich höher liegende Leitfähigkeitsbänder, in denen sich die Elektronen, wenn sie erst einmal da hineingekommen sind, relativ frei bewegen können.

Die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und dem untersten Leitfähigkeitsband ist nun normalerweise so groß, daß ein Elektronenübergang nicht möglich ist. Anders werden die Verhältnisse aber, wenn eine ganz geringe Zahl von Fremdatomen in das Gitter eingebaut wird. Es gibt dann zwei Möglichkeiten:

- Bei dem Einbau von Elektronenspendern (Donatoren) treten Elektronen thermisch vom Donator in das Leitfähigkeitsband über. Diese Elektronen fungieren dann als Leitungsträger (*n*-Typ Halbleiter).
- Bei dem Einbau von Elektronenakzeptoren, z. B. Sauerstoff, treten dagegen Elektronen vom Valenzband zum Akzeptor über. Die elektrische Leitung findet dann durch die Verlagerung der so entstandenen, positiven Fehlstellen statt (*p*-Typ Halbleiter).

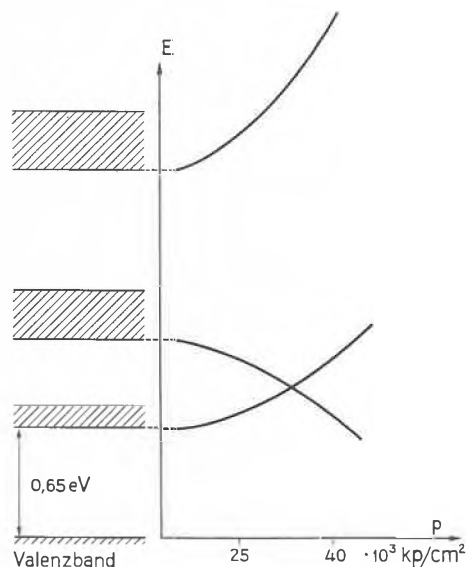


Hochdruckuntersuchungen trugen nun sehr weitgehend dazu bei, den komplizierten Leitfähigkeitsmechanismus aufzuklären. So konnte die Änderung der Driftbeweglichkeit von Löchern und Elektronen in Abhängigkeit vom Druck, d. h. unter systematischer Änderung der Atomabstände im Kristallgitter, untersucht werden<sup>26</sup>. Messungen an *p*- und *n*-leitendem Ge bis 10000 at zeigten, daß die Löcherdriftbeweglichkeit um einige Prozent ansteigt, während die Elektronenbeweglichkeit in dem Druckbereich nichtlinear um etwa 8% abnimmt.

Noch interessanter ist die Lageverschiebung von Valenz- und Leitfähigkeitsbändern mit wachsendem Druck. Nach dem obigen Bild ist zu erwarten, daß der Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband mit wachsendem Druck abnimmt. An Si wurde dies bestätigt, an Ge findet man dagegen ein Ansteigen der Energiedifferenz mit wachsendem Druck.

Die nähere Untersuchung ergab nun, daß bei Ge drei Leitfähigkeitsbänder vorhanden sind, von denen sich zwei mit wachsendem Druck zu höheren Energiewerten verlagern, während das mittlere absinkt und zwischen

25000 und 40000 at zum untersten Band wird<sup>27</sup>. Auf diese Weise erklärt sich, daß die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und dem untersten Leitfähigkeitsband mit wachsendem Druck ein Maximum durchläuft.



Von ganz besonderem Interesse ist schließlich der Druckbereich, in dem es zu einer *Überschneidung der Bänder* kommt<sup>28</sup>. Es müßten sich dann unabhängig von polymorphen Umwandlungen plötzliche starke Widerstandsänderungen bemerkbar machen.

Als Maß für die Änderung des spezifischen Widerstandes mit dem Druck ist in Abb. 10 für einen GaAs-Halbleiter die Größe  $\rho_p/\rho_0$  als  $f(p)$  dargestellt.  $\rho$  ist dabei das Reziproke der Leitfähigkeit  $\sigma$ , die sich bei einem Halbleiter aus der Verlagerung der Löcher und der Verlagerung der Elektronen zusammensetzt. Es ist

$$\sigma = e_0(n_1 u_1 + n_e u_e),$$

worin  $e_0$  die Elementarladung,  $n_1$  bzw.  $n_e$  die Dichte der Löcher bzw. der Elektronen und  $u_1$  bzw.  $u_e$  die Beweglichkeit der Löcher bzw. der Elektronen darstellt.

Wie man aus den verschiedenen markierten Meßpunkten ersieht, ist die relative Änderung des Widerstandes unabhängig vom Wert  $\rho_0$  bei Atmosphärendruck. In beiden Meßreihen tritt eine plötzliche Widerstandserhöhung bei etwa 28000 at auf. Nach H. E. EHRENREICH<sup>29</sup> treten bei diesem Druck die Ladungsträger in ein anderes Leitfähigkeitsband über, in welchem sie eine wesentlich kleinere Beweglichkeit besitzen.

Der Widerstand von *J* nimmt dagegen bis 40000 at um drei Zehnerpotenzen ab<sup>30</sup>. Laut Extrapolation sollte bei etwa 160000 at die Überlappung von Valenz- und

<sup>27</sup> W. PAUL, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, New York 1961, S. 216-24.

<sup>28</sup> W. PAUL, *J. Appl. Physics, Suppl.* 32, Nr. 10 (1961) 2082-94.

<sup>29</sup> H. E. EHRENREICH, *Physic. Rev.* 120 (1960) 1951.

<sup>30</sup> S. D. HAMANN, *Austral. J. Chem.* 11 (1958) 391-8.

<sup>26</sup> G. LANDWEHR, *Z. Naturf. (A)* 14 (1959) 520-31.

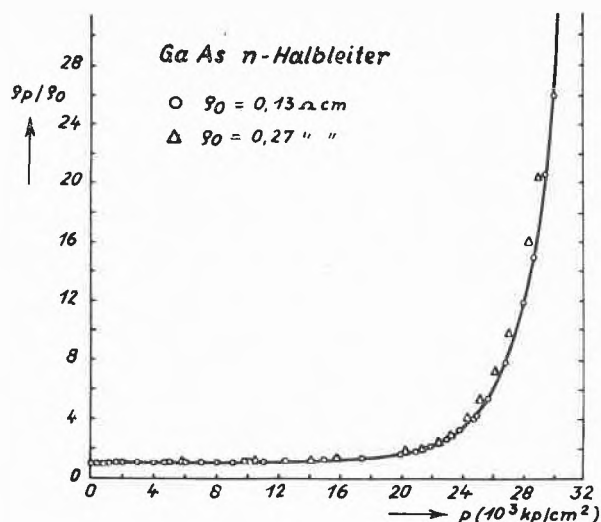


Abb. 10. Der spezifische Widerstand eines Galliumarsenid-n-Halbleiters in Abhängigkeit vom Druck (W. PAUL in *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, 1961, S. 216)

Leitfähigkeitsband erfolgen und somit der Übergang in den metallischen Zustand stattfinden. – Indiumantimonid geht in einer noch nicht vollständig geklärten Umwandlung bei 22 500 at vom Halbleiter in den Metallzustand über<sup>31</sup>. Bei Ytterbium tritt der Sonderfall auf, daß mit wachsendem Druck nacheinander die Zustände Metall–Halbleiter–Metall durchlaufen werden<sup>32</sup>. Bei Wasserstoff schließlich ist das Erreichen des metallischen Zustandes dagegen erst bei 18 Mbar d.h. bei etwa 18 Millionen Atmosphären zu erwarten<sup>33</sup>.

Hochdruckuntersuchungen haben so wesentlich zur Aufklärung des Mechanismus in Halbleitern und Transistoren beigetragen. Die hohen Drucke spielen jedoch auch bei der Herstellung neuer Halbleiter eine große Rolle, wie aus folgendem ersichtlich ist:

- a) Der bei 12000 at und 200 °C entstehende *schwarze Phosphor* ist ebenfalls ein Halbleiter. Er besitzt einen relativ kleinen Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband (0,33 eV) und wird bei 150000 at zum Metall<sup>34</sup>.
- b) Durch Zugabe von B, Be oder Al konnten 1961 erstmalig synthetische *Halbleiterdiamanten* hergestellt werden<sup>35</sup>.
- c) Das ebenfalls in Höchstdruckprozessen hergestellte kubische *Bornitrid (Borazon)* ist vermutlich ebenfalls ein Halbleiter.

Ähnlich wie bei den Halbleitern hofft man auch den Mechanismus der technisch interessierenden Tunnel-

<sup>31</sup> *Science* 140 (April 1963) 62.  
<sup>32</sup> R. A. STAGER und H. G. DRICKAMER, *Science* (Washington) 139 (1963) 1284.  
<sup>33</sup> B. J. ALDER in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, Wiley & Sons, New York 1961, S. 152–63.  
<sup>34</sup> R. E. HARRIS, R. J. VAISNYS, H. STROMBERG und G. JURA, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research* 1961, 165–72; D. WARSCHAUER, *J. Appl. Physics* 34 (1963) 1853–60.  
<sup>35</sup> C. M. HUGGINS und P. CANNON, *Nature* (London) 194 (1962) 829; R. H. WENTORF und H. P. BOVENKERK, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 1987–91.

dioden<sup>36</sup> in Zukunft durch Hochdruckuntersuchungen weiter klären zu können.

Weitgehend untersucht sind schließlich die Druckabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von Metallen und Metallegierungen, die zur Messung höchster Drucke verwendet werden. In den Abb. 11 und 12 sind Widerstandsänderungen dargestellt, die aufgrund polymorpher Umwandlungen an Bi bei 22800 at und an

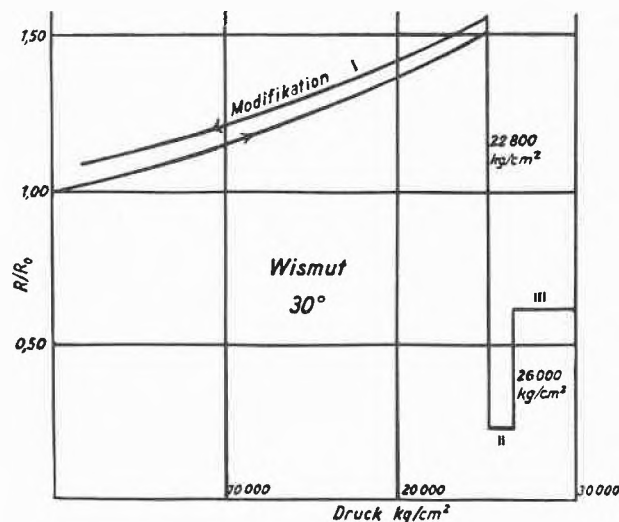


Abb. 11. Der Widerstand von Wismuth in Abhängigkeit vom Druck (nach BRIDGMAN)

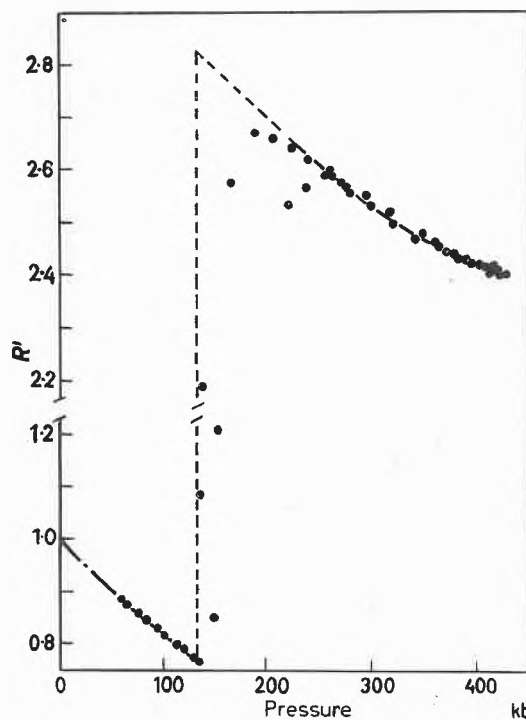


Abb. 12. Der Widerstand von Eisen in Abhängigkeit vom Druck in Kilobar (H. G. DRICKAMER und A. S. BALCHAN in R. H. WENTORF, *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth, 1962, S. 45)

<sup>36</sup> S. L. MILLER, M. J. NATHAN und A. C. SMITH, *Physic. Rev. Lett.* 4 (1960) 60.

$\text{Fe}^{37}$  bei etwa 133 000 at auftreten. Die plötzlichen und gut reproduzierbaren Widerstandsänderungen dieser Art dienen als Eichpunkte bei dem Aufbau der Druckskala.

Von den polymorphen Umwandlungen selbst, den Schmelzkurven und den Reaktionen im Festzustand, die thematisch zurzeit den Hauptteil der Höchstdruckarbeiten ausmachen, sei hier nicht weiter berichtet, da dieses wichtige Gebiet in einem besonderen Vortrag von Herrn Kollegen NEUHAUS behandelt wird. Dagegen seien zum Abschluß

#### 4. Einige neue industrielle Verfahren

zusammengestellt. Sie mögen zeigen, daß Hochdruckuntersuchungen von zunächst rein akademischem Interesse in erstaunlich kurzer Zeit zu neuen industriellen Verfahren führen können.

a) *Erzeugung neuartiger Stähle.* Bereits vor langer Zeit fand BRIDGMAN, daß die Spannungs-Dehnungs-Kurve eines unter hohem allseitigen Druck stehenden Stahles im Bereich bis zur Proportionalitätsgrenze gegenüber dem drucklosen Zustand kaum geändert ist, daß aber die Streckzone im Spannungs-Dehnungs-Diagramm durch allseitigen Druck wesentlich verlängert wird. Man kann die Kurve über die ursprüngliche Zerreißeigenschaft hinaus weiter verfolgen und erhält so eine um eine bis zwei Zehnerpotenzen größere Dehnbarkeit und eine größere Zerreißeigenschaft als im drucklosen Zustand. Die Eigenschaft wurde in Höchstdruckapparaturen technisch verwertet.

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit Stählen, die unter einem allseitigen Druck von 50 000 at von 1000 °C auf 200 °C abgeschreckt werden<sup>38</sup>. Es zeigte sich, daß durch die Wirkung der hohen Drucke das Kornwachstum stark herabgesetzt wird. Man erhält somit harte Stähle, wobei aber die große Dehnbarkeit des ungehärteten Stahles erhalten bleibt. Die Herstellung harter Materialien ohne gefährliche Sprödigkeit ist ein schon seit langem angestrebtes Ziel.

Von großer Bedeutung ist schließlich auch die Herstellung neuer Legierungen. In letzter Zeit wird z. B. die Bildung von Ti- und W-Legierungen unter einem Druck von 40 000 at bei 2760 °C untersucht<sup>39</sup>.

b) *Heliumgewinnung.* Die 1958 veröffentlichte Beobachtung, daß Helium unter 400 °C und 1000 at sehr viel leichter durch Borsilicatglas hindurchdiffundiert als Wasserstoff, führt in sehr kurzer Zeit zur Entwicklung

eines neuen Verfahrens der Heliumgewinnung. Ausgangsmaterial ist dabei ein heliumarmes Erdgas mit etwa nur 1 % Helium. Eine Versuchsapparatur mit 1,5 m<sup>3</sup> Inhalt, die Glaskapillaren von 0,05 mm Durchmesser und 0,005 mm Wandstärke enthält, lieferte bei 1000 at täglich 4 m<sup>3</sup> reines Helium mit einem Restgehalt von weniger als 0,0009 % Wasserstoff. – Mit einer kleinen Anlage können theoretisch pro Tag 2700 m<sup>3</sup> reines Heliums mit einem Kostenaufwand gewonnen werden, der niedriger ist als bei der heute üblichen Tieftemperaturtechnik. Dabei können bisher ungenutzte Heliumvorkommen in Erdgasen ausgebeutet werden<sup>40</sup>.

c) *Synthetische Quarze.* Allein eine amerikanische Firma mußte früher für die Herstellung von Radargeräten, Fernsehübertragern, Trägerfrequenztelefonie, Ultraschallgeräte und andere Anwendungen 20 000 Pfund Naturquarze pro Jahr zum Rohmaterialpreis von 30 bis 55 Dollar pro Pfund einführen<sup>41</sup>.

Der Kostenaufwand für Rohmaterial lag pro Jahr also etwa bei einer Million Dollar.

Heute stellt diese Firma die benötigten Quarze synthetisch nach dem Hydrothermalverfahren in einem Autoklaven her, der in Abb. 13 im Schnitt dargestellt ist.

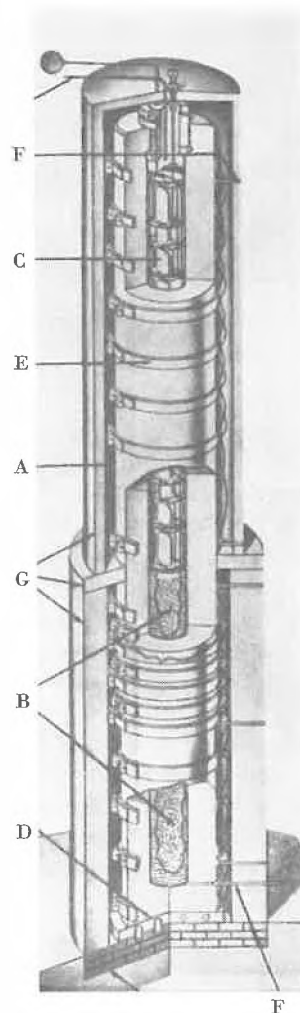


Abb. 13

Industriautoklav zur Herstellung synthetischer Quarze) Betriebsbedingungen 375 °C, 2000 at). A Autoklav, B Körbe mit Quarzstückchen, C Anlageplatten für Einkristalle, D Grundplatte mit Heizkörpern, E elektrische Heizung, F Thermoelemente, G Isolation (aus G. A. HALL jr., I.S.A. J. 1961 (März)

<sup>37</sup> H. G. DRICKAMER und A. S. BALCHAN, in R. H. WENTORF, *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth 1962, S. 25–50.

<sup>38</sup> L. KAUFMANN, A. LEYENAR und J. S. HARVEY, in BUNDY, HIBBARD jr. und STRONG, *Progress in Very High Pressure Research*, 1961, S. 90–108; P. C. JOHNSON, B. A. STEIN und R. S. DAVIS, *J. Metals* 13 (1961) 682.

<sup>39</sup> R. HUMPHREY, M. VILELLA und L. W. TOMARKIN, *J. Metals* 7 (1955) 1159; L. E. TANNER und S. A. KULIN, *Acta Metallurg.* 9 (1961) 1038.

<sup>40</sup> *Nature* (London) 181 (1958) 1639; *Chem. Processing* 4 (1958) 14–5, Nr. 10.

<sup>41</sup> C. W. HIGGINS, *Ind. Eng. Chem.* 54 (1962) 16–23; G. A. HALL jr., *I.S.A. J.* (März 1961); *Oil & Gas J.* 59 (1961) 60–61, Nr. 17.

In der unteren, heißeren Zone des Autoklaven werden wertlose kleine Quarzstücke gelöst. Durch Konvektion gelangt das Material dann in die obere kältere Zone, wo es auf Anlagerungsplatten in Form von Einkristallen abgelagert wird. Der Prozeß dauert 21 Tage, wobei die erforderlichen Temperaturen und die Temperaturdifferenzen zwischen dem unteren und oberen Autoklaventeil exakt eingehalten werden müssen.

Der Vorgang geht bei 375°C und 2000 at vor sich. Es sind gleichzeitig zwanzig derartige Autoklaven in Betrieb. In jedem werden vierzig Einzelkristalle von je 1,5 Pfund Eigengewicht erzeugt. Abb. 14 gibt einen Eindruck von den Montagearbeiten beim Öffnen des Kopfverschlusses an einem der zwanzig Autoklaven.

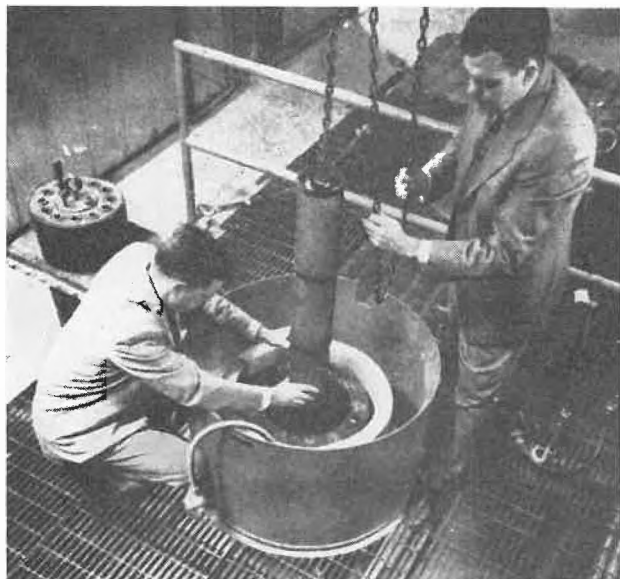


Abb. 14. Montagearbeiten am Kopf eines Autoklaven zur Herstellung synthetischer Quarze (aus C. W. HIGGINS, *Ind. Eng. Chem.* 54 [1962] 16-23)

d) *Synthetische Diamanten.* Die bedeutendsten Erfolge schließlich wurden durch die Entwicklung der Höchstdruck-Höchsttemperatur-Technik erzielt, mit der heute bei Temperaturen von 2000 bis 3000°C und Drücken von etwa 70000 at synthetische Diamanten erzeugt werden.

Von der General Electric Corp. wurden bis 1955, d. h. bis zur Erzeugung des ersten synthetischen Diamanten, 4 Millionen Dollar an Entwicklungskosten aufgewandt. Die Weiterentwicklung zum industriellen Verfahren ging dann aber sehr schnell. Im Jahr 1959 konnten bereits 3,5 Millionen Karat an synthetischen Diamanten bei einem Preis von 4,25 Dollar pro Karat hergestellt werden. Heute produzieren bereits fünf Länder Industriediamanten im technischen Maßstab<sup>42</sup>.

<sup>42</sup> General Electric, *Man-Made Diamonds*, Research Inf. III (1955), *Chem. Eng. News* 33 (1955) 718, 37 (1959) 47, 24. H. J. RODEWALD, *Chimia* 15 (1961) 251-8; C. BALLHAUSEN, *VDI-Z.* 105 (1963) 617-23, 658-62; *Nachr. Chem. Techn.* 11 (1963) 238.

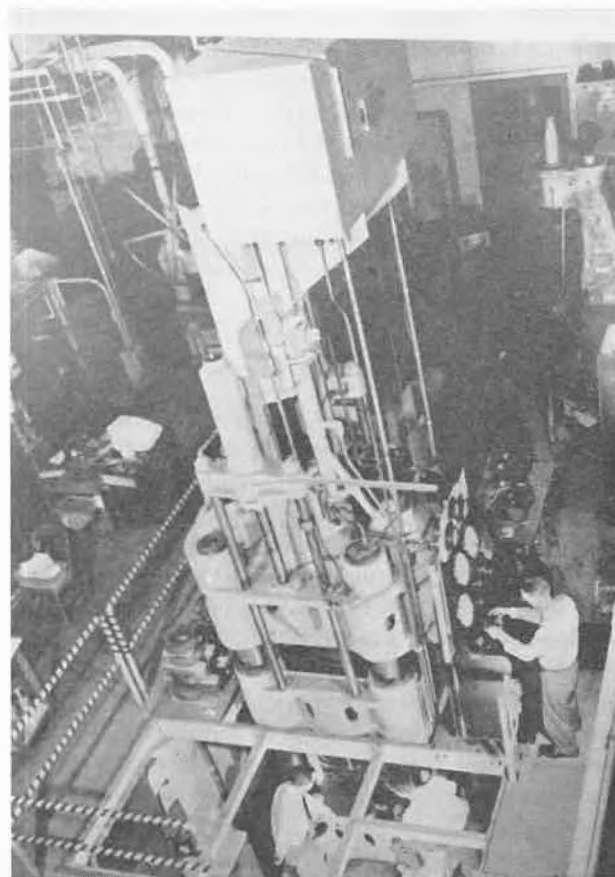


Abb. 15. Eines der ersten Höchstdruck-Höchsttemperatur-Aggregate der General Electric zur Erzeugung künstlicher Diamanten (aus: General Electric, *Man-Made Diamonds*, Research Inf. III 1955, *Chem. Eng. News* 33 [1955] 718)

Abb. 15 vermittelt einen Eindruck von der Anlage, mit der die historischen Versuche zur Herstellung synthetischer Diamanten bei der General Electric durchgeführt wurden. Abb. 16 zeigt eine Werkhalle von De Beers in Johannesburg (Südafrika), in der gleichzeitig 75 Aggregate zur Herstellung künstlicher Diamanten laufen.



Abb. 16. Werkhalle der De Beers Johannesburg mit 75 Höchstdruck-aggregaten zur Herstellung synthetischer Diamanten (aus C. BALLHAUSEN, *VDI-Z.* 105 [1963] 617)

In Europa schließlich läuft gerade in diesen Wochen eine Fabrikanlage in Shannon (Irland) an, die mit 24 Höchstdruckaggregaten 750000 Karat im Wert von 8,5 Millionen DM pro Jahr erzeugen will.

Die Entwicklung der modernen Höchstdruck-Höchsttemperatur-Technik stellt zweifellos eine hervorragende technische Pionierleistung dar, die ohne die Basis einer physikalischen Grundlagenforschung in so kurzer Zeit nicht hätte durchgeführt werden können.

Die besonders enge Verknüpfung von Physik, Chemie und Technik auf dem Hochdruckgebiet tritt auch hier wieder klar zutage. Durch Klärung geophysikalischer Fragen, durch Auffindung neuer Modifikationen und durch die Schaffung neuer Werkstoffe wurden industrielle Anwendungen ermöglicht und neue, weite Forschungsgebiete eröffnet, auf denen es mit Sicherheit schon in naher Zukunft zu weiteren großen Erfolgen kommen wird.

## Appareillage et méthodes de recherches en chimie, sous hautes pressions

Par LOUIS DEFFET

Institut Belge des Hautes Pressions, Sterrebeek (Belgique)

### Introduction

Un exposé comme celui que j'ai l'honneur et aussi le réel plaisir de faire à ce Colloque sur la technique des hautes pressions en chimie se doit normalement de fournir des renseignements nouveaux et inédits aux auditeurs.

J'ai cependant, cette fois, délibérément choisi de ne pas traiter des travaux réalisés dans nos laboratoires. Une des raisons peut en être trouvée dans le fait que notre Institut a assez peu d'expérience dans le domaine des réactions chimiques, quoiqu'une section nouvellement créée s'occupe spécialement de tels travaux.

L'étude des réactions chimiques sous hautes pressions est dans notre cas, l'aboutissement d'une déjà longue période de recherches dont l'exposé sortirait quelque peu du cadre de ce colloque. En effet, ces recherches ont eu pour objet, d'abord l'étude et la mise au point d'appareillage d'obtention, de maintien et de mesure des pressions s'étalant jusqu'à 10000 kg/cm<sup>2</sup>; ensuite, l'utilisation de ces appareils pour des déterminations de compressibilités, de chaleurs spécifiques et de viscosités de gaz, ces mesures ayant comme but l'utilisation des valeurs obtenues pour le calcul d'équilibres de réactions.

Les résultats de ces études ont déjà été présentés devant divers congrès et fait l'objet de quelques publications: il m'a semblé qu'il serait peu constructif de vous en faire à nouveau l'exposé.

Mais ces faits ne sont pas les seules raisons de ce choix: il m'est apparu qu'après quelque trente ans d'expérience dans certains domaines des pressions élevées, il serait plus profitable de tenter de dépeindre l'évolution des travaux sous haute pression en chimie et d'en retirer si possible quelques enseignements pour l'avenir.

### Avant-propos

Le plus ancien emploi des hautes pressions en chimie paraît être celui qu'en fit DENYS PAPIN en 1681, vraisemblablement avec la collaboration de ROBERT BOYLE,

pour l'extraction de la moelle des os. Plus tard, cet appareil d'extraction sous pression évolua vers la machine à vapeur à piston. Depuis cette époque, on ne trouve que très peu de travaux tant industriels que scientifiques dans ce domaine; mais à partir de 1825, on voit paraître les premiers exposés de recherches, qui s'amplifient considérablement dès 1870. Vers cette époque également, commencent des réalisations industrielles qui vont conduire aux synthèses sous pression dont la plus connue et la plus répandue est celle de l'ammoniac.

Dès ce moment, mais surtout après 1918, l'industrie fait de plus en plus appel à l'action de la pression pour accroître le rendement de certaines réactions et pour en réaliser d'autres dont la vitesse de réaction est insignifiante à la pression atmosphérique. Les pressions atteignent, dans l'industrie, rapidement quinze cents atmosphères, mais ne dépassent ce niveau que dans des cas assez particuliers.

Quand en 1931, mon Maître, le Professeur JEAN TIMMERMANS, m'engage à entamer des recherches dans le domaine des pressions élevées, et plus particulièrement à étudier la variation des températures de fusion et de transformations polymorphiques de substances organiques, le nombre de laboratoires spécialisés est fort réduit et les pressions atteintes ne dépassent guère 3000 atmosphères. Seul le Professeur P.W. BRIDGMAN, à la Harvard University, réalise des pressions de l'ordre de 20000 atmosphères. Cependant à Londres, à l'Imperial College of Science and Technology, et ce dès 1932, le Professeur W.A. BONE réalise des études sur les gaz à pression élevée et sur leur combustion, en collaboration avec son futur successeur, le Professeur D.M. NEWITT qui commence ses nombreuses études sur les réactions chimiques de toute nature jusqu'à des pressions qui atteindront 20000 kg/cm<sup>2</sup>. De ces études découleront d'ailleurs dans les laboratoires des Imperial Chemical Industries, les travaux sur la polymérisation de l'éthylène et la découverte du polythène, dont la réalisation industrielle s'effectuera cependant à des pressions nettement plus modestes.

On pouvait croire vers 1935 que la technique des hautes pressions s'améliorerait à un point tel que des pressions dépassant deux ou trois mille atmosphères deviendraient d'un usage sinon aisé, du moins rapidement possible dans l'industrie.

Telle était notre opinion lorsque nous créâmes le «Centre de Recherche aux Hautes Pressions» avec l'appui du Fonds National de la Recherche Scientifique et le concours de quelques industries belges. Tel fut aussi l'espoir de certains constructeurs, et en tout cas de J. BASSET qui est sans doute le seul à avoir conçu des appareils qui auraient pu être utilisés industriellement avant 1939 à des pressions de 10000 à 20000 atmosphères. Aux Etats-Unis, par contre, l'intérêt pour les hautes pressions n'apparaît réellement qu'après 1945 et surtout vers 1950. A ce moment, commencent les travaux aux très hautes pressions qui atteignent maintenant plusieurs centaines de kilobars et bientôt sans doute le mégabar.

De ce très bref et fort incomplet tableau, et aussi de tous les résultats de recherches que l'on trouvera dans quelques ouvrages spécialisés et dans de nombreux articles de revue, que retirer comme enseignements pour l'industrie chimique ?

Parmi les réflexions personnelles dont je voudrais vous faire part, certaines me sont venues depuis fort longtemps, d'autres plus récemment et elles me semblent marquer l'orientation de recherches que l'on aurait sans doute intérêt à suivre, pour faciliter les travaux en chimie sous pressions élevées.

#### Exposé du problème

Avant de poursuivre une idée, de la propager, d'en rechercher des applications pratiques, il convient d'en définir les limites.

On peut grouper les travaux en chimie sous pressions élevées, orientés vers des applications industrielles, en trois sections distinctes.

##### a) Travaux classiques (4000 atm au maximum)

Les travaux considérés comme les plus classiques s'étalent depuis quelques dizaines jusqu'à 2000, 3000 ou même 4000 atmosphères. Mais déjà dans cette première classe, la limite des pressions utilisées couramment dans l'industrie de synthèse ou de transformation ne dépasse guère 2000 atmosphères. Il me paraît presque superflu de vous rappeler les exemples bien connus de telles applications : ammoniac, méthanol, urée, polythène, hydrogénations, etc... tout en signalant cependant qu'à cet échelon de pression, des illustrations de cet emploi deviennent de plus en plus nombreuses.

D'autre part, et cependant, même pour des pressions relativement aussi modestes, et du fait de l'usage de catalyseurs de plus en plus actifs, diversifiés et spécialisés, on assiste souvent à une régression de l'emploi des hautes pressions ou tout au moins de leur niveau.

On peut déjà en déduire que ce n'est pas dans cette région classique des hautes pressions industrielles, qu'il faut chercher une expansion réelle de leur usage, tout au moins pour des réactions en régime continu et donnant naissance à des produits relativement peu coûteux.

Dans cette même gamme de pression, on peut cependant prévoir que leur usage est indispensable pour la réalisation de substances coûteuses, à produire en quantités assez réduites, et aussi pour la mise au point de réactions très particulières, dont la transposition à l'échelle industrielle s'avèrerait rentable.

On peut citer, dans ces domaines particuliers, la chimie de l'acétylène et du fluor, la réalisation de composés organiques à haute énergie ou de complexes organo-métalliques.

Quelques laboratoires s'intéressent particulièrement à de tels problèmes et se spécialisent dans ce domaine tant en Europe qu'aux Etats-Unis : la nouvelle section de recherches chimiques de l'Institut Belge des Hautes Pressions en est un exemple récent.

Les recherches de ce type conduisent naturellement à des applications industrielles ; toutefois, du fait même de leur conditions et de leurs buts, ces applications ne sont actuellement envisagées ou réalisées qu'à une échelle pilote, qui dans beaucoup de cas, correspond d'ailleurs à une échelle industrielle.

Nos connaissances actuelles sur la résistance des matériaux, ainsi que l'existence d'alliages spéciaux, permettent de résoudre la plupart des problèmes posés par la mise en œuvre de telles recherches, tout au moins jusqu'à des pressions de l'ordre de 3000 atmosphères et des températures ne dépassant pas 300 ou 400°C.

Mais ici déjà, dans certains cas et même au stade du laboratoire ou de l'échelle pilote, les problèmes techniques deviennent difficiles, et risquent parfois d'être insurmontables en raison de l'action extrêmement corrosive des substances mises en réaction.

##### b) Travaux aux pressions plus élevées (4000 à 20000 atm)

Ainsi que je le signalais dans l'avant-propos, les recherches s'étendant de 4000 à 15000 ou 20000 atmosphères ont débuté vers 1932. Elles ont généralement comme buts, moins l'étude de nouvelles réactions que l'examen de la possibilité d'accroître le rendement de réactions connues par augmentation de leur célérité.

Je m'en voudrais de ne pas citer presque intégralement un des premiers exemples publiés par NEWITT en 1937<sup>1</sup> parce qu'il me paraît précisément être l'un de ceux qui illustrent cette partie de l'exposé :

«Le système acide acétique et alcool éthylique qui conduit à l'acétate d'éthyle et l'eau est un exemple classique d'une réaction moléculaire réversible, l'équi-

<sup>1</sup> D. M. NEWITT, R. P. LINSTED, R. H. SAPIRO et E. J. BOORMAN avec avant-propos de W. A. BONE et J. F. THORPE, *J. Chem. Soc.* 1937, 876.

libre se situant vers 66 % d'estérification et étant indépendant de la température ainsi que l'ont montré BERTHELOT et ST-GILLES en 1862<sup>2</sup>. Nous avons trouvé le même équilibre sous 5000 atm et 60°. Il est d'un intérêt historique que BERTHELOT et ST-GILLES n'observèrent pas de modification d'équilibre jusqu'à 100 atm. La constance de cette valeur n'est pas surprenante eu égard à la similitude des volumes moléculaires des deux agents... Mais l'action de la pression est très marquée sur la vitesse de réaction en l'absence de catalyseurs, ce qui est important pour la pureté des substances obtenues. Ainsi à 6500 atm, le système passe à plus de la moitié de l'équilibre en une durée qui ne fournit qu'une estérification insignifiante à la pression atmosphérique.»

De nombreux autres exemples seraient à puiser dans les travaux de ce même laboratoire, NEWITT et ses collaborateurs ayant passé en revue et étudié des polymérisations d'oléfines, des estérifications, des réactions de KNOEVENAGEL, des décompositions et entre autres celle du cyclopentadiène.

L'exemple de la polymérisation de l' $\alpha$ -méthylstyrène mérite également d'être signalé. Cette substance ne se polymérise pas sous la pression atmosphérique; sous 5000 atmosphères et 100°C, on obtient environ 85 % d'une substance d'un poids moléculaire d'environ 5600, c'est-à-dire correspondant à une agrégation de 50 molécules environ. Sous 10000 atmosphères et les mêmes températures, on atteint les mêmes résultats mais avec des rendements de loin supérieurs: ainsi à 4000 atm, le rendement est de 26 % en 96 heures, tandis qu'à 10000 atm, le rendement passe à 97 % en 47 heures.

Après 1945, ce laboratoire poursuit partiellement des recherches dans ce domaine et je citerai plus spécialement l'étude présentée par J. A. LAMB et K. E. WEALE au Symposium on Physics and Chemistry of High Pressures, à Londres en 1962: ces auteurs ayant étudié, en particulier la polymérisation du méthylmétacrylate, observent un accroissement dans le passage de la vitesse de réaction de 0,55 % par heure sous la pression atmosphérique à 28 % par heure sous 4000 atmosphères.

De son côté, S. K. BATTACHARYA poursuit avec succès, à l'Indian Institute of Technology à Kharagpur, et ce depuis 1950, des études similaires portant sur des synthèses organiques variées, jusqu'à plusieurs milliers d'atmosphères.

A ces quelques exemples pourraient en être ajoutés d'autres: cela me paraît cependant superflu, ceux-ci permettant de tirer des conclusions sur l'intérêt qu'il y aurait à appliquer de tels résultats à l'échelle industrielle.

### c) Travaux aux très hautes pressions (au delà de 20 000 atm)

Le troisième domaine d'étude des réactions chimiques se situe à des pressions beaucoup plus élevées, commençant vers 30 000 ou 40 000 atmosphères.

Dans cette région de très hautes pressions, on effectue aussi bien des études sur des réactions bimoléculaires organiques classiques, par exemple celles faites par S. D. HAMANN à l'Université de Sydney jusqu'à 40 000 atmosphères, que sur des réactions solides ou pseudo-liquides, du type de la synthèse du diamant réalisée par R. H. WENTORF, et des recherches dirigées par B. VODAR, à Bellevue au Laboratoire des hautes pressions du C. N. R. S.

Paradoxalement, les études de ce dernier groupe, du fait même de leur nouveauté, mais aussi de leur rendement économique sont celles qui reçoivent actuellement aux Etats-Unis le plus de supports financiers, leur transposition au stade industriel étant d'ailleurs immédiate.

### Examen de la situation actuelle

Avant de tenter de tirer des directives de cet état de choses, il n'est peut être pas inutile d'en faire succinctement le point en se basant sur l'état actuel de la technique.

Chacun sait que les techniques des hautes pressions à l'échelle du laboratoire, et même dans certains cas, de l'usine pilote deviennent un peu plus aisées qu'il y a quelques années. On ne doit cependant pas se faire beaucoup d'illusions sur la facilité relative de réaliser des travaux en chimie dès que les pressions atteignent quelques milliers d'atmosphères, les températures quelques centaines de degrés et que l'on a à maintenir des gaz ou des liquides corrosifs. Et les difficultés ne feraient que s'accroître si l'on voulait transposer de telles réactions dans la grosse industrie.

C'est pourquoi des travaux tels que ceux de D. M. NEWITT que continuent ses anciens élèves, et en particulier K. E. WEALE à Londres et S. K. BATTACHARYA aux Indes risquent de ne pas dépasser le stade du laboratoire.

C'est pourquoi même les recherches dans le domaine des réactions chimiques en phase gazeuse et liquide, sous quelques centaines de degrés et quelques milliers d'atmosphères seulement risquent le même sort.

C'est pourquoi la tendance actuelle est de considérer uniquement comme possibles, les travaux industriels ne dépassant pas 2000 ou 3000 atmosphères et de cantonner les réalisations dans des appareils de volumes réduits, dès que les conditions deviennent mécaniquement ou chimiquement plus sévères.

Sans doute est-ce là actuellement une sagesse nécessaire. Mais, on peut aussi penser que ce n'est pas ainsi que doit se préparer l'avenir.

Le déclin relatif des recherches sous hautes pressions en chimie que l'on a observé jusqu'en ces dernières années peut être attribué à cette difficulté d'applications industrielles, ce qui est absolument naturel dès que l'on s'attache à des recherches précisément orientées vers de telles applications.

<sup>2</sup> Ann. Chim. Physique 65 (1862) 385.

Aux Etats-Unis, la tendance n'a pas été – bien au contraire – de tenter d'obvier à ces difficultés en effectuant de véritables recherches sur l'appareillage chimique pour très hautes pressions. Mais d'autre part, on y a lancé et réalisé de nombreuses et difficiles recherches sous des pressions telles que leur emploi est forcément limité à des volumes réduits.

Les réflexions que je voudrais vous soumettre dérivent également de l'examen comparatif du coût de diverses recherches, en particulier des recherches nucléaires, des recherches spatiales, des recherches sur les hautes énergies avec celui des recherches qu'on devrait pouvoir réaliser dans le domaine de l'application des hautes pressions à l'industrie.

De la comparaison du coût de tels travaux, avec celui de leur intérêt final, tant scientifique qu'économique, il semble que l'on pourrait prouver que si les recherches aux pressions élevées sont des recherches coûteuses, les investissements que l'on y consacrerait, serviraient les intérêts de tous et seraient rapidement couverts par les bénéfices dus à l'application de leurs résultats.

#### Projets d'avenir – Conclusions

Si l'on adopte le classement des recherches en chimie sous pression élevée, tel que je vous l'ai proposé et si, en outre, on sépare les deux premiers groupes du troisième – ce qui paraît logique, les études et les applications aux très hautes pressions ressortissant à un domaine extrêmement particulier – on arrive aux conclusions suivantes :

L'application des hautes pressions en chimie est considérablement retardée et même dans certains cas, impossible à envisager, à cause du manque de renseignements techniques sur la construction de l'appareillage.

Les résultats acquis par de nombreux chercheurs depuis près de trente ans, et plus particulièrement au cours de ces dernières années – et le laboratoire du Professeur A. GUYER en est une brillante illustration – montrent que cette variable – la pression – qui peut être considérée comme une nouvelle dimension, n'est pas suffisamment connue de l'industrie, et n'est surtout pas appréciée à sa juste valeur. Et cependant, la littérature et aussi de spectaculaires réalisations montrent que sans l'emploi des hautes pressions, de nombreuses réactions ne sont pas réalisables ou le sont avec des rendements dérisoires.

Comment pourrait-on rénover et accélérer l'usage des hautes pressions, en se remémorant qu'en chimie, aussi bien que dans les autres domaines de la recherche et de l'industrie, l'époque de facilité est passée ?

Cette question je ne suis évidemment pas le seul à la poser.

Le fait même que l'Association Suisse des Chimistes ait, très heureusement choisi comme thème de ce symposium «La technique des hautes pressions en chimie», le fait aussi qu'une coïncidence significative fasse qu'en

l'espace de quelques mois des journées scientifiques soient consacrées à des sujets similaires et je citerai, outre l'actuel symposium :

- la «Bullied Memorial Lecture», de l'Université de Nottingham consacrée en juin de cette année à un exposé de W. R. D. MANNING avec comme sujet «High Pressure Engineering» ;
- la création d'un groupe de travail «Hochdruck» dans le cadre de la Verein Deutscher Ingenieure (VDI) à Essen, en septembre dernier ;
- la conférence que donnera le Professeur A. GUYER, au 10<sup>e</sup> Anniversaire de la Fédération européenne de génie chimique, à Paris le 28 octobre et intitulée : «Quelques aspects de l'application des pressions élevées en Génie chimique» ;
- les conférences postuniversitaires sur «la Chimie sous hautes pressions» qui seront données sous les auspices de la Branche Belge de la Société de Chimie Industrielle et de l'Institut Belge des Hautes Pressions à Bruxelles en novembre,

tout semble prouver que de divers côtés se concrétise un même centre d'intérêt.

Il serait donc souhaitable, et c'est le vœu que je formule, que tous ceux qui, en Europe, ont en charge la destinée d'un laboratoire de chimie sous pressions élevées recherchent le moyen de *promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions*, travaux qui paraissent indispensables à une saine application des recherches dans ce domaine d'avenir.

Arrivé à ce point de la rédaction de mon exposé, je me suis aperçu que j'avais plutôt fait un plaidoyer qu'un exposé scientifique. Je me suis cependant décidé à vous le présenter, parce que j'ai eu l'impression qu'il méritait de l'être devant une telle audience.

Les conférences et les communications présentées à ce même Symposium fournissent déjà la réponse à certaines de mes questions. Mais je crois qu'il serait souhaitable que les problèmes que j'ai posés soient sinon complètement résolus dans un proche avenir, le soient du moins dans une large part.

Pour atteindre ce but, il est bon que mes propositions prennent un tour plus concret.

Comment interpréter «promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions» et vers quelles directions tenter de les guider ?

L'intérêt que l'industrie chimique a d'employer des pressions élevées m'apparaît se situer d'une part, dans l'extension des recherches à des pressions ne dépassant pas 5000 atmosphères et dans leur adaptation à l'échelle pilote et industrielle, d'autre part, l'application des travaux s'étalant de 5000 à 15000 ou 20000 atmosphères.

a) Pour les pressions ne dépassant pas 5000 atm, d'assez nombreuses possibilités techniques permettent d'envisager la réalisation de réacteurs déjà importants. Di-

vers fabricants offrent, en effet, des compresseurs atteignant et même dépassant de telles pressions, et je ne crois pas me tromper en disant qu'en ce domaine, il existe d'excellentes réalisations suisses.

Dans un des chapitres des conférences données par W. R. D. MANNING à Nottingham, celui-ci fait le calcul d'un réacteur pour 5000 atm, d'une capacité de 350 pieds cubiques, soit environ 10 m<sup>3</sup>, le diamètre intérieur étant de 17" (42,5 cm) et la longueur de 8 pieds (2,45 m), ce qui n'est pas négligeable. Il n'en évalue cependant pas le coût, qui ne doit pas être négligeable non plus.

De divers côtés, on étudie systématiquement le comportement des cylindres à paroi épaisse et je citerai l'étude faite par notre Institut en collaboration avec le Centre National de Recherches Métallurgiques, qui a déjà fourni des renseignements pratiques des plus utiles.

On peut ajouter que des alliages de plus en plus inertes vis-à-vis des agents de corrosion peuvent être obtenus pour le chemisage de réacteurs à haute pression, et aussi que des aciers améliorés ont été mis au point pour résister à des hautes pressions d'hydrogène.

Il en résulte que, pour des pressions atteignant 5000 atmosphères, et des températures ne dépassant pas 350 °C, la plupart des questions techniques peuvent être résolues, tout au moins pour des réactions qui ne sont pas trop corrosives.

Il ne s'agit plus que d'une question de financement de la recherche ou de l'application industrielle de ses résultats.

Dans ce premier cas, il semble donc que les travaux techniques dont on peut souhaiter la promotion devraient

tendre à diminuer le coût de l'appareillage et à en améliorer la conception.

b) Pour ce qui est de l'application des recherches aux pressions plus élevées, d'énormes progrès restent à faire. C'est dans l'examen de la possibilité même de tels progrès techniques que se fixe actuellement l'idée de « promouvoir des travaux sur la technique des hautes pressions ».

Un premier et d'ailleurs difficile examen, devrait conduire à poser les problèmes à résoudre pour que des réactions chimiques puissent être faites dans des volumes de quelques litres, sous des pressions dépassant 5000 atmosphères.

A ce moment, l'intérêt d'entamer ou de poursuivre des recherches dans cette gamme de pressions apparaîtrait plus clairement.

Pour concrétiser le vœu que j'ai formulé, je pense que c'est aux chimistes à réfléchir à ces problèmes techniques et à les poser clairement.

Je crois même que c'est nous qui, sans doute, devrions rechercher les moyens de faire subsidier les travaux nécessaires à la solution de ces problèmes, mais qui devrions certainement attirer l'attention des industries métallurgiques et de construction mécanique sur les questions qui se posent et sur leur intérêt.

Dans ces conditions, il n'est pas exclu d'espérer que les connaissances actuelles sur la résistance des matériaux et le mode de calcul des enveloppes à hautes pressions ne se développent suffisamment pour qu'une nouvelle région de hautes pressions soit offerte à nos investigations et à l'application de leurs résultats.

## Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drucke \*

Eine Betrachtung zur Erweiterung der Kristallchemie von A. NEUHAUS  
Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn

### I. Allgemeines

Die Bemühungen zur Kenntnis und Beherrschung der Synthesebedingungen und des Strukturverhaltens der kristallisierten Materie beschränkten sich, bis vor wenigen Jahren, im wesentlichen auf die systematische Variation von Chemismus und Temperatur als Zustands- und reaktionsbestimmende Faktoren. Nur zögernd und spärlich ist der *Druck* als *freie*, der Temperatur gleichwertige Zustandsvariable einbezogen worden. Das gilt weitgehend selbst für die Hydrothermal-synthese, die sich zwar grundsätzlich des Drucks als Zustandsgröße bediente, im allgemeinen aber doch auf das Studium des Temperaturverhaltens einer vorgegebenen chemischen Verbindung bei konstant gehaltenem und überdies nur sehr mäßigem (bis einige 100 at)

Druck beschränkt blieb. Erst die in den letzten etwa zehn Jahren entwickelten Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (H-H-Verfahren) haben – basierend auf den schon früh begonnenen systematischen Druck-Zustandsarbeiten von P. W. BRIDGMAN<sup>1,2</sup> – in breiter Front auch den *Druck als Zustandsvariable systematisch einbezogen* und damit endgültig den Zugang geöffnet zur *vollen Vielfalt* der Phasen-, Struktur- und Reaktionsmöglichkeiten der Materie. Diese neuen Arbeits-

\* Vortrag, gehalten auf dem Symposium «Hochdrucktechnik in der Chemie», veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 25./26. Oktober in Zürich.

<sup>1</sup> P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressures*, Bell & Sons, London 1949 und 1952.

<sup>2</sup> P. W. BRIDGMAN, *Rev. Mod. Physics* 18 (1946) 1.

Tabelle 1. Ausgewählte Beispiele von Drucktransformationen und K-Zahl-Wechseln

[] = K-Zahl

Normaldruckphase			Transformationsdrucke und -temperaturen	Hochdruckphase		
1) C	(Graphit)	[3]	$\xrightarrow{\sim 50 \text{ kbar} / \sim 1200^\circ\text{C}}$	C	[4]	Diamant
BN	(hexagonal)	[3]	$\xrightarrow{\sim 60 \text{ kbar} / \sim 1300^\circ\text{C}}$	BN	[4]	Diamanttyp
2) Ge	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 120 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Ge	[6]	} Snweiß-Typ
GaSb	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 90 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	GaSb	[6]	
CdTe	(D-Typ)	[4]	$\xrightarrow{\sim 10 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	CdTe	[6]	} NaCl-Typ
AgI	(kubisch-hexagonal)	[4]	$\xrightarrow{\sim 4 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	AgI	[6]	
SiO <sub>2</sub>	(Coesit — Quarz)	[4]	$\xrightarrow[1000 \text{ bis } 1400^\circ\text{C}]{100 \text{ bis } 160 \text{ kbar}}$	SiO <sub>2</sub> (Stishowit)	[6]	Rutil-Typ
3) KBr		[6]	$\xrightarrow{\sim 20 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	KBr	[8]	(CsCl-Typ)
AgBr		[6]	$\xrightarrow{\sim 83 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	AgBr	[8]	(CsCl-Typ)
MnF <sub>2</sub>	(Rutiltyp)	[6]	$\xrightarrow{\sim 14 \text{ kbar} / 500^\circ\text{C}}$	MnF <sub>2</sub>	[8]	(CaF <sub>2</sub> -Typ)
4) Cs (II)	[8]	} kubisch innenzentriert	$\xrightarrow{\sim 42 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Cs (III)	[12]	} kubisch flächenzentriert
Ba (II)	[8]		$\xrightarrow{\sim 59 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Ba (III)	[12]	
$\alpha$ -Fe	[8]		$\xrightarrow{\sim 130 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	$\gamma$ -Fe	[12]	
TiCl	[8]		$\xrightarrow{\sim 200 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	TiCl	[12] ?	
Sn (weiß)	[6]		$\xrightarrow{\sim 31 \text{ kbar} / 307^\circ\text{C}}$	Sn	[12] ?	
5) MgGeO <sub>3</sub>	(Pyroxentyp)	[6 + 4]	$\xrightarrow[\Delta V \sim 15\%]{\sim 25 \text{ kbar}}$	MgGeO <sub>3</sub>	(Korundtyp)	[6 + 6]
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	(Sillimanit)	[6 + 4 + 4]	$\xrightarrow[\sim 1000^\circ\text{C}]{\sim 17 \text{ kbar}}$	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	(Kyanit)	[6 + 6 + 4]

verfahren haben bereits in wenigen Jahren zu reichen neuen Ergebnissen geführt<sup>3-6</sup>.

Im folgenden wird der Versuch gemacht, als wesentlichen Teil dieser vielfältigen neuen Befunde, insbesondere das *Zustandsverhalten*, das *Strukturverhalten* und die *Valenzzustände* der anorganischen Materie bei hohen und höchsten Drucken in knapper Übersicht darzustellen. Das geschieht zweckmäßig nach den Ordnungsprinzipien der Kristallchemie.

Als hohe bzw. höchste Drucke werden konventionell Drucke ( $P$ ) > 1000 bar (= 1 kbar) bzw.  $P$  > 100 000 bar (= 100 kbar) bezeichnet. Hierbei ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen statischen und dynamischen Drucken (Stoßwellen, Schockwellen). Die statischen Drucke erreichen zurzeit einige 100 kbar, bei Temperaturen bis  $\sim 4000^\circ\text{K}$  und Reaktionszeiten von Stunden bis herab zu einigen Millisekunden (msec). Die dynamischen Drucke erreichen zurzeit einige Megabar (= einige 1000 kbar) bei Reaktionszeiten von einigen  $\mu\text{sec}$  (Näheres vgl. z. B.<sup>7-8</sup>; dgl.<sup>4</sup>, S. 200).

## II. Allgemeines zum Druckkoordinationsverhalten der Kristalle (Druckkoordinationsregel)

Um mit den hier interessierenden Phasenbildungen und ihren Struktur- und Valenzeigenschaften, in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck, näher bekanntzumachen, sind in Tabelle 1 einige charakteristische Beispiele von Druckphasen und Druckstrukturwechseln zusammengestellt worden (Angaben nach<sup>3-6</sup>).

<sup>3</sup> *Progress in Very High Pressure Research*, Proceedings of the International Conference, New York 1961.

<sup>4</sup> *Modern Very High Pressure Techniques*, edited by R. H. WENTORF, Butterworth, London 1962.

<sup>5</sup> *Physics and Chemistry of High Pressures*, Tagungsband der Society of Chemical Engineers, London, Juni 1962.

<sup>6</sup> *Solids Under Pressure*, edited by W. PAUL and D. M. WARSCHAUER, McGraw Hill Series, New York 1963.

<sup>7</sup> a) DE CARLI und JAMIESON, *Science* 133 (1961) 821. — b) DE CARLI, *Formation of Diamond by Explosive Shock*, Reports.

<sup>8</sup> a) B. J. ALDER, vgl. <sup>6</sup>, S. 385-420. — b) B. J. ADLER und R. H. CHRISTIAN, *Physic. Rev. Letters* 7 (1961) 367.

Zur Tabelle: Die linke Spalte der Tabelle verzeichnet die Symmetrien und «strukturcharakteristischen» Koordinationszahlen erster Sphäre (*K*-Zahlen) von 17 nach Gittergeometrie und Natur der Valenzkräfte sehr verschiedenartigen Kristallarten als Ausgangsphasen der Druckversuche. Als «strukturcharakteristische» Koordinationen und *K*-Zahlen seien die jeweils *dichtest gepackten Baukomplexe* einer Struktur und ihre Ligandenzahlen erster Sphäre bezeichnet<sup>9</sup>. Die rechte Spalte verzeichnet Strukturtyp und charakteristische *K*-Zahlen nach vollzogenem Druckversuch. Die Mittelspalte enthält die zugehörigen Druck-Temperatur-Bedingungen. Aus diesen Angaben folgt unmittelbar:

1. Alle Kristallarten der linken Spalte vollziehen bei einem charakteristischen, von Fall zu Fall sehr verschieden hohem Reaktionsdruck eine *Gitterumwandlung und bilden, wie wohl zuerst M. BUERGER ausgesprochen hat*<sup>10</sup>, *Druckstrukturen mit gegenüber der Ausgangsphase höherer bzw. höheren K-Zahlen* der «strukturcharakteristischen» Baukomplexe<sup>9</sup>. Dies wird belegt durch Beispiele für die *einfachen K-Zahl-Wechsel*: [3] → [4], [4] → [6], [6] → [8] und [8] → [12], sowie durch zwei Beispiele mit *komplexerem K-Zahl-Wechsel* (unterste Reihe). Die benötigten Transformationsdrucke sind im Einzelfall sehr verschieden groß, z. B. nur ~ 4 kbar für den *K-Zahl-Wechsel* [4] → [6] des AgJ, aber ~ 200 kbar für den *K-Zahl-Wechsel* [8] → [12] des TlCl. – Wir wollen diese Druckkoordinationsbeziehung, die durch die folgenden Tabellen 2 bis 6 noch vielfältig weiter belegt werden wird, zunächst ohne ihre atomtheoretische Deutung zu erörtern, als «Druckkoordinationsregel» bezeichnen.

2. Der Steigerung der *K-Zahl* einer Kristallart bei geeigneter Höhe des Systemdruckes (und definierter, konstanter Temperatur) entspricht, allerdings weniger allgemein, ein *Abfall* der «charakteristischen» *K-Zahl* bzw. *K-Zahlen* bei geeigneter *Steigerung* der *Systemtemperatur* (und definierter konstantem Druck). Als Beispiel sei hier nur der *K-Zahl-Wechsel* CsCl [8] → CsCl [6] bei  $T \gtrsim 445^\circ\text{C}$  und  $P \sim 1$  bar genannt (vgl. auch<sup>4</sup>, S. 73, und<sup>6</sup>, S. 26). Wir wollen diese Temperaturkoordinationsbeziehung als «Temperaturkoordinationsregel» bezeichnen (Näheres vgl. Abschnitt VII).

### III. Untersuchungsmethodik der Hochdruckphasen (gehemmte und ungehemmte Umwandlungen)

Auf die Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren selber mit ihren vielfältigen, z. T. sehr harten Problemen der

Apparatetechnik, der Materialkunde und der Meßtechnik einzugehen, kann nicht Aufgabe dieser Ausführungen sein (vgl.<sup>1-8</sup>). Doch erscheint es notwendig, einen Einblick in die *Untersuchungsmethoden* zu geben, denen wir die bereits recht vielfältigen Druck-Temperatur-Meßwerte, die Phasennachweise und Eigenschaftangaben der Tabellen 1 bis 6 verdanken. Bei diesen Phasennachweisen ist grundsätzlich zwischen gehemmten und ungehemmten H-H-Reaktionen zu unterscheiden.

Die Produkte von *ungehemmten (und reversiblen)* H-H-Reaktionen sind naturgemäß nur unter stabilen Zustandsbedingungen, also bei hohen Drucken und den zugehörigen Bildungstemperaturen, zu fassen und zu untersuchen. Die Produkte gehemmter H-H-Reaktionen werden sich, insbesondere bei hochgradiger Hemmung, im allgemeinen auch mit den üblichen Normaldruck-Identifizierungsmethoden untersuchen lassen. Ob und in welchem Ausmaß die Rückumwandlung einer H-H-Phase bei *P-T*-Entlastung aber gehemmt ist, ist zunächst eben unbekannt. Wie wechselnd der Hemmungsgrad bei H-H-Reaktionen tatsächlich ist, zeigt einerseits die praktisch unbeschränkte Existenz des bei Normalbedingungen hoch metastabilen Diamantgitters<sup>11,12</sup>, zeigen zum andern die nur mäßig gehemmten Transformationsbeispiele der Tabelle 2.

Zur Tabelle (Daten nach: <sup>6</sup>, S. 304; desgl.<sup>11; 13-15</sup> und <sup>16a</sup>): 1. CdS und CdSe kristallisieren unter Normalbedingungen im Wurtzit-Typ, CdTe im Diamant-Typ. Bei 10 bis 20 kbar wandeln sich alle drei Kristallarten in eine Modifikation mit NaCl-Typ um. Bei Druckentlastung springt dann bezeichnenderweise nur CdTe [6] vollständig wieder in den Diamant-Typ zurück, während CdS in ein Gemenge aus stabilem CdS [4] mit Wurtzit-Typ und metastabilem CdS [4] mit Diamant-Typ übergeht. 2. Noch komplizierter sind die Rückumwandlungen der Hochdruckformen von Ge und Si bei Druckentlastung: a) Die oberhalb ~ 120 kbar gebildete Ge (II)-Modifikation mit Sn (weiß)-Struktur geht bei Druckentlastung, bei  $T < 100^\circ\text{C}$ , nicht sogleich in Ge (I) zurück, sondern bildet zunächst Ge (III) mit tetragonalen Symmetrie (und Di-Tetraeder-Gruppen) und

<sup>11</sup> F. P. BUNDY, Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus, Repr. *J. Chem. Physics* 38 (1963) 631-43.

<sup>12</sup> a) A. NEUHAUS, Die Synthese des Diamanten II, *Angew. Chem.* 69 (1957) 551-7. – b) A. NEUHAUS, Theoretical Principles of Diamond Synthesis, *Engineer's Digest* 1954, 507-10. – c) A. NEUHAUS, *Zur Symmetrie und Zwillingsbildung des Diamanten*, Instituto Lucas Mallada España, Cursos y Conferencias, VII, S. 33-45 (1960). First Meeting of International Association of Mineralogy, Zürich, August 1960.

<sup>13</sup> a) J. C. JAMIESON, *Science* 139, 762, desgl. 845 (1963). – b) J. C. JAMIESON und A. W. LAWSON, *J. Appl. Physics* 33 (1962) 766.

<sup>14</sup> a) F. P. BUNDY, *General Electric Report No. 63-RL-3464C* (October 1963). – b) F. P. BUNDY und J. S. KASPER, *Science* 139 (1963) 340.

<sup>15</sup> J. S. KASPER und S. M. RICHARDS, *General Electric Report No. 63-RL-(3406 M)* (August 1963).

<sup>16</sup> a) H. T. HALL, J. D. BARNETT und L. MERILL, *Science* 139 (1963) 112.

<sup>9</sup> a) A. NEUHAUS, *Mh. Mineralog.* 1963, 250-63. – b) A. NEUHAUS, *Umschau* 17 (63. Jg.) H. 17, S. 521-5.

<sup>10</sup> a) M. J. BUERGER, The Roll of Temperature in Mineralogy, *Amer. Mineralogist* 33 (1948) 101. – b) M. J. BUERGER, Crystallographic Aspects of Phase Transformations, in *Solids*, John Wiley, New York 1951, S. 183-211. – c) M. J. BUERGER, Polymorphism and Phase Transformations, *Fortschr. Mineralog.* 39 (1961) 9-23.

Tabelle 2. Gehemmte Drucktransformationen

1) CdS (Wu-Typ) } CdSe (Wu-Typ) } [4] CdTe (D-Typ) }	$\xrightarrow[20^\circ\text{C}]{10 \text{ bis } 20 \text{ kbar}}$	} [6] (NaCl-Typ)
CdS } CdTe } NaCl-Typ [6]	$\xrightarrow[P \downarrow]{P \downarrow}$	} [4] (Wu-Typ und D-Typ) (D-Typ)
2) Ge (I) (D-Typ) [4] (Halbleiter)	$\xrightarrow[\Delta V \sim 21\%]{\sim 120 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Ge (II) (Sn <sub>w</sub> -Typ) [6] (metallischer Leiter)
Ge (II) (Sn-Typ) [6] (metallischer Leiter)	$\xrightarrow[T < 100^\circ\text{C}]{P \downarrow}$	Ge (III) (tetraedrisch) [4] (Halbleiter)
		Ge (I) (D-Typ) [4] $\downarrow \approx 200^\circ\text{C}$
3) Si (I) (D-Typ) [4] $R_0 \sim 10^{-1} \Omega \text{ cm}$	$\xrightarrow[\Delta V = 22,7\%]{200 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}}$	Si (II) (Sn <sub>w</sub> -Typ) [6] $R_0 \sim 10^{-6} \Omega \text{ cm}$
Si (II) [6] (metallischer Leiter)	$\xrightarrow[T < 100^\circ\text{C}]{P \downarrow}$	Si (III) (kubisch) [4] $R_0 \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
		Si (Wu- und D-Typ) [4] $\downarrow \approx 500^\circ\text{C}$

↓ Schnelle Druckentlastung.  $R_0$  = spezifischer Widerstand

geht erst bei Temperaturanhebung auf  $\approx 200^\circ\text{C}$  in die Ausgangsstruktur Ge (I) zurück.  $\beta$ ) Ähnlich, aber noch etwas mannigfaltiger ist die Kinetik der Rückumwandlung der Hochdruckmodifikation des Si bei Druckentlastung (vgl. Tabelle).

Wie diese wenigen, noch recht übersichtlichen Beispiele gehemmter Umwandlung bzw. Rückumwandlung von Druckphasen zeigen, wird eine wirklich zulängliche Aufklärung der Phasennatur von H-H-Produkten und eine wirklich verlässliche Phasenzuordnung von Meßwerten einzelner physikalischer Eigenschaften erst dann gegeben sein, wenn Phasennachweis und Messung des Druck-Temperatur-Verhaltens einzelner Eigenschaften dieser Phase grundsätzlich bei den jeweiligen hohen Drucken und Temperaturen selber erfolgen. In Ergänzung der eigentlichen H-H-Synthese-Verfahren mußten also baldigst auch H-H-Untersuchungs-Verfahren entwickelt werden. Die ideale Lösung für den Phasennachweis und z.B. das Volumverhalten einer Phase wäre naturgemäß die Entwicklung von H-H-Röntgenbeugungskammern, doch begegnet ihr Bau auch heute noch sehr großen Schwierigkeiten. Als verfahrenstechnisch weniger schwierig und darum frühzeitiger einsetzbar erwiesen sich: 1) Verfahren zur Messung des Gangs des elektrischen Widerstands, insbesondere von Sprungpunkten, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur; 2) Bestimmungen von Volumdiskontinuitäten auf volumetischer Basis; 3) absorptionspektrometrische Bestimmungen des Gangs der

$\lambda$ - bzw.  $\nu$ -Verschiebungen von Absorptionskanten und 4) die entsprechenden Bestimmungen charakteristischer Absorptionsbanden.

Von den vier letzteren Untersuchungsmethoden sind 1) und 2) bereits von P.W. BRIDGMAN, dem großen Pionier der H-H-Arbeitstechniken, allgemein genutzt sowie speziell zur Aufstellung einer Drucknormskala verwendet worden (Abb. 1a und b). BRIDGMAN empfahl hierfür die folgenden vier Druck-Modifikations-sprünge als Druckfixpunkte:

	$R_0$ -Werte (BRIDGMAN)	Korrigierte Werte
1) $R_0$ -Sprung von Bi-I/II	bei 25 kbar	25 kbar
2) $R_0$ -Sprung von Tl-II/III	bei 43,5 kbar	37 kbar (s.Tab.5)
3) $R_0$ -Sprung von Cs-II/III	bei 53 kbar	42 kbar (s.Tab.1)
4) $R_0$ -Sprung von Ba-II/III	bei 77 kbar	59/60 kbar (s.Tab.1)

Nach neueren Ergebnissen (3, S. 304, desgl. 4, S. 19), denen wir auch die strukturelle Identifizierung der Fixpunkte 2 bis 4 als II/III-Modifikations-sprünge verdanken, sind die drei unteren Bridgman-Werte für  $R_0$  jedoch zu groß und durch die «korrigierten Werte» zu ersetzen. Die Druck-Normwerte der korrigierten Skala stimmen damit recht gut überein mit vier, ebenfalls schon von P.W. BRIDGMAN an den obigen vier Metallen gemessenen Druck-Volum-Unstetigkeiten (vgl. Abb. 1b).

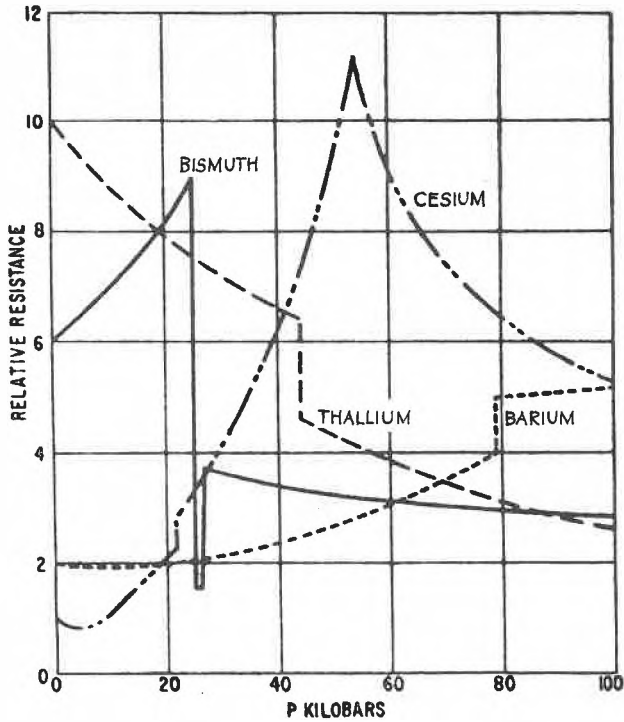


Abb. 1a. Verhalten des Widerstandes von Wismut, Caesium, Thallium und Barium in Abhängigkeit vom Druck (nach P.W. BRIDGMAN)

Angesichts der damaligen (1949) sehr geringen Möglichkeiten, H-H-Phasen und -Transformationen bei den tatsächlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wagte P.W. BRIDGMAN jedoch nicht, seine  $R_0$ -Normpunkte und seine Volum-Unstetigkeiten den gleichen Zustandsänderungen zuzuordnen. Er hielt die  $R_0$ -Werte für verlässlicher.

Dieses BRIDGMANSche Dilemma bestand weitgehend noch bis vor etwa drei bis fünf Jahren. In letzterer Zeitspanne ist es aber doch mehr und mehr gelungen, unmittelbare, röntgenographische Phasenidentifizierungen und Symmetriestimmungen bei hohen und höchsten Drucken durchzuführen. Zwar sind zurzeit nur Pulvermethoden mit beschränktem  $\vartheta$ -Bereich möglich, und die Röntgenreflexe sind überdies, als Folge schwer vermeidbarer Scherdruckanteile am Gesamtdruck, im allgemeinen verbreitert. Dennoch sind, wie die in den Tabellen 1 bis 6 angegebenen Zellendaten und Symmetriestimmungen zeigen, bereits beachtliche Fortschritte erzielt worden (vgl. besonders J.C. JAMIESON und Mitarbeiter<sup>3</sup>, S. 10, desgl.<sup>4</sup>, S. 70, desgl.<sup>13a+b</sup>; ferner F.P. BUNDY und Mitarbeiter<sup>14-15</sup> und T. HALL und Mitarbeiter<sup>16c</sup>).

Als aussichtsreiche weitere Methode zum Studium des Phasen- und Valenzverhaltens der Materie bei ho-

hen und höchsten Drucken hat sich die ebenfalls erst in den letzten etwa drei bis fünf Jahren entwickelte *Hochdruck-Absorptionsspektrometrie* erwiesen (vgl. besonders H.G. DRICKAMER und Mitarbeiter<sup>17</sup>; besonders<sup>4</sup>, S. 51). Gemessen wird einerseits die Lageabhängigkeit der Absorptionskanten, zum andern die Lageabhängigkeit charakteristischer Absorptionsbanden im Bereich hoher und höchster Drücke.

Die Druckabhängigkeit der Absorptionskanten gibt wichtige Informationen über den Zustandswandel der Valenzelektronen, die Druckabhängigkeit der charakteristischen Absorptionsbanden liefert, über die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldeffekte auf Atomsorten mit *d*-Elektronen, wichtige Aussagen über *Koordinations- und Valenzverhalten der dicht gepackten Baugruppen* in Kristallgittern. Hierfür einige Beispiele (dazu Abb. 2a und 2b).

Abb. 2a gibt fünf Beispiele für die Lageabhängigkeit der Absorptionskanten vom Druck, aufgetragen als  $\Delta\nu$  gegen den Druck (nach<sup>3</sup>, S. 22). Alle fünf  $\Delta\nu/P$ -Kurven zeigen, daß  $\nu$ , mit Ausnahme einer oder mehrerer Sprungstellen, mit steigendem Druck stetig kleiner wird. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigendem Druck im allgemeinen also stetig nach größeren  $\lambda$ -Werten. Diese  $\lambda$ - bzw.  $\nu$ -Verschiebung kann, bei genügender Druckhöhe, vom UV-Gebiet über das gesamte sichtbare Spektrum bis zu metallischer Absorption

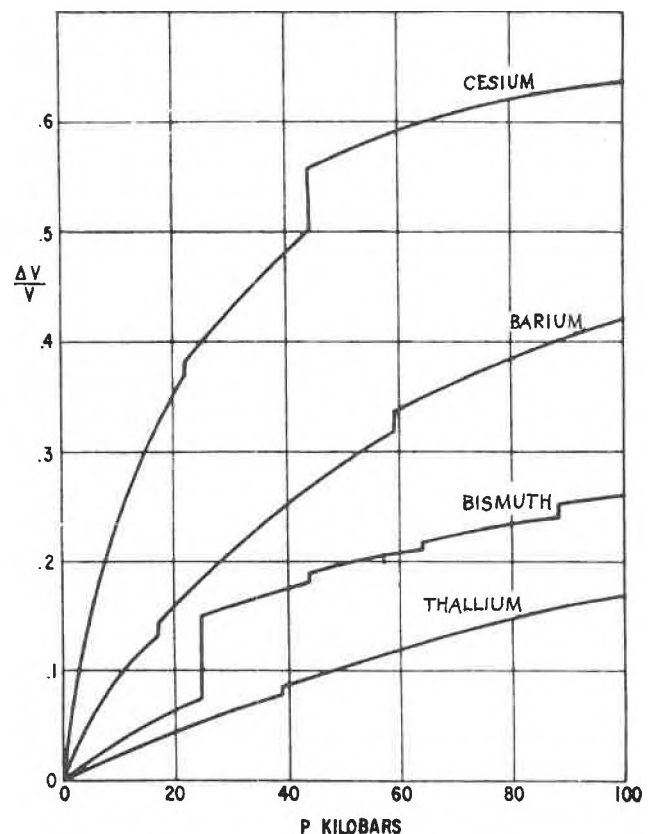


Abb. 1b. Volumenänderungen von Wismut, Caesium, Thallium und Barium in Abhängigkeit vom Druck (nach P.W. BRIDGMAN)

<sup>16</sup> b) H.T. HALL, J.D. BARNETT und R.B. BENNION, *Science* 141 (1963) 534. - c) H.T. HALL, J.D. BARNETT und R.B. BENNION, *Science* 141 (1963) 1041.

<sup>17</sup> H.G. DRICKAMER und Mitarbeiter, in Lit. 3-6.

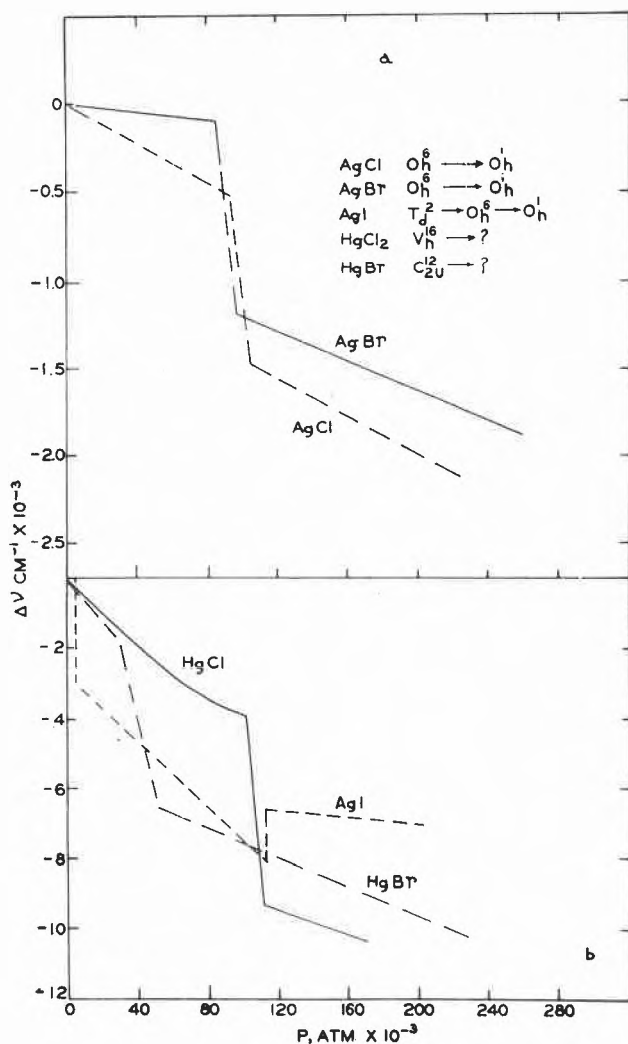


Abb. 2a. Shift of the absorption edge at phase transitions (nach DRICKAMER)

führen. Das ergibt eine sukzessive Wandlung des Zustands der Valenzelektronen vom salzartigen über den halbmolekularen zum vollmetallischen Zustand.

Die Sprungstellen der  $\Delta\nu/P$ -Kurven weisen Modifikationssprünge nach, darunter die interessante zweifache Transformation: AgJ [4] (Diamant- und Wurtzit-Typ) bei  $\approx 4$  kbar  $\rightarrow$  AgJ [6] mit flächenzentrierter Zelle und bei  $\approx 125$  kbar  $\rightarrow$  AgJ [8] mit innenzentrierter Zelle (?). Hierbei wird die *erstere* Transformation, entsprechend dem üblichen Druckverhalten der Materie, von einer Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren  $\nu$ -Werten begleitet, die *letzte* Transformation hingegen von einer Verschiebung nach größeren  $\nu$ !

Der gegenüber AgCl und AgBr unerwartet hohe Transformationsdruck [6]  $\rightarrow$  [8] (vgl. weiter unten: «Homologenregel») dürfte anzeigen, daß die [8]-Strukturen der

<sup>18</sup> a) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. 113 (1960) 195–233. – b) A. NEUHAUS, Freiburger Forsch. H. C 102 (1961) 20–47. – c) A. NEUHAUS, Physics and Chemistry of High Pressures, S. 5, 1962.

drei Substanzen nicht isotyp sind. Tatsächlich scheint AgCl [8] nicht im CsCl-Typ zu kristallisieren, sondern im Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Typ (<sup>6</sup>, S. 23).

Abb. 2b gibt die Druckabhängigkeit der farbbestimmenden <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(F)-Bande des Cr<sup>3+</sup>-Ions im oktaedrischen Kristallfeld des Korundgitters wieder (nach DRICKAMER <sup>6</sup>, S. 361; desgl. <sup>18</sup>). Anders als die Verschiebung der Absorptionskanten durch den Druck (nach kleineren  $\nu$ -Werten) steigt  $\nu$  der farbbestimmenden <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(F)-Bande des Cr<sup>3+</sup>, aufgetragen als  $\Delta 10 Dq$  (Änderung des Kristallfeldparameters), mit dem Druck stetig an. Das entspricht der zu erwartenden Verkürzung des Abstands ( $R$ ) Zentralion/Ligand mit steigendem Druck.

Mit dieser  $\nu$ -Verschiebung mit dem Druck (sie ist für ein ionogenes und isotropes Kristallfeld prop.  $R^{-5}$ ) ergibt sich eine interessante Möglichkeit der Bestimmung des Bildungsdrucks natürlicher oder synthetischer Druckphasen, sofern diese genügende Rückumwandlungshemmungen besitzen (z. B. für Pyrop <sup>18a+b</sup>). Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Wechselwirkung eines Kristallfeldes mit einem Kation des eigenen Gitters (Grundgitter), z. B. Cr<sup>3+</sup> in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und ihre Druckabhängigkeit (Gitterkompressibilität) von der Wechselwirkung eines Kristallfeldes mit einem Fremdion, z. B. Cr<sup>3+</sup> in Korund, und ihre Druckabhängigkeit (Komplekxkompressibilität), je nach Art des diadochen Austausches, verschieden sein wird.

#### IV. Druckkoordinationsbeziehungen in homologen Reihen (Druckhomologenregel)

In Fortsetzung der Druckkoordinationsbetrachtungen von Abschnitt II (Tabelle 1) sind in den Tabellen 3 und 4 weitere Druckkoordinationsbeispiele zusammengestellt worden.

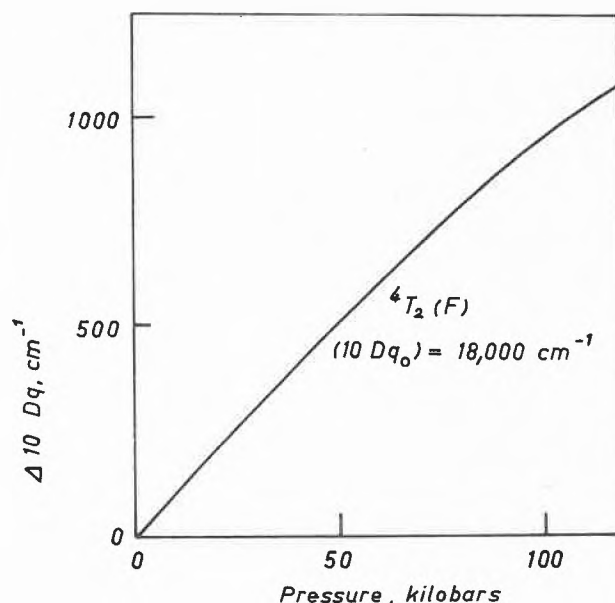


Abb. 2b.  $\Delta 10 Dq$  versus pressure for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Cr<sup>3+</sup> (nach DRICKAMER)

a) *Strukturen und Transformationen in der homologen Reihe C – Si – Ge – Sn*

Unterlagen zum Struktur- und Zustandsverhalten dieser homologen Reihe enthält Tabelle 3 (nach<sup>6</sup>, S. 327; 11, 13–16).

Tabelle 3. Drucktransformationen in der Homologenreihe C – Si – Ge – Sn

Normaldruck- struktur		Hochdruckform mit guter elektrischer Leitfähigkeit		Transformationsdruck und -temperatur	$\Delta V/V_p$
C (Diamant) [4]	→	C (metallisch) [6]	$\gtrsim$	650 kbar/ $\sim$ 1100°K	15–20%
Si (D-Typ) [4]	→	Si (Sn <sub>w</sub> -Typ) [6]	$\sim$	200 kbar/ $\sim$ 300°K	22,7%
Ge (D-Typ) [4]	→	Ge (Sn <sub>w</sub> -Typ) [6]	$\sim$	120 kbar/ $\sim$ 300°K	20,7%
Sn <sub>grau</sub> (D-Typ) [4]	→	Sn <sub>weiß</sub> [6]	$\sim$	1 bar/ $\geq$ 236°K	20,9%

Aus der Tabelle folgt unmittelbar: Alle vier Elemente der homologen Reihe besitzen bei Normaldruck, stabil oder metastabil (Diamant), Diamantstruktur, also die K-Zahl [4]. Sie sind Nichtleiter bzw. Halbleiter der Elektrizität. Alle vier Homologen bilden ferner bei geeignet erhöhtem Druck je eine *metallische* Modifikation mit der K-Zahl [6]. Für Si [6], Ge [6] und Sn [6] kann die Struktur des Sn<sub>weiß</sub> als recht gesichert gelten. Der Strukturtyp der metallischen C-Modifikation hingegen ist zurzeit noch zweifelhaft (Sn<sub>weiß</sub>? NaCl?).

Gemäß *Tabelle 3* steigt der Transformationsdruck [4] → [6] von Sn über Ge, über Si nach C steil an, verhält sich somit roh quantitativ aber gegensinnig zu den zugehörigen Atomradien ( $r_C = 0,77 \text{ \AA}$ ;  $r_{Si} = 1,17 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ge} = 1,21 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sn} = 1,40 \text{ \AA}$ ).

Um die bei Normaldruck bereits stabile Sn [6]-Struktur auch für die drei niederen Homologen stabil realisieren zu können, sind somit – vergleichbare Systemtemperaturen vorausgesetzt – von Si über Ge bis C *steigende Systemdrucke* erforderlich. (Analoges gilt für die [4]-Strukturen, wobei Sn [4] wegen seiner noch undurchsichtigen Stabilitätsverhältnisse zurzeit besser außerhalb der Betrachtung bleibt.)

Der absolute Betrag der Transformationsdrucke der vier Homologen reicht, gemäß *Tabelle 3*, von  $\pm 1$  bar für Sn bis  $\gtrsim 650$  kbar für C, er überdeckt also einen extrem großen Druckbereich. Dennoch sind die relativen Volumenkontraktionen  $\Delta V/V$  für alle vier Homologen interessanterweise nahezu gleich groß (*Tabelle 3*, rechte Spalte).

Aus Vorstehendem folgt, wie wohl R. H. WENTORF<sup>5</sup> zuerst angedeutet hat: In homologen Reihen lassen sich die bei Normaldruck stabilen Strukturen höherer Homologer bei geeigneter *Steigerung des Systemdrucks* – und natürlich definierter Temperatur – *auch für die niederen Homologen* erwarten. Das gilt naturgemäß bevorzugt für unmittelbar benachbarte Homologe. Es gilt überdies streng genommen nicht für die Strukturen,

sondern für ihre *charakteristischen K-Zahlen*, die jedoch in vielen Fällen Isotypie der Strukturen bedingen dürften (wegen der Gleichheit der K-Zahlen ist die Regel naturgemäß indifferent für z. B. Zinkblende-Wurtzit-Strukturen!). Wir wollen diese Druckkoordinationsbe-

ziehung in homologen Reihen kurz als «*Druckhomologenregel*» bezeichnen.

In Anwendung dieser «*Druckhomologenregel*» wäre zu erwarten, daß z. B. CO<sub>2</sub> bei hohen Drucken SiO<sub>2</sub>-artige Strukturen bildet und daß für die Carbonate neben der simplen Koordinationsgruppierung [CO<sub>3</sub>] eine ähnliche Vielfalt an C–O-Koordinationsstypen möglich sein sollte, wie sie von den Si–O-Strukturen bekannt ist, also «*ortho*»-Carbonate mit [CO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Baugruppen, Ring- und Kettencarbonate usw. Zu erwarten wäre ferner, daß bei geeignetem Systemsdruck auch die [BO<sub>4</sub>]-Baugruppe allgemein stabilisiert wird, daß B bei erhöhtem Druck in viel höherem Maße, als bisher bekannt, Si diadoch austauschen sollte und daß, analog den zahlreichen Alumosilicaten, auch eine weit größere Vielfalt an komplexen Si–B–O-Strukturen realisierbar sein müßte als zurzeit bekannt. Analoge Strukturmöglichkeiten, wie für Carbonate aus der Silicat-Carbonat-Homologie erschlossen wurden, wären aus der Phosphat-Nitrat-Homologie auch für die Nitrate zu folgern. Gemäß der «*Druckhomologenregel*» sollten ferner Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bei geeigneten Drucken im Olivin-Typ kristallisieren und z. B. MgSiO<sub>3</sub> im Korund-Typ, wie schon RINGWOOD für MgGeO<sub>3</sub> (vgl. *Tabelle 1*) gefolgert hat. (Eine weitere Diskussion dieser kristallchemischen Probleme muß einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben).

b) *Druckstrukturen und -transformationen homologer AX-Verbindungen*

Als Diskussionsunterlage für das Druckkoordinationsverhalten homologer AX-Verbindungen sind in *Tabelle 4* mehrere Beispielreihen zusammengestellt worden (Daten nach<sup>1,5,17</sup>).

Diskussion zur *Tabelle 4*:

1. Alle Kristallarten der oberen Hauptgruppe der *Tabelle* sind Alkalihalogenide, also typische Ionengitter. Ihre Gruppierung im einzelnen ist gegeben durch die homologen Austausche K → Rb → Cs sowie Cl → Br → J.

Tabelle 4. Strukturen und Koordinationen in homologen AX-Strukturen

K-Zahl Normaldruck				Transformationsdruck	K-Zahl nach Drucksteigerung	
1) KCl KBr KJ	} flächenzentriert-kubisch	[6]	}	$\sim 20 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}$	[8]	(CsCl-Typ)
RbCl RbBr RbJ				$\sim 5 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}$		
CsCl CsBr CsJ	} innenzentrisch-kubisch	[8]	}	$\pm 1 \text{ bar} / 20^\circ\text{C}$	[8]	(CsCl-Typ)
2) AlSb GaSb InSb	} (D-Typ)	[4]	}	125 kbar / 20°C 90 kbar / 20°C 22 kbar / 20°C	[6]	(Sn <sub>w</sub> -Typ)
InP InAs InSb				133 kbar / 20°C 102 kbar / 20°C 22 kbar / 20°C		

Alle Kristallarten der unteren Hauptgruppe der Tabelle sind  $\pm$  unpolare Tetraederstrukturen vom Zinkblende-Typ. Ihre Gruppierung im einzelnen ist gegeben durch den homologen Austausch Al  $\rightarrow$  Ga  $\rightarrow$  In sowie P  $\rightarrow$  As  $\rightarrow$  Sb, bei jeweils gleichbleibendem zweitem Atompartner.

2. Die Transformationsdrucke der Alkalihalogenid-Gruppen sinken erwartungsgemäß von der K-Gruppe ( $\sim 20$  kbar) über die Rb-Gruppe ( $\sim 5$  kbar) zur Cs-Gruppe (Normaldruck). Unerwartet ist jedoch die  $\pm$ -Gleichheit der Transformationsdrucke *innerhalb* der drei Alkalihalogenid-Gruppen. Das Schrifttum<sup>(1,4)</sup> verzeichnet zwar kleine Unterschiede (von  $\sim 10\%$ ) für die verschiedenen Anionen, doch erscheint zweifelhaft, ob die Druckmessungen der bisherigen Versuche genau genug sind, um sie reell nehmen zu dürfen. Unabhängig hiervon bleibt jedenfalls der überraschende Befund, daß der markante Abfall des Transformationsdrucks von 20 kbar über 5 kbar zu Normaldruck eindeutig und wesentlich dem *Kationenwechsel* K  $\rightarrow$  Rb  $\rightarrow$  Cs zugeordnet werden muß. Der K-Zahl-Wechsel [6]  $\rightarrow$  [8] der Alkalihalogenide kann somit nicht, wie man zunächst vermuten würde, und wie auch vertreten worden ist<sup>5</sup>, als dominierende Komprimierung der voluminösen Anionen, bei  $\pm$ -Konstanz der Kationenradien verstanden werden, sondern muß wesentlich andere Ursachen haben (vgl. Abschnitt VII).

3. Alle Kristallarten der unteren Hauptgruppe der Tabelle unterliegen bei geeigneter Steigerung des Systemsdrucks einem K-Zahl-Wechsel [4]  $\rightarrow$  [6], wobei die [6]-Modifikationen teils im Sn(weiß)-Typ, teils im NaCl-Typ kristallisieren. – Die für den K-Wechsel in dieser Stoffgruppe benötigten Transformationsdrucke sind in zweierlei Hinsicht interessant:  $\alpha$ ) Sie sind wesentlich größer als bei den Alkalihalogeniden,  $\beta$ ) sie sind, anders als bei den Alkalihalogeniden, vom dia-

dochen Austausch der A-Atome wie der X-Atome, sogar roh quantitativ, in gleicher Weise abhängig. Die atom- und bindungstheoretischen Folgerungen hieraus seien wiederum auf Abschnitt VII verschoben.

#### V. Drucktransformationen in Strukturen der normalen K-Zahl [12]

Die Tabellen 1 bis 4 enthalten Beispiele von Drucktransformationen [3]  $\rightarrow$  [4], [4]  $\rightarrow$  [6], [6]  $\rightarrow$  [8]  $\rightarrow$  [12]. Die in Abschnitt IV behandelte Druckhomologenregel läßt auch Drucktransformationen [2]  $\rightarrow$  [4] erwarten (z. B. für CO<sub>2</sub>). Wie aber verhalten sich Kristallgitter, die schon bei Normaldruck die K-Zahl [12] aufweisen, also typische Metalle, gegenüber weiterer Drucksteigerung? Hierzu gibt Tabelle 5 zwei verschiedenartige Beispiele<sup>(4,6)</sup>:

1. Tl kristallisiert bei Normaldruck in hexagonal-dichter Packung, also mit der K-Zahl [12]. Unter einem Druck von  $\sim 40$  kbar (korr. 37 kbar) transformiert die hexagonal-dichte Packung, unter Volumeneinsparung von  $\sim 1\%$ , in eine kubisch-dichte Packung. Der Elektronenzustand der Metallatome ist bei dieser leichten Packungsverdichtung als praktisch unverändert anzusehen.

2. Ganz anders das metallische Ce. Es kristallisiert bei Normaldruck in kubisch-dichter Packung mit  $a_0 = 5,16 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{Ce}} = 1,81 \text{ \AA}$ . Dieses Ce(I) geht bei  $\approx 10$  kbar und Normaltemperatur, unter der hohen Volumeneinsparung von 16%, in eine gleichfalls flächenzentriert-kubische Ce(II)-Form über mit  $a_0 = 4,81 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{Ce}} = 1,70 \text{ \AA}$ . Eine so große Volumeneinsparung ist bei einem ohnehin dicht gepacktem Metallgitter durch normale Packungsverdichtung nicht möglich. Sie läßt sich aber verstehen als Elektronentransfer:

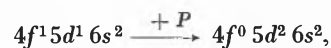


Tabelle 5. Drucktransformationen von Strukturen der K-Zahl [12]

1) Tl (hexagonal) [12]	$\xrightarrow[37 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}]{\Delta V \sim 1\%}$	Tl (kubisch) [12] ( <sup>4</sup> , S. 229, <sup>6</sup> , S. 323)
2) Ce <sub>I</sub> (flächenzentriert-kubisch) [12] $a_0 = 5,16 \text{ \AA}$ $r_{\text{Ce}} = 1,81 \text{ \AA}$ $4f^1 5d^1 6s^2$	$\xrightarrow[\sim 10 \text{ kbar} / 25^\circ\text{C}]{\Delta V \sim 16\%}$  $\xrightarrow[\sim 10 \text{ kbar} / 20^\circ\text{C}]{} $	Ce <sub>II</sub> (flächenzentriert-kubisch) [12] $a_0 = 4,84 \text{ \AA}$ $r_{\text{Ce}} = 1,70 \text{ \AA}$ $4f^0 5d^2 6s^2$

also als Druckabbau der 4f-Schale und demgemäß Verkleinerung des Metallradius (s. Tabelle).

Einen weiteren Elektronentransfermechanismus mit Verkleinerung des Metallradius und Erhöhung der Metallvalenz von 2+ → 3+ durch Druckeinwirkung machte T. HALL für Yb bekannt<sup>16a</sup>.

**VI. Drucktransformationen in ausgeprägt heterodesmischen Strukturen (Valenzhybridisierung)**

Die bisher diskutierten Ausgangs- und Hochdruckphasen sind, Graphit ausgenommen, wesentlich homodesmische Strukturen, d.h. ihre Valenzkräfte sind im

Kristallraum sowohl ± gleichartig wie ± gleichverteilt. Im folgenden werden Druckumwandlungen in ausgeprägt «heterodesmischen» Strukturen bekannt gemacht (Daten nach: <sup>3</sup>, S. 152, 165, 290, <sup>6</sup>, S. 403, <sup>10</sup>).

Tabelle 6 enthält ausgewählte Beispiele von Elementen der 4. bis 7. Spalte des Periodensystems als Ausgangsphasen der Druckumwandlung. Es handelt sich also um Stoffarten, die typische Molekelgitter mit kovalenter Bindung innerhalb der verschiedenartigen Molekelverbände bilden und, vor allem in ihren niederen Homologengliedern, bei Normaldruck ausgeprägte Vertreter der Nichtmetalle sind. Wie die Tabelle zeigt, werden auch sie, bei geeignet hohen Drucken, in den

Tabelle 6. Drucktransformationen ausgeprägt heterodesmischer, nicht-ionogener Strukturen

1) C (Graphit) [3+1] ( <i>sp</i> <sup>2</sup> -Hybrid + π)	$\xrightarrow[\sim 1200^\circ\text{C}]{\sim 50 \text{ kbar}}$	C (Diamant) [4] ( <i>sp</i> <sup>3</sup> -Hybrid)	$\xrightarrow[\sim 800^\circ\text{C}]{\sim 650 \text{ kbar}}$	C (metallisch)
2) <i>P</i> <sub>weiß</sub> (Molekülgitter) <i>P</i> <sub>rot</sub> ~ 20 kbar	$\xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\sim 12 \text{ kbar}}$	<i>P</i> <sub>schwarz</sub> (Halbleiter)	$\xrightarrow[\text{reversibel}]{\sim 83 \text{ kbar}}$	<i>P</i> <sub>metallisch</sub> (As-Typ)
			$\xrightarrow[\text{reversibel}]{\sim 125 \text{ kbar}}$	<i>P</i> <sub>metallisch</sub> (einfach-kubisch) ( <i>R</i> <sub>0</sub> = 6 · 10 <sup>-6</sup> Ω cm)
Bi (I)	$\xrightarrow{25 \text{ kbar}}$	Bi (II)	$\xrightarrow[\sim 125 \text{ kbar}]{> 25 \text{ kbar}}$	Bi III bis VIII
3) S (Molekülgitter)	$\xrightarrow{\sim 400 \text{ kbar}}$			<i>S</i> <sub>metallisch</sub>
Se (Kettengitter)	$\xrightarrow{\sim 125 \text{ kbar}}$			<i>Se</i> <sub>metallisch</sub> ; ( <i>R</i> <sub>0</sub> = 10 <sup>-4</sup> Ω cm)
4) J <sub>2</sub> (Molekülgitter)	$\xrightarrow{\sim 300 \text{ kbar}}$			J (metallisch) <i>R</i> <sub>n</sub> = 5 · 10 <sup>-4</sup> Ω cm
H <sub>2</sub> (Molekülgitter) (analog NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> usw.)	$\xrightarrow{18\,000 \text{ kbar}}$			H (metallisch) dichte Protonenpackung + Elektronengas
Allgemein: Nichtleiter	$\xrightarrow{+P}$	Halbleiter	$\xrightarrow{+P}$	Metall

*R*<sub>0</sub> = spezifischer Widerstand

<sup>10</sup> J.S. JAMESON, *Science* 139 (1963) 1291.

metallischen Zustand umgewandelt. Die hierfür benötigten Transformationsdrucke sind für diese typischen Nichtmetalle (C, P, S, J<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) allerdings sehr hoch. Im einzelnen:

Besonders aufschlußreich ist die mehrstufige Druckumwandlung  $P_4$  (weiß)  $\rightarrow$   $P$ (met). Sie verläuft sowohl von  $P$ (weiß) wie auch von  $P$ (rot) zu  $P$ (schwarz) und weiterhin über ein  $P'$ (met) mit As-Typ zu  $P$ (met) mit einfach-kubischer Zelle und guter metallischer Leitfähigkeit. Nachdem es neuerdings gelungen ist, die Umbildung  $P$ (weiß)  $\rightarrow$   $P$ (schwarz) auch ohne Druckerhöhung zu realisieren<sup>20a</sup>, kann wohl der Schluß gezogen werden, daß die in Tabelle 6 verzeichneten Reaktionsdrucke  $P$ (weiß)  $\rightarrow$   $P$ (schwarz) und  $P$ (rot)  $\rightarrow$   $P$ (schwarz) nicht als Gleichgewichtsdrucke, sondern als Aktivierung der Aufspaltung der Molekülverbände von  $P$ (weiß) und  $P$ (rot) anzusehen sind.

Gegenüber der komplizierten, stufenweisen Transformation  $P_4 \rightarrow P$ (met) scheint die Druckumwandlung von J<sub>2</sub> in den atomar-metallischen Zustand bei  $\approx 300$  kbar reaktionsmäßig einfach zu sein. Es ist jedoch zu vermuten, daß auch diese Umwandlung stufenweise erfolgt, wiewohl bisher Zwischenstufen anscheinend nicht gefunden wurden.

Im Gegensatz zu allen übrigen Beispielen der Tabelle ist die Druckzahl für die Transformation  $H_2 \rightarrow H$ (met) nicht experimentell realisiert worden, sondern aus allgemeinen Zustandsgleichungen errechnet bzw. abgeschätzt und entsprechend unsicher (vgl. <sup>3</sup>, S. 152, 165 und 290). Vermutlich läßt sich der errechnete sehr hohe Druck auf klassisch physikalisch-chemischem Wege überhaupt nicht erreichen (die größten durch klassisch-chemische Explosionen zurzeit erreichten Schockwellendrucke betragen einige Megabar), sondern nur mittels atomarer Explosionen, entsprechend den Zustandsbedingungen im Innern der Fixsterne.

Aus Tabelle 6 folgt überzeugend, daß bei genügend hohen Drucken offenbar alle Stoffe, auch die extremsten Nichtmetalle, in den metallischen Zustand überführbar sind. Strukturell und valenzmäßig entspricht der im allgemeinen sukzessiven Umwandlung der verschiedenen Valenzzustände in den dichtgepackten, hochkoordinierten Metallzustand eine *stufenweise Erhöhung der K-Zahlen der «charakteristischen» Gitterkomplexe und eine sukzessive Hybridisierung von innermolekularer Kovalenz und zwischenmolekularer Nebenvalenz* (bzw. die sukzessive Ausbildung von Resonanzverknüpfungen<sup>20b,c</sup>), analog z.B. der *Druckhybridisierung* der heterodesmischen ( $sp^2 + \pi$ )-Valenz des Graphits zum idealen  $sp^3$ -Hybrid des Diamanten und dessen weitere Valenzumformung zum metallischen C (vgl. Tabelle 3).

Entsprechend der «Druckhomologenregel» sollte der *benötigte Transformationsdruck*, für vergleichbare Temperaturen und gleichen Grad der Valenzhybridisierung,

in den Homologenreihen N, P, As, Sb, Bi (desgl. O, S, Se, Te und F, Cl, Br, J) *vom jeweils höheren Homologen zum jeweils niederen Homologen ansteigen* (vgl. auch IV a).

Erweitern wir schließlich den bisher fast ausschließlich betrachteten Druckeinfluß auf das Strukturkoordinations- und Valenzverhalten der Materie um den im allgemeinen antagonistischen Temperatureinfluß (Temperaturkoordinationsregel), so ergibt sich, daß *bei geeignet kombinierten Drucken und Temperaturen jedem Stoff jeder Zustand aufgezwungen werden kann*, vom extremsten Gas bzw. Molekelgitter bis zum typischen Metall!

## VII. Zur valenztheoretischen Deutung der Druckkoordinationsregel

Eine thermodynamische Begründung für die hier behandelte Druckkoordinationsbeziehung hat M. J. BUERGER versucht<sup>10</sup>. Hiernach gilt für das *Transformationsgleichgewicht*:

$$\Delta G = \Delta U - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V = 0$$

( $G$  = Gibbs'sche freie Energie bzw. freie Enthalpie;  $U$  = innere Energie = Maß für die Bindungsstärke im Koordinationskomplex). Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges wird die Hochdruckphase die spezifisch dichter gepackte Phase sein. Da somit  $P \cdot \Delta V =$  negativ und hier im allgemeinen auch  $\Delta S =$  negativ, so muß  $\Delta U$  positiv sein. Das besagt nach M. J. BUERGER<sup>10</sup>, daß die Hochdruckphase im allgemeinen die *höher zählige Koordination* aufweisen wird.

Eine konkrete strukturelle Erklärung der  $K$ -Zahl-Erhöhung durch den Druck hat R. H. WENTORF<sup>5</sup> angedeutet. Er möchte die  $K$ -Zahl-Erhöhung auf eine bevorzugte Komprimierung und demgemäß Verkleinerung der voluminösen Anionen zurückführen. Eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der bekannten Kompressibilitäten z.B. von KBr, KJ und MgO zeigt jedoch, daß selbst bei Umrechnung der gesamten Volumenverkleinerung der Elementarzelle der Hochdruckphase allein auf die Anionen, der kritische Radienquotient  $r_K/r_A$  der Transformation  $[6] \rightarrow [8]$  im allgemeinen nicht erreicht wird.

Im folgenden soll versucht werden, die «Druckkoordinationsregel» (und damit z.T. auch die «Drucktemperaturregel») aufgrund der hier vorgetragenen (vgl. Tabellen 1 bis 6) konkreten Druckabhängigkeiten kristallphysikalischer Eigenschaften (Gang des elektrischen Widerstands, sukzessive Rotverschiebung der Absorptionskanten, sukzessive Zunahme der Opazität, Blauverschiebung charakteristischer Absorptionsbanden, Erhöhung der Metallvalenz z.B.  $Ce^{(3)} \rightarrow Ce^{(4)}$  durch Elektronensprung  $f^0 d^1 s^2 \rightarrow f^1 d^2 s^2$ ) und ihrer unmittelbaren Auswirkungen auf den *Zustand der Valenzelektronen* zu verstehen. Das ergibt:

Gemäß Tabelle 3 und Tabelle 4 (untere Gruppe) durchlaufen typisch homodesmisch-kovalente *Kristall-*

<sup>20</sup> a) H. KREBS, *Anorg. Chem.* 1955, Bel. 280, S. 119. – b) H. KREBS, *Angew. Chem.* 70 (1958) 615–25. – c) H. KREBS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1925–34.

gitter (z. B. C, Si bzw. InP, AlSb), mit steigendem Druck ganz analoge Änderungen ihres Valenzzustandes von unpolar zu Metallisch, wie die Glieder der steigenden Homologenreihen C–Si–Ge–Sn bzw. AlSb, GaSb, InSb bzw. InP, InAs, InSb bei Normaldruck. Hierbei verschiebt sich die Absorptionskante teils stetig, teils sprunghaft ins IR, der elektrische Widerstand nach kleineren  $R_0$ -Werten.

Gemäß Tabelle 6 gehen ausgeprägte heterodesmische Molekelgitter im weiteren Sinne (also Kristallgitter kovalent verknüpfter, endlicher Molekelverbände verschiedenster Art und Größe) bei geeignet hohen Drucken, unter sukzessiver Kovalenz-Nebervalenz-Hybridisierung und Rotverschiebung der Absorptionskante, in den hochkoordinierten, opaken, metallischen Zustand über.

Gemäß Tabelle 4 schließlich wandeln sich typische Ionengitter, bei geeignet hohen Drucken, unter stetiger bzw. sprunghafter Rotverschiebung der Absorptionskante und entsprechender Zunahme der Opazität und elektrischen Leitfähigkeit, in den metallischen Zustand um.

Es lassen sich somit Kristalle aller drei Valenzhaupttypen, also Ionengitter, unpolare Gitter und Molekelgitter, durch genügend hohe Drucke in den vierten Valenzhaupttypus, den Metallzustand, überführen. Diese Valenztransformation bedeutet insbesondere für die ionogene Valenz sowohl eine Packungsverdichtung ( $K$ -Zahl-Erhöhung) als auch eine Lockerung der Bindung der Valenzelektronen vom Anion, also eine Tendenz zur Gleichverteilung der Valenzelektronen im Kristallraum. Die bei idealer Ionenbildung völlig zur Anionenschale gehörenden Valenzelektronen kehren mit zunehmendem Druck also zunehmend in den Elektronenverband des Kations zurück. Das besagt:  $r_K$  wird relativ größer,  $r_A$  relativ kleiner, der Radienquotient  $r_K/r_A$

größer, der Bindungszustand unpolarer, aber zugleich auch metallischer.

Betrachten wir zunächst nur den Fall mäßiger Druck-erhöhung, also mäßiger Rückverschiebung des oder der Valenzelektronen zum Kation, so können wir die Madgusschen kritischen Radienquotienten  $r_K/r_A$  sicherlich noch als gültig ansehen. Nehmen wir weiterhin eine relative Anion → Kation-Verschiebung der Valenzelektronen von z. B. nur 0,1 Å an, d. h. eine Verkleinerung von  $r_A$  um 0,1 Å und eine Vergrößerung von  $r_K$  um 0,1 Å, so ergäbe sich, ohne eine entsprechend große Absolutänderung der Zellenperiode, eine Vergrößerung von  $r_K/r_A$ , die vollständig genügen würde, um den  $K$ -Zahl-Sprung [6] → [8] z. B. für die Rb- und K-Halogenide zu erklären, nicht aber z. B. eine [6] → [8]-Transformation des NaCl. Letzterer Transformationsdruck ist anscheinend noch nicht genau bestimmt worden, doch liegt er sicher oberhalb 100 kbar.

Die vorstehenden Ausführungen dürften gezeigt haben, daß sich die  $K$ -Zahl-Regel für alle Substanzgruppen bewährt und daß die üblichen kristalchemischen und valenzchemischen Vorstellungen wenigstens bis zu einigen 100 kbar weitgehend brauchbar bleiben.

Die Ausführungen dürften weiter gezeigt haben, daß die modernen Hochdruck-Hochtemperatur-Arbeitsmethoden in relativ wenig Jahren zu einer erstaunlichen Ausweitung unserer Kenntnisse vom Verhalten der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur geführt haben und daß eine steile weitere Entwicklung zu erwarten ist, die vor allem zwei großen Arbeitsgebieten zugute kommen dürfte, das ist einerseits die systematische Synthese neuer Hochdruckphasen, insbesondere neuer technischer Werkstoffe, mit neuartigen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten und zum andern die experimentelle Mineralogie, Petrologie und Geochemie der tieferen und tiefsten Erdschichten.

## 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

### Einführung neuer Sauerstoff-Funktionen in Carotinoiden \*

Verschiedene Forschergruppen haben sich mit der Einführung von Sauerstoff-Funktionen in das  $\beta$ -Carotin-Molekül beschäftigt<sup>1-4</sup>. Dabei zeigte sich, daß sowohl Carbonyl- als auch Hydroxylgruppen eingeführt werden können, ohne daß das konjugierte System verändert wird.

So z. B. haben L. WALLCAVE und L. ZECHMEISTER<sup>1</sup> 4-Hydroxy- $\beta$ -Carotin aus Retrodehydro- $\beta$ -Carotin durch Behandeln mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. 4-Keto- $\beta$ -Caro-

tin und 4,4'-Diketo- $\beta$ -Carotin stellten F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER<sup>2</sup> aus  $\beta$ -Carotin dar.

O. ISLER<sup>3</sup> gelang die Synthese des 4,4'-Diketo- $\beta$ -Carotins aus Isozeaxanthin durch Oxydation mit  $\text{MnO}_2$ .

\* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. November 1963.

<sup>1</sup> L. WALLCAVE und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4495; F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER, ebenda 78 (1956) 3188.

<sup>2</sup> F. J. PETRACEK und L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1427.

<sup>3</sup> O. ISLER, *Chimia* 4 (1956) 97.

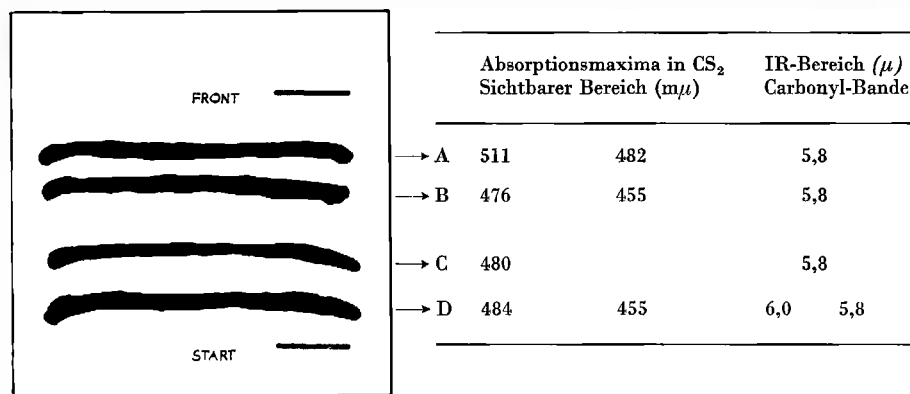


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der Zone 2 aus Säulenchromatogramm. I.aufmittel: Benzol

Einen einfachen Weg zur Darstellung der 4,4'-Keto- und 4,4'-Hydroxyderivate beschrieben BODEA, NICOARA, TAMAS und MANTSCH<sup>4</sup>, indem sie  $\beta$ -Carotin mit Tetralinhydroperoxyd oxydierten.

Gemeinsam ist allen diesen Reaktionsprodukten, daß der Sauerstoff in 4-Stellung eintritt, während bei natürlichen O-haltigen Carotinoiden die Sauerstoff-Funktion hauptsächlich in 3-Stellung liegt. Uns interessierte aus verschiedenen Gründen, in welche Stellung der Sauerstoff eintritt, wenn bereits an definierten Stellen des Ringes Sauerstoff-Funktionen vorhanden sind. Insbesondere suchten wir zu ergründen, welche Produkte bei der Oxydation von  $\beta$ -Carotinepoxyden entstehen können.

KARRER und JUCKER<sup>5</sup> stellten das Mono- und Di-epoxyd des  $\beta$ -Carotins durch Behandeln mit Phthalmonopersäure in ätherischer Lösung dar. Bei der Auftrennung der Reaktionsprodukte in der Chromatographiersäule [Füllmaterial: Ca(OH)<sub>2</sub>; Laufmittel: Petroläther] erhielten KARRER und JUCKER folgende nach abnehmender Polarität geordnete Zonen:

1. Zone	2 cm	orange-gelb
2. Zone	4 cm	rot-orange
3. Zone	3 cm	gelb
4. Zone	8 cm	orange
5. Zone	9 cm	orange
6. Zone	2 cm	gelb

Aus Zone 4 konnte Luteochrom isoliert werden. Zone 5 bestand hauptsächlich aus  $\beta$ -Carotindiepoxyd, während in Zone 6  $\beta$ -Carotinmonoepoxyd gefunden wurde. Die Zonen 1, 2 und 3 wurden von KARRER und JUCKER nicht genau identifiziert. Die Vielfalt der Zonen läßt erkennen, daß die Reaktion nicht eindeutig verläuft.

Den polaren Produkten, die im obersten Teil der Säule haften, galt unser Interesse. Die Methode zur Epoxylier-

ung haben wir von KARRER und JUCKER übernommen. Bei der ersten Auftrennung in der Chromatographiersäule verwandten wir mit Erfolg basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck-Aktivität IV und als Laufmittel Petroläther. Die hierbei entstehenden obersten Zonen 1 und 2 (beide rot-orange) wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt (Plattenmaterial Kieselgel G; Laufmittel: Benzol). Dabei zeigte sich, daß Zone 2 neben mehreren anderen Produkten aus vier Hauptprodukten bestand (Abb. 1).

Auch die Zone 1 ließ sich auf der Dünnschichtplatte unter gleichen Bedingungen in mehrere Produkte auftrennen. Die IR-Spektren dieser Carotinoide aus Zonen 2 und 1 zeigten markante Carbonyl-Banden zwischen 5,8  $\mu$  und 6,0  $\mu$ .

Die neuen Zonen A, B, C und D (Abb. 1) wurden gemeinsam zwei Stunden mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und die Reaktionsprodukte auf der Dünnschichtplatte getrennt (Abb. 2). Von den fünf Hauptzonen wurden wieder die Spektren des sichtbaren und des IR-Bereiches aufgenommen.

Außer bei Zone A<sub>red</sub> (Abb. 2) waren bei allen Zonen die Carbonyl-Peaks verschwunden. Das Auftreten von signifikanten Peaks im Bereich der C-OH-Valenzschwingung und der OH-Valenzschwingung nach der Reduktion ist eine Bestätigung für das ursprüngliche Vorhandensein von Carbonylgruppen ebenso wie das Anwachsen des polaren Charakters bei den reduzierten Verbindungen. Auffällig ist, daß sich die Reduktionsprodukte nach Lage ihrer längswelligen Absorptionsmaxima in zwei Gruppen einteilen lassen:

- Verbindung mit einem längswelligen Absorptionsmaximum um 500 m $\mu$  in CS<sub>2</sub>;
- Verbindung mit einem längswelligen Absorptionsmaximum um 450 m $\mu$  in CS<sub>2</sub>.

Diese Spektren ließen den Schluß zu, daß das konjugierte System erhalten geblieben war. Auf Grund der Verschiebung der Maxima gegenüber  $\beta$ -Carotin vermuten wir, daß hauptsächlich Carotinoide mit neun konjugierten

<sup>4</sup> BODEA, NICOARA, TAMAS und MANTSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 627 (1959) 237.

<sup>5</sup> KARRER und JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 427.

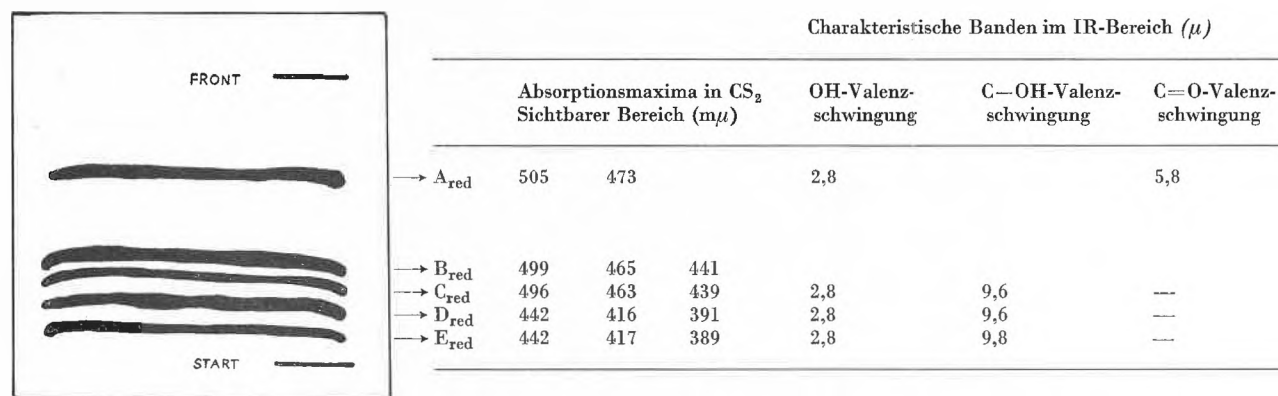


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm der Reduktionsprodukte aus Zone 2. Laufmittel: Petroläther, Benzol, Alkohol 10 : 2 : 1

Doppelbindungen (Violaxanthintyp) und solche mit sieben konjugierten Doppelbindungen (Auroxanthintyp) entstehen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß es sich bei den C=O-haltigen Carotinoiden um Epoxy-Carbonyl-Carotinoide handeln kann. Diese lassen sich, wie gezeigt wurde, zu den entsprechenden OH-Verbindungen reduzieren. Es konnte bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, in welche Stellung die neue Sauerstoff-Funktion eingetreten ist. Auf Grund der Tatsache, daß eine Verzweigung, Doppelbindung oder Epoxy-

Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zur OH-Gruppe die Bande der C—OH-Valenzschwingung in Richtung auf größere Wellenlängen verschiebt, ist eher anzunehmen, daß die OH-Funktion bei Zonen C<sub>red</sub> und D<sub>red</sub> (Abb. 2) in 3-Stellung eingetreten sein kann. Die endgültige Abklärung dieser Fragen ist zurzeit im Gange.

Wir danken der Firma F. Hoffmann-La-Roche, Basel für ihre weitgehende Unterstützung dieser Arbeiten aufs beste.

E. C. GROB und W. SIEKMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

## Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent\*

### Summary

Thin polycrystalline sheets of pure silver bromide have been developed indirectly at the contact of a platinum wire connecting the crystal with a photographic developer. During the development the crystal was exposed several times to an intensive flash of white light.

A sudden decrease of the electrical current measured during the development shows that fewer bromide ions leave the crystal at the moment of exposure. A mechanism is discussed involving the trapping of bromide ions by positive holes.

Dans une note précédente<sup>1</sup>, nous avons décrit quelques expériences effectuées avec un dispositif de développement indirect, un fil de platine reliant une plaque polycristalline mince de bromure d'argent pur à un révélateur photographique.

Nous avons déduit de ces expériences que l'intensité du courant de développement est déterminée par le nombre d'ions bromure qui quittent le cristal pour passer en solution.

Dans une nouvelle série d'expériences nous avons exposé le cristal, à plusieurs reprises, pendant le développement, à la lumière d'un flash électronique<sup>2</sup>.

Chaque fois que le cristal est éclairé on constate une brusque diminution de l'intensité du courant de développement (voir les flèches verticales sur les graphiques des figures 1 et 2 indiquant le moment de l'exposition). Cette chute de courant varie suivant les conditions, mais peut tomber dans certains cas à la moitié de la valeur précédant l'exposition.

Dans la première partie du développement, région où la courbe a une pente faible, la diminution d'intensité du courant après chaque éclairage a toujours la même valeur. En revanche, lorsque le développement est continué jusqu'à ce que le grain d'argent se développe à la face inférieure (région de pente forte de la courbe de la figure 1), la diminution du courant s'atténue progressivement pour tendre vers zéro après un développement de plusieurs heures.

\* Reçu le 26 décembre 1963.

<sup>1</sup> R. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 56-9.

<sup>2</sup> Le développement a été effectué comme précédemment. Le flash électronique était placé à 20 cm au-dessus de la plaque mince de AgBr flottant sur de l'eau ce qui correspondait à une puissance de 10<sup>8</sup> lux pendant 1/1000<sup>e</sup> de seconde.

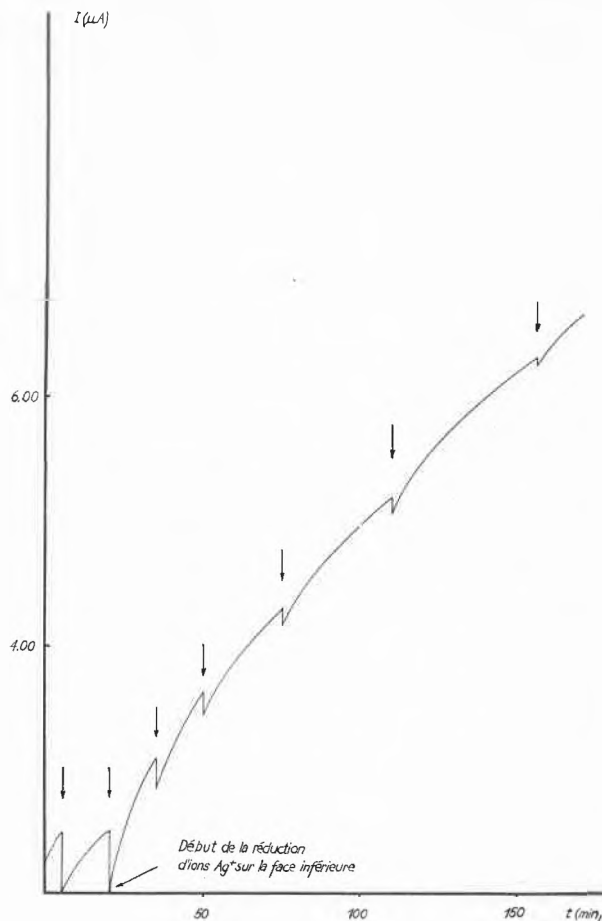


Fig. 1

Dans la première partie du développement (réduction d'ions argent sur la face supérieure de la plaque de  $\text{AgBr}$ ), le temps nécessaire pour que l'intensité du courant reprenne la valeur qu'elle avait immédiatement avant l'exposition est de l'ordre d'une vingtaine de minutes.

L'application d'une différence de potentiel plus élevée que celle qui correspond au pouvoir réducteur du révélateur photographique, soit 6 Volts au lieu de 300 mV, donne le même résultat dans un temps plus court.

La diminution d'intensité accompagnant l'exposition à la lumière d'un flash n'est pas due à une élévation de température et ne varie pas avec le carré de la distance entre le flash et le cristal, mais d'une manière approximativement linéaire. La diminution d'intensité par exposition à la lumière blanche ne se présente pas pour des plaques cristallines épaisses<sup>3</sup> (10–20 mm) traitées de la même manière que les plaques minces. Elle n'est pas modifiée si la goutte de liquide placée au contact du fil de platine et du  $\text{AgBr}$  est remplacée par un accepteur de brome (solution de  $\text{NaNO}_2$  à 20%) et elle est indépendante de la température de la plaque cristalline entre 6 et 60°C.

L'effet n'est pas modifié non plus si la région de contact entre le fil de platine et le cristal est protégée de la lumière par un écran de papier noir.

Nous pensons que la brusque diminution de l'intensité du courant (nous ne l'avons pas observée pour des puissances de  $10^2$  à  $10^3$  lux) est due à une diminution importante du nombre d'ions bromure pouvant quitter le cristal.

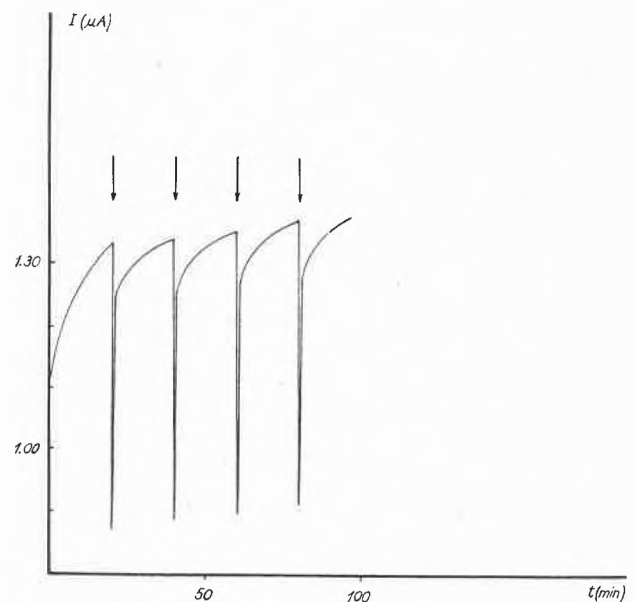


Fig. 2

La capture de trous positifs par des ions bromure de surface a été invoquée par MITCHELL<sup>4</sup>. Il se pourrait réciproquement que les trous positifs libérés lors de l'exposition se combinent partiellement avec des ions bromure de surface et empêchent ces derniers de quitter le cristal. Cette hypothèse est en accord avec l'observation que  $\Delta I$  s'atténue au fur et à mesure que l'argent réduit progresse en profondeur dans le cristal de  $\text{AgBr}$  ainsi qu'avec le fait que  $\Delta I$  ne varie pas avec le carré de la distance entre le flash et le cristal.

Des essais conduisant éventuellement à une interprétation théorique plus complète seront poursuivis dans nos laboratoires.

Nous remercions Monsieur le Professeur CH. G. BOISSONNAS des conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

<sup>3</sup> Préparées selon la méthode de S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308, et polies sur velours de soie imprégné d'une solution de KCN 1-N.

<sup>4</sup> J. W. MITCHELL, *Photographic Sensitivity, Rep. Progr. Physics* 20 (1957) 433–515. J. W. MITCHELL, *J. Physic. Chem.* 66 (12) (1962) 2359–67.

R. STEIGER

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

# Die Bedeutung der Solvation von Gruppen mit Ionenladungen in organischen Verbindungen für die Substituenteneffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten\*

Herrn Professor Dr. G. SCHWARZENBACH  
zum 60. Geburtstag gewidmet

I. Ein relativ weit entfernter Substituent kann auf die Affinität oder die Reaktivität einer anderen funktionellen Gruppe auf verschiedene Arten einen Einfluß ausüben. Eine der wichtigsten bildet der elektrostatische Feldeffekt<sup>1</sup>. So erzeugt z.B. die Einführung der positiv geladenen Trimethylammonio-Gruppe  $N(CH_3)_3^+$  eine Erhöhung der Aciditätskonstante einer organischen Säure sowie eine Beschleunigung der alkalischen Hydrolyse des entsprechenden Esters, da das Proton abgestoßen und das Hydroxylion angezogen wird. Die Substitution eines Halogenatoms am aromatischen Ring erhöht die Acidität der Benzoesäure, des Phenols oder des Anilinium-Ions infolge der elektrostatischen Wirkung des C-Hal-Dipols auf das Proton. Während viele Gruppen neben dem Feldeffekt vor allem noch einen beträchtlichen mesomeren Effekt ausüben, darf man im Fall eines gesättigten Substituenten des Typs  $NR_3^+$  annehmen, daß praktisch nur der Feldeffekt eine Rolle spielt – möglicherweise neben einem mit der Entfernung rasch abklingenden induktiven Effekt, der durch die Atomkette fortgepflanzt wird<sup>2,3</sup>.

In fast allen theoretischen Diskussionen war bis vor kurzem angenommen worden, daß die Größe des Feldeffektes unter sonst gleichen Bedingungen nur durch die Ladung des Substituenten bestimmt wird und kaum von dessen chemischer Natur abhängig ist<sup>1,2,3,4,5</sup>. Ebenso erwartete man, daß die elektrostatische Wechselwirkung von Substituentenladungen mit Metallionen, die Komplexbildungsgleichgewichte eingehen, in erster Näherung nur von der Ladung der betreffenden Metallionen abhängig und von deren chemischer Natur unabhängig sein müßte. SCHWARZENBACH und SCHNEIDER<sup>6</sup> bestimmten die Komplexbildungskonstanten der Ionen



und



mit einer ganzen Reihe von Metallionen. Überraschenderweise fanden sie, daß die abstoßende Wirkung der  $N(CH_3)_3^+$ -Gruppe die Komplexbildung aller zweiwertigen Metallionen keinesfalls im gleichen Maße erschwert. So wird z.B.  $Ba^{++}$  viel schwächer abgestoßen als  $Ca^{++}$  und letzteres wiederum schwächer als  $Mg^{++}$  oder  $Zn^{++}$ . SCHWARZENBACH und SCHNEIDER deuteten diese Befunde durch das Vorhandensein beträchtlicher Unterschiede in der abschirmenden Wirkung der Solvathüllen dieser Metallionen.

Erst seit wenigen Jahren stehen quantitative experimentelle Daten zur Verfügung, in denen die Substituenteneinflüsse von  $-N(CH_3)_3^+$  und  $-NH_3^+$  auf die gleiche Reaktion unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen werden<sup>7</sup>. Trotz der gleichen Ladung und der chemischen Ähnlichkeit weichen auch die Wirkungen dieser beiden Gruppe stark voneinander ab. Inzwischen sind weitere Arbeiten erschienen, die ebenfalls Material zu diesem Thema präsentieren. Es soll der Zweck dieser Arbeit sein, zunächst alle nun vorhandenen Resultate zusammenfassend zu diskutieren und schließlich einige weitere Folgerungen zum Problem der Substituenteneinflüsse auf aromatische Systeme abzuleiten.

II. Während aus den früheren Messungen bei konstanter Ionenstärke an den Phenylendiaminen keine sicheren Schlüsse gezogen werden konnten<sup>8</sup>, ermöglicht erst die Bestimmung der thermodynamischen  $pK$ -Werte (Extrapolation auf  $I = 0$ ) den sicheren Nachweis, daß der Substituent  $-NH_3^+$  sowohl von der *meta*- als auch von der *para*-Stellung aus die Acidität des Anilinium-Ions wesentlich schwächer erhöht als die Gruppe  $-N(CH_3)_3^+$ .<sup>7</sup> Tabelle 1 enthält die Logarithmen der gefundenen relativen Aciditätskonstanten

$$\log K_{rel} = \log (K/K_{unsubst}),$$

wobei mit  $K_{unsubst}$  der für die unsubstituierte Säure gemessene Wert bezeichnet ist. Beim Nachschlagen der  $pK$ -Werte der substituierten Essigsäuren ergibt sich ferner, daß auch bei diesen  $\log K_{rel}$  (s. Tabelle 1) für  $-N(CH_3)_3^+$  größer ist als für  $-NH_3^+$  (Glycin:  $pK = 2,35^9$ , Betain:  $1,84^{10}$ , Essigsäure:  $4,76^9$ ). Besonders starke Unterschiede der Wirkungen von  $-N(CH_3)_3^+$  und  $-NH_3^+$

\* Eingegangen am 7. Februar 1964.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH, *Z. physik. Chem. A* 176 (1936) 133.

<sup>2</sup> C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (New York) 1953.

<sup>3</sup> J. D. ROBERTS und W. T. MORELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2167. J. D. ROBERTS und R. A. CARBONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5554.

<sup>4</sup> A. V. WILLI, *Chimia* 13 (1959) 257, 285.

<sup>5</sup> A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2019, 2032.

<sup>6</sup> G. SCHWARZENBACH und W. SCHNEIDER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1931.

<sup>7</sup> A. V. WILLI, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 27 (1961) 233

<sup>8</sup> A. V. WILLI und WALTER MEIER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 318.

<sup>9</sup> G. KORTÜM, W. VOGEL und K. ANDRUSSOW, *Dissoziationskonstanten organischer Säuren in wässriger Lösung*, Butterworth, London 1961.

<sup>10</sup> O. WEIDER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 263.

treten in den von BRICKMAN, JOHNSON und RIDD<sup>11</sup> gemessenen Nitrierungsgeschwindigkeiten der entsprechend substituierten Benzole auf.

Wegen des Fehlens direkt vergleichbarer Daten zur Nitrierungsgeschwindigkeit des unsubstituierten Benzols wurde bei der Berechnung der  $\log K_{\text{rel}}$ -Werte in Tabelle 2 folgendermaßen vorgegangen: Die von ROBERTS, SANFORD, SIXMA, CERFONTAIN und ZACT<sup>12</sup> angegebene Hammett-Gleichung für die Nitrierung ( $\log k_{\text{rel}} = 7,223 \sigma + 0,031$ ) lieferte bei Einsetzen von  $\sigma = +0,71$  einen Wert für die Substituentenwirkung von  $m\text{-NO}_2$ . Von diesem konnte man mit Hilfe der von BRAND und PATON<sup>13</sup> bestimmten relativen Nitrierungsgeschwindigkeit  $k_{\text{NO}_2}/k_{\text{NMe}_3} = 1,8$  zur  $m\text{-N(CH}_3)_3^+$ -Gruppe übergehen, wodurch der Anschluß an die Daten von BRICKMAN, JOHNSON und RIDD für die  $k$ -Werte der  $\text{N(CH}_3)_3^+$ - und  $\text{NH}_3^+$ -substituierten Verbindungen hergestellt war. Wenn auch die so erhaltenen  $\log k_{\text{rel}}$ -Werte nur größenordnungsmäßig richtig sind, so dürften doch die Fehler bei der Bildung der Quotienten aus den Wirkungen von  $\text{-N(CH}_3)_3^+$  und  $\text{-NH}_3^+$  sich zum größten Teil wegheben.

Tabelle 1. Substituentenwirkungen auf Ionisationskonstanten in Wasser bei 25°<sup>7</sup>

	$\text{-NH}_3^+$ $\log K_{\text{rel}}$	$\text{-N(CH}_3)_3^+$ $\log K_{\text{rel}}$	$q_3$	$\text{N(CH}_3)_2\text{H}^+$ $\log K_{\text{rel}}$ (geschätzt)	$q_2$
1-Stellung in Essigsäure	2,41	2,92	1,21	2,75	1,14
$m$ -Stellung in Anilin	2,063	2,620	1,27	2,43	1,18
$p$ -Stellung in Anilin	1,634	2,457	1,50	2,18	1,34

Tabelle 2. Substituentenwirkungen auf die Geschwindigkeit der Nitrierung in 98 % Schwefelsäure bei 25°<sup>11</sup>

	$\text{-NH}_3^+$ $\log k_{\text{rel}}$	$\text{-N(CH}_3)_3^+$ $\log k_{\text{rel}}$	$q_3$
$m$ -Stellung am subst. Benzol	(- 3,77)	(- 5,35)	1,42
$p$ -Stellung am subst. Benzol	(- 3,68)	(- 5,98)	1,62

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen des <sup>19</sup>F-Kernresonanz-Signals *meta*-substituierter Fluorbenzole relativ zu Fluorbenzol<sup>14</sup>

Lösungsmittel	$\text{-NH}_3^+$	$\text{-N(CH}_3)_3^+$	$q_3$
Methanol	- 3,63	- 5,95	1,64
75 % wäß. Methanol	- 3,40	- 6,18	1,81

<sup>11</sup> M. BRICKMAN, S. JOHNSON und J. H. RIDD, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 228. Vortrag von J. H. RIDD auf dem Symposium über Nitroverbindungen in Warschau 1963, siehe *Chem. Eng. News* 1963 (Nov. 4) 48.

<sup>12</sup> J. D. ROBERTS, J. K. SANFORD, F. L. J. SIXMA, H. CERFONTAIN und R. ZACT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4525.

<sup>13</sup> J. C. D. BRAND und R. P. PATON, *J. Chem. Soc.* 1952, 281.

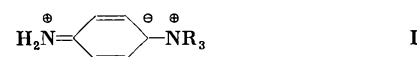
<sup>14</sup> R. W. TAFT, E. PRICE, I. R. FOX, I. C. LEWIS, K. K. ANDERSEN und G. T. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 709.

Weiterhin haben TAFT und Mitarbeiter<sup>14</sup> festgestellt, daß auch das <sup>19</sup>F-Kernresonanz-Signal im substituierten Fluorbenzol unter der Einwirkung von  $m\text{-NH}_3^+$  viel schwächer verschoben wird als unter der Einwirkung von  $m\text{-N(CH}_3)_3^+$  (Tabelle 3). Die theoretische Deutung aller dieser Beobachtungen betrifft zweifellos auch hier die Solvataion der Substituentenladung. Offenbar bildet jede NH-Bindung eine H-Brücke zum O-Atom einer Lösungsmittel-Molekel. Dabei gruppieren sich die Lösungsmittel-Dipole in solcher Weise um die zentrale positive Ladung, daß deren Wirkung stark abgeschwächt wird. Eine entsprechende Solvataion der  $\text{N(CH}_3)_3^+$ -Gruppe ist nicht möglich\*. Wie bereits in der früheren Arbeit erwähnt<sup>7</sup>, werden diese Schlußfolgerungen auch durch einige Ergebnisse physikalisch-chemischer Messungen anderer Art unterstützt<sup>15, 16</sup>.

Aus den Tabellen 1, 2 und 3 ist zu ersehen, daß der Quotient

$$q_3 = (\log K_{\text{rel}})_{\text{NMe}_3} / (\log K_{\text{rel}})_{\text{NH}_3} \quad (1)$$

(bzw. das Verhältnis der entsprechenden chemischen Verschiebungen in Tabelle 3) in allen Beispielen in der gleichen Größenordnung liegt – trotz der Unterschiede im Lösungsmittel. Wenn man von der Formulierung ausgeht, daß  $\text{-NH}_3^+$  eine kleinere effektive Substituentenladung besitzt als  $\text{-N(CH}_3)_3^+$ , dann darf man erwarten, daß  $q_3$  im gleichen Lösungsmittel und bei der gleichen Temperatur in erster Näherung konstant ist, sofern der Substituent im wesentlichen nur durch seinen direkten Feldeffekt wirkt. Für die substituierten Essigsäuren und für die *meta*-substituierten Anilinium-Ionen befinden sich die  $q_3$ -Werte sehr nahe beieinander. Im Fall der *para*-substituierten Anilinium-Ionen liegt  $q_3$  jedoch wesentlich höher. Hier kommen zunächst zwei Möglichkeiten der theoretischen Erklärung in Frage: 1. Die besondere räumliche Orientierung des geladenen Substituenten und seiner Solvathülle relativ zur reagierenden Gruppe hat im Fall der *para*-Stellung die größere Ladungsabschirmung zur Folge. 2. Auf der basischen Seite der Gleichgewichte spielen mesomere Grenzformeln des Typs I



eine kleine, jedoch nicht vernachlässigbare Rolle. Die zusätzliche Stabilisierung der freien Base durch elektrostatische Wechselwirkung der Substituentenladung mit der negativen Partialladung auf dem benachbarten C-Atom erzeugt einen weiteren aciditätserhöhenden Einfluß. Da dieser wiederum der effektiven Substituenten-

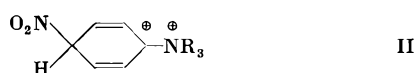
\* INGOLD und Mitarbeiter hatten schon vor längerer Zeit bei der Deutung der dirigierenden Wirkung der Substituenten bei der Nitrierung von Benzylamin-Derivaten auf die mögliche Rolle der Solvataion der NH-Bindungen über H-Brücken hingewiesen. F. R. GOSS, C. K. INGOLD und I. S. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1926, 2440.

<sup>15</sup> A. F. TROTMAN-DICKENSON, *J. Chem. Soc.* 1949, 1293.

<sup>16</sup> R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2965.

ladung proportional sein sollte, kann nur dann ein höheres  $q_3$  resultieren, wenn die zusätzliche Annahme gemacht wird, daß die positiv geladene Gruppe auch noch eine etwas stärkere Beteiligung der Grenzformel I induziert. (Der durch Wechselwirkung von Feldeffekt und Mesomerie zustande kommende Anteil des Substituenteneinflusses muß dann etwa mit dem Quadrat der effektiven Substituentenladung wachsen.) Auf diese Möglichkeit wird im Abschnitt 3 näher eingegangen.

Auch bei den Daten für die Nitrierung ist im Fall der *para*-Stellung  $q_3$  deutlich größer (Tabelle 2). Für den Übergangszustand mit seinem leicht beweglichen Elektronensystem kommt dort zweifellos die entsprechende Deutung der Wechselwirkung der Substituentenladung mit der positiven Partialladung auf dem benachbarten C-Atom (siehe Grenzformel II der durch Addition von  $\text{NO}_2^+$



an das aromatische System entstehenden Zwischenstufe) in Frage. Diese Folgerung zogen ROBERTS, CLEMENT und DRYSDALE<sup>17</sup> aus der Tatsache, daß die  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe die Nitrierung an der entfernteren *para*-Stellung stärker verlangsamt als an der *meta*-Stellung, da offenbar die Energie des Übergangszustandes der *para*-Nitrierung durch die elektrostatische Abstoßung stärker erhöht wird.

III. Man darf erwarten, daß die Gruppe  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  ebenfalls einen stärkeren elektrostatischen Substituenteneffekt erzeugt als die Gruppe  $\text{NH}_3^+$ , da die erstere nur durch eine Lösungsmittel-Molekel in der primären Hülle solvatisiert sein kann. Tabelle 1 enthält im rechten Teil durch lineare Interpolation erhaltene Werte für die Wirkung der Dimethylammonio-Gruppe, die unter der Annahme berechnet sind, daß für jede Substitution eines H durch  $\text{CH}_3$   $\log K_{\text{rel}}$  um den gleichen Betrag wächst.

Wenn nun  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  und  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  als Substituenten höhere Wirkungen als  $-\text{NH}_3^+$  auf reagierende Gruppen am aromatischen Ring ausüben, dann muß konsequenterweise auch der elektrostatische Einfluß eines anderen Substituenten auf die Acidität der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ -Gruppe größer sein als der Einfluß auf die Acidität der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe. Tatsächlich sind die Substituenteneffekte auf die Ionisationskonstante des *N,N*-Dimethylanilins (Hammettsche Reaktionskonstante  $\rho = 3,54^5$  größer als diejenigen auf die Ionisationskonstante des Anilins ( $\rho = 2,84^{18}$ ). Eine Deutung dieses Befundes durch weniger starke Solvations-Abschirmung der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ -Gruppe war bereits von VAUGHAN und Mitarbeitern<sup>20</sup> vorgeschlagen worden. Es ist jedoch zu beachten, daß Dimethylanilin auch stärker durch mesomere Effekte beeinflusst wird als Anilin. Unabhängige Evidenz dafür liefern die bei den Dipolmomenten von *p*-Nitroanilin und *p*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin beobachteten Inkremente<sup>21</sup> ( $\mu_{\text{int}} = +1,03$  D bzw.  $+1,48$  D). Bei genauerer Betrachtung der *pK*-Daten

stellt sich ferner heraus, daß für jede Reaktionsserie dieser Art der genaue Wert für  $\rho$  hauptsächlich durch den für den *p*- $\text{NO}_2$ -Substituenten gefundenen experimentellen Wert bestimmt wird, da dieser den weitaus stärksten Einfluß hat. Aus diesem Grunde sollte man besser nicht nur die  $\rho$ -Werte, sondern die Wirkungen jedes Substituenten für sich auf beide Systeme vergleichen. Die Daten in Tabelle 4 zeigen, daß tatsächlich alle Substituenten (mit Ausnahme von *p*- $\text{CH}_3$ ) das Dimethylanilin stärker beeinflussen als das Anilin, auch wenn die betreffenden Gruppen nur unbedeutende mesomere Effekte ausüben oder wenn die mesomeren Effekte in die entgegengesetzte Richtung wirken wie im Fall von *p*-Hal<sup>5, 22</sup>. Man kann die gesamte Wirkung eines Substituenten als Summe der Feldeffekte, mesomeren Effekte und (inneren) induktiven Effekte darstellen, wobei  $\rho_{\text{F}}$ ,  $\rho_{\text{M}}$  und  $\rho_{\text{In}}$  die Beeinflussbarkeiten des Systems durch die verschiedenen Effekte wiedergeben:

$$\log K_{\text{rel}} = \rho_{\text{F}} \sigma_{\text{F}} + \rho_{\text{M}} \sigma_{\text{M}} + \rho_{\text{In}} \sigma_{\text{In}} \quad (2)$$

Beim Übergang von den Anilinen zu den Dimethylanilinen wächst also sowohl  $\rho_{\text{M}}$  als auch  $\rho_{\text{F}}$ , das letztere anscheinend etwas schwächer.  $\rho_{\text{In}}$  scheint dagegen nicht zuzunehmen, wenigstens ist die Wirkung der *p*-Methylgruppe auf das Dimethylanilin sogar noch etwas schwächer als auf das Anilin. (Es soll hier keineswegs vorgeschlagen werden, daß Gleichung [2] allgemeine Gültigkeit mit von  $\sigma$  unabhängigen  $\rho$ -Werten besäße.)

Tabelle 4. Wirkungen einzelner Substituenten auf die Ionisationskonstanten aromatischer Basen in Wasser

Substituent	$\log K_{\text{rel}}$ -Werte		
	Aniline <sup>18</sup>	Dimethylaniline <sup>5</sup>	$\rho$
<i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,62 <sup>22</sup>	2,91 <sup>22</sup>	1,11
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,46 <sup>22</sup>	2,84 <sup>22</sup>	1,16
<i>m</i> -Cl	1,26	1,35	1,07
<i>p</i> -Cl	0,77 / 0,61 <sup>19</sup>	0,79	1,02 / 1,29
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2,13	2,525	1,19
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3,60	4,51	1,25
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0,495	-0,433	0,88
$\rho$	2,84	3,54	1,246

Es ist somit nicht mehr notwendig, für die stärkere Wirkung der Substituenten *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl und *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> auf die Acidität der *N,N*-Dimethylanilinium-Ionen den mesomeren Effekt verantwortlich

<sup>17</sup> J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT und J. J. DRYSDALE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2181.

<sup>18</sup> M. KILPATRICK und C. A. ARENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3812.

<sup>19</sup> J. C. JAMES und J. G. KNOX, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 254.

<sup>20</sup> M. M. FICKLING, A. FISCHER, B. R. MANN, J. PACKER und J. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4226.

<sup>21</sup> J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworth, London 1955, S. 209.

<sup>22</sup> A. V. WILLI, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 26 (1960) 42.

zu machen (siehe hierzu die vorhergehenden Arbeiten<sup>4, 5, 22</sup>), da man nun weiß, daß auch die Feldeffekte bei den Dimethylanilinium-Ionen größer sein müssen als bei den Anilinium-Ionen.

Durch die Feldeffekte allein läßt es sich jedoch nicht erklären, daß beim Übergang Phenol → Anilinium-Ion → N,N-Dimethylanilinium-Ion die Wirkung von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> stärker wachsen und die Differenz der Wirkungen von *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> und *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> immer kleiner werden muß<sup>22</sup>. Hierbei spielt zweifellos die Wechselwirkung der Substituentenladung mit der mesomeriebedingten Partialladung auf dem benachbarten C-Atom in der freien Base ein Rolle<sup>22</sup>, wie das in Abschnitt II bereits angedeutet worden ist. Auf Grund der Untersuchungen von WEPSTER<sup>23</sup> über die sterische Hinderung der Mesomerie des Dimethylanilins und deren Auswirkung auf die Basizität sind etwa 15% des gesamten Substituenteneffektes von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, d. h. 0,42 *pK*-Einheiten, auf die Mesomerie (Grenzformeln des Typs I) zurückzuführen. Die Mesomeriemomente von Anilin und N,N-Dimethylanilin betragen 1,12 D bzw. 1,55 D<sup>24</sup>. Aus diesen Zahlen läßt sich abschätzen, daß bei der Wirkung von *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> auf Anilinium-Ion 0,30 *pK*-Einheiten mesomeriebedingt sind (0,42 · 1,12/1,55 = 0,30). Nach Subtraktion der mesomeriebedingten Anteile beträgt die

Differenz der Substituenteneffekte von *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> und *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> bei den Anilinium-Ionen 0,46 und bei den Dimethylanilinium-Ionen 0,49 Einheiten. Die Differenz der direkten «primären» Feldeffekte steigt also beim Übergang Anilinium-Ion → Dimethylanilinium-Ion, wie zu erwarten. Die relativ geringe Bedeutung der Mesomerie in diesen Systemen vermag also das Kleinerwerden der beobachteten *pK*-Differenzen bereits vollständig zu deuten.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der U.S. Atomenergie-Kommission durchgeführt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. R. W. TAFT für die Mitteilung der Ergebnisse der <sup>19</sup>F-NMR-Messungen lange vor ihrer Veröffentlichung und Herrn Prof. Dr. B. M. WEPSTER für den Hinweis auf die Arbeit über die sterische Hinderung der Dimethylanilin-Mesomerie.

<sup>23</sup> B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 75 (1956) 1473.

<sup>24</sup> R. J. B. MARSDEN und L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1936, 599.

A. V. Willi

Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton (N. Y., U.S.A.)\*

\* Zurzeit für einen Auslandsaufenthalt abwesend von der Universität Bern.

## The Vapor Pressure of LiOH · H<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O \*

In the temperature range of 0 to 100°C only one vapor pressure measurement has been reported for LiOH · H<sub>2</sub>O and only a few for Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. For this reason it was decided to undertake the present study.

Over this range it can be assumed that Δ*H*, the heat of hydration, is constant within the accuracy of vapor pressure measurements. Such data can be represented adequately by

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1)$$

If the heat of hydration is known, only one vapor pressure measurement is required to obtain the constant *A* in the equation. For lithium hydroxide monohydrate BAUER *et al.*<sup>1</sup> report Δ*H*<sub>25</sub><sup>0</sup> = -14,540 ± 23 cal/mole and UEDA<sup>2</sup> is responsible for the only measured vapor pressure at 25°C: 3.90 mm Hg. These values result in

$$\log p = 11.2518 - \frac{3,178.8}{T} \quad (2)$$

For lithium sulfate monohydrate the values reported by UEDA<sup>3</sup> were Δ*H*<sub>25</sub><sup>0</sup> = -13,498 cal/mole and *p*<sub>25</sub> = 2.25 mm:

$$\log p = 10.2489 - \frac{2,951.0}{T} \quad (3)$$

\* This communication is dedicated to Professor Dr. GEROLD SCHWARZENBACH on his 60th birthday by the first named author.

This equation is fitted reasonably well by the data of LESCŒUR<sup>4</sup> over the range below 100°C and by the measurements of CAMPBELL<sup>5</sup> from 114°C to 232°C.

For the measurements reported here a relative tensiometric method<sup>6,7</sup> was chosen. As reference, the vapor pressures of glacial acetic acid<sup>8</sup> and of saturated sodium chloride solutions<sup>9,10</sup> were used. The Li salt samples were finely powdered mixtures of anhydrous salt and hydrate. Degassing was achieved by heating and evacuating repeatedly. The thermostatic waterbath was controlled to ± 0.1°C. The pressure readings were accurate to ± .4 mm. A minimum of 16 hours was allowed for equilibration.

In the following Table I the vapor pressure measurements of LiOH · H<sub>2</sub>O are presented.

<sup>1</sup> Received February 17, 1964.

T. W. BAUER, H. L. JOHNSTON, and E. C. KERR, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5174.

<sup>2</sup> Y. UEDA, *J. Chem. Soc. Japan* 52 (1931) 740.

<sup>3</sup> Y. UEDA, *Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ.* [1] 22 (1933) 879.

<sup>4</sup> H. LESCŒUR, *Ann. Chim. Physics* [7] 4 (1895) 213.

<sup>5</sup> A. N. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 2268.

<sup>6</sup> R. E. DODD and P. L. ROBINSON, *Experimental Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1957, p. 340.

<sup>7</sup> A. STOCK, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1933, p. 193.

<sup>8</sup> A. E. POTTER and H. L. RITTER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1040-2.

<sup>9</sup> H. G. LEOPOLD and J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1974.

<sup>10</sup> D. S. CARR and B. L. HARRIS, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2014.

Table I

$t$ °C	$p$ mm Hg measured	$p$ mm Hg calculated from regression equation <sup>4</sup>	$p$ mm Hg calculated from equation <sup>2</sup>
21.5	3.1	2.6	2.9
25.0	3.5	3.6	3.9
30.0	5.0	5.4	5.8
40.0	13.1	12.1	12.6
50.2	23.4	26.1	26.4
60.0	51.9	52.1	51.4
70.0	97.0	101.5	97.5
79.9	190.3	189.2	177.3
80.0	195.2	190.4	178.3
90.0	358.5	344.8	315.5

Our measured vapor pressures, reported in the second column, are most efficiently represented by the following equation:

$$\log p = 11.6489 - \frac{3,309.1}{T} \quad (4)$$

The standard deviation of the slope,  $S_b = \pm 130$  and

$$\Delta H_{25 \text{ to } 90}^0 = -15,130 \pm 600 \text{ cal/mole.}$$

Regression equation<sup>4</sup> was obtained by a least squares method<sup>11</sup>.

The results for  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are shown in Table II.

The regression equation representing the measured vapor pressures of lithium sulfate monohydrate is

$$\log p = 10.7587 - \frac{3,149.9}{T} \quad (5)$$

The standard deviation of the slope,  $S_b = \pm 120$  and

$$\Delta H_{25 \text{ to } 90}^0 = -14,410 \text{ cal/mole} \pm 550.$$

We wish to conclude that:

1. Vapor pressure data have been presented for  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  over a temperature interval, 20–95°C.

Table II

$t$ °C	$p$ mm Hg measured	$p$ mm Hg calculated from regression equation <sup>5</sup>	$p$ mm Hg calculated from equation <sup>3</sup>
21.5	0.7	1.2	1.8
25.0	1.6	1.6	2.2
25.5	1.8	1.6	2.3
25.7	1.5	1.7	2.4
30.0	2.2	2.3	2.6
35.0	3.5	3.5	4.7
40.0	5.0	5.0	6.7
50.2	10.1	10.4	13.3
51.0	10.7	11.0	14.0
60.0	21.0	20.2	24.6
70.0	39.0	38.0	44.7
79.9	68.0	68.8	77.8
80.0	69.1	69.2	78.2
90.0	119.0	121.8	132.9

2. Generally, heats of hydration obtained by the calorimetric route are more reliable than those derived from vapor pressure data; we compare  $\Delta H$  values derived from our data with  $\Delta H$  values from calorimetric sources in order to demonstrate the general validity of our data.

3.  $\Delta H$  for  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  is in agreement with BAUER's value, within the limits of uncertainty.

4. A somewhat larger difference exists in the case of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  between our value of  $\Delta H$  and the one obtained by UEDA. A value obtained from CAMPBELL's measurements at temperatures between 114°C and 232°C is somewhat higher than UEDA's and is more consistent with the  $\Delta H$  calculated from our measurements.

<sup>11</sup> G.W. SNEDECOR, *Statistical Methods*, The Iowa State College Press, Ames (Iowa) 1940.

RICARDO O. BACH, W. W. BOARDMAN, Jr.,  
and M. W. FORSYTH

Ellestad Research Laboratory  
Lithium Corporation of America, Inc.  
Bessemer City (North Carolina, U.S.A.)

### Chronique Chronik Cronaca

#### Gerold Schwarzenbach 60jährig

Prof. Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, Ordinarius für anorganische Chemie an der ETH, Zürich, feiert am 15. März dieses Jahres seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar promovierte 1928 an der ETH bei W. D. TREADWELL in anorganischer Chemie. Die Begeisterung des jungen Wissenschafters für die Forschung war bestimmend für seine weitere Laufbahn. Nach einem Studienjahr bei ROBINSON in Manchester und in London wurde er Assistent am Chemischen Institut der Uni-

versität Zürich und habilitierte sich dort 1930 im Alter von erst 26 Jahren. Aus dieser Periode stammen seine Untersuchungen über Säuren und Basen in nichtwässrigen Medien, über die Berechnung der intramolekularen Abstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren und über den Einfluß von Substituenten auf die Acidität von organischen Säuren. Ein Rockefeller-Stipendium ermöglichte ihm 1937 Aufenthalte bei L. MICHAELIS im Rockefeller Institute for Medical Research, New York, und bei L. PAULING in Pasadena. Der Beförderung zum Titularprofessor im Jahre 1936



Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach

folgte 1934 diejenige zum Extraordinarius, und 1947 wurde er zum persönlichen Ordinarius ernannt. In dieser Zeitspanne entstanden die ersten Arbeiten über die Komplexe, d. h. über Aminosäuren, die mit Metallionen Komplexe außerordentlicher Stabilität bilden. Darauf basiert die Möglichkeit, Metallionen in Lösung zu tarnen und, falls geeignete Metallindikatoren zur Verfügung stehen, auch quantitativ zu bestimmen. Diese bahnbrechenden Arbeiten haben in den letzten fünfzehn Jahren unerwartete Erfolge gebracht. Es lassen sich heute fast alle Elemente auf komplexometrischem Wege quantitativ bestimmen. Die Zahl der Metallindikatoren, die sich zu solchen Bestimmungen verwenden lassen, liegt bei etwa 200. Die Zahl der über Komplexometrie veröffentlichten Arbeiten liegt heute bei etwa 1400.

Die wissenschaftlichen Arbeiten des Jubilars haben besonders in den Vereinigten Staaten Aufmerksamkeit hervorgerufen: so erklären sich die zahlreichen Einladungen für Vorträge und Kurse, die von vielen Hochschulen sowie von Kongressen über analytische und Komplexchemie ausgegangen sind.

Seit mehr als zehn Jahren ist der Jubilar Mitglied der Commission on Equilibrium Data der IUPAC. Zusammen mit J. BJERRUM und L. G. SILLÉN hat er das bekannte Tabellenwerk *Stability Constants of Metal-Ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances* zusammengestellt. Die Tatsache, daß dieses Werk bald nach dem Erscheinen vergriffen war, zeigt das große Interesse an diesem Gebiet, in welchem der Jubilar Pionierleistungen vollbracht hat. Ebenfalls ist Professor SCHWARZENBACH Mitglied der Königlich Dänischen Akademie der Wissenschaften und der American Academy of Arts and Sciences. 1963 erhielt er in Anerkennung seiner Arbeiten über die Komplexe die «Talanta»-Medaille zugesprochen.

Im Jahre 1955 erfolgte die Wahl von Professor SCHWARZENBACH auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie der ETH als Nachfolger von W. D. TREADWELL – eine schöne Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen. Nicht vergessen werden soll aber seine Lehrtätigkeit. Der Jubilar hat es in seinen Vorlesungen immer wieder in meisterhafter Weise verstanden, das Wesentliche in der Chemie herauszuschälen und darzustellen und mit Experimenten zu untermauern. Auch in

der Laboratoriumsausbildung der jungen Studenten hat Professor SCHWARZENBACH Bahnbrechendes geleistet und das alte stagnierende System der rein analytischen Tätigkeit durch einen modernen Lehrgang in anorganischer Chemie ersetzt.  
G. A.

#### M. André Girardet a 60 ans

C'est le 25 mars 1964 que M. le professeur A. GIRARDET, titulaire de la chaire de chimie pharmaceutique et directeur de l'Ecole de pharmacie de l'Université de Lausanne, fêtera son 60<sup>e</sup> anniversaire.

D'origine vaudoise, fils de pharmacien, M. A. GIRARDET est né à Grandson, où il a fait ses classes primaires avec une institutrice qui a éveillé en lui un intérêt particulier pour les plantes. Après des études secondaires à Yverdon et à Trogen (Appenzell), il a préparé à Lausanne le diplôme fédéral de pharmacien et l'a obtenu au printemps 1927. Toujours intéressé par les plantes et par les substances qu'elles élaborent, il travaille pendant quatre ans à des études de chimie à l'Université d'Edinburgh, où il est l'élève et l'assistant du professeur G. BARGER. Il y prépare sa thèse de docteur ès sciences sur *Les alcaloïdes du Pukatea* et se lie d'amitié avec plusieurs chimistes élèves de BARGER.

En 1932, après un stage à Oxford, dans le Dyson Perrins Laboratory (chimie organique) dirigé par le professeur R. ROBINSON, M. GIRARDET est engagé comme chimiste dans les laboratoires de recherche d'une grande usine bâloise de l'industrie pharmaceutique. En 1935, il séjourne à Paris, y fréquente à la Faculté de pharmacie les laboratoires du professeur E. PERROT, puis il est nommé professeur extraordinaire à l'Université de Lausanne, pour y enseigner la pharmacie galénique et la botanique pharmaceutique, puis la chimie pharmaceutique et la pharmacognosie. Pendant plus de dix ans, M. GIRARDET a ainsi assumé la très lourde tâche des trois principaux enseignements de l'Ecole de pharmacie. Il les a renouvelés, modernisés et développés avant d'en transmettre une partie à des collègues plus jeunes. Professeur ordinaire, il devient en 1947 directeur en titre de l'Ecole de pharmacie, à l'administration de laquelle il avait largement participé depuis plusieurs années, à cause de l'état de santé très précaire de son prédécesseur, le professeur R. MELET.



Professeur André Girardet

Offrir et même imposer aux futurs pharmaciens une formation scientifique aussi riche et moderne que possible a été et reste actuellement la préoccupation majeure de M. le Directeur GIRARDET. Inspiré par un idéal professionnel austère et grand, il a sur ses anciens élèves une autorité et une influence dont l'ensemble du corps pharmaceutique suisse lui est reconnaissant. Ses amis, collègues, confrères et collaborateurs lui souhaitent de poursuivre sa belle carrière de professeur et de directeur avec sérénité et bonheur.

L. F.

*Wissenschaftspreis 1963 der Stadt Basel.* Der Regierungsrat von Basel-Stadt hat den Wissenschaftspreis 1963 der Stadt Basel in der Höhe von 10000 Franken dem in New York wirkenden Basler Gelehrten PETER MIESCHER, Professor für innere Medizin, verliehen. Professor MIESCHER wirkte von 1954 bis 1959 in Basel und genießt internationalen Ruf durch wichtige Entdeckungen, namentlich auf dem Gebiete der Immunbiologie und Immunpathologie.

*Universität Genf.* Der Genfer Staatsrat hat Dr. ERIC STEIN zum ordentlichen Professor für spezielle Biochemie ernannt. – Dr. JEAN MÜLLER, Assistenzprofessor für Experimentalphysik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wurde zum Ordinarius an die Universität Genf berufen.

*Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel.* Der Vorstand der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel (IKS) in Bern wählte als Nachfolger des verstorbenen JULES FARINE zum neuen Direktor der IKS Dr. jur. PETER FISCHER, bisher Chef der Sektion Krankenversicherung des Bundesamtes für

Sozialversicherung und Sekretär der Eidgenössischen Arzneimittelkommission.

*Zusammenschluß der Technikumsstudenten.* Die Vertreter der Studentenausschüsse von acht der neun schweizerischen Technika beschlossen anlässlich einer Tagung in Le Locle, sich als ständige Konferenz der Schweizer Technikumsstudenten zu konstituieren. Die laufenden Geschäfte sollen von einem Ausschuss geführt werden, dem Vertreter der Studenten aus Genf, Lugano und Winterthur unter der Leitung von CHRISTIAN HALTER (Winterthur) angehören. Der Ausschuss wird an der nächsten Tagung im Juni in Biel seinen ersten Bericht erstatten.

*Gründung einer Organisation für europäische Molekularbiologie.* Eine Forschungsgruppe, der fünfzehn bekannte europäische Wissenschaftler angehören, darunter ein Medizinnobelpreisträger und drei Chemienobelpreisträger, beschloß, in Europa eine Organisation für Molekularbiologie und deren Entwicklung zu gründen. Es wird mit finanziellen Beiträgen der bereits bestehenden Organisationen für die Ausbildung junger Forscher gerechnet.

*Robert-Bing-Preis.* Die Akademie der medizinischen Wissenschaften verlieh den Robert-Bing-Preis in der Höhe von je 20000 Franken *ex aequo* an PD Dr. med. ROBERT WERNER HUNSPERGER, Oberassistent am Physiologischen Institut der Universität Zürich, und Dr. med. RENÉ TISSOT, Psychiatrische Klinik Bel-Air, Genf.

*Universität Zürich.* Dr. med. GIORGIO SEMENZA, Oberassistent am Biochemischen Institut, wurde als Assistenzprofessor für Biochemie gewählt.

### Informations Informations Notizie

#### Vorträge

*Société chimique de Genève.* 17 avril: R. JEANLOZ (Professeur à la Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital, Boston 14, Massachusetts), Titre encore inconnu.

*Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahr 1964.* 1. bis 2. April in Karlsruhe: *Symposium über Methoden zur Messung weicher  $\beta$ -Strahler* der Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie». – 13. bis 14. April in Bad Nauheim: *Tagung über Hochpolymere mit Hetero-Atomen* der Fachgruppe «Kunststoffe und Kautschuk». – 20. bis 23. Mai in Eindhoven: *Symposium über moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen* der Fachgruppe Analytische Chemie und Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging. – 20. bis 23. Mai in Heidelberg: IUPAC-Symposium über «Organo-Phosphorus Compounds». – 26. bis 27. Mai in Bad Wiessee: *Jahrestagung der Fachgruppe «Wasserchemie»*. – 24. Juni in Frankfurt am Main: *Festsitzung und Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker* anlässlich der Achema. – 8. bis 9. September in Düsseldorf: *Vortragstagung über Moderne Methoden der anorganischen Analyse* der Fachgruppe «Analytische Chemie». – Im September in Frankfurt am Main: *Vortragstagung der Fachgruppe «Geschichte der Chemie»*. – 23. bis 25. September in Lindau/Bregenz: *Jahrestagung der Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie»* mit dem Thema *Lagern und Haltbarmachen von Lebensmitteln*. – 12. bis 13. Oktober in München: *Vortragstagung über Organische Halbleiter und anorganische Halbleiter mit Molekelgitter* der Fachgruppe «Halbleiterchemie». – 22. bis 23. Oktober in Heidelberg oder Ludwigshafen: *Vortragstagung über Elektrochemische Verfahrenstechnik und Elektrochemie ge-*

*schmolzener Salze* der Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie». – 29. bis 30. Oktober in Berlin: *Vortragstagung der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente»*. Detaillierte Unterlagen für die einzelnen Veranstaltungen können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, 6000 Frankfurt am Main 9, Postfach 9075, angefordert werden.

*VI. Internationaler Wasserversorgungskongreß.* Die International Water Supply Association veranstaltet diese Tagung vom 15. bis 19. Juni 1964 zusammen mit einer entsprechenden Ausstellung in Stockholm. Die Vorträge befassen sich u. a. mit Fragen der Wasserverunreinigung, der Wasseraufbereitung, Grundwasservorkommen, der Wiederverwendung von Industriewasser und mit Fragen der Wasserqualität. An einem Tag sollen insbesondere Korrosionsfragen behandelt werden. Näheres ist zu erfahren durch The Secretary General, International Water Supply Association, 34, Park Street, London W. 1.

*IV. Internationaler Kongreß über grenzflächenaktive Stoffe.* Das Rundschreiben Nr. 3 für diesen Kongreß, der vom 7. bis 12. September 1964 in Brüssel stattfindet (*Chimia* 17 [1963] 238), ist erschienen und kann mit den Formularen für die definitive Anmeldung bezogen werden beim Secrétariat Général du IV<sup>e</sup> Congrès International de la Détergence, 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4 (Belgique).

*Die VIII. Internationale Konferenz über Koordinationschemie* findet vom 7. bis 11. September 1964 in Wien statt unter dem Patronat der IUPAC. Insbesondere sind folgende Themen vorgesehen: Die Natur der chemischen Bindung in Koordinationsverbindungen. Neue Koordinationsverbindungen. Neue Methoden und Ergebnisse auf dem Gebiet der Koordinationschemie in Lösungen. Auskunft erteilt Professor

A. MASCHKA, Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, Wien.

*Das Schweizerische Atomhandbuch erweitert.* Die erweiterte Ausgabe des Handbuches *Atomenergie und Strahlenschutz in der Schweiz* enthält neu: die Vollziehungsvorschriften zur Strahlenschutzverordnung betreffend medizinische Röntgenanlagen, Schuhdurchleuchtungsapparate und Leuchtzifferblätter. Schematische Übersicht über die Organisation der Kernforschung und Atomenergie in der Schweiz. Personenregister mit rund 600 Namen. Bestellungen sind zu richten an den Fachschriften-Verlag, Postfach 229, Zürich 1.

*Der Jahresbericht 1962 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen* ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von etwa 200 Seiten erschienen. Der erste Teil gibt einen ausführlichen Überblick über die Tätigkeit und die Veranstaltungen im Jahre 1962 und enthält die Namen der in den verschiedenen Gremien und Arbeitsgruppen der Föderation mitarbeitenden Persönlichkeiten. Der zweite Teil enthält die Arbeitsberichte der Mitgliedvereine und Korrespondierenden Gesellschaften und außerdem ein umfassendes Verzeichnis derjenigen Persönlichkeiten, die in den verschiedenen Ländern auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens eine bedeutende Rolle spielen. Der Bericht ist in deutscher, englischer und französischer Sprache erhältlich und steht beim Büro Frankfurt am Main des Generalsekretariates der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Postfach 7746, auf Anforderung zur Verfügung. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 20.-, für Nichtmitglieder DM 40.-.

*Neue Merkblätter für Unfallverhütung.* Die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie in Deutschland hat folgende

neue Merkblätter herausgegeben, die über den Verlag Chemie, Weinheim, bezogen werden können: Merkblatt für Arbeiten mit Natriummetall; Merkblatt für Arbeiten mit Blausäure; Merkblatt für Arbeiten mit Wasserstoffperoxyd; Merkblatt für den Umgang mit Methanol; Merkblatt über den Umgang mit Acrylnitril; Merkblatt für die Arbeit in der Gummi-Industrie (gilt auch für Kunststoffe, die wie Gummi verarbeitet werden).

*Eine Broschüre über Instrumente für chemische und physikalische Analysen* wurde von der Firma Perkin-Elmer, Norwalk (Connecticut, USA), herausgebracht und wird auf Anforderung an Interessenten abgegeben. Das Büchlein umfaßt 36 Seiten und enthält Abbildungen und Beschreibungen von Instrumenten sowie Zubehör für Infrarot- und Ultraviolettspektrophotometrie, Gaschromatographie, NMR-Spektrometrie u. a. Die Adresse der Schweizer Vertretung: Perkin-Elmer AG, Dufourstraße 90, Zürich 8.

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neue Mitglieder

Kniel Paul Dr., Gartenstraße 92, Muttentz  
Müller Arthur Dr., St. Georgen-Straße 100 b, St. Gallen  
Peter Richard, cand. chem., Mößbergstraße 9, Basel

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

#### Société chimique de Genève

Séance du 17 janvier 1964

A. ROUËCHE, D. MONNIER et W. HAERDI (Université de Genève), *Dosage du cobalt dans les aciers 18/8 basé sur la formation de  $^{60m}\text{Co}$  par activation aux neutrons thermiques*

Le dosage du cobalt basé sur la formation du  $^{60m}\text{Co}$  est simple, mais la méthode n'est sensible que si l'on soumet l'échantillon à une irradiation suffisamment longue (environ 25 heures), car la période de cet isotope dépasse cinq ans. Avec le flux de neutrons maximum ( $10^9$ ) dont nous disposons à la pile atomique de l'Institut de Physique de notre Université, il est impossible d'effectuer le dosage à l'aide de cet isotope. Par contre l'emploi du  $^{60m}\text{Co}$  de période 10,5 minutes, de section efficace 16 barns et d'énergie  $\gamma$  0,055 MeV, nous a permis de doser des traces de cobalt dans l'acier 18/8 en deux heures. Pour ce faire on irradie 100 à 200 mg d'acier pendant environ 10 minutes. Outre le  $^{60m}\text{Co}$  il se forme divers isotopes radioactifs ( $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{52}\text{V}$ ,  $^{64}\text{Ni}$  et  $^{58}\text{Fe}$ ) dont les rayons  $\gamma$  gênent la détermination.

Il est donc nécessaire d'avoir recours à des séparations radiochimiques très rapides pour éliminer les activités gênantes. Il n'est pas nécessaire qu'elles soient quantitatives: des pertes en cobalt pouvant aller jusqu'à 50-60% sont acceptables (puisqu'elles peuvent être déterminées exactement), si le temps de séparation en est diminué de façon appréciable. L'extraction, qui permet de séparer le cobalt des autres radioisotopes gênants, en quelques minutes et avec un rendement de 70 à 80%, sans dispositifs spéciaux, est la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats. Nous procédons de la façon suivante:

après mise en solution de l'échantillon irradié au moyen de quelques ml d'eau régale (éviter l'évaporation à sec), on sépare la plus grande partie du fer (III) par extraction à l'éther chlorhydrique. Par une deuxième extraction au moyen de toluène en présence d' $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphtol, il est possible de séparer le cobalt, du manganèse et du vanadium radioactifs. Après cette séparation, on mesure l'activité de la fraction renfermant le cobalt. Cette méthode de séparation demande environ 15 minutes.

Les pertes en cobalt, au cours de cette séparation, sont déterminées exactement en ajoutant comme traceur après l'irradiation, à l'échantillon irradié, un peu de cobalt 60 de masse négligeable (v. *Chimia* 15 [1961] 512).

Par comparaison des valeurs des activités gamma du  $^{60m}\text{Co}$  de la fraction extraite à celle d'un étalon de teneur connue en cobalt et irradié en même temps que l'échantillon et en tenant compte des pertes, il est facile de calculer la teneur en cobalt d'un échantillon d'acier 18/8.

Les valeurs trouvées sont de l'ordre de 350 p.p.m. en cobalt, avec une erreur de  $\pm 8,8\%$ . La limite de sensibilité de la méthode dans ces conditions est de 10  $\mu\text{g}$  de cobalt, compte tenu du temps nécessaire aux opérations de transport de l'échantillon irradié, à la séparation radiochimique du cobalt et aux mesures de l'activité gamma.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés aux résultats obtenus par une méthode de dosage spectrophotométrique<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> D. MONNIER, W. HAERDI et J. VOGEL, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 897.

**Economie Wirtschaft Economia**

*Paraguay*

Da seit Mai 1963 alle Importeure in Paraguay im Registro de Marcas para las Importaciones registriert sein müssen und nur für diese Verzollungen vorgenommen werden, muß auf den Sendungen das Registrierungszeichen des Importeurs ersichtlich sein. Die Anbringung des Kennzeichens für Bulk-Waren ist dem Verlager überlassen.

*Finnland*

Finnland hat im Zuge einer weiteren Liberalisierung am 1. Januar 1964 u. a. Natriumphosphat, gewisse oberflächenaktive Stoffe, Sprengmittel, Zündschnur und Zündhütchen von der Einfuhrlizenzpflicht ausgenommen.

*Neuseeland*

Neuseeland ist seit dem 1. November 1963 nun auch bei pharmazeutischen und medizinischen Produkten zum metrischen System übergegangen. Die Dosierung muß nun in Milliliter angegeben werden.

*Argentinien*

Die argentinische Zentralbank hat mit Zirkular Nr. 156 vom 15. Januar 1964 verfügt, daß bis zum 14. Februar 1964 alle Industrie- und Handelsfirmen sowie alle anderen Privatschuldner verpflichtet sind, ihre seit dem 31. Dezember 1963 bestehenden Schulden in ausländischer Währung gegenüber ausländischen Gläubigern mit einer Laufzeit von über 180 Tagen anzumelden.

*Ceylon*

Mit Wirkung ab 1. Januar 1964 ist das ceylonesische Umsatzsteuergesetz in Kraft. Fabriken werden mit 3% und alle anderen Geschäftsunternehmen – mit gewissen Ausnahmen – mit ½% des Umsatzes belastet.

*Ghana*

Ghana hat mit Wirkung vom 27. Dezember 1963 sämtliche sogenannten Open General Licences aufgehoben. Somit müssen nunmehr für alle Einfuhren Lizenzen vorliegen.

**Schweizerische chemische Industrie**

**Export/Import**

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1963, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2 798	30 240	2 184	27 774	13 719	142 255	11 811	136 181
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	73 710	656 276	45 123	554 072	31 203	370 651	28 927	363 253
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	38 295	438 587	27 583	415 506	6 027	71 697	5 292	66 240
Düngemittel . . . . .	31a	281	2 757	79	1 940	1 671	41 364	1 966	38 342
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kite und Tinten . . .	32	43 650	524 559	37 155	465 491	8 381	86 948	6 836	80 669
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel. . . . .	33	6 405	81 570	5 469	65 884	3 961	50 208	3 517	40 762
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 278	50 913	3 937	48 051	2 419	32 712	2 358	29 098
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	554	8 483	621	8 268	1 065	13 734	1 031	13 443
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36 b	230	1 762	184	3 467	175	3 639	348	3 414
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37 c	7	233	12	221	346	3 747	247	3 397
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8 763	106 690	5 794	104 253	6 868	68 963	5 898	66 956
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39 d	8 755	111 735	8 688	105 071	17 538	223 051	18 044	208 348
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div. e	3 367	40 491	2 660	35 576	18 293	195 076	14 116	174 982
<b>Total</b>		<b>191 093</b>	<b>2 054 296</b>	<b>139 489</b>	<b>1 835 574</b>	<b>111 666</b>	<b>1 304 045</b>	<b>100 391</b>	<b>1 225 085</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +37,0% +11,9% +11,2% +6,4%

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 1963, kumulativ für Januar bis Dezember 1963, verglichen mit derselben Zeitspanne des Vorjahrs, zeigt folgendes Bild:

Warengruppen	Export				Import			
	Beträge in 1000 Franken							
	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962	Dezember 1963	Total Jan.-Dez. 1963	Dezember 1962	Total Jan.-Dez. 1962
Maschinen und Apparate . . . . .	232 764	2 441 307	210 757	2 279 911	137 913	1 645 085	130 848	1 574 956
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . .	56 531	592 016	49 647	531 962	56 372	578 901	47 061	545 986
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate . . . . .	42 216	436 382	41 694	410 491	22 562	238 288	20 315	217 863
Diverse Fahrzeuge . . . . .	5 372	56 701	5 348	71 690	93 292	1 280 725	54 303	1 283 827
Diverse Metalle . . . . .	51 028	530 752	40 156	477 685	137 406	1 642 884	140 090	1 741 774
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	29 217	374 225	21 910	298 570	33 515	429 579	38 392	352 899
Uhren . . . . .	140 785	1 497 848	132 462	1 428 939	3 679	46 288	3 406	44 026
Chemische Erzeugnisse . . . . .	191 093	2 054 296	139 489	1 835 574	111 666	1 304 045	100 391	1 225 085
Textilien * . . . . .	93 065	1 134 596	91 741	1 077 054	109 327	1 323 244	96 800	1 149 197
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	115 180	1 323 611	101 956	1 168 064	503 463	5 500 375	409 322	4 849 891
Total	957 251	10 441 734	835 160	9 579 940	1 209 195	13 989 414	1 040 928	12 985 504

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +14,6% +9,0% +16,2% +7,7%

\* Ohne Position 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 2. Herausgegeben von A. R. KATRITZKY. XIV + 458 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00. – Schon kurz nach dem Erscheinen des 1. Bandes dieser neuen Folge liegt der 2. Band vor. Der 3. und der 4. Band sind bereits für dieses Jahr angekündigt. Es sieht aus, als ob KATRITZKY mit dieser raschen Folge jede Konkurrenz im Keim ersticken wollte. Wir haben beim ersten Band gefunden, daß er wertvolle Dienste leistet durch das Sammeln von Material, das dann später in die großen Standardwerke (wie ELDERFIELD und WEISSBERGER) verarbeitet werden kann. Dasselbe gilt für den 2. Band. Wir entdeckten aber auch in diesem Band noch ein weiteres, wertvolles Bemühen: Reaktionen und physikochemische Eigenschaften verschiedener Ringsysteme gegeneinander vergleichend abzuwägen. Dazu gehören die beiden ersten Kapitel von KATRITZKY und LAGOWSKI über prototrope Tautomerie von Heterozyklen, wie auch die Substitution heteroatomatischer Verbindungen durch freie Radikale (NORMAN und RADDA, Merton College, Oxford), ferner die Ausführungen über Diazomethan-Reaktionen mit heterozyklischen Verbindungen (GOMPPER, Technische Hochschule Stuttgart). Über die neueste Entwicklung bestimmter Heterozyklen orientieren fünf Kapitel: Dreiringe mit zwei Heteroatomen (SCHMITZ, Akademie der Wissenschaften, Berlin); Chinoxalin-Chemie (CHEESEMAN, University of London); 1,3-Oxazine (ECKSTEIN und URBANSKI, Polnische Akademie der Wissenschaften, Warschau); Selenazol-Chemie (BULKA, Universität Greifswald) und Isoxazol-Chemie (KOCHEKOV und SOKOLOV, Akademie der Wissenschaften, Moskau). Eine Mittelstellung zwischen allgemeinen Reaktionen und Stoffklassen nehmen zwei Kapitel ein: die Wirkung von Metallkatalysen auf Pyridin (BADGER und SASSE, University of Adelaide) und Säurekatalysierte Polymerisationen von Pyrrolen und Indolen (SMITH, University of Manchester).

A. Marxer

*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.–. – In dieser Monographie wird erstmals eine systematische Beschreibung bzw. Sichtung des Tatsachenmaterials über molekulare Addukte (d.h. Verbindungen, in denen diskrete strukturelle Einheiten auftreten, also keine unendlich poly-

nukleare Verknüpfung vorliegt) von Lewis-Säuren mit Lewis-Basen vorgenommen. Es werden nur solche Lewis-Basen berücksichtigt, die mindestens ein Sauerstoffatom zur Koordination anbieten, das dabei die Koordinationszahl 2 erlangt. Die Beschränkung auf molekulare Addukte, bei denen die Gitterenergie keinen wesentlichen Faktor für die erreichte koordinative Änderung darstellt, erklärt sich aus dem primären Interesse an der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, die bei diesem Verbindungstyp klarer erfaßt werden kann. Nach einer kurzen Besprechung der charakteristischen Koordinationszahlen der zu berücksichtigenden Akzeptoren werden strukturelle Angaben über die Donorgruppen zusammengefaßt. Die bisher bekannten Addukte werden in einer vollständigen Liste nach

Donorgruppen geordnet ( $\rightarrow$ CO,  $\rightarrow$ NO,  $\rightarrow$ -NO<sub>2</sub>,  $\rightarrow$ -NO,  $\rightarrow$ PO,  $\rightarrow$ AsO,  $\rightarrow$ SbO,  $\rightarrow$ SO,  $\rightarrow$ SO<sub>2</sub>,  $\rightarrow$ SeO,  $\rightarrow$ SeO). Im weiteren werden Studien in Lösung und thermochemische Daten besprochen und kritisch kommentiert. Die bisher vorliegenden genauen Ergebnisse röntgenographischer Strukturbestimmungen werden übersichtlich tabelliert. Wenn schließlich eine Theorie der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung herausgeschält wird, so handelt es sich um einen Versuch, die vorher dargelegten experimentellen Tatsachen zu rationalisieren, gleichsam als Notbehelf in Erwartung einer besseren Theorie. Die auf quantenmechanischem Hintergrund gewachsene Ausdrucksweise, welche z.T. «unsere tatsächliche Ignoranz versteckt» (Zitat des Autors) wird konsequent sparsam angewendet. Einfache Überlegungen betreffend die Heteropolarität der Akzeptorbindung und deren Einfluß auf die anderen Bindungen im Addukt erweisen sich als nützlich. Die kompetente Monographie kommt dem Bedürfnis entgegen, sich auf engem Raum rasch Übersicht und Zugang zur Literatur über diese Verbindungsklasse zu verschaffen.

W. Schneider

*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Von K. NAKAMOTO. XII + 328 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 72s. – Es erfüllt einen dringenden Wunsch des anorganischen Chemikers, wenn die Literatur über IR-Spektren in seinem Bereich nunmehr nicht nur zusammengefaßt, sondern auch gründlich erläutert wird. Dies geschieht in diesem Buch in sinnvoller

Reihenfolge, d.h. die flüchtigen Verbindungen und einfachen Salze werden nach Atomzahl der Molekeln bzw. der Ionen, die Komplexverbindungen nach Liganden geordnet, und im zweiten und dritten Teil des Buches werden die Daten und ihre Interpretation besprochen. Damit ist natürlich die Frage nach den Voraussetzungen gestellt, die das Verständnis der Interpretation und Argumentation erfordern. Der Autor, der selber eine große Zahl von Arbeiten über IR-Spektren von Koordinationsverbindungen publiziert, und insbesondere eine ganze Reihe von Normalkoordinatenanalysen durchgeführt hat, löst dieses Problem in didaktisch geschickter Weise: anhand von ausgewählten charakteristischen Problemen, die explizite durchgeführt werden. Der Leser wird somit so weit vorbereitet, daß er den speziellen Teil verfolgen kann, ohne fahrlässig über die Anforderungen informiert zu sein, welche ein durchdringendes Verständnis der Theorie der Vibrationen stellt. Es wird ihm klar, daß hiezu z.B. das Standardwerk von WILSON, DECIUS und CROSS notwendig wäre. Unangenehmer Umfang des Buches und unnötige Wiedergabe anderorts schon beschriebener Theorie werden also glücklich vermieden. Im Anhang werden die Matrixelemente der  $G$ - und  $F$ -Matrizen von typischen Molekeln ( $XY_n$ ;  $n = 2, 3, 4, 6$ ) aufgeführt, und weiter wird das Verfahren der Normalkoordinatenanalyse anhand eines Acetylacetonatkomplexes demonstriert, wobei alle relevanten Ausdrücke für Matrixelemente bzw. numerische Werte explizite tabelliert sind. In seiner Art der Gestaltung hat der Autor ein Beispiel für eine moderne Buchform gegeben, die überall dort gegeben ist, wo umfangreiches Tatsachenmaterial und komplexere Theorie zusammengebracht werden müssen. *W. Schneider*

*Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden.* Von E. O. FISCHER und H. WERNER. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik», Nr. 80. 142 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1963. Gebunden DM 19.-. – Die Autoren hatten die Absicht, in dieser Monographie den präparativen Stand und die bisher vorliegenden physikalisch-chemischen Daten der im Titel angegebenen Verbindungsklasse in einem möglichst vollständigen Überblick zusammenzufassen. Der größte Teil der verarbeiteten Literatur ist jüngeren Datums, und mehr als ein Viertel der zitierten Arbeiten stammen aus dem Arbeitskreis des Verfassers E. O. FISCHER sowie von WILKINSON und Mitarbeitern. Es geht aus der Abhandlung hervor, wie sich der Gang der Untersuchungen allgemein ergibt: präparatives Grundproblem, IR-Spektren, NMR-Spektren, röntgenographische Strukturklärung. Alle relevanten Daten sind tabelliert bzw. in Figuren enthalten, wobei etwa 300 neue Verbindungen der Metalle V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Ir, Pt zu berücksichtigen waren. Es kommt dabei klar zum Ausdruck, daß präparative Ergebnisse und röntgenographische Strukturbestimmung die feste Basis darstellen, auf denen die treffsichere Interpretation von spektroskopischen Daten ruht. Wenn auch aus dem großen Tatsachenmaterial unausweichlich gewisse empirische Regeln hervorgehen, die dann z.B. zu einer bestimmten strukturellen Schreibweise führen, so wird natürlich damit erst recht auf die eigentliche tiefere Bindungsproblematik hingewiesen, die dem heutigen Stand gemäß kurz zu Worte kommt. Man wird sich bei der Lektüre bewußt, daß das in Reichweite denkbare Tatsachenmaterial recht große Dimensionen annehmen kann, und man wird dann z.B. auf die Frage gelenkt, wann es gelingen werde, Absorptionsspektren solcher Verbindungen (im Sichtbaren und im UV) gründlich zu interpretieren. Es ist aber durchaus verständlich, daß die Faszination des präparativen Arbeitens und Erfolges vorderhand den Fortgang diktiert, und davon berichtet dieses Buch. *W. Schneider*

*Lehrbuch der allgemeinen Pharmakognosie.* Von E. STEINEGGER und R. HÄNSEL. XII + 598 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Ganzleinen DM 69.-. – Als Chemiker hatte ich zunächst einige Bedenken, an die Besprechung eines pharmakognostischen Werkes heranzutreten. Man erwartet, alter Gewohnheit gemäß, eine Art Atlas oder eine Anleitung zur Erkennung der Drogen mit vielen makro- und mikroskopischen Bildern, geordnet nach botanisch-systematischen Gesichtspunkten, vorzufinden. STEINEGGER und HÄNSEL haben einen andern Weg gewählt: Die wirklichen Prinzipien von Arzneidrogen sind heute zum großen Teil bekannt. So wurde der *Wirkstoff* der Drogen als Ordnungsprinzip in den Vordergrund gestellt – im Sinne eines logischen Aufbaus eine wahre Freude! So erscheinen in den Teilen III bis XI: die Pflanzen-säuren als Wirkstoffe; Kohlenhydratdrogen; Glykosiddrogen; Gerbstoffdrogen; Eiweiße und Enzyme; Alkaloiddrogen; Fette, Öle und

weitere Lipoide; ätherische Öle, Harze und Balsame; Arzneimittel aus Mikroorganismen, wobei hier von den Antibiotika, den Drogen aus Flechten, solchen infolge mikrobiologischer Umwandlungen und schließlich von medizinischer Hefe die Rede ist. Da es auch heute noch Drogen gibt, deren Wirkstoffe ungenügend oder nicht bekannt sind, werden diese in einem XII. Teil zusammengefaßt. Im Buche ist vor allem von Pflanzendrogen die Rede. Hiefür werden im I. und II. Teil die notwendigen Präzisierungen unter den Titeln: «Objekte der Pharmakognosie» und die «Grundwissenschaften der Pharmakognosie» gegeben. Unter dem ersten Titel wird allgemein über die Herkunft von Arzneimitteln und speziell derjenigen pflanzlichen Ursprungs gesprochen, von der Frischpflanze über die Droge zur Reinsubstanz. Unter den «Grundwissenschaften» wird kurz auf die Bedeutung der systematischen Botanik hingewiesen. Eingehender befassen sich die Autoren mit der Morphologie, der Genetik, der Pflanzenphysiologie und der Phytochemie. – Im speziellen Teil folgt jeweils, nach kurzen, doch recht interessanten Hinweisen historischer Art, die Charakterisierung der wirkstoff erzeugenden Pflanze, worauf die Inhaltsstoffe nebst Angaben über deren physiologische Eigenschaften zur Behandlung gelangen. Obwohl ein Teil der Literatur bis gegen 1962 berücksichtigt wurde, bleibt doch mancher Abschnitt ohne Hinweise auf das Schrifttum, was man bedauern mag, wenn dies vielleicht auch durch die ungeheure Fülle des Materials bedingt ist. – Der angehende Apotheker, für den das Buch ja in erster Linie bestimmt ist, findet in dem Werke wohl alles, was er im Studium dieses Gebietes benötigt. Als Nachschlagewerk ist das Buch aber jedem hochwillkommen, der sich als Pharmazeut, Chemiker oder Naturwissenschaftler anderer Gebiete mit Naturstoffen überhaupt befaßt. Nicht nur die stark medikamentös wirksamen Stoffe wurden in die Betrachtung einbezogen, sondern auch relativ harmlose «Volksheilmittel», wie etwa der Honig, gewisse Fette und Öle, die Hefe, die Gelier- und Verdickungsmittel und dergleichen. Hervorgehoben sei, daß in den allgemeinen Teilen die Autoren versucht haben, Beziehungen von Droge zu Droge und zwischen den Wirkstoffen aufzuzeigen, was das Verständnis wesentlich fördert und zahlreiche Anregungen vermittelt. *O. Högl*

*Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung: Grundverbindungen I* (Bestellnummer: org. präp. II). Von E. PAULSEN NAUTRUP, IRMA JÜRCHING und O. HOPPE. Standardmethoden der praktischen Chemie. VIII + 50 Seiten (10 Präparate). 1. Auflage. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. Loseblattform, gelocht im Streifenband, DM 5.90. – Das Werk erscheint als Sammlung loser Blätter. Von der beabsichtigten Herausgabe anorganisch und organisch analytischer, anorganisch und organisch präparativer und physikalischer Methoden der Chemie erscheint zunächst in zwölf Lieferungen die Hauptgruppe *Präparative Methoden der organischen Chemie*. Nach Angaben des Herausgebers dienen die Standardmethoden für die praktische Chemieausbildung und der späteren Berufsarbeit. Die genauen Anweisungen sollen zu einer systematischen und erfolgreichen Arbeitstechnik führen. Die «Präparativen Methoden» werden nach herzustellenden Stoffklassen gegliedert. Innerhalb einer Lieferung werden die Aufgaben so gewählt, daß möglichst viele verschiedene Arbeitstechniken berücksichtigt sind. Jede Lieferung wird etwa fünfzig Seiten mit etwa zehn allgemeinen Arbeitsvorschriften enthalten, welche die Herstellung von etwa sechzig Präparaten gestatten. Es ist hier der Versuch unternommen worden, an Stelle spezieller Herstellungsverfahren für die einzelnen Präparate, allgemeingültige Verfahrensvorschriften so genau auszuarbeiten, daß danach eine Reihe analoger oder homologer Präparate bereitet werden kann, ähnlich wie sie sich bereits für die organisch analytischen Laboratoriumsbücher (HARDEGGER, SHRINER usw.) bewährt haben. Die vorliegende Lieferung *Grundverbindungen I* enthält Verfahrensvorschriften für Olefine, Alkylbromide, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Thioalkohole, einfache aromatische Verbindungen und Grignard-Reagenzien. Die Angaben sind kurz und teilweise im Telegrammstil gehalten, so daß auf den fünfzig Seiten der vorliegenden ersten Lieferung sehr viele Informationen konzentriert sind. Es finden sich zahlreiche Hinweise auf vorangehende Lieferungen, welche leider noch nicht erschienen sind, obwohl sie laut Prospekt überfällig sind. Jeder Verfahrensvorschrift sind Abschnitte über Reaktionsführung, Anwendungsbreite und Unfallverhütung beigegeben. Ferner finden sich neben Chemikalien- und Gerätelisten Hinweise auf Anschlußpräparate. Über die Brauchbarkeit sowie Vor- und Nachteile der vorliegenden «Präparativen Methoden» gegenüber den traditionellen Laboratoriumsanleitungen (GATTERMANN, VOGEL usw.) läßt sich noch kein Urteil abgeben. Man wird eine größere Anzahl Lieferungen abwarten müssen.

Für den fortgeschrittenen Studenten und tüchtigen Laboranten in der Praxis werden die «Präparativen Methoden» sicher gute Dienste leisten. Die zahlreichen Zeichnungen, Tabellen und Dampfdruckkurven erhöhen den Wert. Druck und Formelbilder sind gut und klar.

H. Schaltegger

**Spritzgießen.** Von H. BECK. Kunststoff-Verarbeitung, Folge 5. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. 219 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Broschiert DM 19.80. – Das vorliegende Werk eines bekannten Fachmannes auf dem Gebiet der Kunststoffverarbeitung, das nun in einer zweiten, neubearbeiteten Auflage vorliegt, spiegelt den großen Aufschwung wider, den die Spritzgußtechnik in den letzten Jahren genommen hat. An dieser Entwicklung ist die Schnecken-Spritzgußmaschine, die eine erhebliche Verbesserung gegenüber der alten Kolbenmaschine darstellt, maßgeblich beteiligt. In den Jahren von 1957 bis 1963 hat sich der Verkauf von Spritzgußmaschinen auf das Vierfache gesteigert, und neue Kunststoffe mit verbesserten Eigenschaften, wie die Polyacetale, haben dem Spritzguß neue Absatzgebiete erschlossen. – Das vorliegende Buch gibt zuerst eine allgemeine Einführung in die Technik des Spritzgießens und eine ausführliche Schilderung des Spritzgußvorganges, der Spritzgußwerkzeuge und der dabei auftretenden Verarbeitungsprobleme. Die Auswahl der richtigen Spritzgußmasse ist dabei sehr wichtig und wird daher von dem Verfasser eingehend behandelt. Ein Verzeichnis der wichtigsten Spritzgußmassen und der Herstellerfirmen gibt dem Praktiker wertvolle Hinweise. In dem Kapitel Spritzgußmaschinen werden neben der historischen Entwicklung die wichtigsten Kenndaten für die einzelnen Maschinentypen beschrieben. In einem neuen Abschnitt über Testversuche werden die dazu notwendigen Einrichtungen für die Durchführung und Auswertung behandelt. Jeder Fachmann, der sich mit dem Spritzgußgebiet beschäftigt, wird die Neuauflage dieses Buches sehr begrüßen und daraus großen Nutzen ziehen können.

H. Hopff

**Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren.** Historische Entwicklung und chemische Grundlagen. Von O. BAYER. 48 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Broschiert DM 6.80. – Die vorliegende kleine Monographie aus der Feder des Erfinders des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens, die aus dem Kunststoff-Handbuch, Band VII, *Polyurethane*, entnommen ist, gibt eine vollständige Übersicht über die historische Entwicklung und die chemischen Grundlagen dieses sowohl wissenschaftlich wie technisch wichtigen Zweiges der modernen Kunststoffchemie. Das handliche Buch behandelt die technisch wichtigen Isocyanate und die durch Kombination mit Phenolen und gewissen Estern darstellbaren Isocyanat-Abspalter. Weitere Kapitel behandeln die Fasern und Filme aus linearen Polyurethanen, die Polyurethanlacke, -preßmassen, -klebstoffe und die technisch bedeutenden Schaumstoffe (Moltopren). Ferner werden die Polyharnstoffe, die kautschuk-elastischen Polyurethane (Vulkollane) und die Hartvulkollane ausführlich behandelt. Ein kurzes Kapitel ist verschiedenen neuen Anwendungsgebieten der Isocyanate gewidmet: der Verbesserung von trocknenden Ölen, der Herstellung von festen Raketentreibstoffen, den Gerbstoffen auf Diisocyanatbasis und den Celluloseumwandlungsprodukten. – Die vorliegende Monographie ist für jeden, der sich über Polyadditionsprodukte informieren will, unentbehrlich.

H. Hopff

**Chemie von niederen Fettsäuren und ihren Derivaten.** Von K. HEYMANN, H. SURAWSKI, H. KNAUER, H. KLAUS, G. WINKLER und L. R. DAWSON. Chemie in nichtwässriger ionisierender Lösungsmitteln, Band IV. XV + 313 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. Gebunden DM 55.20. – In der von G. JANDER, H. SPANDAU und C. C. ADDISON herausgegebenen Reihe «Chemie in nichtwässriger ionisierender Lösungsmitteln» erscheint nun nach der bereits veröffentlichten Darstellung organischer Reaktionen in flüssigem Ammoniak (Band I/2) Band IV, in welchem die Lösungsmittelleigenschaften von Eisessig (Verfasser: K. HEYMANN und H. KLAUS, 129 Seiten), Essigsäureanhydrid (H. SURAWSKI, 71 Seiten) geschmolzenem Acetamid (G. WINKLER, 21 Seiten), wasserfreier Ameisensäure (H. KNAUER, 31 Seiten) und Formamid sowie N-substituierten Amiden (L. R. DAWSON, 29 Seiten) behandelt werden. Mit Ausnahme des letzten, englisch abgefaßten Kapitels enthält dieser Band nur deutschsprachige Beiträge. Die einzelnen Teile fassen viele in der Literatur weit verstreute Angaben in willkommener Weise zusammen: Sehr nützlich ist z. B. die tabellarische Zusammenstellung der in Eisessig titrierten Verbindungen (S. 84 ff.). Andererseits vermißt man jeglichen Hinweis auf die Eigenschaft von Dimethylformamid und -acetamid, makromolekulare Stoffe wie Polyacrylnitril zu lösen. Eine

bessere Redigierung möchte man dem Eisessig-Kapitel wünschen: Neben auffallend vielen Interpunktionsfehlern (Komma!) wird der wichtige Autorname HAMMETT hier stets falsch geschrieben (aber richtig im Kapitel HCOOH); die konjugate Säure des Eisessigs wird neben Acetatacidium-Ion auch Acetacidium-Ion genannt; gewisse Arbeiten (z. B. die Bedeutung von Ionenpaaren als Zwischenstufen in Gleichgewichtssystemen nach KOLTHOFF und BRÜCKENSTEIN oder die Zersetzung von HI in CH<sub>3</sub>COOH nach SCHWARZENBACH und STENSBY) werden ohne zwingenden Grund zweimal besprochen; die Diskussion der Acidität von Säuren in Eisessig ist auf mehrere Kapitel verteilt.

H. Zollinger

**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. – Der wohl wesentlichste Beitrag der physikalisch-organischen Chemie zum Gesamtbild der Chemie besteht in der Erkennung von Zusammenhängen zwischen scheinbar sehr verschiedenen Reaktionen. Ein sehr eindruckliches Beispiel für diese Entwicklung stellt das vorliegende, auf vier Bände veranschlagte Werk von G. A. OLAH über Friedel-Crafts- und verwandte Reaktionen dar. OLAH faßt unter diesem Titel alle elektrophilen organischen Reaktionen zusammen, die das Phänomen der allgemeinen Säurekatalyse aufweisen. Die insgesamt 54 Kapitel (wovon 13 im vorliegenden ersten Band), welche von 56 Autoren geschrieben wurden, umfassen nicht nur Alkylierungen und Acylierungen von Aromaten mit AlCl<sub>3</sub>, sondern all die vielen modernen Anwendungen von Lewis-Säuren in der aliphatischen und alicyclischen Chemie sowie elektrophile aromatische Substitutionen, die säurekatalysiert sind. Der erste Band enthält die allgemeinen Gesichtspunkte, die innerhalb eines Jahres erscheinenden weiteren drei Bände werden sich mit den einzelnen Reaktionen befassen. Dieses Buch fällt dadurch sehr angenehm auf, daß es keine Zusammenstellung von durch Spezialisten geschriebenen Kapiteln darstellt, die nur für Spezialisten auf den betreffenden Gebieten verständlich sind. GILLESPIES Kapitel über Brönsted- und Lewis-Säuren, die Diskussion von Reaktivität und Selektivität (OLAH), der Thermodynamik von Friedel-Crafts-Reaktionen (STULL) und der Stereochemie (HART) sind dafür Musterbeispiele. Das umfangreiche Werk enthält nur wenig Fehler und Unschönheiten, so etwa die Figuren Iα bzw. Iβ für π-Komplexe (S. 749), die mißratenen Strukturformeln auf S. 847 oder der fünfte Absatz auf S. 628, der außer einem ergänzenden Satz wörtlich aus einer nicht zitierten Arbeit übernommen wurde. Diese Bemerkungen beeinträchtigen den guten Gesamteindruck jedoch nicht: Das Werk wird sicher, wie INCOLD in Vorwort vermutet, ein Standard-Quellenbuch für ein riesiges, hier zum erstenmal einheitlich dargestelltes Gebiet werden.

H. Zollinger

**Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 2: Aluminium Compounds to Azo Dyes.** 2. Auflage. XVI + 910 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London / New York 1963. Subskriptionspreis £13.0.0 pro Band. Einzelpreis £16.18.0 pro Band. – Nach erfreulich kurzer Zeit ist der zweite Band der Neuauflage der *Encyclopedia of Chemical Technology* erschienen. Er behandelt in alphabetischer Anordnung die Titel «Aluminium Compounds» bis «Azodyes». Vor allen Dingen werden die Stickstoffverbindungen, die Amide, Amine und die zu ihrer Herstellung benutzten technischen Verfahren eingehend behandelt. Die Ammoniak-synthese und die Ammoniumverbindungen nehmen dabei natürlich einen größeren Raum ein. Weitere interessante Kapitel sind jene über die Anthrachinone und ihre Derivate und die wichtigsten Anthrachinon-Farbstofftypen. Dabei konnten diese natürlich im Rahmen der vorliegenden Enzyklopädie nur kurz behandelt werden. Das gleiche gilt für die Antibiotika und die Antiseptika. Für den Textilchemiker dürften die Ausführungen über antistatische Mittel besonders interessant sein. Die Kapitel über Atombau wurden neu überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht. Das Schlußkapitel über Azofarbstoffe und die dabei verwendeten Zwischenprodukte gibt einen konzentrierten Überblick über dieses große und technisch wichtige Gebiet. – Ganz allgemein entspricht auch dieser Band des «Kirk-Othmer» den Erwartungen, die man an eine solche Enzyklopädie stellt, so daß das Werk jeder größeren Bibliothek zur Zierde gereicht.

H. Hopff

**Kunststoff-Extrudertechnik.** Konstruktionsgrundlagen und Betriebstechnik der Kunststoff-Schneckenpressen. Von G. SCHENKEL. Zweite, neubearbeitete Auflage. 540 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 78.–. – Bei dem vorliegenden Werk handelt es sich um die zweite Auflage des Buches über *Schneckenpressen für*

**Kunststoffe**, das 1959 erschien und sich als Standardwerk bei den Herstellern von Kunststoffmaschinen und bei der kunststoffverarbeitenden Industrie sehr rasch eingeführt hat. Neben der Spritzgußtechnik stellt die Extrudertechnik bekanntlich eines der wichtigsten Verarbeitungsverfahren für plastische Massen dar, und aus diesem Grunde ist eine dem modernsten Stand der Technik Rechnung tragende Darstellung des Gebiets durch einen erfahrenen Fachmann sehr zu begrüßen. Das Buch zeigt in einem historischen Überblick, wie große Fortschritte in der Extrudertechnik in den letzten Jahren erzielt worden sind. – Die Gliederung des Werks ist sehr zweckmäßig und umfaßt die Einsatzmöglichkeiten von Kunststoff-Schneckenpressen, ihre verschiedenen Bauarten mit den allgemeinen Merkmalen der einzelnen Typen. Dabei werden das Spritzwerkzeug, die Modellgesetze und die Leistungsfähigkeit der einzelnen Typen einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die maschinenbaulichen Grundlagen der einzelnen Extrudertypen werden eingehend geschildert. Es folgen dann Kapitel über einzelne Artikelgruppen, wie die Herstellung von Schläuchen, Rohren, Folien, Kabelummantelungen, Fäden, Profilen und Beschichtungen. Für die Planung von neuen Produktionsanlagen werden einige allgemeine Hinweise über die Einrichtung und den Betrieb von Extruderanlagen gegeben. Ferner werden die Kontroll- und Regeleinrichtungen und die Verarbeitungsbedingungen für die verschiedenen Thermoplaste behandelt. Nach jedem der einzelnen Kapitel findet sich ein ausführliches Literaturverzeichnis. – Das Werk ist in erster Linie für den Hersteller von Kunststoff-Schneckenpressen und den Verarbeiter bestimmt, da es die Chemie der Kunststoffe unberücksichtigt läßt. Der Praktiker wird jedoch aus dem Buch sehr wertvolle Hinweise auf die Anwendung der Extrudertechnik entnehmen können.

H. Hopff

**Gießharze in der elektronischen Technik**. Von C. A. HARPER. 348 Seiten. Verlag Hanser, München 1963. Gebunden DM 54.–. – Das vorliegende Buch stellt eine Übersetzung des amerikanischen Originalwerkes von CHARLES A. HARPER durch J. W. KLEFFNER dar und behandelt das Spezialgebiet der Gießharze in der elektronischen Technik, das sich in den letzten Jahren außergewöhnlich stark entwickelt hat. Da die Originalausgabe nur die amerikanischen Hersteller von Gießharzen erwähnte, wurden in der vorliegenden Übersetzung auch die deutschen Verhältnisse berücksichtigt. Die Gießharze spielen in der Elektrotechnik vor allen Dingen zum Einbetten von elektrischen Teilen und elektronischen Baugruppen eine große Rolle, und daher ist diesem Anwendungsgebiet besondere Beachtung in dem Werk geschenkt. Es beginnt mit einer allgemeinen Darstellung der Einbettung von elektronischen Baugruppen vom historischen Standpunkt aus und behandelt anschließend die weiteren Verarbeitungsverfahren, wie Umhüllungen und Imprägnierung. Von den technisch wichtigen Gießharzen werden außer den Phenolharzen die ungesättigten Polyesterharze, Epoxyharze, die Silicone, Polyurethane und die Thermoplaste auf der Basis der Äthylcellulose oder des Celluloseacetobutyrate erwähnt. Die für die Verarbeitung wichtigen Kenndaten, wie die Viskosität, die Wärmeentwicklung bei der Härtingsreaktion sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Einbettungsmaterialien werden ausführlich beschrieben. Von jedem Gießharz werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere die für die Elektrotechnik bedeutsamen, angegeben. Eine Liste der deutschen Herstellungsfirnen für Gießharze wird von den Praktikern sehr geschätzt werden. In einem besonderen Kapitel werden die Schaumstoffe und Einbettmassen mit geringer Dichte und in einem andern die thermisch und elektrisch leitenden Mischungen beschrieben. Für den Praktiker sind auch die Hinweise auf die Formen, Werkzeuge und Nachbehandlungseinrichtungen sowie die Prüfmethode wertvoll. – Das Buch ist besonders für den Praktiker bestimmt, da es den Chemismus der Gießharze fast völlig außer Betracht läßt. Für den Verarbeiter von Gießharzen aber stellt es einen wertvollen Führer durch das behandelte Gebiet dar.

H. Hopff

## Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Handbuch der Papierchromatographie**. Herausgegeben von I. M. HAIS und K. MACEK. Band I: *Grundlagen und Technik*. 2. Auflage. XVI + 1069 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 72.40.
- Advances in Physical Organic Chemistry**, Vol. II. Von V. GOLD. XII + 288 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 63 s.
- Progress in Nucleic Acid Research**, Vol. II. Von J. N. DAVIDSON und W. E. COHN. XIV + 346 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 11.00.
- Survey of Progress in Chemistry**, Vol. I. Von A. F. SCOTT. XII + 340 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 7.95.
- Chemische Laboratoriumstechnik**. Von W. WITTENBERGER. 6., verbesserte Auflage. X + 352 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1963. Gebunden Fr. 30.60.
- Pituitary Ovarian Endocrinology**. Von R. I. DOREMAN und M. NEVES E CASTRO. VIII + 232 Seiten. Holden-Day, San Francisco 1963. Gebunden \$ 10.50.
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe**, Band XXI. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VII + 362 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1963. Gebunden DM 76.–.
- Allgemeine Biochemie**. Von J. KOSTIR. XVI + 509 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 64.70.
- Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse**. Von H. LUX. 4., verbesserte Auflage. Zugleich Neuauflage des *Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse* von A. STOCK und A. STÄHLER. VIII + 204 Seiten. Verlag Bergmann, München 1963. Geheftet DM 15.80.
- Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds**. Von H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS. X + 271 Seiten. Holden-Day, San Franzisko 1964. Gebunden \$ 8.75.
- Advances in Clinical Chemistry**, Vol. 6. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 397 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00.
- Progress in Chemical Toxicology**, Vol. I. Von A. STOLMAN. XII + 436 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00.
- Organoboron Chemistry**, Vol. 1: *Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds*. Von H. STEINBERG. XXXII + 950 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 248 s.
- Complexation in Analytical Chemistry**. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. Von A. RINGBOM. Chemical Analysis Series, Vol. 16. X + 395 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 113 s.
- Crystal Structures**, Vol. I. Von R. W. G. WYCKOFF. 2. Auflage. 467 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 132 s.
- Chemical Infrared Spectroscopy**, Vol. I: *Techniques*. Von W. J. POTTS jr. XVI + 322 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 64 s.
- Residue Reviews**, Vol. 5. *Instrumentation for the Detection and Determination of Pesticides and their Residues in Foods*. Herausgegeben von F. A. GUNTHER. VIII + 176 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 26.–.
- Techniques for the Use of Radioisotopes in Analysis**. Von D. A. LAMBIE. Spon's General and Industrial Chemistry Series. Herausgegeben von H. M. BUNBURY. 135 Seiten. Verlag Spon, London 1964. Gebunden 40 s.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® **Chlorantinlichtgelb ARLL** ergibt auf natürlichen und regenerierten Cellulosefasern ein reines, rotstichiges Gelb von sehr guter Lichtechtheit und guter Säureechtheit. Der Farbstoff weist im Ausziehverfahren

ein sehr gutes Rendement auf, insbesondere auf Regenerat-cellulosefasern, eignet sich aber auch für die Anwendung nach dem Foulardverfahren. Chlorantinlichtgelb ARLL reserviert Chemiefasern gut, deckt tote Baumwolle und gleicht streifigfärbende Viscosekunstseide ziemlich gut aus. Die Färbungen sind gut lösungsmittelbestän-

dig. Die Hauptanwendungsgebiete des Farbstoffs sind Artikel mit hohen Lichtechtheitsansprüchen und für Kunstharzausrüstungen, insbesondere auf Regeneratcellulosefasern.

® *Cibacrolangelb 2G* ist eine sehr reine Gelbmarke für die Echtfärbung von Wolle und zeichnet sich durch besonders egales Aufziehen aus. Das Aufziehverhalten des Farbstoffs entspricht praktisch demjenigen von Cibacrolanblau 8G, so daß die beiden Farbstoffe ideal kombinierbar sind. Die Kombination beider Farbstoffe liefert sehr egale und brillante Grüntöne.

® *Cibacrolangrün G*, eine brillante, reine Grünmarke zum echten Färben von Wolle, entspricht in der Nuance und in den Echtheiten der älteren Marke Cibacrolangrün VM, übertrifft diese aber ganz bedeutend im Egalisierverhalten. Cibacrolangrün G wird vornehmlich mit Cibacrolanblau 8G und Cibacrolangelb 2G nuanciert, wodurch sich die verschiedensten Grüntöne in ausgezeichneter Egalität, sehr guten Echtheiten und hoher Brillanz erzielen lassen.

® *Cibacrongoldgelb 2R-A* ergibt nach dem Auszieh- und den Foulardverfahren sowie im Druck auf nativen und regenerierten Cellulosefasern rotstichige Gelbnuancen von sehr guter Licht-, Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit sowie guter Chlorechtheit. Der Farbstoff weist eine gute Reaktionsfähigkeit auf, und die nicht fixierten Farbstoffanteile sind leicht auswaschbar. Im Druck läßt er sich durch Thermofixierung oder Dämpfen fixieren. Die Färbungen sind bis zu mittleren Tönen weiß ätzbar. Cibacrongoldgelb 2R-A eignet sich für PVC-Beschichtungen sowie für Kunstharzappreturen.

® *Uvitex ALN konz.* ist ein optisches Aufhellmittel für Polyacrylnitrilfaserstoffe. Es ergibt starke, neutrale bis schwach rotstichige Weißeffekte von sehr guter Lichtechtheit und sehr guter Waschechtheit. Uvitex ALN konz. läßt sich im Chloritbleichbad einsetzen und kann auch im Continue-Verfahren appliziert werden.

® Registrierte Marke.

® *Foronmarineblau 2GL\* Teig.* Das bekannte Foronmarineblau 2GL\* ultradispers der SANDOZ AG, Basel, ist nun auch in Teigform erhältlich. Der leicht gießbare Teig wurde speziell für das Färben nach dem Thermofixierverfahren und für den Druck entwickelt.

Die neue Handelsform, die in Echtheiten und Eigenschaften mit dem bisherigen Foronmarineblau 2GL\* übereinstimmt, bietet bei der Herstellung von Klotzflotten und Druckpasten wesentliche Vorteile: Da der Farbstoff nicht mehr angeteigt werden muß, besteht keine Gefahr der Stippenbildung. Das Pigment verteilt sich leicht und gleichmäßig in der Klotzflotte bzw. in der Druckpaste, ein Stäuben ist ausgeschlossen. Die Dispersion des Teiges ist sehr gut beständig und unempfindlich gegen Frost und Pilzbefall. Sie sedimentiert auch bei längerem Lagern kaum.

Die Handhabung der Teigmarke ist äußerst einfach. Für die Zubereitung von Klotzflotten wird sie in kaltes oder 40 bis 50°C warmes Wasser eingerührt. Bei der Herstellung von Druckpasten wird Foronmarineblau 2GL\* vorteilhaft in die vorgelegte Verdickung eingerührt, wobei durch Volumenmessung dosiert werden kann.

Die Weiterverwendung der Klotzflotten und Druckpasten unterscheidet sich nicht von derjenigen der Pulver- bzw. Granulatmarke.

® *Foronfarbstoffe Teig.* Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern in neuer Handelsform. Für die Verwendung in kontinuierlichen Färb- und in Druckverfahren bringt die SANDOZ AG, Basel, die wichtigsten Farbstoffe ihrer Foronreihe nun in Teigform in den Handel. Foronfarbstoffe Teig sind gießbare Pasten, die beim Lagern kaum zum Sedimentieren neigen und gegen Pilzbefall oder Frost unempfindlich sind. Selbst ein vollkommenes Einfrieren bleibt ohne Einfluß auf die Dispersionsstabilität.

Die neuen Teige bieten eine Reihe applikationstechnischer Vorteile, die in Färbereien und Druckereien gleichermaßen willkommen sein werden: Ein Stäuben und das damit verbundene Verschmutzen weißer Ware ist ausgeschlossen. Die Herstellung von Klotzflotten und Druckpasten läßt sich sicher und leicht handhaben, wobei die Bereitung von Druckfarben durch die Möglichkeit der Volumenmessung wesentlich vereinfacht wird. Fleckenbildung beim Klotzen

und Drucken, die auf schlecht dispergierten Farbstoff zurückzuführen ist, kann vermieden werden, da die Teige sich gut verteilen lassen und nur eine geringe Neigung zum Schäumen aufweisen. Schließlich gewährleistet die Anwendung der Foronfarbstoffteige ein ruhiges, ansprechendes Warenbild von Färbungen und Drucken.

Die Weiterverwendung der mit Foronfarbstoffen Teig angesetzten Klotzflotten und Druckpasten erfolgt wie gewohnt und unterscheidet sich nicht von der Verwendung der Pulver- und Granulatmarken. Nachtrag 4221 zur Musterkarte 1298a II, Foronfarbstoffe auf Polyesterfasern.

® *Drimarenblau X-3GL\**. Das neue Drimarenblau X-3GL\*, ein Reaktivfarbstoff der Anthrachinonreihe zum Färben nativer und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren, ergänzt das Drimaren-X-Sortiment der SANDOZ AG, Basel, mit einer reinen, grünstichigen Nuance. Sowohl als Selbstfarbstoff als auch für Kombinationen, vor allem für Grüntöne geeignet, liefert Drimarenblau X-3GL\* Färbungen mit sehr guten Lichtechtheiten und guten bis sehr guten Naßechtheiten. Besonders in der Knitterfestausrüstung von Zellwolle verhält sich Drimarenblau X-3GL\* sehr vorteilhaft, weder seine Lichtechtheit noch die Nuance werden nachteilig beeinflusst. Musterkarte 1451.

® *Sandothren-, Tetra- und Sandozolfarbstoffe.* Als Zusatzband zur FELISOL<sup>+</sup>-Musterkarte 1964 hat die SANDOZ AG, Basel, eine neue Musterkarte herausgegeben, die über Anwendungsmöglichkeiten, Eigenschaften und Echtheiten ihrer Küpen- bzw. Leukoesterfarbstoffe in Färbung und Druck auf Cellulosefasern orientiert. Sie ist eingeteilt in einen Text- und einen Tabellenteil, in denen sowohl die im FELISOL<sup>+</sup>-Sortiment enthaltenen Farbstoffe als auch die dort nicht aufgenommenen Produkte eingehend beschrieben sind. In übersichtlicher Weise angeordnet, sind zunächst das Ausziehfarbverfahren sowie halb- und vollkontinuierliche Methoden für Sandothrenfarbstoffe aufgeführt. Außerdem wird über das Färben von Fasermischungen, über Fehlerquellen, Faserschädigungen und spezielle Eigenschaften berichtet. Der sich anschließende Druckteil gibt Auskunft über das Hydrosulfit/Pottasche- sowie über das Zweiphasen- oder Küpenpigmentdruckverfahren.

Für die Anwendung der Sandozolfarbstoffe sind ebenfalls eine Reihe von Färbverfahren angeführt, vervollständigt durch die Beschreibung der Druckmethoden wie Nitrit- und Rhodanammon-Dämpfverfahren. Im Tabellenteil ist jedem Farbstoff der beiden Sortimente eine eingehende Besprechung seiner Eigenschaften und wichtigsten Echtheiten gewidmet. Dadurch wird die der Illustration der Farbtöne vorbehaltene FELISOL<sup>+</sup>-Musterkarte in willkommener Weise ergänzt. Ein kurzer Musterteil schließlich enthält Färbungen und Druck jener Farbstoffe, die nicht im FELISOL<sup>+</sup>-Sortiment figurieren.

Die neue Küpenkarte wird dem Färber und Drucker auf Jahre hinaus ein wertvolles Hilfsmittel für die Auswahl und Anwendung der Sandothren-, Tetra- und Sandozolfarbstoffe sein und ihm alles Wissenswerte über Küpen- und Leukoesterfarbstoffe vermitteln können. Musterkarte 1471/63.

® *Drimarenblau X-3GL\* auf synthetischen Polyamidfasern.* Der neue Reaktivfarbstoff zum Färben natürlicher und regenerierter Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren besitzt eine hohe Affinität zu synthetischen Polyamidfasern. Auf Helanca<sup>o</sup> sowie auf anderen Garn- bzw. Gewebearten aus Nylon 6 und 66 liefert der neue Farbstoff hochlichtechte und ohne Nachbehandlung auch in tiefen Tönen sehr gut naßechte Färbungen. Eine 3- bis 4prozentige Färbung zeigt einen sehr guten Erschöpfungsgrad; Drimarenblau X-3GL\* besitzt demnach eine für Reaktivfarbstoffe auf Polyamidfasern relativ hohe Sättigungsgrenze. Streifigkeiten werden in mittleren und dunklen Nuancen gut gedeckt. Die reine, grünstichige Nuance ist sowohl für einheitliche als auch für Kombinationsfärbungen von Interesse. Im besonderen lassen sich reine Grünkombinationen vorteilhaft herstellen, indem neben Drimarenblau X-3GL\*-Drimarengelb Z-5GL\* verwendet wird, das weder die Blaukomponente blockiert noch selbst blockiert wird. Drimarenblau X-3GL\* ist auch für den Druck auf synthetischen Polyamidfasern geeignet. Zirkular 1474.

® Der SANDOZ AG in zahlreichen Ländern geschützte Marke.

\* Patentrechtlich geschützt.

+ Die Echtheitsmarke FELISOL ist Eigentum des Internationalen Verbandes für die Echtheitsmarke FELISOL.

o Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil, registrierte Schutzmarke.

## Hochdrucktechnik in der Chemie II

### Probleme der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik in der BASF\*

Von LUDWIG RAICHLÉ

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Fast genau vor fünfzig Jahren wurde die erste Hochdruckproduktionsanlage, das Ammoniakwerk Oppau, von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen in Betrieb genommen. Der denkwürdige Tag des 9. September 1913 bedeutet nicht nur ein industrielles Ereignis, sondern auch die Krönung der jahrelangen mühseligen Forschungen und Versuchsarbeiten unserer Chemiker und Ingenieure durch die Erschließung des gänzlich neuartigen Gebietes der Hochdrucktechnik. Die neue Hochdruckverfahrenstechnik ermöglichte es, jeden Reaktionsvorgang, ebenso wie bisher im Reagenzglas, nunmehr auch unter Druckbedingungen zu untersuchen, und führte zu einer großartigen Befruchtung der chemischen Forschung. In kurzer Folge entstanden große chemische Synthesen wie die Methanol- und Harnstoff-erzeugung, die Druckhydrierung von Kohle, Teeren und Ölen, die Oxosynthese und eine Reihe von weiteren Hochdruckhydrierungen und Hochdruckcarbonylierungen.

#### Versuchstechnik

Die Hochdrucktechnik im Versuchsbetrieb ist heute erheblich weiter entwickelt. Man beherrscht viel höhere Drücke, und die Beschleunigung der Reaktionen und die Ausbeuten der Verfahren sind durch verfahrenstechnische Maßnahmen wesentlich gesteigert worden. Abb. 1 zeigt einen Autoklaven für Drücke bis zu 15 000 at und Abb. 2 eine apparative Weiterentwicklung unter Ausnutzung verfahrenstechnischer Maßnahmen. In diesem

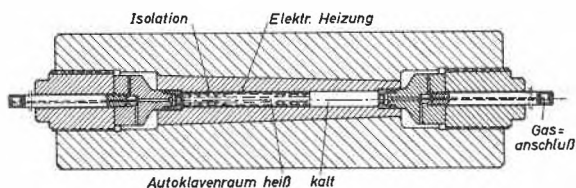


Abb. 1. Autoklav für Drücke bis 15 000 at

Autoklaven laufen die chemischen Umsetzungen in dünnen, turbulenten Filmen ab. Bewegliche Einbauten sorgen für praktisch gleiche Verweilzeiten aller Reaktionsteilnehmer, wodurch die Ausbeute unter Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen verbessert wird.

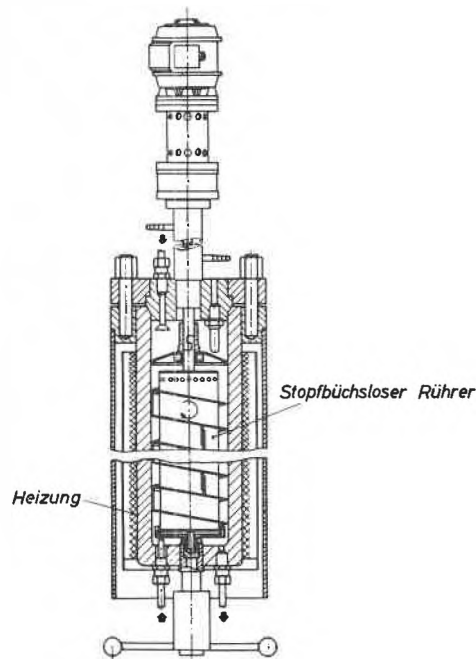


Abb. 2. Heliodyn-Hochdruck-Dünnschichtreaktor (System Techemos-Hibernia)

#### Technische Hochdruckapparaturen

Tritt man aus dem engeren Bereich der Laboratoriumstechnik hinaus in die Weite des industriellen Geschehens, so begegnet man hier vor allem Problemen, die mit der Kapazitätsausweitung, höherem Druck, höherer Temperatur, verschärfter Korrosion und der automatischen Steuerung der Prozesse zusammenhängen.

Die Weiterentwicklung des Schierenbeck-Wickelfahrens der BASF, bei dem auf ein Kernrohr profilierte Bänder aufgeschrunpft werden, hat dazu geführt, daß

\* Vortrag, gehalten auf dem Symposium «Hochdrucktechnik in der Chemie», veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 25./26. Oktober 1963 in Zürich.

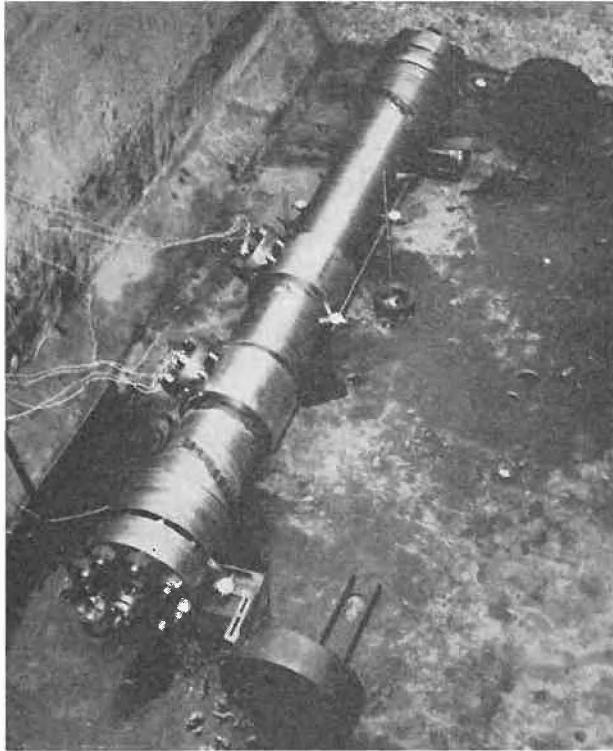


Abb. 3. Hochdruckwickelbehälter mit seitlichen Anschlüssen bei der Druckprobe

man damit alle Anforderungen der modernen Hochdrucksynthesen beim Bau von Hochdruckgefäßen hinsichtlich Abmessung und Druck erfüllen kann. Diese Mehrlagenbehälterkonstruktion ergibt im Gegensatz zum Vollwandkörper mit seinen komplizierten Spannungsverhältnissen eine günstige und rechnerisch eindeutige Spannungsverteilung. Die schmalen und verhältnismäßig dünnen Wickelbänder ermöglichen sehr große Druckgefäßwandstärken von weit besserer Homogenität. In den Hochdruckwerkstätten der BASF werden nach diesem Verfahren Hochdruckgefäße bis etwa 2000 mm  $\varnothing$  und 20 m Länge hergestellt. Auch die Anbringung von seitlichen Bohrungen mit größerem Durchmesser als die Wickelbandbreite macht keine Schwierigkeiten mehr.

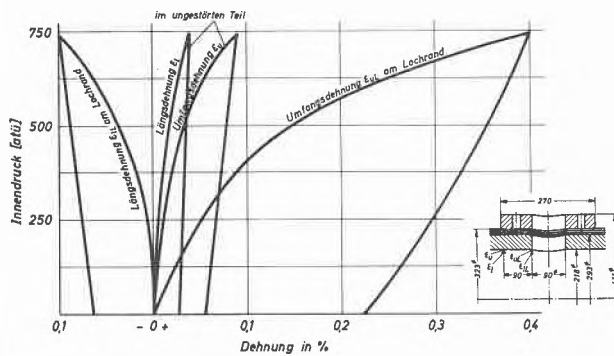


Abb. 4. Umfangs- und Längsdehnungen an der Kernrohrinnenwand eines Wickelmantels mit seitlichen Bohrungen

Abb. 3 zeigt einen Mantel von 218 mm lichter Weite und 323 mm Außendurchmesser während der Druckprobe mit Öl. Nach seiner Fertigstellung wurden an ihm zwei seitliche Bohrungen von 90 mm  $\varnothing$  angebracht. Zu diesem Zweck wurden um die Bohrungen herum lagenweise die vorher verschweißten Wickelbandstücke herausgenommen und durch ungefähr quadratische Bleche ersetzt, welche nacheinander mit den verbliebenen Wickelbandstücken verschweißt wurden. Im Bereich der Bohrungen wurde ein zweiteiliger Ring von 270 mm Breite und 411 mm Außendurchmesser aufgeschraubt.

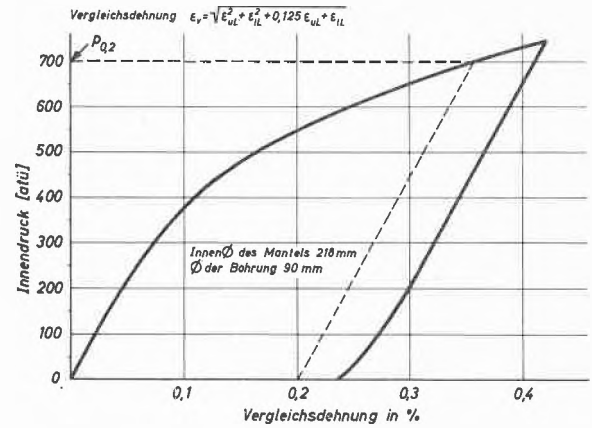


Abb. 5. Vergleichsdehnung am Lochrand einer Wickelmantelbohrung

Abb. 4 zeigt die mit elektrischen Dehnungsmeßstreifen in Umfang- und Längsrichtung am Lochrand und an der störungsfreien Innenwand gemessenen Dehnungen in Abhängigkeit vom Innendruck. In Abb. 5 ist über dem Druck die aus den gemessenen Dehnungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese errechnete Vergleichsdehnung für den Lochrand aufgetragen. Man sieht, daß ein Innendruck von 700 at zu einer bleibenden Dehnung von 0,2 % führt. Danach beträgt der zulässige Betriebsdruck bei Zugrundelegung einer 1,6fachen Sicherheit 436 at, dies entspricht 75 % des für das bohrungsfreie Rohr zulässigen Betriebsdruckes von 582 at.

### Hohe Temperaturen

Neben der Beherrschung des Druckes stellte auch die Tendenz zur Anwendung höherer Temperaturen, z. B. bei der Ölydrierung, besondere Anforderungen an die Werkstoffe. So wurden für die Aufheizung der Ölrückstände auf etwa 560° bei 700 at Wasserstoffdruck, zusammen mit den Stahlwerken, 16/13-CrNi-Stähle und 13prozentige Cr-Stähle entwickelt, die sich über Betriebszeiten von 60000 bis 70000 Stunden bestens bewährten. Nach diesen Zeiten ausgebaute Rohre waren in einwandfreiem Zustand. Ihr Wanddickenverlust durch chemischen Angriff betrug 0,1 bis 0,2 mm/Jahr, das ist etwa der zehnte Teil des Abtrages, der früher unter den gleichen Bedingungen an 3prozentigem Cr-Stahl fest-

gestellt worden war. Die Kerbschlagzähigkeit hatte sich während der genannten Betriebszeit praktisch nicht verändert.

### Maßnahmen gegen Korrosion

Zu der Beherrschung von Druck und Temperatur kam als weiteres wichtiges Problem, das viel Forschungs- und Versuchsarbeit notwendig machte, die Korrosion durch die Reaktionsteilnehmer hinzu.

Während man bei der Ammoniak- und Methanolsynthese und später bei der Kohle- und Ölhdyrierung gelernt hatte, mit Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Chlor, Kohleasche und Sand fertig zu werden, traten in den letzten Jahren neue Korrosionsprobleme auf, z. B. bei der Hochdrucksynthese von hochaggressiven Säuren, wie der Propion-, Terephthal- und Essigsäure. Bei diesen Synthesen genühten die bisher angewendeten Auskleidungs- und Plattierungswerkstoffe, wie Aluminium, Kupfer, Messing und CrNi-Stähle, nicht mehr. Man war gezwungen, auf andere Schutzwerkstoffe, wie Tantal, Zirkon, Titan, überzugehen oder auf die geringe Eisenanteile enthaltenden Legierungen aus Ni, Mo, Cr und W vom Typ Hastelloy B und C und schließlich sogar auf die Edelmetalle Silber, Platin und deren Legierungen.

Diese Werkstoffe in der Hochdrucktechnik anzuwenden, machte erhebliche Schwierigkeiten, vor allem infolge der teilweise unzureichenden Festigkeitseigenschaften und der von den üblichen Stählen stark abweichenden Wärmeausdehnung. Heute verfügt man in der BASF über Reaktoren bis 1000 mm Innendurchmesser und 12 m Länge für 325 at Innendruck, die durch silberplattierte Futterrohre und silberplattierte Deckelfutter geschützt sind. Durch besondere Plattierungsverfahren wurde erreicht, daß sich das Silber trotz der doppelt so großen Wärmeausdehnung von den üblichen Baustählen nicht abhebt oder löst. Zu diesen allmählich entwickelten Verfahren des Oberflächenschutzes zählen die Lot-, Walz-, Schmelz-, Preß- und Hammerplattierung. Für die Ausrüstung von Hochdruckapparaturen mit Silberauflagen werden sämtliche angeführten Verfahren angewendet, in manchen Fällen sogar an der gleichen Apparatur. An der Deckelabdichtung und an Ventilsitzen verwendet man legierte Silberarten verschiedener Härte, um ein Fressen zu vermeiden.

### Wärmeausdehnung der Auskleidungsmaterialien

Auch wenn die Auskleidung von Hochdruckreaktoren mit hochwarmfesten Stählen, wie z. B. den Hastelloy-Typen B und C, erfolgt, die in ihrer chemischen Beständigkeit und mechanischen Festigkeit zwischen den austenitischen Cr-Ni-Stählen und den Sondermetallen Tantal und Titan liegen, muß mit höherer Wärmeausdehnung gegenüber Normalstahl gerechnet werden. Man begegnet ihr durch geeignete Konstruktionen und setzt die Reaktoren aus mehreren kurzen Rohrelementen zu-

sammen. Leider weisen die Hastelloy-Legierungen eine spezielle Korrosionsanfälligkeit der Korngrenzen auf, die besonders an Schweißübergangszonen zum schnellen Versagen der Auskleidungen führte. Nach langwierigen Versuchen wurde eine verbesserte Legierung gefunden, die bei 1150°C wärmebehandelt wird, keine Wasserabschreckung erfordert und bis zu Wanddicken von 10 mm ohne Wärmenachbehandlung geschweißt werden kann.

Von entgegengesetzter Art sind die Probleme bei Auskleidungswerkstoffen mit geringerer Wärmedehnung wie Tantal mit einer Ausdehnungszahl von nur  $6,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , etwa gleich der Hälfte des entsprechenden Wertes für Stahl. Durch eine zweckmäßig konstruierte Dehnungssicke konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Der Neigung des Tantals, Gase wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  aufzunehmen und dadurch zu verspröden, wurde durch Weichglühen in einem von Heraeus gebauten Spezialofen unter Hochvakuum begegnet. Um der unterschiedlichen Ausdehnung Herr zu werden, suchte man auch nach einem Werkstoff für den Hochdruckmantel mit einer dem Tantal nahekommenden Wärmeausdehnung und fand dabei einen Stahl mit 42% Ni-Gehalt als geeignet. Zurzeit ist man noch auf lose Auskleidungen angewiesen, da es noch nicht möglich ist, tantalplattierte Stähle zu verschweißen. Durch die Explosionsplattierung und auch das Auftragen von Sondermetallen nach dem Plasmaverfahren ergeben sich jedoch neue Aspekte. Nach dem ersten Verfahren wurden für die BASF Stähle mit Tantal, Titan und Molybdän von Dupont in den USA plattiert, sie sind zurzeit in Erprobung. Der Vorteil dieser Plattierungsart liegt sowohl in der Ausschaltung des weit abweichenden Ausdehnungskoeffizienten als auch in dem erreichbaren besseren Wärmeübergang. Das Plasmaverfahren, bei dem man vor allem mit weniger Material auskommt, ist besonders geeignet zum Auftragen von hochschmelzenden, verschleißfesten Metallen, deren Oxyden, Carbiden und Nitriden, auf Plunger, Wellenschonbüchsen und Ventilkappen. Aber auch für

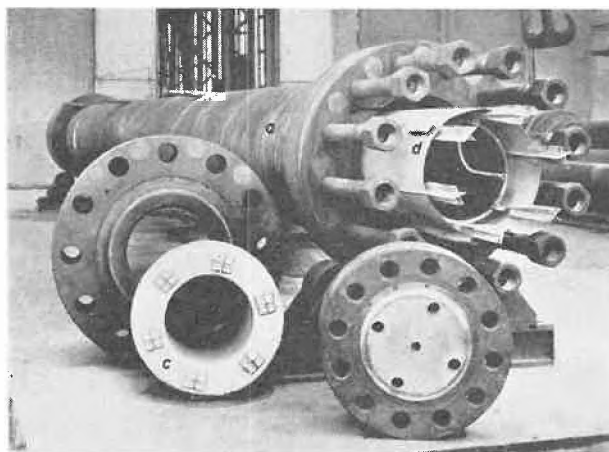


Abb. 6. Hochdruckreaktor (a), Futterrohr (b) und Deckelfutter (c) silberplattiert, Umlenrohr (d) Silber massiv

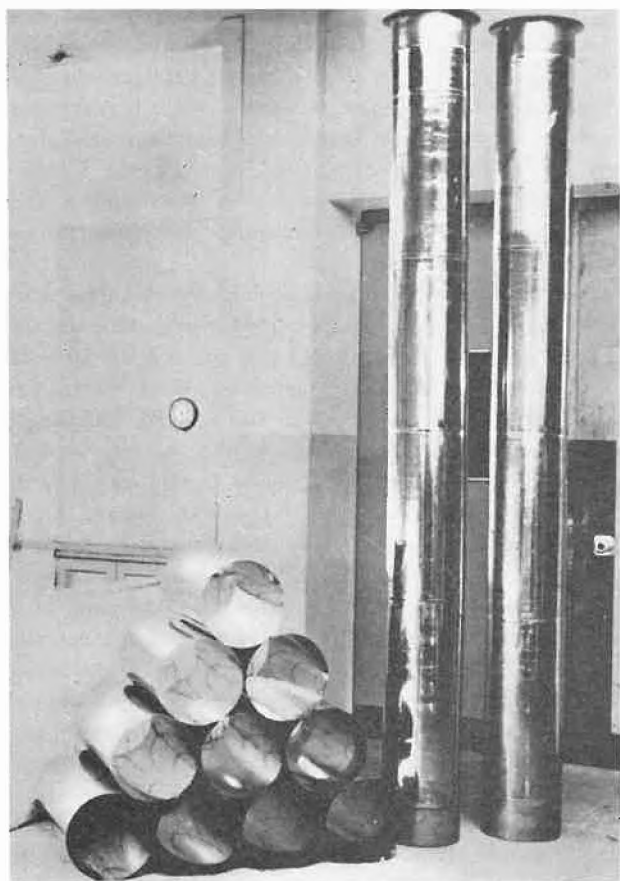


Abb. 7. Tantalauskleidungsrohre (1 mm Wandstärke)

die Auftragung von poredichten homogenen Silberschichten ist dieses Verfahren von Bedeutung. In den Produktionsanlagen der BASF sind versuchsweise solche Ausführungen in Anwendung; sie haben sich teilweise sehr gut bewährt.

Einige Bilder (Abb. 6, 7, 8, 9) zeigen Ausführungsbeispiele von Reaktoren mit den erwähnten Auskleidungsmaterialien. Abb.10 zeigt die homogene Bindung von Titan und Molybdän bei Explosionsplattierung.

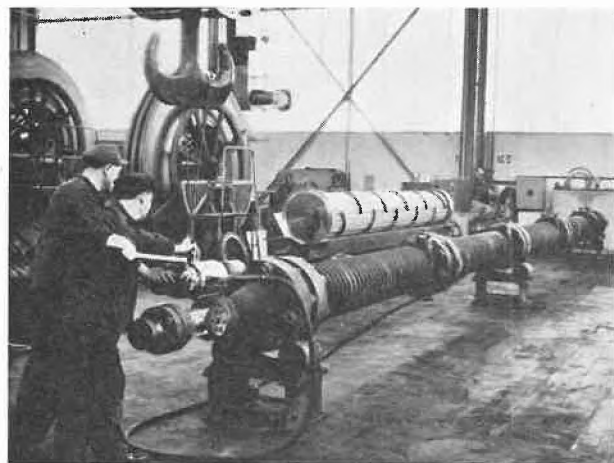


Abb. 8. Hochdruckreaktor mit Tantaluskleidung

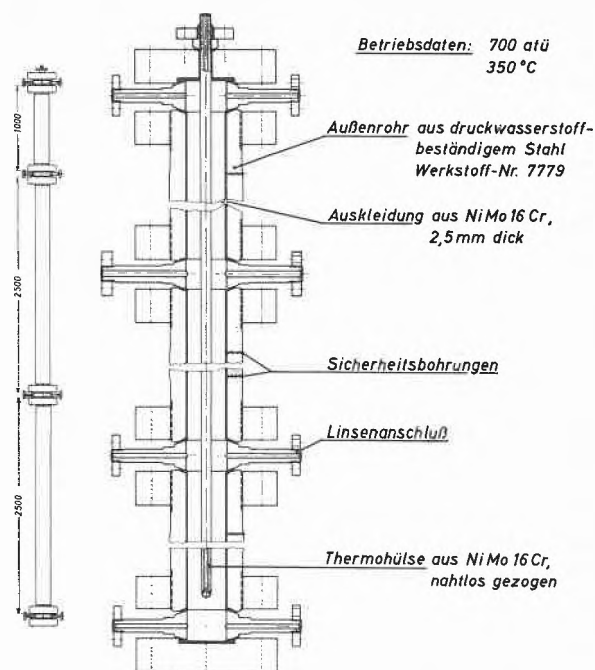


Abb. 9. HD-Reaktionsofen NW 90 mit Hastelloy C ausgekleidet

**Aus der Entwicklung der Hochdruckverfahrenstechnik**

Nach diesen Beispielen aus der Fertigungstechnik nun ein Blick auf die verfahrenstechnische Entwicklung der Hochdrucksynthesen. Bei ihnen ist die energetische Ausnutzung der Reaktionswärme von ausschlaggebender Bedeutung. Bekanntlich wird bei der Bildung

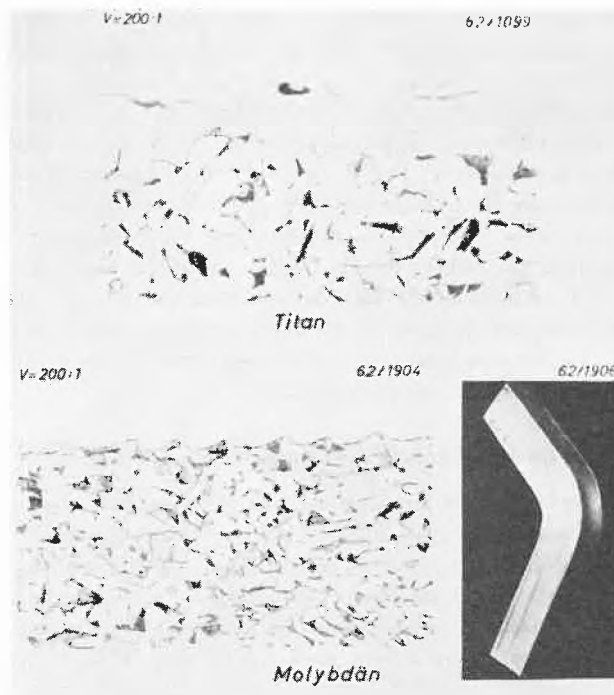


Abb. 10. Titan bzw. Molybdän nach dem Explosionsverfahren aufplattiert

von 1 kg Ammoniak die beachtliche Wärmemenge von 765 kcal je kg  $\text{NH}_3$  frei, d. i. theoretisch die Wärmemenge zur Erzeugung von etwa 1 kg Mitteldruckdampf. Nach dem Verfahren von FAUSER sind eine Reihe gut ausgereifter Anlagen mit Dampferzeugung und Energiegewinnung in Betrieb. Abb.11 zeigt ein Schema des Fauser-Verfahrens. Aus ihm ist u. a. zu ersehen, daß neben dem Synthesofen ein zusätzlicher Wärmeaustauscher angeordnet ist, der dazu dient, ein kleines  $\Delta t$  im Wärmeaustausch und damit eine höhere spezifische Dampfausbeute zu erreichen. FAUSER gibt als spezifische Leistung 0,825 t Dampf je t  $\text{NH}_3$  an. Die Chemical Construction USA gibt für einen etwas anders gebauten Dampfofen 0,975 t Dampf je t  $\text{NH}_3$  an. Das ist die höchste Auswertung der Reaktionswärme, die in energiearmen Ländern oder in kleineren Anlagen ohne eigenes Kraftwerk bei Dampferzeugung zur Energiegewinnung in Mitteldruckturbinen erwartet werden kann.

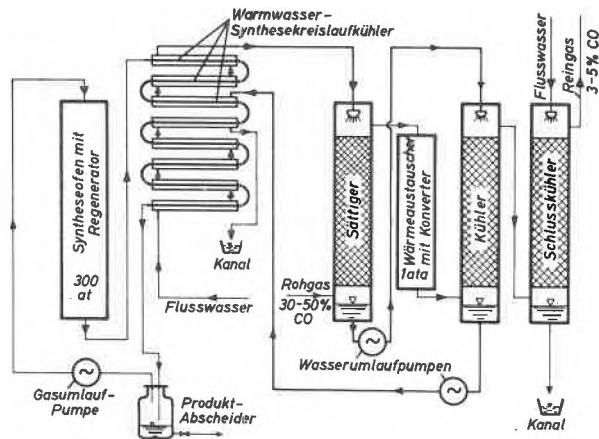


Abb.12. Verbundwirtschaft zwischen Hochdrucksynthese und Niederdruckkonvertierung

In Abb.12 war die  $\text{NH}_3$ -Abscheidung in der einfachen Form einer Wasserkühlung der Kreislaufgase dargestellt worden. Tatsächlich erfolgt die Kondensation in einer Tiefkühlanlage, in der ein Teil des flüssig anfallenden Ammoniaks verdampft. Diese bei der in der BASF angewandten Druck-Normstufe von 325 at notwendige Einrichtung erfordert in jeder Hochdruckkammer zusätzlich einen Kältere-generator und einen Verdampfer. Spätere Entwicklungen, auch im Ausland, gehen dahin, den Synthesedruck über 400 at zu erhöhen, was durch die Ausarbeitung von Leitungen, Formstücken und Armaturen für eine Druckstufe ND 500 vorbereitet worden ist. Die Vorteile der Druckerhöhung liegen im Fortfall der Tiefkühlanlagen, in der Steigerung des Ofenumsatzes und im Anfall der gesamten  $\text{NH}_3$ -Erzeugung in flüssiger Form. Der höhere Verdichtungsdruck erfordert zwar eine Mehrarbeit von etwa 10 %, die aber gegenüber anderen energetischen Vorteilen, z. B. geringerer Umwälzgasmenge und Einsparung der Rückkompression des im Tiefkühler verdampften Ammoniaks, keine Erhöhung der spezifischen Kosten verursacht.

Hinsichtlich ihrer Verfahrensgestaltung sind die Synthesen der BASF heute so vollkommen ausgereift, daß wirtschaftliche Verbesserungen von der Verfahrenstechnik her kaum noch zu erwarten sein dürften. Jedoch lassen sich durch eine umfassende Steuerung der Syntheseprozesse noch beachtliche Steigerungen ihrer Produktivität und Produktqualität erreichen. Die BASF hat deshalb gemeinsam mit der Thompson-Ramo-Wooldridge Computers Comp. als erstes europäisches Chemiewerk einen großtechnischen Hochdruckprozeß, die Oxo-Synthese, optimiert. In diesem Verfahren werden aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 300 at und 140 bis 180°C mittels Kobaltkatalysatoren isomere Butyraldehyde und Butanole erzeugt. Hierbei ist der Digitalrechner vom Typ RW 300 direkt an die Produktionsanlage angeschlossen. Er ist in Abb.13 auf der linken Seite, hinter Glas aufgestellt, zu erkennen. Der Computer umfaßt laufend die gemessenen Zustände aller Rohprodukte und des chemischen Prozeßablaufes.

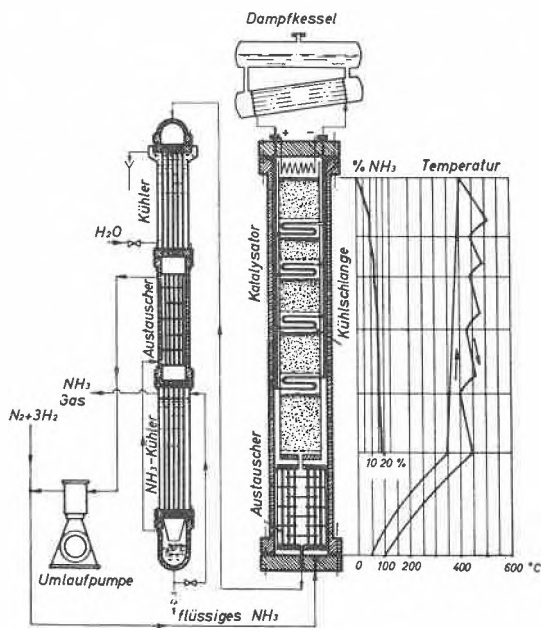


Abb.11. Ammoniak-Synthesofen mit Dampferzeugung nach FAUSER

In den vorhandenen Großanlagen würde eine Umstellung auf Dampferzeugung aus Gründen der Anlagekosten unzweckmäßig sein. Hier geht man einen wesentlich einfacheren Weg, indem man die beachtlichen Mengen «chemischen» Dampfes zur Konvertierung der CO-haltigen Generatorgase aus den Synthesanlagen bezieht. Bei den zumeist noch üblichen Niederdruckkonvertierungen kann in einfacher Weise warmes Kühlwasser benutzt werden, um den notwendigen Dampf in das Syntheserohgas einzusättigen. Abb.12 zeigt ein solches Verbundverfahren zwischen Hochdrucksynthese und Niederdruckkonvertierung. Dadurch kann die gesamte erforderliche Dampfmenge über den Verdunstungsvorgang aus der Hochdrucksynthese entnommen werden.

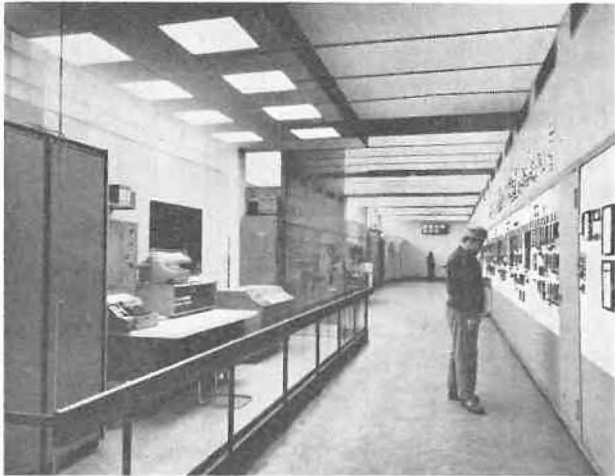


Abb. 13. Prozeßrechner in der Schaltwarte der Oxosyntheseanlage

Unter Berücksichtigung der Preise errechnet er hieraus in wenigen Minuten die wirtschaftlich günstigste Betriebsweise und stellt danach auch selbständig die notwendigen Regelschritte an der Betriebsanlage ein. Außerdem werden noch für die allgemeine Betriebskontrolle stündlich und täglich Mengenbilanzen von der Maschine abgegeben. Die Wirtschaftlichkeit der Oxosynthese konnte mittels des Prozeßrechners gegenüber der konventionellen Regelung erheblich gesteigert werden. Eine Einsparung an Personal ist dagegen nicht mehr möglich, da die Anzahl der Bedienungsleute einer Hochdruckanlage aus Sicherheitsgründen eine gewisse Mindestzahl nicht unterschreiten darf.

#### Verfahrenstechnik und Apparatur der Hochdruckpolymerisation von Äthylen

Eine Sonderstellung unter den großtechnisch durchgeführten Hochdruckprozessen nimmt die Polymerisation des Äthylens ein. Zwar liegt der Druck hier mit bis zu 2500 at nur um zwei Kompressionsstufen über

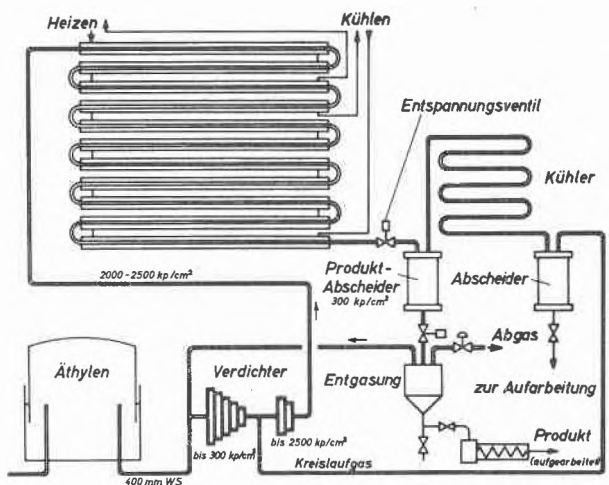


Abb. 14. Fließschema einer BASF-Polyäthylenanlage

dem der Ammoniaksynthese, und die Temperaturen bewegen sich im harmlosen Bereich unter 300°C, aber doch mußten beim Vorstoß in dieses Neuland alle Beteiligten wesentlich dazulernen. Abb. 14 zeigt ein Schema der Anlage. Die Polymerisation geschieht in einer Rohrschlange, bei der die Oberfläche der Rohre ausreicht, die Polymerisationswärme von etwa 1000 WE/kg Polyäthylen an Druckwasser abzugeben, soweit sie nicht in den Aufheizvorgang eingeht. Bei den großen Durchsätzen der modernen Anlagen – allein die BASF-Anlage in Wesseling erzeugt 10000 t/Monat – ist die Wirtschaftlichkeit der Druckerzeugung von erheblicher Bedeutung. Drei Verfahren bieten sich an und werden benutzt:

1. Pumpen von verflüssigtem Äthylen mit anschließender Verdampfung,
2. Kompression mit hydraulischen Drucksteigern und
3. Kompression in mechanisch angetriebenen Verdichtern.

Während thermodynamisch keine großen Unterschiede in der je kg Äthylen aufzuwendenden Arbeit liegen können, treten solche doch auf in den praktisch aufzuwendenden Kosten für Investition, Energiebedarf und Instandhaltung. Die unterschiedliche Bedeutung, die diese Kostenfaktoren in den einzelnen Ländern haben, wird deshalb auch zu verschiedenen Ansichten über die optimale Arbeitsweise führen. In der BASF wurde der mehrstufigen Verdichtung der Vorzug gegeben. Die Unterteilung in Vorkompression bis 300 at und Kreislaufkompression bis 2500 at führt zu verhältnismäßig einfachen Konstruktionen der Höchstdruckverdichter. Abb. 15 zeigt einen Schnitt durch eine solche zweistufige Maschine. Jede Stufe hat zwei Zylinder, die einander in einem gemeinsamen «Schiff» gegenüberliegen, um das Triebwerk vom Ansaugedruck zu entlasten. Die Ähnlichkeit der Höchstdruckstufe mit einer Flüssigkeitspreßpumpe ist unverkennbar, der hauptsächliche Unterschied besteht in der sorgfältigeren Vermeidung schädlicher Räume.

Beim Entwurf der Rohrleitungen sind neue Gesichtspunkte zu beachten, die vor allem mit der Beherrschung mechanischer Schwingungen zusammenhängen. Der

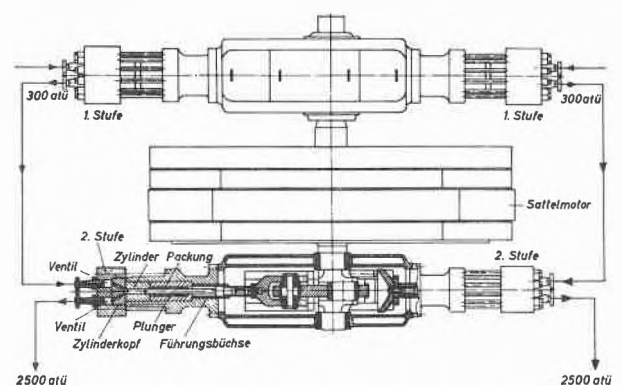


Abb. 15. Höchstdruckverdichter (M. F. Esslingen) bis 2500 at

hohe Volumenpreis der Anlageteile und die geringe Kompressibilität des stark vom idealen Verhalten abweichenden Gases machen einen Windkesseneffekt zur Schwingungsdämpfung fast unmöglich. Die Kolbenbewegungen der Kompressoren und die zum Verfahren gehörenden, nach Frequenz und Amplitude geregelten Druckänderungen von mehreren 100 at übertragen sich in bisher ungewohntem Maß auf das Rohrsystem und führen zu periodischen Formänderungen des gesamten Rohrtraktes. Es muß so konstruiert werden, daß diese Formänderungen an allen Stellen mit genügender Sicherheit im elastischen Bereich bleiben. Die Rohre sind vergütet oder autofrettiert. Sie können deshalb nicht an der Baustelle geschweißt und auch – schon ihrer großen Wandstärken ( $D_a/D_i = 2,2$  bis  $2,5$ ) wegen – nicht nachträglich gebogen werden.

Abb. 16 zeigt einen Blick von oben auf das Kernstück der Anlage, das in einer Betonkammer untergebrachte Polymerisationssystem. Die Rohrbögen haben aufgeschweißte Wassermäntel, während die geraden Rohre sich in Stopfbüchsen verschieben können. Über die zweckmäßige Beheizung von Flanschen und Armaturen wurden viele Studien angestellt. Besser als wärmeleitende Stampfmassen haben sich Heizkörbe aus dampfführenden Rohren bewährt.

Die starke Temperatur- und Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit erfordert eine genaue

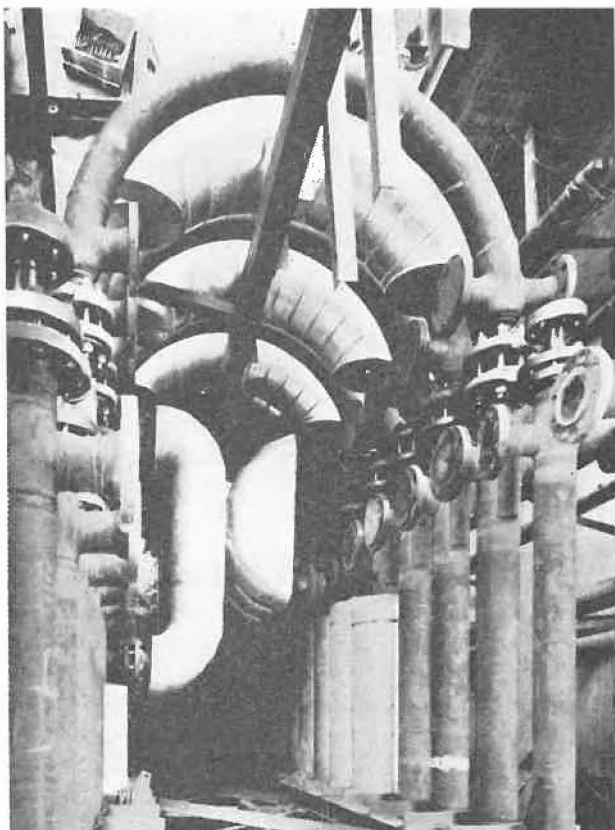


Abb. 16. Polymerisationssystem (Blick von oben)

und schnelle Erfassung aller produktseitigen Temperaturänderungen. Abb. 17 zeigt einen Entwicklungsschritt, mit dem die Zeitkonstante der Temperaturfühler durch Verringerung ihrer Wärmekapazität, -leitung und -strahlung auf einen Bruchteil des alten Wertes verkürzt wurde, ohne die Festigkeit der Temperaturfühler zu beeinträchtigen.

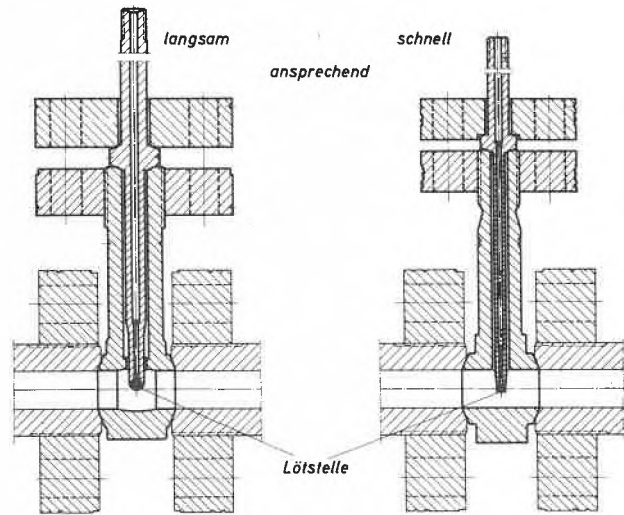


Abb. 17. Entwicklung schnell ansprechender Temperaturfühler

Zur Volumenmessung pulsierender Druckgasströme – ein altes Meßproblem – wurde ein Turbinen-Mengenmesser entwickelt. Abb. 18 zeigt einen schematischen Querschnitt durch das Meßgerät, Abb. 19 eine Registrierkurve, die bei der Registrierung der Ausgangsspannung des Frequenzmessers erhalten wurde. Die kleinen Amplituden rühren von den Kompressionsstößen her, die großen Spitzen von den obenerwähnten geregelten Druckänderungen. Das Meßrad vermag diesen Druckgasstößen hinreichend genau zu folgen und ergibt ein Maß für das zwischen zwei vorgegebenen Zeitpunkten durchgeströmte Gasvolumen.

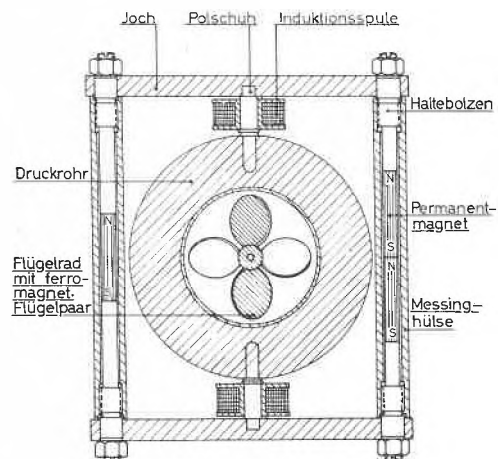


Abb. 18. Turbinen-Mengenmesser ND 2500, Querschnitt schematisch

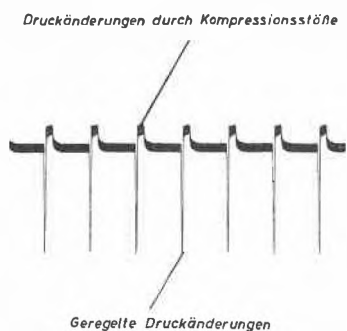


Abb. 19. Turbinen-Mengenmesser, Registrierkurve bei 1600 at

Abgesehen von kleineren Schmierölabscheidern der Kompressoren enthält die höchste Druckstufe des Polyäthylenverfahrens keine Druckbehälter. Abb. 20 zeigt einen Hochdruckabscheider für bereits auf 1500 at entspanntes Gas. Als Besonderheit ist hier die an die äußerste Bandage des Wickelbehälters angebaute Heizschlange zu erwähnen. Es gehört zu den Vorteilen des Wickelbehälters, daß sich solche Heizschlangen bis zu den höchsten Dampfdrücken ohne Gefahr von Schweißrissen oder Schädigung des Wandmaterials aufbringen lassen.

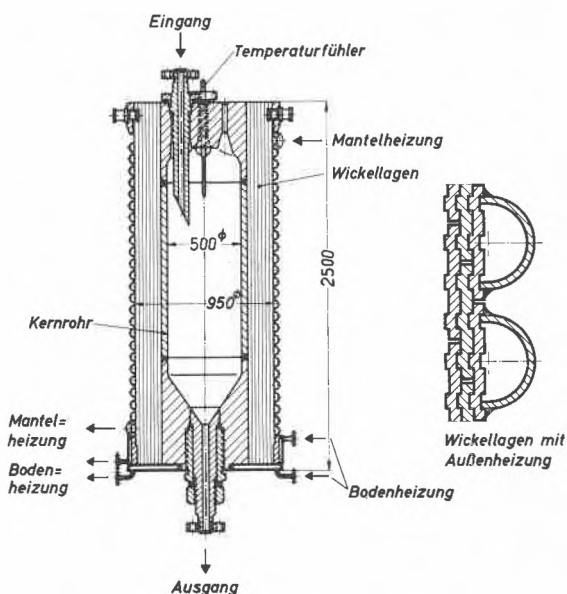


Abb. 20. Heizbarer Hochdruckabscheider für 1500 at

Behälter für höchste Drücke finden sich als Hilfseinrichtung nur in den Abpreßanlagen, mit denen die einzelnen Anlagenteile der Polyäthylenapparatur unter 1,3-fachem Betriebsdruck geprüft werden. Hier werden Behälter für eine allerdings ruhende Beanspruchung bis 4000 at verwendet. Da die BASF diese Behälter listenmäßig an ihre Kunden verkauft, umfaßt die eigene Prüfanlage der BASF auch einen Wickelbehälter für 6000 at, dessen Berstdruck nach Rechnung noch über 8000 at liegt. Ein Schnittbild dieses Behälters zeigt Abb. 21.

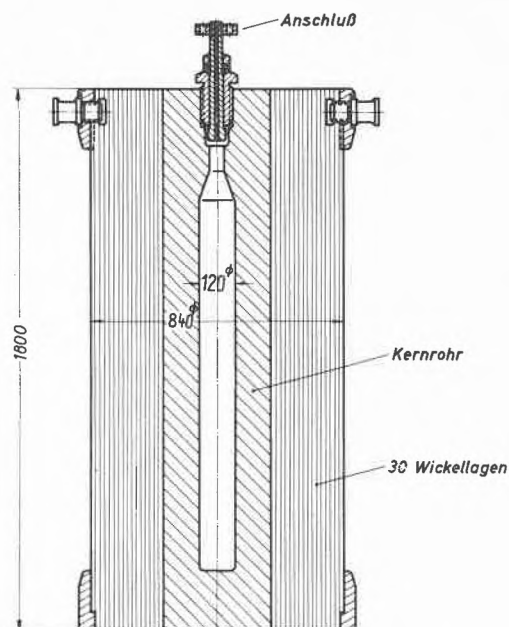


Abb. 21. Wickelbehälter der Abpreßanlage für 6000 at

#### Verfahren für Acetylendruckreaktionen

Auch die Acetylendruckreaktionen nehmen eine Sonderstellung in der Hochdrucktechnik ein. Bis zu den grundlegenden Arbeiten von W. REPPE galt das Acetylen als Verbindung, deren Umsetzung unter Druck wegen der großen Zerfallstendenz im komprimierten Zustand ausgeschlossen war. Die Art des Zerfalles kann sich je nach den gegebenen Bedingungen in Form einer harmlosen Verpuffung, einer Explosion oder einer gewaltigen Detonation abspielen. In den beiden ersten Fällen betragen die Enddrücke etwa das Zehnfache des Ausgangsdruckes; bei einer Detonation dagegen tritt eine Drucksteigerung um das 50- bis 100fache auf, die apparativ nicht mehr zu beherrschen ist. Das Auftreten von Detonationen konnte in größeren Räumen durch Anordnung von Raschig-Ringen, in den Rohrleitungen von 25 mm Durchmesser aufwärts durch Ausfüllen des Querschnittes mit dünnwandigen Rohren kleineren Durchmessers vermieden werden. Durch die Beschränkung eventueller Zersetzungen auf den Explosionsbereich konnte man so die Acetylenreaktionen in Apparaturen, die für das 10fache des verwendeten Druckes ausgelegt sind und im Druckbereich von 300 at liegen, technisch beherrschen.

Um eventuell auftretende Explosionswellen an der weiteren Fortpflanzung – besonders entgegen der Strömungsrichtung des Gases – zu hindern, wurde ein Rückschlagventil nach dem Prinzip des Fahrradventils gebaut (Abb. 22). Durch einen Gummischlauch aus einer besonders entwickelten Gummimischung werden plötzlich auftretende Druckstöße aufgefangen und abgebremst. Ein Rückschlagen von Explosionswellen in das zuströmende Acetylen und gegebenenfalls in den Acetylenvorratsbehälter wird dadurch verhindert.

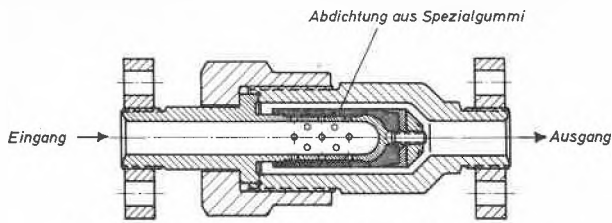


Abb. 22. Rückschlagventil für Acetylendruckleitungen

Weitere Fortschritte brachte die Untersuchung der Zündgrenzdrücke bei Verdünnung des Acetylen mit anderen Gasen, wie CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Ein Gemisch aus 20 % Acetylen und 80 % CO ist z. B. auch bei 100 at nicht mehr zündbar. Umgekehrt hat die Berührung von komprimiertem Acetylen mit trockenem Kupferacetylid eine Erhöhung der Explosionsgefahr zur Folge. Aus diesem Grunde dürfen die mit Acetylen in Berührung kommenden Apparaturteile kein Kupfer enthalten.

Die neueste Entwicklung ist die sogenannte «hydraulische Fahrweise», bei der die Reaktionsöfen vollständig mit Flüssigkeit angefüllt sind und das Auftreten größerer Gasräume überhaupt vermieden wird, so daß sich Zersetzungen nicht mehr fortpflanzen können. Mit diesen Erkenntnissen und Entwicklungen hat die Acetylen-druckchemie nicht nur Wege zu neuen Synthesen eröffnet, sondern auch die Technologie der Hochdruckgasreaktionen ganz allgemein bereichert.

Der hier gegebene Überblick läßt erkennen, daß die bei der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik gestellten Aufgaben sich etwas in die Breite verlagert haben und heute mehr die Kleinarbeit betreffen, die mit technischen Verbesserungen und größerer Wirtschaftlichkeit der Prozesse zu tun hat. Darüber läßt sich allerdings jeweils nur in längeren Zeitabständen, nach Zeitspannen der Bewährung, berichten.

## Die Hochdruckpolymerisation des Äthylens\*

Von H. HOPFF

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Die Weltproduktion an Polyäthylen hat im Jahre 1962 1,7 Millionen Tonnen erreicht, und man schätzt, daß sie bis zum Jahre 1970 auf 4,5 Millionen Tonnen steigen wird. Damit erscheint Polyäthylen als der größte aller bisher fabrizierten Kunststoffe.

Die Polymerisation des Äthylens wurde lange Zeit für unmöglich gehalten, da symmetrisch gebaute Vinylverbindungen sehr schwer polymerisierbar sind. Es war aber bekannt, daß Lewis-Säuren wie wasserfreies Aluminiumchlorid Äthylen zu öligen Oligomeren polymerisieren. Daher versuchte man zuerst, durch Copolymerisation mit aktiven Vinylverbindungen feste Copolymere des Äthylens herzustellen. Im Jahre 1930 haben H. MARK und W. RUPPEL in der IG-Farbenindustrie die ersten Copolymerisate mit Vinylacetat, Styrol oder Acrylsäure und peroxidischen Katalysatoren beschrieben<sup>1</sup>. In den darauffolgenden Jahren wurde die Polymerisation von Äthylen unter höheren Drucken in der Badischen Anilin- & Sodafabrik von H. HOPFF und S. GÖBEL untersucht, wobei Benzoylperoxid als Katalysator benutzt wurde. Diese Versuche wurden unter sehr primitiven Bedingungen durchgeführt: Ein Autoklav wurde mit flüssigem Äthylen und 1 % Benzoylperoxid beschickt und mit Gas auf die Reaktionstemperatur von etwa 200°C aufgeheizt. Der Autoklav befand sich in einer abgelegenen Baugrube und war ringsherum durch Sandsäcke abgedeckt. Der Druckanstieg wurde mit einem

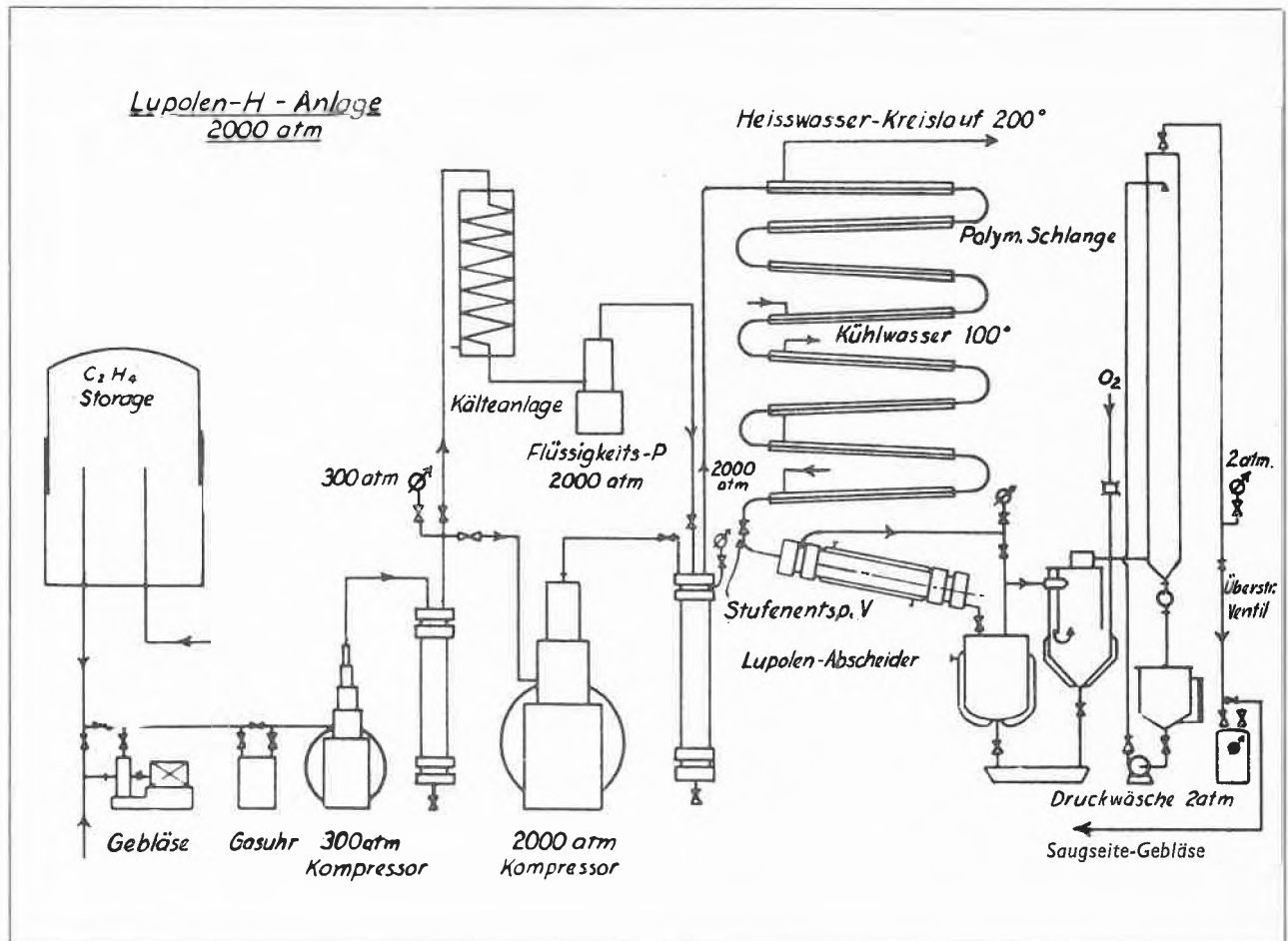
durch einen Automobilscheinwerfer angestrahlten Manometer aus einer Entfernung von etwa 20 m mit dem Fernrohr kontrolliert. Die plötzlich anspringende Reaktion wurde durch Abstellen der Gasheizung zu stoppen versucht. Meistens war der Autoklav mit Ruß gefüllt. Zeitweise wurde aber ein weißes festes Polymerisat beobachtet, dessen Analyse auf Polyäthylen stimmte. Da für die Äthylenpolymerisation nur eine kontinuierliche Arbeitsweise in Betracht kam, schien der Autoklav als Reaktor wenig geeignet.

Im Jahre 1936 wurde von der ICI ein Verfahren zum Patent angemeldet<sup>2</sup>, bei dem als Katalysator Sauerstoff in kleinen Mengen zur Äthylenpolymerisation vorgeschlagen wurde. Damit waren die Bedingungen für die Entwicklung einer kontinuierlichen Apparatur gegeben. Die ICI hielt an dem Autoklaven als Reaktor fest und hat ihn in den folgenden Jahren zu einem technisch brauchbaren Aggregat entwickelt. Man kann die hohe Polymerisationswärme dabei durch Wassereinspritzung oder hintereinandergeschaltete Autoklaven beherrschen. H. HOPFF und S. GOEBEL entwickelten einen Röhrenreaktor, bei dem die Abführung der hohen Polymerisationswärme von etwa 1000 cal/g infolge des günstigen Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche sehr einfach ist. Diese Apparatur hat sich beim Einsatz im großen Maßstab bewährt und ist sowohl bei den Großanlagen der Rheinischen Olefinwerke in Wesseling wie bei mehreren Lizenznehmern der BASF in den USA und in

\* Nach einem am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, in Zürich gehaltenen Vortrag.

<sup>1</sup> DRPat. 650 038 (1930).

<sup>2</sup> Brit. Pat. 471 590 (4. Februar 1936).



Italien im Einsatz. Sie hat zur raschen Entwicklung des Hochdruckäthylens wesentlich beigetragen. Die Arbeitsweise ergibt sich aus dem nachfolgenden Schema:

Das aus dem Gasometer angesaugte Äthylen passiert nach der Vorkompression auf 300 atü einen Ölabscheider und wird anschließend in einer Stufe auf 1500 bis 2000 atü komprimiert. Das Gas tritt mit diesem Druck in den 100 bis 400 m langen Röhrenreaktor ein, der in eine Vorheizzone mit Warmwasserzirkulation von 220 °C und eine Kühlzone mit 120 °C unterteilt ist. Durch Entspannung auf 300 atü wird das Polyäthylen abgeschieden und das unveränderte Äthylen in den Kreislauf zurückgeführt. Das Polymerisat verläßt den Abscheider in Form eines Bandes, das mit Wasser abgeschreckt und anschließend zerkleinert wird. Das Produkt wird hauptsächlich für die Herstellung von Rohren, Filmen, elektrischen Kabeln und unzerbrechlichen Flaschen verwendet.

Bei den ersten Anlagen erfolgte die Entspannung des Polymeren diskontinuierlich. Sobald die Reaktion einsetzte, wurde durch ein kurzzeitiges Öffnen des Reaktorventils eine Druck- und damit gleichzeitig eine Temperatursenkung bewirkt. Bei den modernen Anlagen erfolgt das Öffnen und Schließen des Austrittsventils kontinuierlich. Die Länge des Röhrenreaktors wurde fortlaufend

vergrößert und damit der ursprünglich nur 8 bis 10 prozentige Umsatz auf 15 bis 20 % gesteigert. Ebenso ist der Rohrdurchmesser von ursprünglich 8 mm allmählich auf 24 bis 36 mm und mehr heraufgesetzt worden. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur ist dadurch erheblich gestiegen. Zusätze von Wasserstoff oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen gestatten es, die Eigenschaften des Polyäthylens in gewissen Grenzen zu variieren.

Da die kritische Temperatur von Äthylen bei +10 °C liegt, wurde auch versucht, anstelle der Gaskompression das verflüssigte Äthylen mittels Flüssigkeitspumpen in den Reaktor kontinuierlich einzuspritzen. Diese Apparatur arbeitete einwandfrei, wurde aber aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wieder verlassen. Von den zahlreichen Modifikationen des Hochdruckreaktors, die in der Patentliteratur für die Äthylenpolymerisation vorgeschlagen worden sind, haben nur wenige praktisches Interesse gefunden.

Selbstverständlich ergaben sich bei dem Hochdruckverfahren eine ganze Reihe von technischen Problemen. Hochdruckapparaturen für Drücke über 1000 atü waren vorher nicht bekannt und mußten daher neu entwickelt werden. Außerdem gelten die Gasgesetze bei diesen hohen Drücken nicht, so daß alle Versuchsbedingungen erst neu berechnet werden mußten. Nachdem einige

Großanlagen seit zehn Jahren einwandfrei gearbeitet haben, hat K. SCHOENEMANN neuerdings in einer Veröffentlichung<sup>3</sup> nachträglich die im praktischen Betrieb erzielten Ergebnisse bestätigt.

Das Hochdruckverfahren verlangt ein hoch gereinigtes Äthylen, da Fremdgase, besonders Acetylen, die Reaktion stören können.

Außer dem Hochdruckverfahren wurde von H. HOPFF und S. GOEBEL auch ein Niederdruckverfahren für die Äthylenpolymerisation entwickelt<sup>4</sup>, bei dem das Äthylen mit einer methanolischen Lösung von Benzoylperoxid in einem ähnlichen Röhrenreaktor wie beim Hochdruckverfahren polymerisiert wurde. Dabei entsteht ein wachsartiges, sehr hartes Polyäthylen, das als Austauschprodukt für Karnauba-Wachs für die Herstellung von Boden- und Möbelpolituren unter dem Namen «Lupolen N» Verwendung gefunden hat. Die Polymerisation muß in diesem Fall in Röhren aus rostfreiem Stahl durchgeführt werden, um den Angriff durch die freiwerdende Benzoesäure zu verhindern. Man kann dabei allerdings zu wesentlich größeren Rohrweiten (70 bis 100 mm Durchmesser) übergehen, da die Hauptmenge der Polymerisationswärme durch das Methanol absorbiert wird. Die Drucke bei dem Niederdruckverfahren liegen zwischen 50 und 300 atü.

Neben der Lösungspolymerisation wurde von H. HOPFF, S. GÖBEL, R. KERN und C. RAUTENSTRAUCH

auch die Emulsionspolymerisation entwickelt<sup>5</sup>, die für die Startreaktion ein hohes pH (etwa 10) verlangt. Sie verläuft glatt bei Drucken zwischen 100 und 200 atü und führt zu einem Produkt mit einer sehr breiten Verteilungskurve des Molekulargewichts. Das Polymerisat, das unter Verwendung von Persulfaten als Katalysator hergestellt wird, stellt ein Gemisch der Schwefelsäureester von langkettigen Paraffinalkoholen dar. Es ist daher in Wasser leicht dispergierbar. Die Schwefelsäureestergruppen lassen sich durch Salzsäure abspalten, und man erhält dabei ein Gemisch höherer Paraffinalkohole. Daneben lassen sich auch die normalen Alkohole mit 6 bis 26 C-Atomen isolieren, deren Bildung durch Anlagerung der Ionen des Wassers an die wachsende Äthylenkette erklärt werden kann. Es ist dies der erste bekannte Fall der sogenannten Telomerisation.

Die Druckpolymerisation des Äthylens ist in neuerer Zeit durch zwei weitere Verfahren, die als Katalysatoren Chromoxid auf Aluminiumoxid (Phillips Petroleum Co.) oder Molybdänoxid (Standard Oil Co.) verwenden, erweitert worden, wobei schon mittlere Drucke von 50 bis 100 atü genügen.

<sup>3</sup> *Kunststoffe - Plastics* 3 (1962) 349.

<sup>4</sup> DRPat. 745 425 (15. März 1939).

<sup>5</sup> DRPat. 737 960 (24. Dezember 1938) und 870 332 (10. Januar 1940).

## Zur Kenntnis der Oxosynthese von Propionaldehyd\*

Von P. GUYER und E. BOSSHARD

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Anhand einer Studie über die Oxosynthese von Propionaldehyd soll gezeigt werden, wie durch Kenntnis von Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik in Kombination mit der apparativen Lösung der verfahrenstechnischen Probleme die Selektivität einer solchen Hochdruckreaktion bis zur quantitativen Ausbeute gesteigert werden konnte.

Unter Oxosynthese versteht man bekanntlich die Addition von Kohlenoxid und Wasserstoff an eine olefinische Doppelbindung unter Bildung des nächsthöheren Aldehydes, wobei Kobaltcarbonyle als Katalysatoren benötigt werden. Im allgemeinen werden bei der Oxosynthese recht gute Ausbeuten an Aldehyd erhalten. Bei der Herstellung von Propionaldehyd war es demgegenüber notwendig, mit relativ geringen Umsätzen zu arbeiten, da sonst nur unbefriedigende Ausbeuten an Propionaldehyd erhalten wurden. Der Grund für ein Absinken der Ausbeute mit steigendem Umsatz bzw. längerer Verweilzeit liegt in der geringen Stabilität des

Propionaldehydes unter Synthesebedingungen. Abb. 1 gibt eine Übersicht über die eintretenden Folge- und Nebenreaktionen.

Außer den bereits bekannten Nebenprodukten, wie *n*-Propanol und 1-Methyl-2-äthylacrolein, wurde im Gaschromatogramm eine weitere Verbindung festgestellt. Durch Isolierung derselben mittels präparativer Gaschromatographie und anschließende Bestimmung des IR-Spektrums konnte diese als 1-Methylpentanal identifiziert werden; sie entsteht durch Hydrierung von 1-Methyl-2-äthylacrolein. Als Nebenreaktionen werden die Bildung von Diäthylketon wie auch geringer Mengen Propionsäure festgestellt, wobei das hierfür benötigte Wasser aus der Dehydratation des Aldols stammt.

Bei den allgemeinen Arbeitsbedingungen der Oxosynthese werden, um gute Umsätze zu erhalten, Kontaktzeiten von einer bis zwei Stunden angegeben. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, wie Propionaldehyd unter Synthesebedingungen mit längerer Verweilzeit immer mehr den Folgereaktionen unterliegt und praktisch vollständig zersetzt wird.

\* Gekürzte Fassung des am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, in Zürich gehaltenen Vortrages.

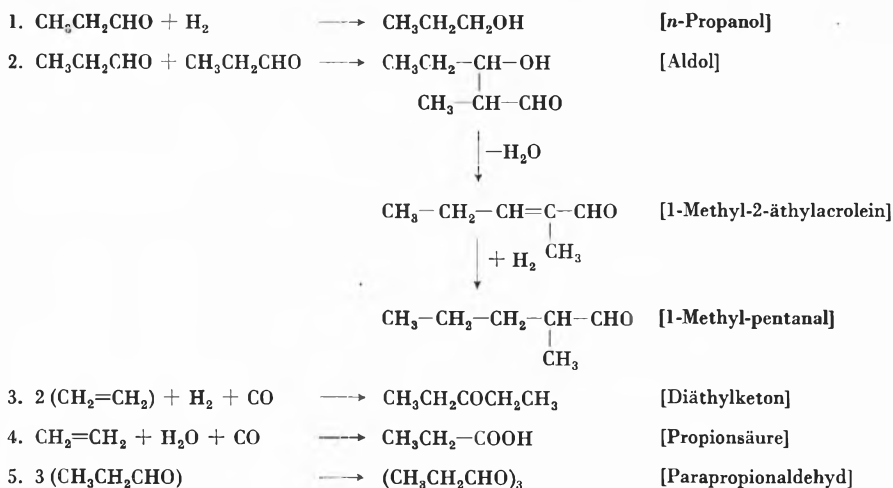


Abb. 1. Folge- und Nebenreaktionen bei der Oxosynthese von Propionaldehyd

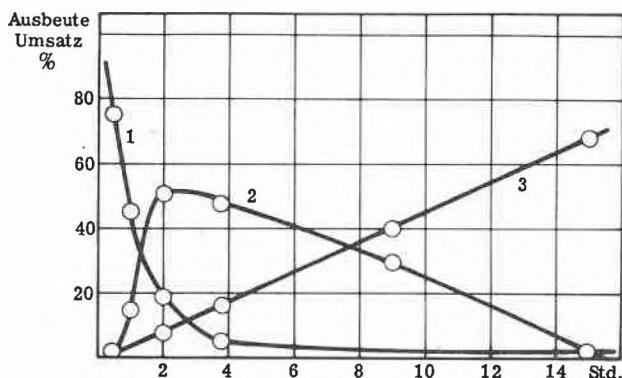


Abb. 2. Folgereaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Kurve 1 zeigt die Abnahme des Propionaldehydes mit zunehmender Reaktionsdauer, Kurve 2 den Grad der Bildung von Aldol. Darnach geht das letztere eine weitere Folgereaktion ein, während Methylpentanal (Kurve 3) praktisch proportional zunimmt.

Daraus folgt, daß bei der Synthese von Propionaldehyd darnach getrachtet werden muß, mit möglichst kurzer und wohldefinierter Verweilzeit zu arbeiten. Es stellt sich somit die Frage, welches in der Totalreaktion der Synthese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, d. h. wie und durch welche allfälligen Maßnahmen diese Teilstufe der Gesamtreaktion beschleunigt oder umgangen werden kann.

Zu diesem Zweck sei kurz der Reaktionsmechanismus betrachtet: Es sind hierfür zahlreiche Theorien aufgestellt worden, wobei die Hypothese, die einen Dikobaltdihydrogenheptacarbonyl/Äthylen-Komplex als Zwischenverbindung postulierte, lange unangefochten blieb, da diese u. a. auch eine klare Erklärung gab für die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Kohlenoxidpartialdruck.

In neuerer Zeit haben nun aber HECK und BRESLOW<sup>1</sup> einen geänderten Mechanismus aufgestellt und dabei die Zwischenprodukte in Parallel- und Modellreaktionen nachweisen können, so daß diese Formulierung weit besser fundiert ist. Ohne hier auf die Nachweisreaktionen und Begründungen näher einzutreten, soll das Reaktionsschema in vereinfachter Weise anhand Abb. 3 erläutert werden.

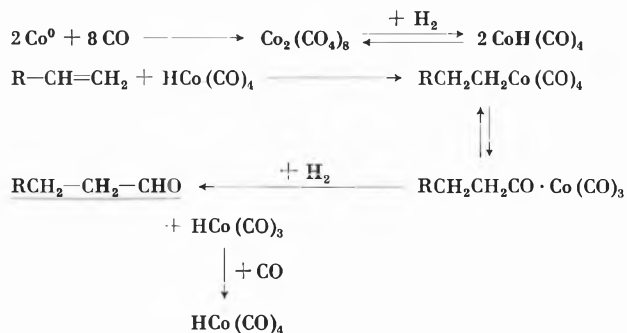


Abb. 3. Reaktionsmechanismus der Oxosynthese

Der erste Schritt (im Bild nicht aufgeführt) ist die Reduktion des Co<sup>II</sup>-Ions zum Co<sup>0</sup>. Hierauf folgt die Reaktion des metallischen Kobalts mit Kohlenoxid unter Bildung eines Kobaltcarbonyl-Radikals, das in Abwesenheit von Wasserstoff zum Dikobaltoctacarbonyl dimerisiert, in Gegenwart von Wasserstoff hingegen Kobaltdihydrogencarbonyl bildet. Das Olefin reagiert nun mit Kobaltdihydrogencarbonyl unter Bildung eines Alkylkobalttetracarbons, das im Gleichgewicht mit einem Acyltricarbons steht. Mit Wasserstoff entsteht daraus der Aldehyd sowie ein Kobaltdihydrogencarbonyl, das mit Kohlenoxid Kobaltdihydrogencarbonyl zurückbildet.

<sup>1</sup> R. F. HECK und D. S. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 1960, 4438; *Chem. & Ind.* 1960, 467.

Der negative Einfluß eines höheren Kohlenoxidpartialdruckes wird damit erklärt, daß aus dem Acyltriacarbonyl das Tetracarbonyl entsteht, das bedeutend beständiger ist und somit die Bildung des Aldehydes verlangsamt. Zudem wird die Bildung von Kobaltdihydrogencarbonyl durch einen höheren Kohlenoxiddruck gehemmt.

Von den von uns vorgenommenen ausgedehnten Studien über die Bildung und Zersetzung von Kobaltdihydrogencarbonylen sei hier nur erwähnt, daß die Bildung von Dikobaltoctacarbonyl aus einem Kobaltsalz auch unter günstigen Bedingungen und unterstützt durch die Verwendung von Promotoren eine relativ langsam verlaufende Reaktion darstellt. Daraus folgt aber, daß bei der Synthese von Propionaldehyd Kobaltdihydrogencarbonyl unbedingt vorgängig der eigentlichen Reaktionsstufe dargestellt werden muß.

Beim Versuch, die kritischen Daten von Kobaltdihydrogencarbonyl unter Kohlenoxid/Wasserstoff-Druck durch Enthalpiemessungen zu bestimmen, zerfiel ein großer Teil in Dikobaltoctacarbonyl. Parallel hiezu wurde festgestellt, daß bei der kontinuierlichen Darstellung von Kobaltdihydrogencarbonyl in einem Strömungsreaktor mit Hilfe von Synthesegas außer dem gewünschten gasförmigen Carbonyl beträchtliche Mengen Dikobaltoctacarbonyl entstanden, was Veranlassung bot für Studien über das Gleichgewicht von Kobaltdihydrogencarbonyl/Dikobaltoctacarbonyl unter normalen Synthesbedingungen. Es gelang dabei, wie aus Abb. 4 ersichtlich, zu zeigen, daß das Gleichgewicht unter einem Kohlenoxid/Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 entgegen den bisherigen Ansichten nicht einseitig auf der Seite von Kobaltdihydrogencarbonyl liegt, sondern zu über 50% auf derjenigen von Dikobaltoctacarbonyl.

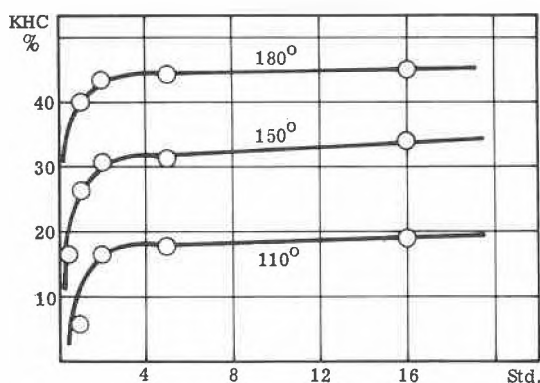


Abb. 4. Kobaltdihydrogencarbonyl in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Das Kurvenbild veranschaulicht die Gleichgewichtseinstellung bei einem Kohlenoxid/Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 und einem Totaldruck von 200 at für drei verschiedene Temperaturen. Man sieht daraus u. a., daß z. B. bei 150°C nur rund 35% Kobaltdihydrogencarbonyl vorliegen.

Damit steht fest, daß im Reaktorraum außer Kobaltdihydrogencarbonyl auch Dikobaltoctacarbonyl vorhanden ist. Nachdem nun aber letzteres unter diesen Reaktionsbedingungen kristallin ist, ergibt sich zwangsläufig die Notwendigkeit, die Reaktion in einem Lösungsmittel auszuführen. Versuche über die Beständigkeit von Dikobaltoctacarbonyl haben dann gezeigt, daß dieses in einem unpolaren, inerten Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen auch unter Atmosphärendruck während Tagen keine Zersetzung erfährt und Kobaltdihydrogencarbonyl in dieser Form als Katalysatorlösung in den Reaktor eingeführt werden kann.

Versuche in einem Strömungsreaktor mit eingepumpter Katalysatorlösung haben dann auch die Bestätigung ergeben, daß sowohl die Bildung des Alkylcarbonyles, die Umlagerung zum Acylcarbonyl wie auch die Hydrierung rasch verlaufen, insofern apparativ dafür gesorgt wird, daß zwischen Gas und Flüssigkeit eine große Berührungsfläche besteht und durch stete Erneuerung der Grenzfläche für ein rasches, dem Reaktionsverlauf entsprechendes Nachlösen der gasförmigen Ausgangsprodukte gesorgt wird. Damit kann dann auch die propionaldehydhaltige Lösung rasch aus der Reaktionszone ausgetragen werden.

Trotz kurzen Verweilzeiten wurden aber noch eine Reihe der obenerwähnten Nebenprodukte festgestellt. Berücksichtigt man aber die stark exotherme Reaktion von 30 kcal/Mol und betrachtet weiter die Produktemensetzungen in Abb. 5, wonach schon oberhalb 250°C bedeutende Mengen von *n*-Propanol und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein entstehen, so wird klar, daß eine intensive Wärmeabführung unerlässlich ist.

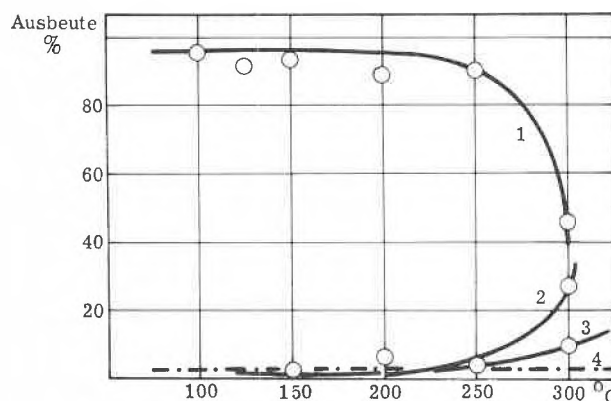


Abb. 5. Zusammensetzung der Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur

- |                      |  |
|----------------------|--|
| 1 Propionaldehyd     | 3 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein |
| 2 <i>n</i> -Propanol | 4 Diäthylketon                             |

Apparativ ist daher, um die Reaktion rasch verlaufen zu lassen, außer einem intensiven Stoffaustausch Gas/Flüssigkeit gleichzeitig für eine möglichst momentane Abführung der Reaktionswärme zu sorgen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse gelang es dann auch, in einer dynamisch arbeitenden Kleinanlage (Abb. 6) Propionaldehyd mit einer Ausbeute von über 99% zu erhalten (Abb. 7).

Nachdem die Reaktion in flüssiger Phase abläuft und die Konzentration der Reaktionsgase im Lösungsmittel mit steigendem Druck stark zunimmt, sollte, auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend früheren kinetischen Studien durch den Druck nicht wesentlich

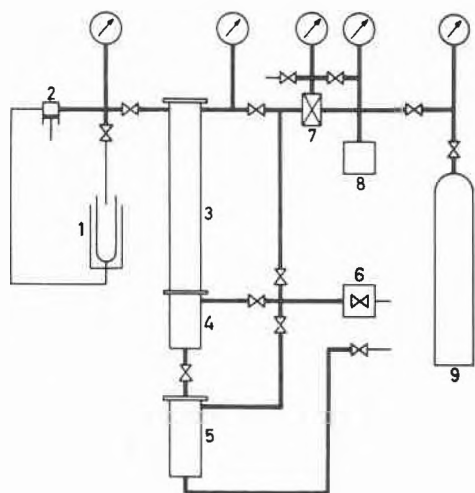


Abb. 6. Schema der Syntheseapparatur

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 Katalysatorlösung (0°C)   | 6 Automatisches Endgasventil  |
| 2 Membran-Hochdruckpumpe    | 7 Druckreduzierventil         |
| 3 Reaktor                   | 8 Vorratsgefäß als Meßstrecke |
| 4 Druckabscheider (gekühlt) | 9 Mischgas-Vorratsgefäß       |
| 5 Druckabscheider           |                               |

Temp. °C	Umsatz C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Mol/Min. 10 <sup>2</sup>	Ausbeute %				
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
135	0,468	99,9	Sp.	—	—	—
150	1,543	99,7	Sp.	—	Sp.	—
160	2,490	99,1	0,74	Sp.	Sp.	—
174	4,000	99,4	0,55	Sp.	Sp.	Sp.

Abb. 7. Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur (Sp. = Spuren unter 0,2%)

beeinflusst werden kann, der Umsatz pro Zeiteinheit mit steigendem Gasdruck erhöht werden können. Die Bestätigung dieser Schlußfolgerung geht aus Abb. 8 hervor, die zeigt, daß der Umsatz mit dem Druck im Gebiet von 40 bis 300 at praktisch linear zunimmt, wobei die Ausbeute an Propionaldehyd stets zwischen 95 und 99% lag.

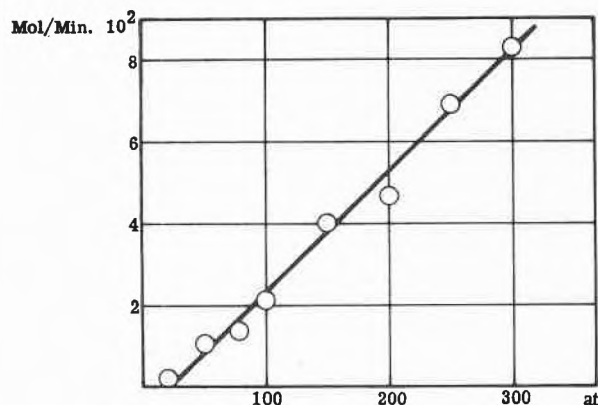


Abb. 8. Umsatz als Funktion des Druckes, bezogen auf Äthylen

## 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

### Some Physical Properties of *n*- and *sec*-Butyllithium\*

We wish to report the isolation of *n*- and *sec*-butyllithium and the determination of a few of their physical properties. The pure compounds may be used as primary standards in the evaluation of analytical methods for the determination of carbon-lithium linkages.

Recently M. WEINER *et al.* reported the isolation of *tert*-butyllithium<sup>1</sup> as a solid crystalline material. The only other reference to the isolation of any of the isomers of butyllithium is the work of K. ZIEGLER and H. G. GELLERT<sup>2</sup>. They found *n*-butyllithium to be a thick oily liquid. They subsequently distilled this material at

80 to 90°C in a vacuum of approximately 10<sup>-4</sup> mm Hg. The authors estimated the compound's purity after distillation to be about 97 to 98%. They found the density of the liquid *n*-butyllithium to be 0.77 gram/cc at room temperature.

In our laboratory, *n*- and *sec*-butyllithium were prepared as solutions in pre-purified *n*-pentane by the

\* Received February 17, 1964.

<sup>1</sup> M. WEINER, G. VOGEL and R. WEST, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 654-8.

<sup>2</sup> K. ZIEGLER and H. G. GELLERT, *Ann. Chem.* 567 (1950) 179.

reaction of their respective chlorides with lithium metal. Special precautions were taken to obtain products as free of impurities as possible. A vacuum distillation procedure was used to remove the solvent. We have found *n*-butyllithium and *sec*-butyllithium to be colorless to pale yellow, oily liquids.

The *n*-butyllithium, as isolated, was found to be 99.2% pure. Viscosity and density measurements were made on this compound. The viscosity was found to be 34.6 cp at 25.0°C ± 0.1 (average of 16 determinations) and 119.7 cp at 0.1°C (average of 6 determinations). The density was found to be 0.765 gram/cc at 25°C. This density and the densities of various concentrations of *n*-butyllithium in pure *n*-heptane are given in Table I.

Table 1. *n*-butyllithium-concentration vs. density

Concentration in moles/liter by active alkyl		Density gram/cc at 25°C
	by total base	
—	11.86 <sup>a</sup>	0.765
—	10.35 <sup>b</sup>	0.755
—	9.15 <sup>b</sup>	0.747
—	7.31 <sup>b</sup>	0.733
5.46	5.49 <sup>b</sup>	0.719
3.67	3.68 <sup>b</sup>	0.705
2.59	2.60 <sup>b</sup>	0.697

a) Undiluted *n*-butyllithium.

b) Solution of *n*-butyllithium in dried Phillips «Pure» grade *n*-heptane.

In an attempt to determine its melting point, the *n*-butyllithium was cooled to -76°C for one hour with mechanical agitation. The only result was a great increase in viscosity with no sign of crystallization.

The *sec*-butyllithium was found to be 98.6% pure. Its viscosity was found to be 20.1 cp (average of 25 determinations) at 25.4°C. Its density was found to be 0.783 gram/cc at 25°C. This density and the densities of various concentrations of *sec*-butyllithium in pure *n*-heptane are listed in Table II. This compound was

Table 2. *sec*-butyllithium-concentration vs. density

Concentration in moles/liter by active alkyl		Density grams/cc at 25°C
	by total base	
—	12.05 <sup>a</sup>	0.783
—	12.06 <sup>a</sup>	0.783
—	11.34 <sup>b</sup>	0.776
—	11.00 <sup>b</sup>	0.774
—	8.72 <sup>b</sup>	0.752
6.91	6.98 <sup>b</sup>	0.737
6.12	6.15 <sup>b</sup>	0.728
3.58	3.63 <sup>b</sup>	0.708

a) Undiluted *sec*-butyllithium.

b) Solutions of *sec*-butyllithium in dried Phillips «Pure» grade *n*-heptane.

also cooled to -76°C with mechanical agitation for three hours. Here also, only a great increase in viscosity was observed with no sign of crystallization.

All concentrations of these compounds were determined by total base and, wherever possible, by active alkyl analysis. All active alkyl concentrations were determined oxidimetrically using the method of P. F. COLLINS *et al*<sup>3</sup>. The method is not easily adaptable for use at concentrations above 6 molar. The accuracy of the oxidimetric method of analysis is clearly demonstrated by the close correspondence of values with those obtained by total base analysis (see Tables I and II).

When densities are plotted versus concentrations, both compounds exhibit a linear relationship (see Fig. 1).

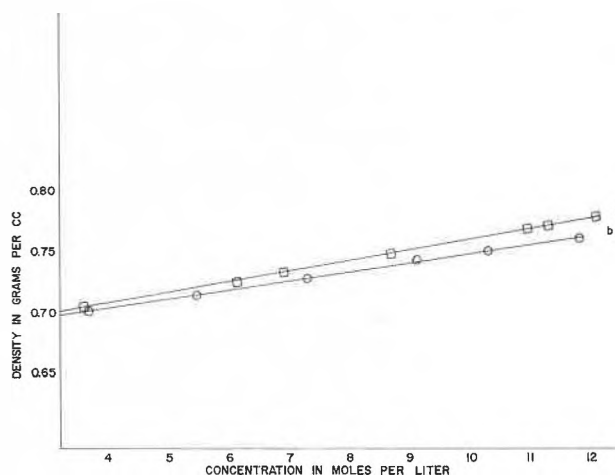


Fig. 1. Plot of *n*- and *sec*-butyllithium concentrations versus their solution densities in pure *n*-heptane

□ = *sec*-butyllithium  
○ = *n*-butyllithium

Exposure of either compound to air did not result in spontaneous ignition. Both compounds can be made to ignite spontaneously when the film that quickly forms on exposure to air is continuously removed.

## Experimental

### A. Preparation of *n*-butyllithium

A weight of 105 grams (15 gram-atoms) of lithium metal in the form of a 30 weight % dispersion in mineral oil was placed in a 5000 ml. resin reaction flask, fitted with a 3 necked glass top and equipped with a stirrer, a 5 micron porosity stainless steel beaker filter, and argon gas inlet. The dispersion was washed 3 times with 1000 ml portions of pure dry *n*-heptane and once with 1000 ml of pure «unsaturate free» *n*-pentane<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> P. F. COLLINS, C. W. KAMIENSKI, D. L. ESMAY, and R. B. ELLESTAD, *Anal. Chem.* 33 (1961) 468.

<sup>4</sup> Phillips «Pure» grade *n*-pentane washed with concentrated sulfuric acid.

A volume of 2500 ml of the purified *n*-pentane was then added as the reaction solvent. The resulting slurry was transferred into a 3-necked 5000 ml round-bottomed flask by the use of two 24/40 standard taper jointed 90° angle glass tubes. The reaction flask was equipped with a condenser, addition funnel (with argon inlet), stirrer and thermometer.

All glassware used in the reaction, filtration and measurements was baked at 110°C for a minimum of 24 hours and was well flushed with argon gas prior to use.

A weight of 630 grams (6.8 moles) of freshly distilled *n*-butyl chloride was then added dropwise, while keeping the reaction temperature between 25° and 30°C. A portion of the reaction slurry was filtered by transferring it to a custom-built filter funnel using the same procedure described above for transferring the lithium metal dispersion. The filtrate was collected in a 1000 ml, 3-necked flask equipped with a «Lew» magnetic stirrer. Analysis of the product solution showed no difference between the active alkyl lithium and total base concentrations. The total chloride content of the solution was found to be less than 0.01%.

The filtered solution of *n*-butyllithium was then slowly heated in an oil bath and solvent removal effected by vacuum distillation. The pressure, which was controlled by the use of a surge vessel, was reduced slowly from 120 mm to less than 1 mm. The pressure was maintained at less than 1 mm at 40°C for 1 hour to insure complete solvent removal. Return to atmospheric pressure was effected by slow passage of argon gas into the system.

### B. Preparation of *sec*-butyllithium

This compound was prepared in the same manner as described for the normal isomer. A weight of 110 g (15.7 gram-atoms) of lithium metal in dispersion form was reacted with 630 g (6.8 moles) of freshly distilled *sec*-butyl chloride.

### C. Viscosity determinations

An Ostwald-Fenske Series 300 viscometer was used for this measurement. The viscometer was calibrated with an 85.0 weight % aqueous glycerol solution having a viscosity of 81.5 cp at 25.0°C<sup>5</sup>.

The 99.2% pure *n*-butyllithium had an average efflux time of 134.9 sec at 25.0°C and 466.7 sec at 0.0 ± 0.1°C in an ice-water bath. The 98.6% pure *sec*-butyllithium had an average efflux time of 76.5 sec at 25.4°C.

### D. Density measurements

The densities of the pure compounds and their solutions were determined in calibrated volumetric flasks.

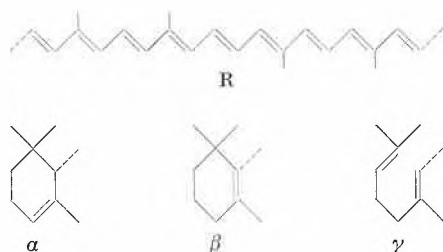
<sup>5</sup> Lange's Handbook of Chemistry, 10th edition, p. 1669.

DENNIS H. LEWIS, WILLIAM S. LEONHARDT,  
and CONRAD W. KAMIENSKI

Ellestad Research Laboratories  
Lithium Corporation of America, Inc.  
Bessemer City (North Carolina, U.S.A.)

## Beitrag zur Dünnschicht-Chromatographie der Carotine\*

Alle sechs Carotine vom Typ C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>, welche sich aus den vier formulierten Bruchstücken zusammensetzen, können auf aktivierten Magnesiumoxydschichten mit Petroläther (Kp. 90 bis 110°C)-Benzol (50 + 50) voneinander getrennt werden. Zur noch deutlicheren Trennung von ε-, α- und β-Carotin eignet sich das Fließmittelgemisch 90 + 10 und von δ-, γ-Carotin und Lycopin jenes mit 10 + 90 Volumenteilen Petroläther-Benzol. Bei Mengen von über 10 μg neigen besonders die langsam wandernden Carotine zur Schweifbildung. Die Adsorptionsaffinität der Verbindungen nimmt bei dieser Chromatographie in der Reihenfolge α-, β-, γ-Struktur zu.



In einem größeren Zusammenhang soll über die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen berichtet werden.

\* Eingegangen am 29. Februar 1964.

### R<sub>f</sub> × 100-Richtwerte der reinen all-*trans*-Carotine

Struktur / Carotin	Schicht: aktiviertes Magnesiumoxyd**		
	Fließmittel: Petroläther (90–110°C)-Benzol		
	90 + 10	50 + 50	10 + 90
α + R + α ε-Carotin	47	70	84
α + R + β α-Carotin	26	66	80
β + R + β β-Carotin	11	49	74
α + R + γ δ-Carotin	0	20	55
β + R + γ γ-Carotin	0	11	41
γ + R + γ Lycopin	0	0–2	13

Herstellung der Schichten<sup>1</sup> und Technik: 10 g Magnesiumoxyd\*\* + 100 ml dest. Wasser während 2 min intensiv mischen; Streichgeräteinstellung 0,3 mm; Schichten 30 min an der Luft bei RT trocknen, dann 1 h bei 120°C aktivieren. Nach Abkühlen der Platten Substanzen in Methylenchlorid gelöst auftragen und sofort chromatographieren (Trennkammer [KS]<sup>1</sup>, Steighöhe 10 cm, Laufzeit etwa 60 min).

\*\* «Darlington» light magnesium oxide B.P. grade, The Chemical & Insulating Co. Ltd., Darlington Co., Durham (England). Vertretung in der Schweiz: R. Haeblerlin & Co., Spielwiesenstraße 9, Zürich.

<sup>1</sup> E. STAHL, Dünnschicht-Chromatographie, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 7. und 19.

H. R. BOLLIGER, A. KÖNIG und  
U. SCHWIETER



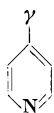
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Über die Adsorptionsaffinität von Pyridinverbindungen\*

Wie BROCKMANN und VOLPERS zeigen konnten<sup>1</sup>, wird die Adsorptionsaffinität aromatischer Ringsysteme durch Substituenten gesetzmäßig verändert. Sie faßten ihre Untersuchungsergebnisse in Regeln zusammen, die auch für die Dünnschichtchromatographie gelten, wenn anorganische Adsorbentien wie Kieselgel oder Aluminiumoxyd zum Bereiten der Schichten verwendet werden. Eine dieser Regeln bezieht sich auf Monosubstitutionsprodukte und besagt, daß die Substituenten  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{Hal}$  in der aufgeschriebenen Reihenfolge eine Abnahme der Adsorption bewirken.

Während sich die Reihenfolge der funktionellen Gruppen bei  $\alpha$ -substituierten Pyridinen nur geringfügig von derjenigen bei Aromaten unterscheidet, treten deutliche Abweichungen bei der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Substitution auf. Besondere Beachtung verdient das unterschiedliche Verhalten der Hydroxy-pyridine und der Pyridin-carbinole. Das *para*-Hydroxy-pyridin bleibt beim Chromatographieren am Startpunkt zurück und übertrifft damit die Adsorptionsaffinität der Pyridin-carbonsäuren, welche nur wenig über die Startlinie hinauswandern und unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht getrennt werden.

Tabelle 1

Stellung der Substituenten	Fließmittel	Reihenfolge abnehmender Adsorption
	A	$-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	E	$-\text{COOH}$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	A	$-\text{COOH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{Hal}$
	E	$-\text{COOH}$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{OH}$ , $-\text{CHO}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{Hal}$
	A	$-\text{OH}$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$
	E	$-\text{OH}$ , $-\text{COOH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $-\text{CH}_3$ , $-\text{CHO}$

A = Aceton E = Essigsäureäthylester

Wie wir bei dünn-schichtchromatographischen Trennungen heterozyklischer Stickstoffverbindungen feststellen konnten, unterscheiden sich die drei Isomeren eines monosubstituierten Pyridins vielfach in ihren  $R_f$ -Werten und lassen sich voneinander trennen. Das veranlaßte uns, das Adsorptionsverhalten von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -substituierten Pyridinen vergleichend zu untersuchen. Die dabei erhaltenen Adsorptions-Affinitätsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; sie erweitern die von BROCKMANN für Aromaten aufgestellte Regel auf heterozyklische Verbindungen der Pyridinreihe.

Die Chromatographie wurde an Schichten aus Kieselgel G (Merck AG) durchgeführt. Als Fließmittel dienten Aceton und Essigsäureäthylester, und es ergab sich mit beiden ein übereinstimmender Verlauf der Adsorptionsreihen, wenn man von dem Platzwechsel der Methyl- und Aldehydgruppe in *meta*-Stellung absieht, da hier die Unterschiede der  $R_f$ -Werte innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0,02 R_f$ ) liegen. Wir werden an anderer Stelle noch ausführlich über Einzelheiten der Versuchsdurchführung berichten.

HANS-JOACHIM PETROWITZ

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

\* Eingegangen am 6. März 1964.

<sup>1</sup> H. BROCKMANN und F. VOLPERS, *Chem. Ber.* 82 (1949) 95-104.

## Eine einfache Darstellung von reinem Kohlenstofftetrafluorid\*

$\text{CF}_4$  ist eine sehr nützliche Substanz zur Füllung von Dampfdruckthermometern nach A. STOCK<sup>1</sup> für den Temperaturbereich von  $-180$  bis  $-128^\circ\text{C}$  z. B. in mit

flüssigem Stickstoff gekühlten Pentanbädern<sup>2</sup>. Das hochreine dazu erforderliche  $\text{CF}_4$  wird nach RUFF und KEIM<sup>3</sup> aus Ruß oder Norit durch direkte Fluorierung

\* Eingegangen am 7. März 1964.

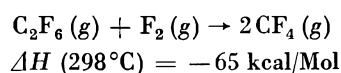
<sup>1</sup> A. STOCK, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, 1933, S. 190.

<sup>2</sup> W. MENZEL und F. MOHRY, *Z. anorg. allg. Chem.* 210 (1933) 256.

<sup>3</sup> O. RUFF und R. KEIM, *Z. anorg. allg. Chem.* 192 (1930) 249, 201 (1931) 255.

im Fluorstrom hergestellt. Dabei entsteht wegen der undefinierten Natur des Ausgangsmaterials eine große Zahl von Nebenprodukten, die eine mühsame Aufarbeitung notwendig machen. Auch die Fluorierung von CO nach KWASNIK<sup>4</sup> ergibt COF<sub>2</sub> und andere Nebenprodukte.

Jeder Fluorchemiker verfügt über Teflonabfälle. Teflon wird bereits bei 120°C von F<sub>2</sub> langsam angegriffen, wie wir jeweils nach mehreren Monaten Betrieb an der Anodenisolation unserer Fluorzelle<sup>5</sup> beobachten konnten. Läßt man F<sub>2</sub> aus einem Teflonrohr in die Luft austreten, so kann man an der Mündung eine prächtige, grünesäumte blaue Flamme anzünden, in der Teflon mit F<sub>2</sub> zu CF<sub>4</sub> verbrennt: Für die Fluorierung einer C-C-Bindung ist die Enthalpieänderung der folgenden Reaktion zu entnehmen:



Diese Reaktion haben wir in der folgenden Weise zur CF<sub>4</sub>-Darstellung verwendet. Teflundrehspäne werden locker in ein vorfluoriertes Pyrexrohr gepackt, an das

<sup>4</sup> W. KWASNIK, *FIAT Rev.* 23 (1949) 168.

<sup>5</sup> E. SCHUMACHER und M. SCHAEFER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 144.

nach einer Abschmelzstelle eine Kühlfalle in flüssigem Sauerstoff angeschmolzen ist. Dieser Teil wird anstelle des Reaktors R in unsere Fluorapparatur<sup>5</sup> mit Glas-Kupfer-Einschmelzungen eingesetzt. Nun leitet man einen von HF und O<sub>2</sub> befreiten F<sub>2</sub>-Strom über die Teflonspäne und zündet durch gelindes Erwärmen von außen am Anfang der Spanschicht. Mit weißlicher Flamme verbrennen dann die Späne praktisch ohne Rückstand. Die Reaktion läßt sich durch Kontrolle des F<sub>2</sub>-Stroms bequem steuern. In der Kühlfalle sammeln sich CF<sub>4</sub> und höhere Fluorkohlenstoffe. Der Anteil der letzteren hängt von der Fluorierungstemperatur ab. Um möglichst viel CF<sub>4</sub> zu erhalten, füllen wir in die zweite Hälfte des Pyrexrohres Reinnickelspäne, die auf über 500°C aufgeheizt werden. An diesen tritt im F<sub>2</sub>-Strom eine Nachverbrennung der flüchtigen Fluorkohlenstoffe zu CF<sub>4</sub> ein. Nach Abschmelzen der Kühlfalle wird bei flüssiger O<sub>2</sub>-Temperatur zuerst mit der Wasserstrahlpumpe, danach mit der Ölpumpe gelöstes F<sub>2</sub> abgesaugt. Schließlich destilliert man das CF<sub>4</sub> daraus in eine Teflonkühlfalle. Nach zweimaliger Destillation ist das Gas tripelpunktskonstant und kann zur Füllung von Dampfdruckthermometern verwendet werden.

E. SCHUMACHER und TH. STALDER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique\*

### I. Introduction

En relation avec les analyses par activation neutronique que nous effectuons dans nos laboratoires, nous avons été amenés à mettre au point des méthodes permettant d'une part l'étude des interférences dues aux éléments accompagnant, dans un échantillon à analyser, l'élément à doser et activé en même temps que lui et d'autre part la détermination rapide et précise des limites de dosage des éléments par activation. Ces problèmes ont été résolus au moyen de représentations nomographiques.

### II. Formule de l'activation

La formule classique (1) de l'activation telle que nous la trouvons en général et qui permet de déterminer le nombre de désintégrations par seconde dû à un radioisotope formé dans des conditions bien déterminées d'activation:

$$(1) \quad A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{p \cdot 0,602 \cdot \alpha}{M} \cdot (1 - e^{-0,693 t/T})$$

s'avère être incomplète lorsqu'il s'agit de déterminer le nombre d'impulsions représenté par la surface d'un

\* Communication présentée à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie tenue à Fribourg le 22 février 1964.

photopic obtenu après enregistrement du spectre d'énergie gamma.

En effet, cette formule ne tient pas compte de certains facteurs et notamment du rendement de l'émission, une désintégration n'étant pas nécessairement suivie d'une émission gamma. Le nombre d'impulsions mesuré dépend également du rendement du détecteur, c'est-à-dire du rendement avec lequel un scintillateur transforme le photon gamma incident en une scintillation dont l'intensité doit être proportionnelle à son énergie. Ce rendement varie avec les dimensions, dans le cas particulier, du cristal de NaI (TI) et avec la position de la source radioactive. Enfin, lors du dosage des éléments basé sur la formation de radioisotopes de courte période, il est indispensable de faire intervenir le facteur de décroissance.

La connaissance de tous ces facteurs nous permet d'établir une formule générale (2) au moyen de laquelle il est alors possible de déterminer le nombre d'impulsions réel enregistré sur un photopic.

$f_E$  est une constante pour un rayonnement gamma émis par un radioisotope donné, sa valeur peut être déterminée sans difficulté, on la nommera: activité relative de saturation.  $f_S$  représente le facteur de saturation et  $f_D$  le facteur de décroissance.

# Seit über drei Jahren vollständig transistorisierte Nuclear-Meßgeräte von PICKER

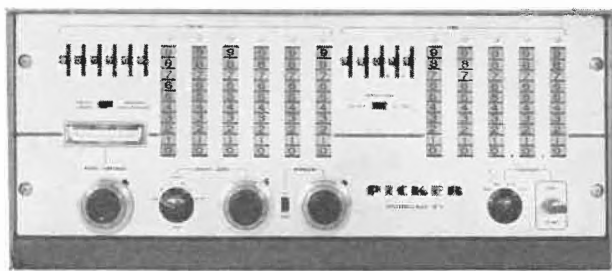


## Omniscaler

Der Omniscaler ist eine Kombination von Dekadenuntersetzer, Mittelwertmesser und Impulshöhen-Analysator und kann mit Gasdurchfluß und GM-Zählrohren und mit Szintillations-Zählern verwendet werden. Dieser Zähler ist ebenfalls für den Anschluß von Probenwechslern und eines «Low Level Drive» zur Ausmessung des Spektrums gebaut.

Scaler: Auflösungszeit besser als  $1 \mu\text{s}$ , 6 Zähldekaden und 5 Timerdekaden, Hochspannung regulierbar von 400-3200 Volt, gleichzeitig wählbare Impuls- und Zeitvorwahl.

Ratemeter: 9 Bereiche 100-1 Mio Impulse, 8 Zeitkonstanten 0,03-100 Sekunden. Analyzer: 2 unabhängig einstellbare Wendepotentiometer für die beiden Diskriminatoren, Auflösungszeit  $2 \mu\text{s}$ .



## Spectroscaler

Dieser Scaler kann ebenfalls mit GM- und Proportional-Zählrohren sowie mit Szintillationszählern verwendet werden. Wegen des eingebauten Impulshöhen-Analysators wird er jedoch wie der Omniscaler hauptsächlich für «Gamma-counting» verwendet. Technische Daten: 6 Zähldekaden und 5 Timerdekaden, Auflösungszeit besser als  $1 \mu\text{s}$ , Impuls- und Zeitvorwahl, Einkanal-Analysator mit zwei durch Wendepotentiometer einstellbaren Diskriminatoren, Hochspannung einstellbar von 400-5000 V, Auflösungszeit des Analysators  $2 \mu\text{s}$ . An diesen Scaler können ebenfalls sämtliche Probenwechslern angeschlossen werden. Der untere Diskriminator kann auch durch Fernbedienung eingestellt werden. Beim Arbeiten mit Zeitvorwahl kann der Background eingestellt werden, und dieser wird vom Zählresultat automatisch abgezogen. Der **Magnascaler** entspricht in der Ausführung dem Spectroscaler, hat jedoch keinen eingebauten Einkanal-Analysator und wird deshalb hauptsächlich für «Beta-counting» verwendet.

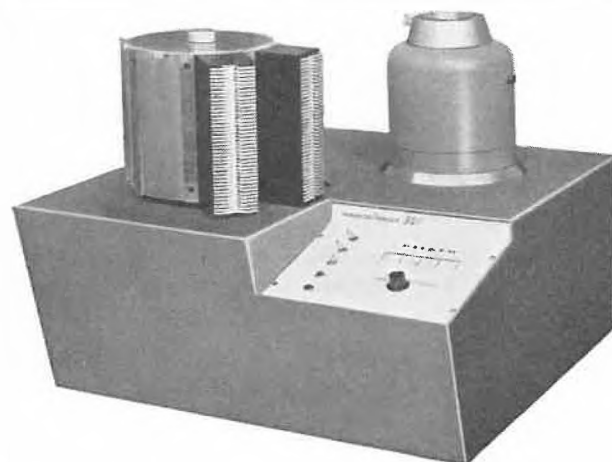


## Linear and Log-Linear Ratemeter

Diese beiden Mittelwertmesser sind zum Anschluß an einen Dekadenzähler oder einen Impulshöhen-Analysator bestimmt. Sie haben keinen eigenen Hochspannungsteil. Technische Daten: 9 lineare Bereiche 100-1 Mio Impulse, logarithmischer Bereich 100-1 Mio Impulse, 8 Zeitkonstanten von 0,03-100 Sekunden im linearen Bereich, von 4 auf 0,4 Sekunden abnehmende Zeitkonstante im logarithmischen Bereich, Ausgang für eine mA- oder Potentiometer-Recorder, eingebauter Lautsprecher.

Als **Labmeter II** ist das Log-Linear Ratemeter mit einem Hochspannungsteil ausgerüstet. Die Hochspannung ist einstellbar von 400-3200 V. Die übrige Ausführung ist gleich.

Das **Labmeter I** entspricht dem Linear Ratemeter, hat jedoch einen eingebauten Hochspannungsteil für eine Hochspannung von 500-1600 V.



## Magnachanger

Dieser Probenwechsler ist in zwei Ausführungen für 40 oder 320 Proben erhältlich. Er kann mit einem Szintillationszähler, einem Gasdurchfluß-Zählrohr oder einem Low Background-Zähler ausgerüstet werden. Die Kassetten nehmen je 40 Probeschälchen bis zu 2" Durchmesser auf. Mit einem Knopf kann die gewünschte Art einer Messung gewählt werden: Nur eine Kassette 1- oder 2mal oder fortlaufend, alle Kassetten 1- oder 2mal oder fortlaufend. Der Probenwechsler kann mit dem entsprechenden Dekadenzähler zusammen mit einem einfachen Printing-Timer, einem sogenannten Lister (der Zeit und Impulszahl druckt) oder mit einem Kalkulator (der zusätzlich noch die Impulse pro Minute herausdruckt) verwendet werden. Die **Low Background-Ausführung** «Magnaguard» hat mit dem  $1\frac{1}{4}$ "-Zählrohr einen Background von max. 0,5 Impulsen/Minuten und mit dem 2"-Zählrohr von max. 1,1 Impulsen/Minuten.

## Weitere Picker-Nuclear-Geräte

Verschiedene Scaler, Ratemeter und Analyzer, Neutronen-Generator für  $10^9$  n/s, Trainingsystem für Schulen, Scanning-Analyser-System, Papierchromatograph, tragbare Überwachungsgeräte, Isotopen, Zählrohre, Szintillationszähler, Meßsysteme für die Medizin.



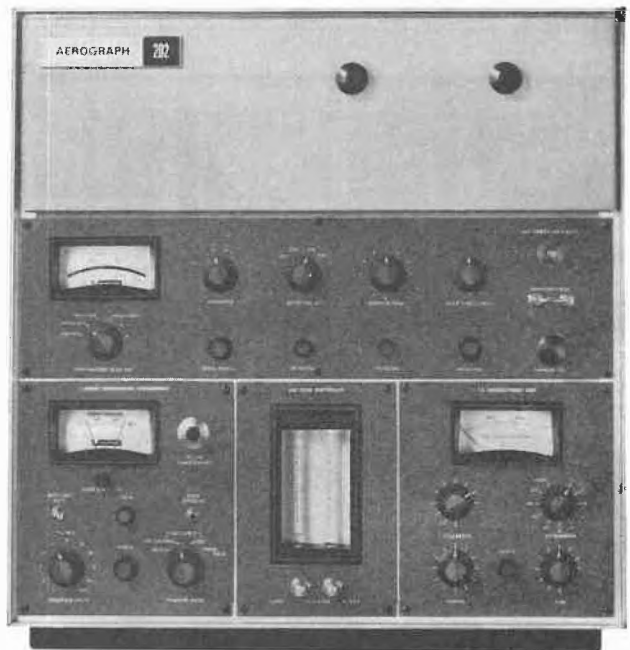
Generalvertretung für die Schweiz:

## H. W. Tschäppeler AG

Mühlebachstraße 28, Zürich 8, Telephone 051/340777  
13, rue Pichard, Lausanne, téléphone 021/230755

in der Familie der Aerographen

## 202



NÄHERE INFORMATIONEN ÜBER ALLE  
AEROGRAPH-INSTRUMENTE ERTEILEN:

**Europäische Hauptniederlassung:**  
WILKENS INSTRUMENT & RESEARCH AG  
P. O. Box 734, Basel

**Niederlassung Deutschland:**  
WILKENS INSTRUMENT & RESEARCH (Germany)  
GmbH., Bismarckstrasse 39, Darmstadt

BÜROS IN PARIS, AMSTERDAM, HÄLSINGBORG  
UND MANCHESTER. AGENTUREN IN DEN MEISTEN  
LÄNDERN.

WILKENS INSTRUMENT & RESEARCH INC., USA

### CHARAKTERISTIK

**Wie Modell 1520, jedoch:**  
Doppelsäulengerät mit 2 Ionisationsdetektoren *oder* Doppel-  
wärmeleitfähigkeitsdetektor.

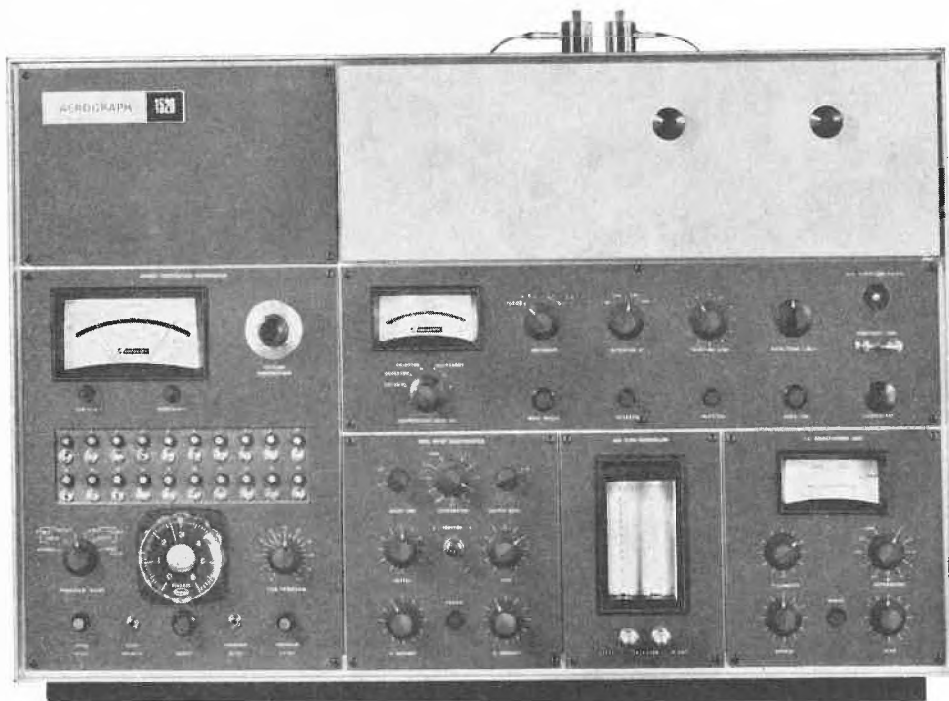
Lineare Temperaturprogrammierung bis zu 400°C., Programmrate  
bis zu 40° C./Min. Die Anstiegsraten sind mittels Widerstands-  
stecker beliebig wählbar und vollständig reproduzierbar.

Preiswerte manuelle Temperaturregulierung und -Programmierung  
nach dem Prinzip Heizleistung = Heizverlust.

Probensammeleinrichtung für manuelle Bedienung wie im Modell  
1520.



# AEROGRAPH MODULINE GAS CHROMATOGRAPHEN 1520



du-Advertising

## CHARAKTERISTIK

Doppelsäulengerät mit 2 Ionisationsdetektoren und Doppelhitzelektroden.

Wahlweise Verwendung von Flammenionisations-, Electron-capture-, Crossektion-, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder der Gasdichtewaage.

Ein Elektrometer für Parallel-, Kompensations- und einfachen Betrieb aller Ionisationsdetektoren.

Eingebaute MATRIX-TEMPERATURPROGRAMMIERUNG. Die Anstiegsrate kann in einem vorgegebenen Programm bis zu 20 x automatisch variiert werden. Vollständig reproduzierbare lineare Temperaturprogrammierung bis zu 40° C./min.

Automatische Ofenrückkühlung am Ende eines Programms: 400° C. bis 100° C. in 4 Minuten.

Detektoren und Säulenofen sind proportional reguliert und thermisch durch einen ventilierten Spalt von einander getrennt.

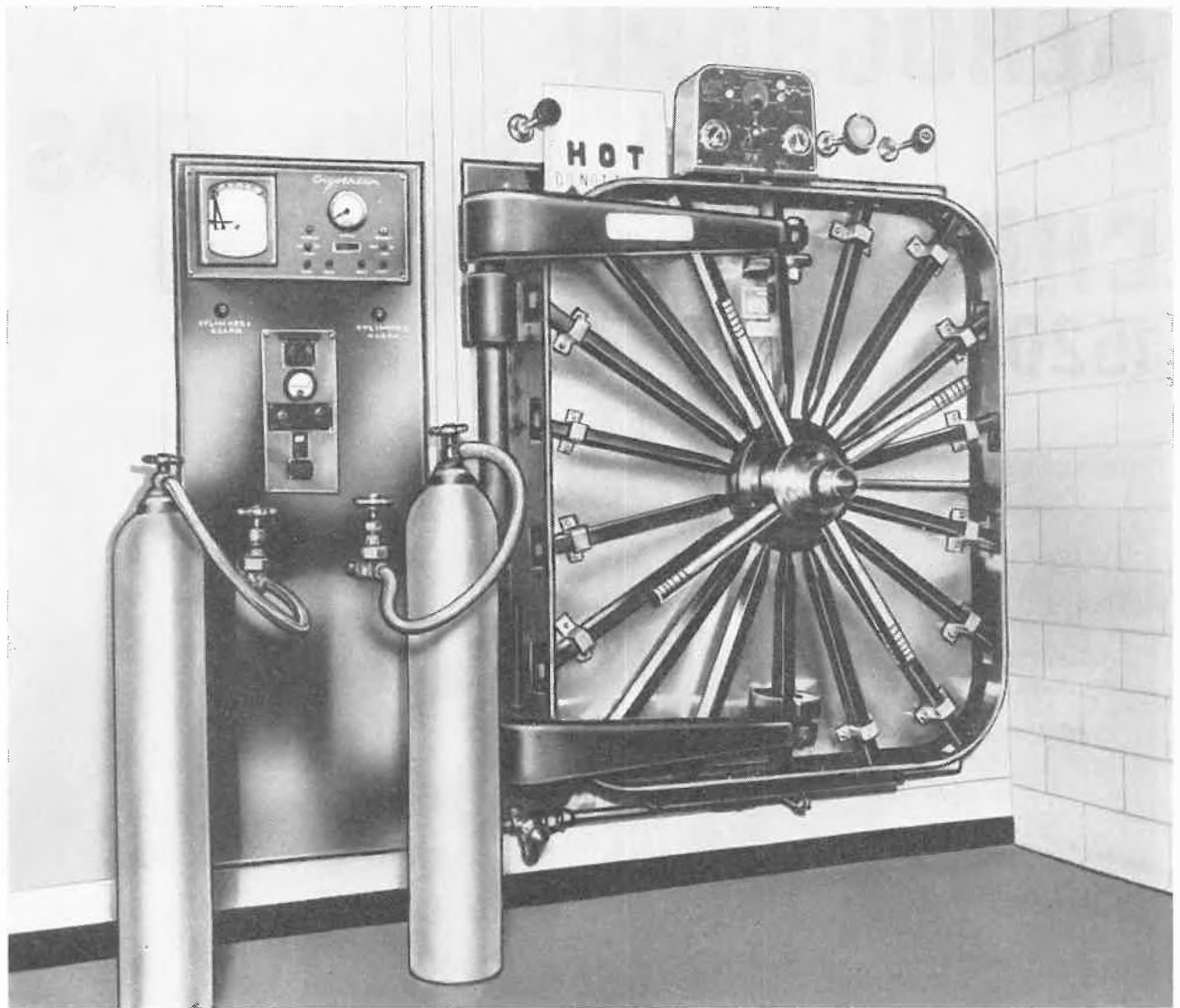
Grosse Stabilität der elektronischen Einbauteile durch Ventilierung.

Probendosierung direkt auf die Säule oder nach Verdampfung im Einspritzblock. Einspritzkammer aus Glas oder Metall bis 450° C. heizbar.

Strömungsteiler für Säulenein- und -ausgang für alle Säulenarten und Anwendungen, wie Zweifachdetektorbetrieb oder Probenrückgewinnung.

Vorrichtung für Fraktionensammlung.

Alle Einbauteile sind leicht auswechselbar.



Dampf-Sterilisation – Kammern aller Größen

Gas-Sterilisation – mit verschiedenen Mischungen AeO

Destillation – pyrogenfrei

Gefriertrocknung im Labor

Kontinuierliche Bakterienkultur im Biogen

**H.W.Tschäppeler AG, Zürich 8**

Mühlebachstraße 28, Tel. (051) 34 07 77  
Lausanne 13, rue Pichard, tél. (021) 23 07 55

$$(2) \quad N_{E(t')} = \underbrace{\frac{\sigma \cdot \alpha \cdot \varepsilon}{M}}_{f_E} \cdot \kappa \cdot \Phi \cdot 0,602 \cdot \underbrace{(1 - e^{-0,693 t/T})}_{f_S} \cdot \underbrace{(e^{-0,693 t'/T})}_{f_D}$$

$N_{E(t')}$  = nombre d'impulsions enregistré sur le photopic correspondant à une énergie ( $E$ ) d'un rayonnement gamma émis par le radioisotope formé (ips/g)

$\sigma$  = section efficace d'activation de l'isotope activé (barns) pour la réaction ( $n, \gamma$ )

$\alpha$  = abondance isotopique de l'isotope activé

$\varepsilon$  = rendement de l'émission gamma d'énergie  $E$ , caractérisant le radioisotope formé

$M$  = poids atomique de l'élément considéré

$\kappa$  = rendement du scintillateur pour l'énergie ( $E$ ) du rayonnement gamma considéré

$\Phi$  = flux de neutrons thermiques

$T$  = période du radioisotope formé (même unité que  $t$  et  $t'$ )

$t$  = temps d'activation (même unité que  $T$  et  $t'$ )

$t'$  = temps de décroissance (même unité que  $T$  et  $t$ )

### III. Détermination nomographique des interférences

En nous basant sur les trois termes  $f_E, f_S$  et  $f_D$  de la formule (2) nous avons construit un premier nomogramme permettant la détermination rapide des éléments qui seront à considérer comme gênants lors d'un dosage et de se rendre compte de l'importance de l'interférence due à chacun d'eux. Posons:

$$n_R = f_E \cdot f_S \cdot f_D$$

$n_R$  représentant le nombre relatif d'impulsions, il nous est possible d'établir nomographiquement une relation entre ces quatre variables ( $n_R, f_E, f_S$  et  $f_D$ ). Nous nous sommes basés sur le principe de construction des abaques cartésiens superposés.

Sur un diagramme ( $G$ ), nous représentons par des points les positions que prennent les radioisotopes en fonction de leur période, inscrite sur l'axe des abscisses et de la valeur du terme  $f_E$ , inscrit sur l'axe des ordonnées. La valeur du terme  $f_E$  choisie pour chaque radioisotope correspond au rayonnement gamma pour lequel le rendement de l'émission ( $\varepsilon$ ) est le plus grand. Sur un premier transparent (papier à l'acétate) nous reproduisons la courbe d'activation ( $A$ ) obtenue en portant sur l'axe des ordonnées les valeurs du facteur de saturation ( $f_S$ ) et sur l'axe des abscisses les valeurs correspondantes du rapport temps d'activation sur période ( $t/T$ ). Sur un second transparent, nous reproduisons la courbe de décroissance ( $D$ ) en portant sur l'axe des ordonnées les valeurs du facteur de décroissance ( $f_D$ ) et sur l'axe des abscisses le rapport temps de décroissance sur période ( $t'/T$ ). Le module des échelles logarithmiques doit être identique pour les trois représentations.

En superposant les deux transparents ( $A$  et  $B$ ) au diagramme ( $G$ ) et en les déplaçant dans des conditions bien établies, il nous est possible de déterminer sans difficulté et rapidement les radioisotopes susceptibles (à poids égal des éléments activés) de présenter sur le photopic, correspondant à l'énergie du rayonnement gamma considéré, un nombre d'impulsions plus grand,

égal ou plus petit que celui obtenu sur le photopic du radioisotope formé par activation de l'élément à doser et ceci pour un temps d'activation et de désintégration donné. La valeur du nombre relatif d'impulsions ( $n_R$ ) peut être lue directement, pour chaque radioisotope, sur l'axe des abscisses du diagramme ( $G$ ).

### IV. Détermination nomographique des limites de dosage

En considérant tous les termes de l'équation (2), il nous est possible de construire un second nomogramme au moyen duquel nous pourrions déterminer rapidement et avec une bonne précision soit le nombre d'impulsions par seconde obtenu par gramme d'élément irradié (cps/g) soit le nombre de gramme de l'élément nécessaire pour obtenir une impulsion par seconde (g/cps). Ce nomogramme est une combinaison de diagrammes et d'abaques à points alignés. Etant donné le grand nombre de variables, un seul abaque est insuffisant puisqu'il ne peut résoudre qu'une équation entre trois variables. Nous avons donc construit des abaques successifs à échelles parallèles en utilisant des variables auxiliaires.

Nous ne citerons ici que le principe suivant lequel nous avons décomposé l'équation (2):

$$N_{E(t')} = f_S \cdot f_D \cdot f_E \cdot 0,602 \cdot \kappa \cdot \Phi$$

Posons:

$$f_S \cdot f_D = a_1$$

$$a_1 \cdot f_E \cdot 0,602 = a_2$$

$$\kappa \cdot \Phi = a_3$$

$$a_2 \cdot a_3 = N_{E(t')}$$

$a_1, a_2$  et  $a_3$  étant des variables auxiliaires et servant uniquement de supports intermédiaires, leurs échelles ne seront pas nécessairement graduées. Chacune des quatre relations précédentes peut se représenter par un abaque à trois échelles logarithmiques parallèles. Ces abaques partiels seront associés par leurs échelles communes pour former un abaque général du type à alignements multiples.

Sur un premier diagramme, nous traçons la courbe d'activation  $A$  ( $f_S$  en fonction de  $t/T$ ) et la courbe de décroissance  $D$  ( $f_D$  en fonction de  $t'/T$ ). Sur un second diagramme nous reproduisons la courbe du rendement du scintillateur ( $\kappa$  en fonction de l'énergie  $E$  du rayon gamma incident). Ces deux diagrammes sont couplés directement à l'abaque général.

Les valeurs de  $N_{E(t')}$  obtenues au moyen de ce nomogramme sont comparables à celles que l'on calcul au moyen de la formule générale (2) et sont très voisines de celles déterminées pratiquement par divers auteurs.

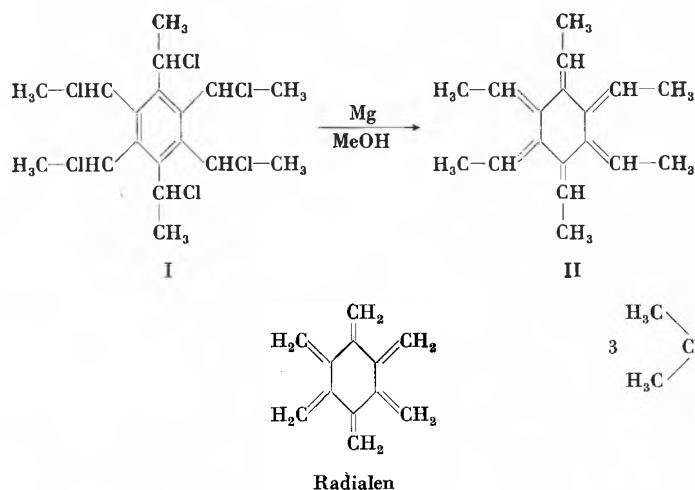
Cette communication est un résumé d'une publication à paraître ultérieurement.

W. HAERDI

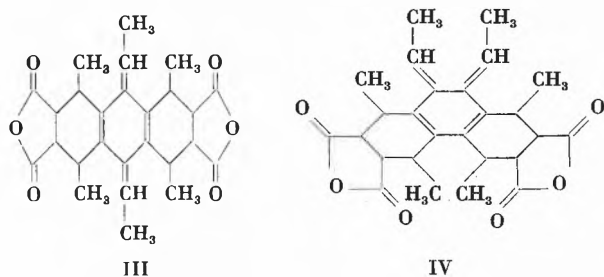
Laboratoires de Chimie Analytique et de Chimie Minérale de l'Université, Ecole de Chimie de Genève

## Über neue Reaktionen der Hexaalkylbenzole\*

Über die Reaktionen der Hexaalkylbenzole war bisher wenig bekannt. Wir haben daher einige Umsetzungen des Hexamethyl- und Hexaäthylbenzols studiert. Bei der Chlorierung von Hexaäthylbenzol in der Hitze tritt nach A. WICK<sup>1</sup> eine Substitution sämtlicher Äthylgruppen unter Bildung von Hexachlorbenzol ein. Die Chlorierung im Licht liefert Hexa- $\alpha$ -chloräthylbenzol (I), das bei der Behandlung mit Magnesium in Methanol anstelle des erwarteten Hexavinylbenzols einen neuen Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>24</sub> lieferte, der sich nach dem Kernresonanzspektrum als Hexaäthylidencyclohexan (II) erwies. Dieser Körper erscheint hiermit als Hexamethylderivat des noch unbekanntes Hexamethylencyclohexans, für das der Name Radialen vorgeschlagen wurde.



Entsprechend der Anwesenheit von drei konjugierten Doppelbindungen im Hexamethylradialen, reagiert dieses nach Arbeiten von G. KORMANY<sup>2</sup> mit dienophilen Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Benzo- und Naphthochinon, Acrolein, Tetracyanoäthylen usw. Eigenartigerweise treten dabei nur zwei der vorhandenen Doppelbindungssysteme in Reaktion. Für das Umsetzungsprodukt mit Maleinsäureanhydrid von der Formel C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> kommen folgende beiden Formeln (III und IV) in Frage:



Durch Destillation über Natronkalk bei etwa 400°C konnten als Abbauprodukte Anthracen und methylierte Anthracene nachgewiesen werden, so daß damit die lineare Struktur bewiesen ist.

Die Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid ergab, nach Arbeiten von A. GATI, Hexa-*n*-propylbenzol. Dieses lieferte, ähnlich wie das Hexaäthylbenzol, bei der Bromierung im Licht das Hexa- $\alpha$ -brompropylbenzol, das bei der Dehalogenierung in das Hexaäthylradialen überging. Seine Struktur wurde ebenfalls durch das Kernresonanzspektrum bewiesen.

Durch die zyklisierende Trimerisierung von Diisopropylacetylen (V) konnte das bisher unbekanntes Hexaisopropylbenzol (VI) erhalten werden. Sein Kernresonanzspektrum (Abb. 1) stimmt eindeutig mit dem Erwarteten überein.

Von dem Hexaisopropylbenzol konnten wegen der dichten Packung der Substituenten bisher analoge Derivate noch nicht erhalten werden.

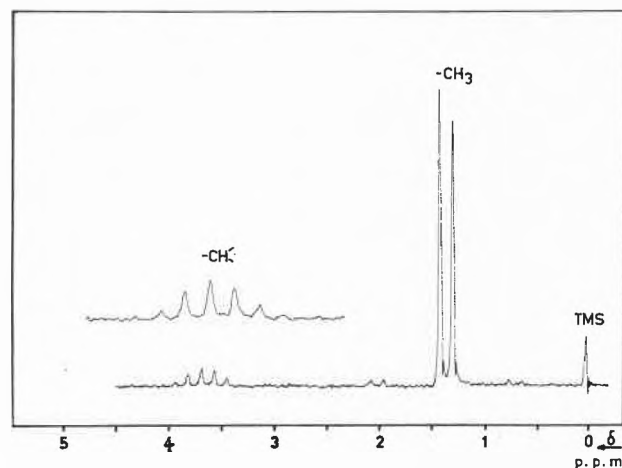
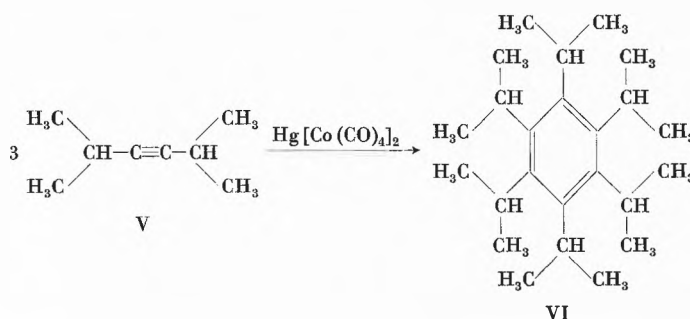


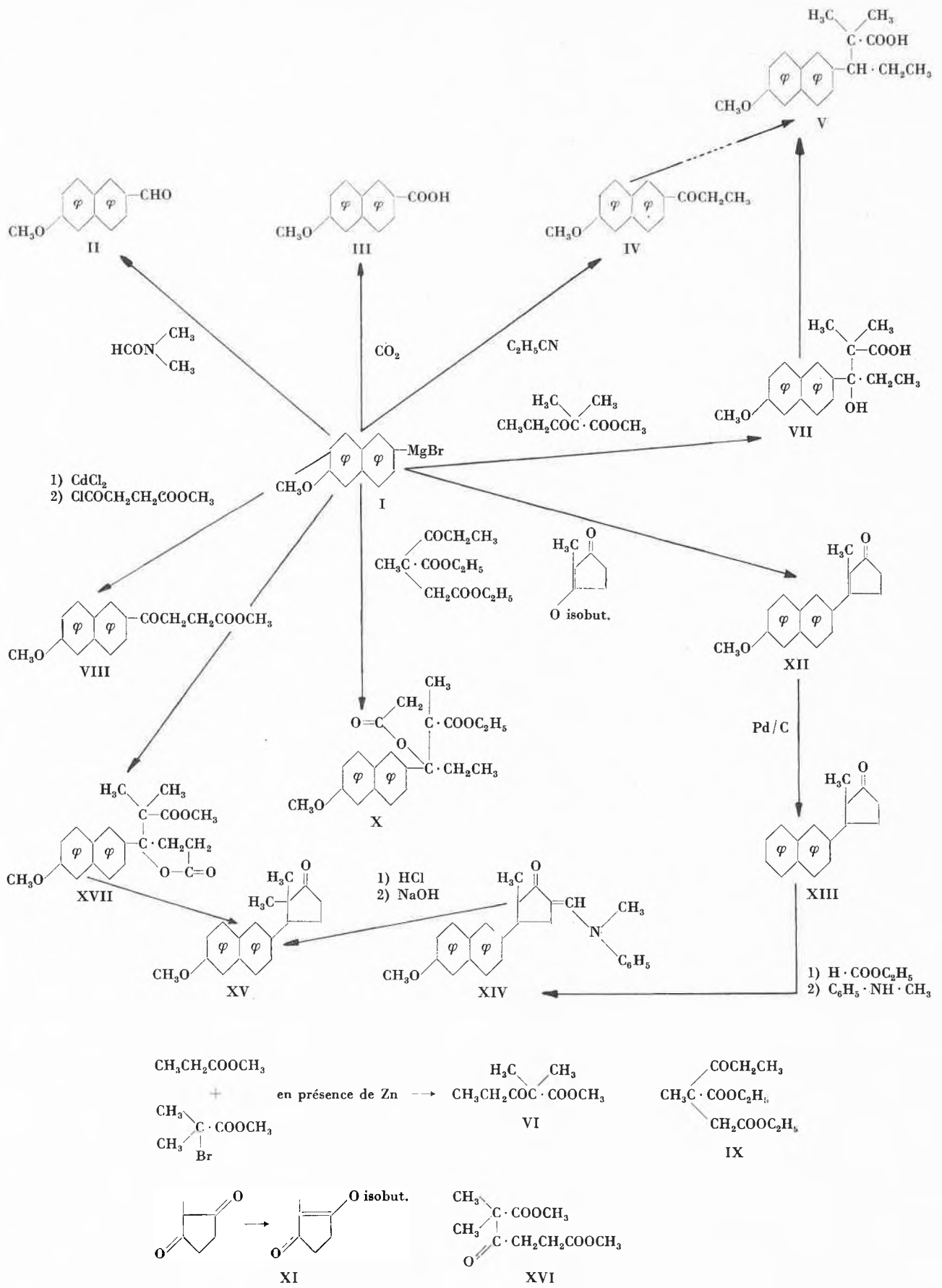
Abb. 1. NMR-Spektrum von Hexaisopropylbenzol

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. Februar 1964 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg.

<sup>1</sup> *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 19.

<sup>2</sup> *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2533.





Signalons en passant que nous avons repris la synthèse de MUKHERJI, mais nous n'avons pas réussi, malgré plusieurs essais, à retrouver les rendements de cet auteur.

Mis en réaction avec le propionitrile, l'organomagnésien de la bromonéroline nous permet d'obtenir avec en bon rendement la propionylnéroline (IV), produit de départ pour la synthèse de l'acide allénolique de HOREAU et JACQUES<sup>8</sup> (V).

Mais ce même acide allénolique a été préparé par nous d'une autre manière: l'organomagnésien de la bromonéroline réagit très bien avec l' $\alpha$ -propionyl- $\alpha$ -diméthylacétate de méthyle VI. On obtient ainsi un carbinol tertiaire VII qui, en suivant la technique de HOREAU et JACQUES, conduit à l'acide allénolique V.

Rappelons ici que l' $\alpha$ -propionyl  $\alpha$ -diméthylacétate de méthyle est préparé par l'action du  $\alpha$ -bromoisobutyrate de méthyle en présence de zinc sur le propionate de méthyle suivant une méthode générale de préparation des  $\beta$ -cétocesters disubstitués que nous avons mise au point<sup>9</sup>.

On peut aussi transformer cet organomagnésien en organocadmien, en ajoutant à sa solution tétrahydrofurannique du chlorure de cadmium. Il est indispensable ensuite de remplacer le tétrahydrofuranne par du benzène, si on veut faire réagir sur l'organocadmien un chlorure d'acide, par exemple le chlorure de  $\beta$ -carbo-méthoxypropionyle. On obtient l'acide  $\beta$ -(méthoxy-6 naphthoyl-2) propionique. L'échange des solvants est indispensable parce que le premier solvant est attaqué par le chlorure d'acide<sup>10</sup>. Le rendement est environ de 25% (VIII).

Nous avons aussi préparé l'acide bisdihydrodoisynolique en utilisant toujours l'organomagnésien de la bromonéroline.

La séquence de la réaction est la suivante: l' $\alpha$ -propionylpropionate d'éthyle, préparé par action d'éthylate de sodium sur le propionate d'éthyle<sup>11</sup>, est condensé avec le bromoacétate d'éthyle (IX). On fait réagir ensuite sur le  $\beta$ -cétocester non énoisable ainsi obtenu le magnésien de la bromonéroline; il se forme directement l'ester paraconique (X), synthétisé par une autre voie par GASTAMBIDE<sup>12</sup>. Après le traitement d'usage, le résidu est cristallisé dans l'oxyde d'isopropyle. Cette lactone X, suivant le schéma de GASTAMBIDE, conduit à l'acide bisdihydrodoisynolique.

Nous avons entrepris ensuite l'étude de la préparation d'autres substances apparentées aux stéroïdes, en utilisant toujours le magnésien de la bromonéroline comme produit de départ.

Nous avons condensé ce magnésien avec une  $\beta$ -dicétone cyclique, aisément accessible depuis quelques an-

nées. Il s'agit de la méthyl-2 cyclopentanedione-1,3 préparée selon SANNIÉ et PANOUSE<sup>13</sup>.

Cette cétone est transformée en son éther d'énol (XI) isobutylique<sup>14</sup> et cet éther est condensé avec le magnésien de la bromonéroline.

Nous obtenons ainsi la cétone éthylénique (XII) et cela avec un bon rendement. La double liaison est réduite catalytiquement en présence de Pd/C et un peu d'alcali<sup>15</sup> (XIII).

Je voudrais signaler ici que les deux cétones donnent une réaction positive avec le réactif ZIMMERMANN-FRÈREJACQUE, rappelant ainsi les 17-zéto stéroïdes.

Nous avons bloqué ensuite la position en  $\alpha$  de la cétone; ce blocage se fait soit selon la technique de BUCHTA<sup>16</sup> ou, encore mieux, selon JOHNSON et POSVIC<sup>17</sup>, c'est-à-dire que la cétone est chauffée avec le formiate d'éthyle en présence de sodium ou d'éthylate de sodium et le produit obtenu est traité par la monométhylaniline. Les rendements de ces deux opérations sont excellents (XIV).

L'introduction d'un deuxième groupement méthyle (en position 13 des stéroïdes) a été réalisée par la méthode préconisée par JOHNSON et PAPPO<sup>18</sup>, en utilisant le *t*-butylate de potassium et l'iodure de méthyle; le produit est traité ensuite successivement par l'acide et par la potasse. On obtient ainsi une substance qu'on peut considérer comme une équilénine dont le noyau C est esquissé par un méthyle en position 13 des stéroïdes (XV).

Enfin, nous avons mis au point une deuxième méthode de préparation de cette «équilénine ouverte». Le produit de départ est l' $\alpha\alpha$ -diméthyl  $\beta$ -cétocadipate de méthyle (XVI). Cette cétone est préparée selon la méthode générale de préparation des  $\beta$ -cétocesters disubstitués que nous avons déjà évoquée: il s'agit de la réaction de l' $\alpha$ -bromoisobutyrate de méthyle sur le succinate de méthyle en présence de zinc.

Ce  $\beta$ -cétocester est condensé avec le magnésien de la bromonéroline en donnant une lactone (XVII). Cette lactone est ouverte par le gaz bromhydrique; il se forme un dérivé éthylénique qui est réduit par le Pd/C. La fonction ester est saponifiée et le cycle pentagonal est formé suivant le procédé de BLANC. On obtient ainsi le produit final (XV) et d'après les essais biologiques effectués par COURRIER<sup>19</sup>, l'activité de notre cétone représente la moitié de l'activité de l'équilénine.

<sup>13</sup> C. SANNIÉ et J. J. PANOUSE, *Bull. Soc. Chim.* 1955, 1036.

<sup>14</sup> H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.* 1957, 1453.

<sup>15</sup> H. A. WEIDLICH et M. MEYER-DELIUS, *Chem. Ber.* 72 (1943) 1939.

<sup>16</sup> E. BUCHTA, J. WOLFRUM et H. ZIEHER, *Chem. Ber.* 72 (1958) 1552.

<sup>17</sup> W. S. JOHNSON et H. POSVIC, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1361.

<sup>18</sup> W. J. JOHNSON, B. BANISTER, R. PAPPO et J. E. PIKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 6354.

<sup>19</sup> R. COURRIER, A. HOREAU et J. JACQUES, *C.R. Acad. Sci.* 233 (1951) 1542.

HENRI LAPIN

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones,  
Collège de France, Paris V°

<sup>8</sup> A. HOREAU et J. JACQUES, *C. R. Soc. Biol.* 141 (1947) 159.

<sup>9</sup> H. LAPIN et A. HOREAU, *Chimia* 15 (1961) 551.

<sup>10</sup> G. MARTIN, *C. R. Acad. Sci.* 245 (1957) 1933.

<sup>11</sup> J. M. MAC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 3125.

<sup>12</sup> M. GASTAMBIDE-ODIER, P. CARNERO, J. CHEVALIER, B. GASTAMBIDE, M. J. LAROCHE et A. GOTTARD, *Bull. Soc. Chim.* 1963, 1777.

## Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von Nitrocyclohexan\*

Die katalytische Hydrierung von aliphatischen Nitroverbindungen ist im Gegensatz zur Reduktion von aromatischen Nitrokörpern bis vor kurzem nur wenig bearbeitet worden, und speziell über die partielle Hydrierung von Nitroalzyklen liegen wohl mehrere Patente, die sich teils widersprechen, jedoch wenig systematische Untersuchungen vor. Von technischem Interesse ist insbesondere die partielle Hydrierung von Nitrocyclohexan zum Cyclohexanonoxim und Cyclohexylhydroxylamin, welche bekanntlich bei der Caprolactamsynthese als Zwischenprodukte dienen können. Es wurde bisher allgemein angenommen, daß die Hydrierung des Nitrocyclohexans über die Stufen Cyclohexanonoxim – Cyclohexylhydroxylamin zum Cyclohexylamin führt. Die Frage stellte sich daher, inwieweit es durch kinetische Studien gelingt, die Hydrierung selektiv bis zur Oxim- bzw. Hydroxylaminstufe zu führen.

Als Katalysatoren für diese Hydrierungen kommen die bekannten Edelmetallhydrierkatalysatoren, ferner Nickel- und Kobaltmetallkatalysatoren und andererseits Metalloxidkatalysatoren (Mischkatalysatoren) in Frage. Für systematische kinetische Untersuchungen eignet sich letztere Gruppe weniger. Die Hydrierung an Nickel und Kobalt führt andererseits unter den für diese Katalysatoren benötigten Reaktionsbedingungen bis zum Amin, ohne daß die Zwischenstufen gefaßt werden können. Für die partielle Hydrierung unter milden Bedingungen und z. T. in salzsaurem Medium eignen sich die Edelmetallkatalysatoren weit besser, und die folgenden Ausführungen sollen sich daher auf die Hydrierung an Platin- und Palladiumkatalysatoren beschränken.

Insbesondere Palladium auf Aktivkohle stellt einen für die partielle Hydrierung sehr geeigneten Kontakt dar, und durch systematische Versuche gelang es dann, zu zeigen, daß bei milden Bedingungen die Hydrierung von Nitrocyclohexan mit über 90prozentiger Selektivität zu Cyclohexylhydroxylamin geführt werden kann; 4 bis 5% wurden zu Oxim umgesetzt, rund 5% zu Cyclohexylamin.

Für den Reaktionsmechanismus von besonderem Interesse ist Abb. 1, welche die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer veranschaulicht:

Man sieht daraus, daß eine Verlängerung der Reaktionszeit wohl zu Cyclohexylamin führt, daß hingegen eine Verkürzung einen unvollständigen Umsatz ergibt, ohne daß der Cyclohexanonoximanteil ansteigt.

Es stellte sich somit die Frage, ob mit Palladium die Hydriergeschwindigkeit des Oxims zum Hydroxylamin gegenüber der Hydrierung der Nitrogruppe dermaßen rasch verläuft, daß das Oxim nicht gefaßt werden kann,

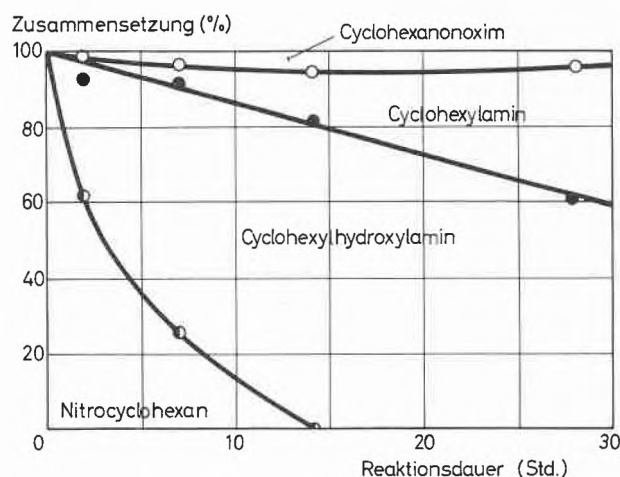


Abb. 1. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

oder ob die Hydrierung mit Palladium überhaupt nicht über das Cyclohexanonoxim führt. Entsprechende Versuche mit Cyclohexanonoxim als Edukt haben dann wirklich gezeigt, daß die Oximgruppe unter den gewählten Bedingungen mit Palladium nicht hydriert wird und daß somit das Oxim keine Zwischenstufe bei der Hydrierung der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe darstellen kann. Wird hingegen unter den gleichen Bedingungen anstelle von Palladium Platin auf Aktivkohle als Katalysator eingesetzt, so stellt man fest, daß die Nitrogruppe vollständig bis zur Aminogruppe reduziert wird, und es entsteht quantitativ Cyclohexylamin, d. h. daß an Platin diese letzte Hydrierstufe bedeutend rascher verläuft. Beim Arbeiten mit sehr kurzen Verweilzeiten werden jedoch, im Gegensatz zu Palladium, größere Mengen an Cyclohexanonoxim erhalten. Damit steht mit Sicherheit fest, daß zwei verschiedene Reaktionswege vorliegen, die je nach Katalysator (Palladium oder Platin) beschriftet werden.

Zur Abklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Edelmetallkatalysatoren wurde u. a. die Hydrierung von 1-Nitrocyclohexen untersucht. Der Palladiumkatalysator ergab nun überraschenderweise in erster Stufe nicht eine Addition in  $\frac{1}{4}$ -Stellung, sondern die Hydrierung der Doppelbindung zum Nitrocyclohexan, welches dann, wie vorhin bereits erwähnt, bis zum Cyclohexylhydroxylamin hydriert wird:

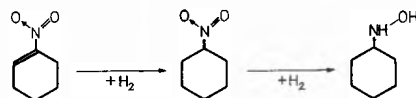


Abb. 2. Hydrierung von Nitrocyclohexen an Palladium

Analoge Versuche mit Platin anstelle von Palladium als Katalysator ergaben unter denselben Bedingungen als Hauptprodukt das Cyclohexanonoxim neben ge-

\* Gekürzte Fassung des Vortrages von P. GUYER an der Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Freiburg, 29. Februar 1964.

wissen Mengen an Cyclohexylamin und nur kleinen Anteilen an Nitrocyclohexan. Der Hauptreaktionsverlauf mit Platin kann demnach wie in Abb. 3 dargestellt formuliert werden:

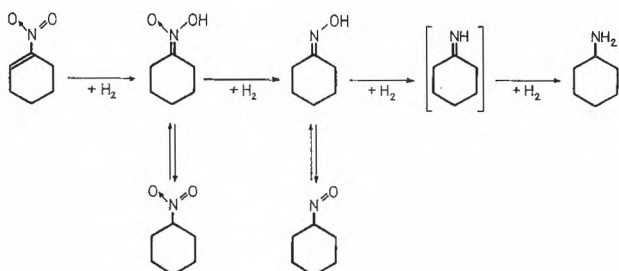


Abb. 3. Hydrierung von Nitrocyclohexen an Platin

Eine Bestätigung, daß die beiden Edelmetallkatalysatoren gegenüber der C=C-Doppelbindung und der Nitrogruppe eine stark voneinander abweichende Aktivität aufweisen, gelang zusätzlich durch Testversuche mit Zimtsäure. In einer vollautomatischen Kleinapparatur zur Bestimmung der Hydriergeschwindigkeit wurden beide Kontakte zur Hydrierung der Zimtsäuredoppelbindung eingesetzt, anschließend zur Hydrierung der Nitrogruppe. Es ergaben sich folgende Verhältniszahlen der Hydriergeschwindigkeiten:

An Palladium wurde die Doppelbindung 7,8mal rascher hydriert als an Platin. Platin hingegen hydrierte die NO<sub>2</sub>-Gruppe 1,8mal rascher als Palladium.

Dies gibt die Bestätigung der obenerwähnten Annahme, daß bei der Hydrierung von Nitrocyclohexen mit Palladium zunächst praktisch nur die Doppelbindung abgesättigt wird und Nitrocyclohexan entsteht, während mit Platin eine Anlagerung in ¼-Stellung unter Bildung der Aciform erfolgt; diese wird an Platin äußerst rasch zum Oxim weiterhydriert.

Durch diese Studien über den Reaktionsmechanismus wurde die Tatsache offenbar, daß der Nitro-Aci-Tautomerie des Nitrocyclohexans für deren partielle Hydrierung eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Gleichgewichtsverhältnisse können folgendermaßen dargestellt werden:

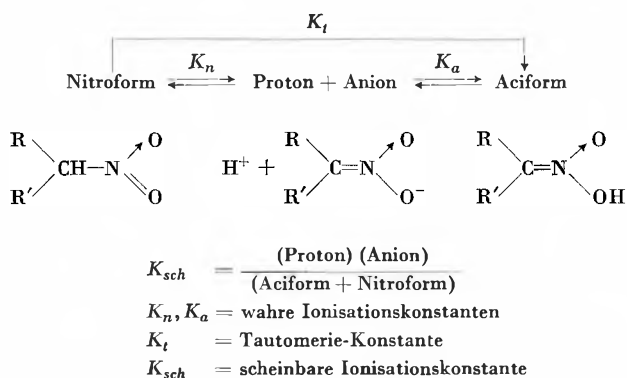


Abb. 4. Gleichgewichtsverhältnisse der Nitro-/Aci-Tautomerie

Bei der Messung dieser Gleichgewichte erfaßt man allerdings nur die scheinbare Ionisationskonstante ( $K_{sch}$ ). Da man jedoch annehmen darf, daß der Anteil der Aciform stets gering ist und deshalb gegenüber der Konzentration der Nitroform vernachlässigt werden darf, kann  $K_{sch} \sim K_n$  gesetzt werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit,  $K_n$  und  $K_a$  durch Messungen zu bestimmen und daraus  $K_t$  zu berechnen.

Von Y. I. TUR'YAN<sup>1</sup> wurden die Verhältnisse beim Nitrocyclohexan mit einer polarographischen Methode untersucht. Daraus ließ sich der Wert von  $K_n = 1,1 \cdot 10^{-5}$  bestimmen. Der Wert für  $K_a$  wurde durch eigene Messungen ermittelt. Mit Hilfe eines Titrigraphen wurden durch sehr rasche Titration die  $pK$ -Werte von Nitronsäure bestimmt; das Mittel aus drei Messungen betrug 4,96, und es ergibt sich somit ein  $K_a$ -Wert von  $1,1 \cdot 10^{-5}$ . Die Nitronsäure des Nitrocyclohexans ist demnach in ihrer Stärke mit der Essigsäure vergleichbar. Die Tautomerie-Konstante  $K_t$  beträgt somit  $5,5 \cdot 10^{-4}$ .

Wird vom stabilen Natriumsalz der Aciform ausgegangen, so kann die Nitronsäure demnach nur mit Hilfe einer starken Säure, wie z. B. Mineralsäure, in Freiheit gesetzt werden. Aus Korrosionsgründen wurde versucht, ob nicht auch starke organische Säuren in Frage kommen könnten. Es mußte aber festgestellt werden, daß auch Ameisensäure infolge des gepufferten Systems noch zu schwach war und Trichloressigsäure andererseits sich auf den Katalysator ungünstig auswirkte und zudem infolge hydrolytischer Spaltung die gleichen unangenehmen Eigenschaften wie Salzsäure selbst aufweist.

Die freie Aciform kann sich nun sowohl in die Nitroform wie auch nach der Nefschens Reaktion zum Keton umlagern. Dabei ist das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten für den Anteil der beiden Komponenten bestimmend. Die Geschwindigkeitsbestimmungen der Nefschens Reaktion haben ergeben, daß die freie Aciform des Nitrocyclohexans unter Bedingungen, wie sie bei der Hydrierung vorliegen, höchstens wenige Sekunden beständig ist. Es muß somit von einer stabilen Verbindung der Aciform, wie dem Natriumsalz, ausgegangen werden, und diese darf erst unter Hydrierbedingungen direkt am Katalysator in die freie Aciform übergeführt werden. Für die diskontinuierlichen Versuche wurde dies wie folgt gelöst:

In einem Schaukelautoklaven aus Hastelloy C wurde eine Suspension von Platin auf Aktivkohlekatalysator in konzentrierter Salzsäurelösung, verdünnt mit Methanol, unter einem Wasserstoffdruck von 200 at vorgelegt. Eine methanolische Lösung des Natriumsalzes des Nitrocyclohexans wurde dann kontinuierlich eingepumpt. Damit wurde erreicht, daß die Konzentration der Aciform stets sehr klein war. Es wurden so bei Um-

<sup>1</sup> Y. I. TUR'YAN, Y. M. TYURIN und P. M. ZAITSEV, *Dokl. Akad. Nauk USSR* 134 (1960) 850.

sätzen von 90% des Nitrocyclohexans Ausbeuten an Cyclohexanonoxim bis über 70% erhalten, während nur etwa 5% Cyclohexanon gebildet wurden.

Man sieht daraus, daß es auf diese Weise gelingt, die Nefsche Reaktion weitgehend zu unterbinden, daß aber das Oxim teilweise weiterhydriert zu Cyclohexylhydroxylamin und Cyclohexylamin. Dies kann andererseits vermieden werden durch fortlaufende Entfernung des gebildeten Oxims, d. h. Übergang zu einer kontinuierlichen Fahrweise.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß mit Palladium als Katalysator die partielle Hydrierung mit sehr guten Ausbeuten zu Cyclohexylhydroxylamin möglich ist, während andererseits die Hydrierung der Aciform des Nitrocyclohexans an einem Platin-katalysator recht selektiv zu Cyclohexanonoxim geführt werden kann.

P. GUYER und H. J. MERZ

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

## Chronique Chronik Cronaca

### Ehrungen

**Otto-Nägeli-Preis.** Der Otto-Nägeli-Preis in der Höhe von 100 000 Franken wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an Prof. Dr. ROBERT SCHWYZER, ETH Zürich, der zurzeit als Gastprofessor in den USA weilt, verliehen, für seine hervorragenden Arbeiten über den synthetischen Aufbau des adrenocorticotropen Hormons der Hypophyse (ACTH). Die Bedeutung dieser Arbeiten reicht weit über das Gebiet der reinen Chemie hinaus. Sie weisen den Weg, auf welchem neue komplizierte Wirkstoffe aufgebaut werden können, und eröffnen dadurch der medizinischen Forschung neue und verheißungsvolle Ausblicke.

**Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis.** Der aus Deutschland stammende dänische Wissenschaftler Prof. Dr. FRITZ KAUFFMANN, Leiter des staatlichen Serum-Instituts in Kopenhagen, ist mit dem Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstaedter-Preis ausgezeichnet worden für seine großen Verdienste um die Erforschung von Nahrungsmittelvergiftungen. Der Preis ist mit 100 000 DM dotiert und geht zur Hälfte an Nachwuchskräfte, die der Preisträger bezeichnet.

**Die Perkin-Medaille** der American Section der Society of Chemical Industry in New York wurde an Dr. WILLIAM J. SPARKS, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Esso Research & Engineering Co., verliehen in Anerkennung seiner zahlreichen Entwicklungen auf dem Gebiet der großtechnischen Polymerisationsverfahren.

Prof. Dr. O. WESTPHAL, Direktor des Max-Planck-Instituts für Immunbiologie in Freiburg im Breisgau, ist für seine Verdienste um die Immunbiologie und Immunchemie der Preis der Aronson-Stiftung für das Jahr 1963 verliehen worden.

Der Biochemiker Dr. MARKUS GUGGENHEIM, Basel, wurde vom Senat der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften zum Ehrenmitglied ernannt.

Der «Große Wissenschafts-Preis der Stadt Paris» ist dem aus dem Kanton Bern stammenden Professor WILHELM BERNHARD vom Krebsforschungsinstitut Villejuif bei Paris zugesprochen worden. Als Schüler der Professoren LEROUX, VALLERY-RADOT und OBERLING hatte sich BERNHARD auf die Vervollkommnung der Technik der elektronischen Mikroskopie

und die Probleme im Zusammenhang mit der Entwicklung der Krebszellen spezialisiert.

**Universität Basel.** Dr. GEORG BRUBACHER hat sich für das Gebiet der physiologischen Chemie habilitiert.

**Universität Bern.** Dr. HANS DEBRUNNER, Oberassistent-Lektor *ad personam* am Mathematischen Institut, ist zum vollamtlichen Extraordinarius *ad personam* für Mathematik ernannt worden. – PD Dr. H.-J. SCHATZMANN, Oberassistent am Pharmakologischen Institut, wurde mit einem Lehrauftrag für Spezielle Pharmakologie für Pharmazeuten und Chemiker betraut. – Dr. ERNST SCHULZE hat sich für das Gebiet der angewandten Mathematik, insbesondere der mathematischen Behandlung von Problemen der technischen Physik, habilitiert.

**Universität Lausanne.** Der Waadtländer Staatsrat ernannte Dr. ANDRÉ DELESSERT zum außerordentlichen Professor für allgemeine Mathematik.

**Eidgenössische Technische Hochschule.** Der Bundesrat verlieh Dr. ANTONI BUKOWIECKI, Privatdozent für das Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes, in Würdigung seiner dem Unterricht an der ETH geleisteten Dienste den Titel eines Professors. – Ferner wählte der Bundesrat auf den 1. April 1964 Dr. ERIC SHELDON zum Assistenzprofessor für Physik und auf den 1. Oktober 1964 Dr. MAX WEIBEL zum Assistenzprofessor für Geochemie.

**Kommission zur Überwachung der Radioaktivität.** Der Bundesrat hat vom Rücktritt von Prof. Dr. R. EXTERMANN (Genf) als Mitglied der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität Kenntnis genommen. Für den Rest der laufenden Amtsdauer wurde als neues Mitglied Prof. Dr. med. MEINRAD SCHÄR, Direktor des Instituts für Sozial- und Präventivmedizin der Universität Zürich, gewählt.

**Beitrag zur Krebsforschung.** RENÉ D. WASSERMANN, der zum Präsidenten des Schweizer Komitees der Stiftung Damon Runyon in New York ernannt wurde, überreichte Dr. H. ISLIKER, Professor für physiologische Chemie an der Medizinischen Fakultät Lausanne und Direktor des Schweizerischen Institutes für Krebsforschung, einen Scheck über 38 000 Franken. Dieser im Auftrag der New Yorker Stiftung gespendete Betrag ist für die Krebsforschung bestimmt.

## Informations Informationen Notizie

### Vorträge

**Berner Chemische Gesellschaft.** 17. April: Prof. Dr. H. MATTENHEIMER (Presbyterian-St. Luke's Hospital, Chicago), Entwicklung und Anwendung ultramikrochemischer Methoden

zum Studium quantitativer Enzymverteilung im Nephron. – 24. April: Prof. Dr. ROGER JEANLOZ (Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital, Boston, Massachusetts), The Chemical Structure of Bacterial Cell-Wall.

*Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 24. Mai: Dr. A. MEIER (Ciba Photochemie AG, Basel), Das Silberfarbleichverfahren und seine Anwendung in der Farbenphotographie.

*Société chimique de Genève.* 17 avril: R. JEANLOZ (Professeur à la Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital, Boston, Massachusetts), The Chemical Structure of Bacterial Cell-Wall. – 21 mai: E. E. VAN TAMELEN (Professeur au Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California), Biogenetic-type Syntheses.

*1. Europäische Metallurgie-Ausstellung.* Im Rahmen der 14. Internationalen Ausstellung für Technik wird vom 19. September bis 1. Oktober 1964 in Turin eine 1. Europäische Metallurgie-Ausstellung durchgeführt. Ausgestellt werden Endserzeugnisse und typische Anwendungen von Eisen- und Nichtmetallen sowie Anlagen und Arbeitsmittel für die Metallurgie. Näheres ist zu erfahren durch Salone internazionale della Tecnica, Corso Massimo d'Azeglio 13, Torino (Italien).

*Metall-Studientage.* Während der vorgenannten 1. Europäischen Metallurgie-Ausstellung vom 19. September bis 1. Oktober 1964 finden auch Metall-Studientage in Turin statt. Es werden die aktuellsten und wichtigsten Probleme besprochen, welche die Gewinnung und Verarbeitung von Metallen, ihre Anwendung und neue Techniken betreffen. Interessenten erhalten weitere Auskunft beim Sekretariat der Associazione Italiana di Metallurgia, Piazzale Rodolfo Morandi 2, Milano.

*Die Anwendung der Chemietechnik in Entwicklungsländern.* Am 29. September 1964 findet in London ein Symposium mit diesem Thema statt, veranstaltet von der Institution of Chemical Engineers. Interessenten erfahren Näheres durch The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W.1.

*Abwasserbiologischer Herbstkurs.* Vom 5. bis 9. Oktober 1964 findet an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt in München ein abwasserbiologischer Kurs statt mit dem Thema «Wasser- und Abwasserbelüftung und 3. Reinigungsstufe». Die Leitung hat Prof. Dr. H. LIEBMANN. Auskunft und Anmeldung bei Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayrische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstrasse 37, München.

*8. Europäische Lehrmittelmesse.* Das Präsidium des Europäischen Lehrmittelverbandes hat beschlossen, die 8. Europäische Lehrmittelmesse (DIDACTA) vom 24. bis 28. Juni 1966 in Basel durchzuführen und die Organisation der Schweizer Mustermesse zu übertragen. Die 8. DIDACTA wird das gesamte Gebiet der Lehrmittel aller Schulstufen, Schularten und Unterrichtsgebiete sowie alle Einrichtungen für Schulräume umfassen.

*Schaffung einer Alarmorganisation für den Fall gefährlich erhöhter Radioaktivität in der Schweiz.* Der Bundesrat hat die Schaffung einer Alarmorganisation für den Fall gefährlich

erhöhter Radioaktivität beschlossen. In dieser Organisation sollen die Mittel der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität gemeinsam mit Mitteln der Armee und solchen des Zivilschutzes eingesetzt werden. Aufgaben und Aufbau sollen in einer Verordnung festgelegt werden. Als leitendes Organ wurde vom Eidgenössischen Departement des Innern ein Alarmausschuß ernannt, dem Prof. Dr. P. HUBER, Präsident der Kommission zur Überwachung der Radioaktivität, vorsteht.

*Technischer Ausschuß für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen.* Das Eidgenössische Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement wurde vom Bundesrat ermächtigt, einen «Technischen Ausschuß für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen» mit je einer Untergruppe «Lebensmittel» und «Industrielle Anwendungen» zu schaffen. Der Vorsteher dieses Departementes wird die Mitglieder des Ausschusses nach Rücksprache mit den interessierten Stellen der Bundesverwaltung und der Wirtschaft ernennen. Dieses Fachgremium soll auf dem Gebiete der Anwendung ionisierender Strahlen beratend tätig sein und Vorschläge ausarbeiten, wie die Forschungen in Gang gebracht werden können. Der Ausschuß wird dem Bundesrat auch zur Verfügung stehen, wenn es gilt, sich für die Beteiligung an internationalen Unternehmungen in diesem Bereich zu entscheiden.

*Sandoz AG.* Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat beschlossen, eine Erhöhung des Grundkapitals um 25 Millionen Franken auf 100 Millionen Franken zu beantragen. Je drei alte Namenaktien geben Anrecht auf den Bezug einer neuen Namenaktie zu nominal 500 Franken zum Ausgabepreis von 1600 Franken. Die neuen Namenaktien sollen ab 1. Januar 1964 dividendenberechtigt sein. Die der Gesellschaft zufließenden neuen Mittel werden vornehmlich für Auslandsinvestitionen des Konzerns benötigt.

*Lonza AG.* An einer außerordentlichen Generalversammlung der Aktionäre wurde eine beantragte Erhöhung des Grundkapitals von 60 auf 75 Millionen Franken durch Ausgabe von 30000 neuen Inhaberaktien von nominal 500 Franken zum Emissionspreis von 800 Franken mit Dividendenberechtigung ab 1. Januar 1964 einstimmig genehmigt. Diese Heraufsetzung des Aktienkapitals erfolgte zur endgültigen Finanzierung des im Gang befindlichen großen Bauprogramms. – Folgende Direktionsmitglieder wurden neu in den Verwaltungsrat gewählt: Prof. Dr. H. BATZER (Ciba AG), Dr. HANS BUESS (I. R. Geigy AG), Dr. PETER LEISER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG). PETER G. STAEHELIN ist aus dem Verwaltungsrat ausgetreten. In dieser Umgruppierung kommt eine angestrebte vermehrte Zusammenarbeit mit Großfirmen der Basler chemischen Industrie zum Ausdruck.

*Hüls-Chemie AG.* Die Firmenbezeichnung der Aceka in Zürich, einer Tochtergesellschaft der Chemischen Werke Hüls AG in Marl, wurde in Hüls-Chemie AG umgeändert.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Protokoll der 45. Generalversammlung

Samstag, den 29. Februar 1964, 17.20 Uhr, im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Bern

Zu der im Anschluß an die Wintertagung angesetzten Generalversammlung 1964 sind laut Präsenzliste 31 Mitglieder erschienen. Unter der Leitung von Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER, welcher den umständehalber verhinderten Präsidenten, Dr. MAX LÜTHI, vertritt, wird die Traktandenliste wie folgt abgewickelt:

1. Das Protokoll der 44. Generalversammlung 1963 (siehe *Chimia* 17 [1963] 94–5) wird genehmigt.
2. Die Berichte des Verbandes, des Sekretariates und der *Chimia* (siehe *Chimia* 18 [1964] 28–31) werden unter Verdankung an ihre Verfasser sowie an die Druckerei Sauerländer und ihre Mitarbeiter diskussionslos genehmigt. Das Andenken an die im Berichtsjahr verstorbenen Mitglieder wird in der üblichen Weise geehrt.
3. Rechnungsablage: Auf Antrag der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. R. WAHLI), deren Bericht durch Dr. A. BÜHLER zur Verlesung gelangt, wird die

- Jahresrechnung 1963 unter Verdankung und Décharge-Erteilung an den Kassier, W. BURRI, dipl. Chem., einstimmig genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1964: Das Budget für 1964, welches den Mitgliedern zusammen mit der Einladung zur Generalversammlung und der Jahresrechnung 1963 zugegangen ist und mit einem Defizit in der Betriebsrechnung des Verbandes von 11200 Franken rechnet, wird mit dem Antrag des Vorstandes auf Festsetzung der Jahresbeiträge in der bisherigen Höhe (ordentliche Mitglieder 30 Franken, Studentenmitglieder 15 Franken, Firmenmitglieder 100 Franken) einstimmig genehmigt.
5. Tätigkeit 1964: Hierzu äußern sich der Vorsitzende, Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER, PD Dr. W. JENNY, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des SChV, und A. LACHAVANNE, lic. chem.
- 5.1. Wintertagung: Die vorgängig der heutigen Generalversammlung durchgeführte Wintertagung hatte «Moderne Probleme der Stereochemie» zum Thema und war von rund hundert Teilnehmern besucht.
- 5.2. Für den Herbst 1964 ist als größere Tagung (1 ½ bis 2 Tage) das 3. Symposium des SChV über makromolekulare Chemie vorgesehen.
- 5.3. Exkursionen: Nachdem schon die im Jahre 1957 nach Deutschland durchgeführte Exkursion eine sehr schwache

- Beteiligung aufgewiesen hatte und die im letzten Jahre nach Italien geplante Exkursion wegen ungenügender Beteiligung überhaupt nicht zustande kam, wird vorläufig auf die Organisation solcher Exkursionen verzichtet.
- 5.4. Für das im Jahre 1960 durch den SChV herausgegebene Berufsbild *Der Hochschulchemiker*, welches praktisch vergriffen ist, soll eine Neuauflage in veränderter Form vorbereitet werden.

Die Versammlung nimmt hiervon zustimmend Kenntnis.

6. Verschiedenes: Der Vorsitzende ersucht die Mitglieder unter Hinweis auf die Mitgliederbewegung 1963, die Mitgliederwerbung des Verbandes durch persönliche Werbung zu unterstützen.

Schluß der Generalversammlung: 18.00 Uhr.

Mit einem von Firma Dr. A. Wander AG offerierten Apéritif und dem hieran anschließenden Jahresessen im Hotel «Bellevue Palace», zu welchem sich eine stattliche Zahl von Mitgliedern und Gästen, teilweise von ihren Damen begleitet, eingefunden hatte, fand die Tagung bei angeregten Tischgesprächen ihren gesellschaftlichen Abschluß.

Der Protokollführer:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

### Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

#### Vierte Jahresversammlung der CECEC in Eindhoven

Die vierte ordentliche Jahresversammlung der CECEC (Communauté européenne culturelle des étudiants en chimie) fand vom 28. Dezember 1963 bis 3. Januar 1964 in Eindhoven statt. Die Fachschaft für Chemie «Jan Pieter Minckelers» der dortigen erst acht Jahre alten Technischen Hochschule hatte die Organisation übernommen. Vertreten waren die Technische Universität Berlin, die Université de Liège, die Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, das Politecnico Milano und die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. In der Eröffnung gab der Konrektor der Technischen Hochschule Eindhoven, Professor DE VRIES, ein Bild der heutigen industrialisierten Niederlande, mit welchem er die üblichen touristischen Eindrücke ergänzte. Im folgenden geschäftlichen Teil wurden während vier Tagen folgende Punkte behandelt: In den Jahresberichten figurierten die Reise der ETH-Studenten nach Berlin, die Reise durch die deutsche Industrie mit Teilnehmern aus allen genannten Schulen. Eine Studienplankommission begann mit der genauen Analyse der Studienpläne der zusammengeschlossenen Schulen. Dies ist die wichtigste Grundlage für jedes Auslandssemester, das keinen Verlust einschließen soll. Die Diskussion zeigte, daß das Problem eines solchen Unterfangens in den Wortdefinitionen liegt, da einige Begriffe an jeder Schule eine etwas andere Bedeutung haben. Diese Definitionen, der Vergleich der Studienpläne nach Stunden, Stoff und praktischen Laborarbeiten bilden das Arbeitsprogramm dieses Jahres. Im Rahmen der ETH werden diese Möglichkeiten durch eine studentische Auslandssemesterkommission ebenfalls geprüft. Eine zweite Kommission behandelte die Frage der Ferienpraktika, die im Moment von der IAESTE (International Association for the Exchange of Students for Technical Experience) vermittelt werden. An dieser Organisation wurde bemängelt, daß sie die Wünsche des Studenten zu wenig berücksichtigt. Die Größe der Organisation und ihr Wirken auf allen technischen Fachzweigen sind mögliche Gründe für diese Mängel. Daher soll der Versuch unternommen werden, auf die detaillierten Wünsche der Studenten hin, in der Industrie einen entsprechenden Platz zu suchen. Diese Art von Vermittlung wird gefordert von der Tatsache,

daß an anderen Hochschulen die Ferienpraktika zum Teil an die Stelle der Laborarbeiten an der Hochschule selbst treten. Die Arbeit dieser zwei Kommissionen wurde von der Generalversammlung genehmigt und verdankt. Als neue Mitglieder wurden aufgenommen die Technische Hochschule Delft und die Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC, Université de Nancy). Der nächste Tagungsort wird Zürich sein, die Organisation wird also bei der Vereinigung der Chemiestudierenden an der ETH (VCS) liegen. – Während des zweiten Teils der Jahresversammlung wurden Industrien in Eindhoven und Rotterdam besichtigt. Diese ergänzten das eingangs erwähnte Bild Hollands. Der Gesamteindruck dieser Hollandwoche war der größter Herzlichkeit, einer guten Zusammenarbeit zwischen Professoren, Industrie und Studenten und des Willens, auf allen Gebieten zur Integration Europas ihren Teil beizutragen.

hbb.

#### Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten SVF

##### 22. Generalversammlung

vom 1. Februar 1964 im Kongreßhaus Zürich

Die Kombination eines oder zweier Vorträge mit dem geschäftlichen Teil der Generalversammlung hat sich seit Jahren gut bewährt. Die diesjährige Tagung brachte eine zusätzliche Vereinfachung und Neuerung, als auch die Traktanden der Generalversammlung noch vor dem Mittagessen erledigt werden konnten und somit Zeit und Muße zur früheren Heimfahrt oder zu freundschaftlichem Beisammensein blieb. Für den kontinuierlichen, zeitgerechten Ablauf der Tagung darf daher den Referenten und Diskussionsteilnehmern bestens gedankt werden.

W. KELLER, der Präsident der SVF, konnte über zweihundert Mitglieder und Freunde willkommen heißen, darunter Delegierte von Hoch- und Fachschulen und befreundeten Organisationen, Dr. M. KEHREN, erster Vorsitzender des VDF und den Präsidenten der SVCC, Dr. KUNZ.

Der erste Vortrag, «Die Kennzeichnung von Textilien», von Dr. E. BRUNNSCHWEILER, Ciba AG, Basel, behandelte in außerordentlich klarer und übersichtlicher Form ein sehr aktuelles

Thema. Jedem Konsumenten sind die Textilkennzeichen ein Begriff, ihre objektive Beurteilung und Interpretation ist jedoch nicht immer einfach. So mag die Vielfalt dieser Etiketten in vier Gruppen eingeteilt werden: Kennzeichnung von Textilien nach ihrer Herkunft (Fabrik-, Handels-, Schutzmarken, Warenzeichen), Faserdeklaration, Qualitätsbezeichnungen (Gütezeichen) und schließlich Behandlungsvorschriften (Pflegezeichen). Die ersteren können zwar gesetzlich geschützt, müssen aber nicht mit einem Qualitätsstandard verbunden sein. Die Faserdeklaration umfaßt zwei verschiedene Gebiete, die besonders für den Verbraucher zu Problemen werden können: Die Nomenklatur der Faserstoffe und die verbindliche Bekanntgabe ihrer Mengenanteile in Textilfertigprodukten. Die Faserdeklaration ist noch ein sehr umstrittenes Problem und findet Befürworter und Gegner. Vor allem wird die gesetzliche Regelung abgelehnt und eine Deklaration, verbunden mit einer verbindlichen Angabe der Mengenverhältnisse in Fertigprodukten auf freiwilliger Basis befürwortet. Solche Etiketten sind bereits in Gebrauch, beispielsweise in Einzelhandelsgeschäften der Kleiderbranche.

Nach Ansicht des Referenten kann jedoch eine alleinige Angabe der Zusammensetzung von Textilien nicht genügen, da die große Zahl von Faserstoffen den Verbraucher in seiner Meinungsbildung über den Tragwert der Ware eher verwirrt. «Die Festlegung der Faserart ist jedoch ein grundlegender Bestandteil der textilen Gütezeichen.» Sie führt bei kombinierter Anwendung neben Güte- und Pflegezeichen zur besten Orientierung des Verbrauchers über Art, Eigenschaften und Qualität der Textilien.

In der zweiten Gruppe, den Qualitätsbezeichnungen, unterscheidet man z. B. in Deutschland zwischen firmenspezifischen Qualitätszeichen einerseits und Gütezeichen (Verbandszeichen) andererseits. Die technischen Bedingungen der ersteren sind der Öffentlichkeit meist unbekannt, die letzteren im Warenzeichenregister hinterlegt und öffentlich zugänglich. Zu den Güte- bzw. Qualitätsbezeichnungen der dritten Gruppe zählen auch die Marken FELISOL und INDANTHREN, die bekanntlich für entsprechend gefärbte oder bedruckte Artikel Verwendung finden. Neben solchen und den Gütezeichen für Appreturausrüstungen sind Kombinationen aus beiden Klassen recht häufig.

In der vierten Gruppe schließlich sind jene Pflegezeichen zu finden, die eigentliche Empfehlungen für die bestmögliche Behandlung des Artikels darstellen und den Konsumenten vor Schaden bewahren, indem sie eine sachgemäße Pflege in meist bildlicher Weise vorschreiben. Pflegezeichen dienen jedoch nicht nur dem Verbraucher, sondern sind auch den Verteilerorganisationen, den Veredlern und Chemischreinigern sowie Faserstoffproduzenten eine wertvolle Hilfe. Unter der großen Zahl der Behandlungsanleitungen ist die Waschroutine wohl am weitesten verbreitet. Sie und einige andere werden meist durch Symbole ausgedrückt, die in den Publikationen über das «Internationale Textilpflegezeichen» besonders übersichtlich und eindrücklich verzeichnet sind.

Der Umfang, den die Textilkennzeichnung inzwischen angenommen hat, führte zum Gebrauch von Kombinationsetiketten oder sogenannten Textilkennkarten, in denen alle wissenswerte Daten über Herkunft, Faserstoffe, Qualität und Pflege sowie Größe und Preis vereinigt sind.

Sein ausgezeichnetes Referat abschließend, wog Dr. BRUNN-SCHWEILER Pro und Contra gegeneinander ab und gab seiner persönlichen Meinung, die übrigens auch dem gesamten Vortrag zugrunde lag, Ausdruck, daß die Textilkennzeichnung an Verbreitung gewinnen wird und die Bestrebungen darauf ausgehen müssen, die Kennzeichnung von Textilien zu vereinheitlichen und für den Konsumenten einfach und aufschlußreich zu gestalten.

Der zweite Vortrag, «Über den Stand der permanenten antistatischen Ausrüstung», von Dr. H. FROTSCHER, Henkel

International, Düsseldorf, behandelte ein ganz anderes, aber nicht weniger interessantes und wichtiges Gebiet: die unangenehme Erscheinung statischer Aufladungen vor allem bei synthetischen Fasern und ihre Verhinderung. Mit ihrer geringen Quellfähigkeit stellen die synthetischen Fasern ausgesprochen schlechte Leiter dar. Abhilfe läßt sich heute auf vier verschiedenen Wegen schaffen, wobei die Methode der Bildung der Antistatika auf der Faser recht gute Erfolge erzielte. Sie basiert einerseits auf dem Aufbringen kettenpolymerer kation- oder anionaktiver Substanzen und Behandlung mit kation- bzw. anionaktiven grenzflächenaktiven Produkten. Oder aber auf der räumlichen Vernetzung quellfähiger oder ionenliefernder wasserlöslicher Substanzen zu unlöslichen Produkten.

Obwohl die permanente Ausrüstung die Beständigkeit gegen mehrmaliges Waschen und Chemischreinigen anstrebt, ist keine Ausrüstung absolut beständig, da immer ein mechanisches Abreiben stattfindet. Außerdem ist die Beständigkeit vom Fasermaterial selbst, von dessen Dichte und anderen Faktoren abhängig.

Antistatika lassen sich sowohl nach dem Foulard- als auch nach dem Ausziehverfahren aufbringen. Die erstgenannte Methode bietet praktisch keine Schwierigkeiten mehr, während man das zweite Verfahren vorteilhaft nach den Empfehlungen der Hersteller auf den Verarbeitungszustand des Ausrüstungsgutes, auf den Verlauf des Veredlungsganges u. a. abstimmt. Sie bedingt bei gewissen Qrtikeln eine enge Zusammenarbeit mit der Spinnerei und kann beispielsweise für die Stückausrüstung auf Jiggern nur nach eingehenden Vorversuchen angewendet werden. Gute Resultate dagegen ergeben texturiertes Polyestergergarn sowie sauer gefärbtes, mit Tannin-Brechweinstein nachbehandeltes Polyamid.

Im Prinzip ist die Ausrüstung auch vor dem Färben möglich, da keine Behinderung des Färbevorganges zu befürchten ist. Für texturiertes Polyamidgarn und mit Carriern zu überfärbende Polyestergergarnmaterialien gelten gewisse Einschränkungen, da mit Einbußen des antistatischen Effektes gerechnet werden muß. Besonders auf dem Drucksektor kann die vorgängige Ausrüstung empfohlen werden, da sich oft eine bessere Ausbeute und schärfere Konturen ergeben. Als Nebenwirkung sind vor allem die verbesserte Waschbeständigkeit des Warengriffes und die Verminderung des Pillingeffektes zu erwähnen. Tragversuche mit Polyacrylnitrilstapelfaserhemden ergaben eindeutig sauberere Hemden und weniger aufgeraute Stellen bei ausgerüstetem Material.

Das Referat Dr. FROTSCHERS brachte einen interessanten Überblick über den derzeitigen Stand und noch zu bearbeitende Probleme der antistatischen Ausrüstung.

### Schweizerischer Verband für die Materialprüfung der Technik

#### 286. Diskussionstagung: Dispersionsverfestigung

Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) führte am 17. Januar 1964 im Kongreßhaus Zürich eine Diskussionstagung durch, in deren Rahmen Referenten aus dem In- und Ausland über Aspekte der Beeinflussung mechanischer Eigenschaften von metallischen Werkstoffen durch feinverteilte unlösliche Fremdphasen (Dispersionsverfestigung) berichteten.

Prof. Dr. W. EPPRECHT (ETH, Zürich), *Die Ursachen der Härte und ihrer Veränderungen*

Die Härte kennzeichnet den Widerstand, den ein Festkörper der plastischen Verformung durch einen unter Druck eindringenden Prüfstempel entgegensetzt, und wird durch die unter standardisierten Bedingungen erhaltenen Prüfeindrücke gemessen. Die Deformation ist das Resultat von Translationsbewegungen der mechanisch beanspruchten Kristallbezirke, welche beim Überschreiten einer kritischen Schubspannung

einsetzen und entlang bevorzugter Gleitebenen innerhalb des Einzelkristalls fortschreiten. Da hierbei Gitterbindungen gelöst und neu geknüpft werden müssen, hängt die kritische Schubspannung und damit die Härte sowie verwandte mechanische Kenngrößen (Zugfestigkeit) primär von den Bindungsverhältnissen im Kristall ab; kovalente Bindung (Si, Diamant) bedingt im allgemeinen hohe Härtewerte, während Kristalle mit Metall- oder Ionenbindung geringere Festigkeit aufweisen. Bei steigender Temperatur ist infolge der thermischen Vibration ein Absinken der kritischen Schubspannung zu erwarten.

Die aus den Gitterkräften approximativ berechnete Festigkeit des idealen Einkristalls wird von realen Festkörpern nur in Ausnahmefällen (*whiskers*) erreicht und liegt in der Regel um zwei bis drei Größenordnungen unter dem theoretischen Maximalwert. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß der Realkristall bestimmte, unter der Bezeichnung Versetzungen (*dislocations*) zusammengefaßte geometrische Baufehler aufweist, die bereits unter der Einwirkung infinitesimal kleiner Schubspannungen durch das Gitter hindurchzuwandern vermögen und dabei Verschiebungen benachbarter Kristallgebiete gegeneinander in der Größenordnung eines Netzebenenabstandes hervorrufen. Formänderungen makroskopischen Ausmaßes kommen durch Zusammenwirken einer großen Anzahl einzelner Versetzungen sowie deren Nachbildung während des Deformationsvorgangs (Frank-Read-Quellenmechanismus) zustande.

Eine Herabsetzung der Korngröße polykristalliner Materialien, Kaltbearbeitung (Verformungshärten) und Fremdzusätze (Legierungshärten von Metallen) verringern die Beweglichkeit der Versetzungen und erhöhen dadurch die Festigkeit. Ähnlich verursacht der Einbau von Fremdphasen in das Gefüge einen Versetzungstau in der Umgebung der dispergierten Partikel, wobei derartige mehrphasige Systeme entweder über Ausscheidungsprozesse in übersättigten festen Lösungen (Ausscheidungshärten) oder durch Verteilen unlöslicher Feststoffe in der Matrix (Dispersionshärten i. e. S.), beispielsweise auf pulvermetallurgischem Wege, zugänglich sind (Tonerde in Al, Oxyde in Ni, Carbide in Mo, usw.). Dispersionsgehärtete Legierungen zeigen im Vergleich zu ausscheidungsgehärteten eine bessere Temperaturkonstanz des erzielten Verfestigungseffektes, da das Dispersat auf Grund seiner Löslichkeitseigenschaften bei erhöhter Temperatur weniger zur Wiederauflösung und Kornvergrößerung neigt als die durch Fällung aus homogener Phase entstandenen Einlagerungen.

Prof. Dr. R. MITSCHKE (Montanistische Hochschule Leoben), *Härtung und Enthärtungsvorgänge durch Dispersionsbildung in metallischen Systemen, gezeigt am Beispiel der Fe-Legierungen*

Der Vortragende legt am Beispiel der Systeme Carbonyleisen-Tonerde und Carbonyleisen-CaO dar, daß eine technisch brauchbare, hochwärmefeste Dispersionslegierung eigentlich nur ausnahmsweise gefunden wird und daß insbesondere die langsame Gleichgewichtseinstellung zwischen Dispersens und Dispersat und (oder) zwischen den Dispersatpartikeln untereinander (Koagulation) eine Invarianz der Festigkeitseigenschaften bei überlangen Beanspruchungszeiten unmöglich macht. So hemmt zwar ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz zu Fe die Rekristallisation des Grundmetalls bei  $870^\circ\text{C}$ , höhere Tonerdekonzentrationen (5%) zeigen aber bei  $1060^\circ$  starke Tendenz zur Koagulation, welche die Härte des Materials herabsetzt. Die Dauerstandfestigkeit ist bereits bei  $400^\circ$  unbefriedigend, und die Kerbschlagzähigkeit wird im Vergleich zu reinem Eisen sogar gesenkt, da der Bruch offenbar an den Korngrenzen der Tonerdepartikel einsetzt. Unklar bleibt die beobachtete Enthärtung des Grundmetalls durch geringe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusätze (um 1%) bei Zimmertemperatur.

Dispergiertes CaO nimmt den geringen Oxydgehalt des Carbonyleisens unter Ausscheidung von Calciumferrit und Wüstit auf.

V. A. TRACEY (The International Nickel Co. [Mond] Ltd., Birmingham), *Properties of Nickel-Thoria-Alloys*

Das Verhalten von thoriertem Nickel wurde an stranggepreßten Stäben aus pulvermetallurgisch dargestellten Dispersionen von 2,5 bzw. 5%  $\text{ThO}_2$  (Partikelgröße 0,01 bis  $0,1\ \mu$ ) in Carbonylnickel untersucht. Bei niedrigen Temperaturen (z. B. Raumtemperatur,  $400^\circ\text{C}$ ) läßt sich nur eine bescheidene Verbesserung der Festigkeit und der Zeitstandeigenschaften feststellen, bei Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  ist dagegen die Dispersionslegierung dem reinen Nickel eindeutig überlegen; beispielsweise beträgt bei  $815^\circ$  die 100-Stunden-Reißfestigkeit der 2,5prozentigen Dispersion etwa das Sechsfache der des reinen Nickels. Die Enthärtung kaltgezogener Stäbe mit 2,5%  $\text{ThO}_2$  beim Anlassen erfolgt wesentlich langsamer als bei handelsüblichen ausscheidungsgehärteten Legierungen auf Ni-Cr-Basis, deren Reißfestigkeit oberhalb  $1000^\circ$  von der des thorierten Ni übertroffen wird. Bei Anwendungen in diesem Temperaturgebiet dürfte sich allerdings die größere Oxydationsempfindlichkeit der Dispersionslegierung störend auswirken.

Dr. W. BETTERIDGE (The International Nickel Co. [Mond] Ltd., London), *Hardening of Pure Platinum*

Zur Herstellung von sogenanntem laminiertem Platin werden mehrere (bis 100) Feinplatinbleche übereinandergeschichtet, verschweißt und auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Stärke ausgewalzt. Eine mehrmalige Wiederholung der Prozedur bewirkt eine deutliche Festigkeitszunahme des Produkts gegenüber Walzblech aus kompakten Platiningots sowie eine Verzögerung des Härteschwunds und der Rekristallisation beim Anlassen. Als Ursache der Verfestigung, die in analoger Form auch beim Fibroplatin (aus Draht- oder Stabbündeln gezogene Drähte) auftritt, werden Mikroporositäten des Materials als Folge der Laminierbehandlung angesehen, wobei die Frage nach der Rolle von Oberflächenverunreinigungen und Oxydschichten noch offen bleibt.

Durch Tauchen der Ausgangsbleche in Thoriumnitrat und anschließende Pyrolyse lassen sich bis zu 0,05%  $\text{ThO}_2$  in die laminierten Bleche einbringen, ohne daß sich die Festigkeitseigenschaften merklich ändern. An pulvermetallurgischen Dispersionen mit 0,5%  $\text{ThO}_2$  wurden Werte bis zum Zehnfachen der Zugfestigkeit des Reinplatins gemessen.

J. G. SOLOMIR (Schweizerische Aluminium AG, Forschungsinstitut, Neuhausen), *Dispersionen in Aluminium und ihr Verhalten*

Der bekannte Sinterwerkstoff SAP ist eine  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ -Dispersion, zu deren Darstellung zerstäubtes Aluminium in oxydierender Atmosphäre auf eine Korngröße um  $100\ \mu$  und Oxydgehalte bis 15% vermahlen und anschließend gepreßt und gesintert wird. Das Material wird bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Al teigig ohne vollständige Verflüssigung, da das Oxyd die Struktur mechanisch zusammenhält; die Warmfestigkeit geht jedoch bei starkem Erhitzen (Schweißen) infolge Koagulation des Oxyds verloren. Das Oxyd liegt nach dem Heißpressen hauptsächlich als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vor, welches im Kontakt mit dem Metall bereits bei  $700^\circ$  in Korund übergeht.

Man erhält warmfestes Oxydaluminium auch durch direkte pulvermetallurgische Verarbeitung von feinem Al-Pulver ( $1\text{--}3\ \mu$ ) und sehr feinem Oxyd ( $0,07\ \mu$ ). Nitrid und Carbid sind wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit als Verfestiger unbrauchbar.

Dr. H. BRAUN (Climax Molybdaen-Gesellschaft, Zürich), *Dispersionshärtung hochschmelzender Metalle*

Zur Dispersionshärtung von Wolfram dienen in erster Linie Zusätze von Oxyden der IVa-Metalle (bis 8%  $\text{ThO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$ ), wobei im Gegensatz zu vielen anderen Systemen durch

die erreichte Kornverfeinerung auch die Kerbschlagzähigkeit erhöht wird. Technische Bedeutung beim Molybdän, Niob und Tantal besitzen Zusätze von IVa-Metallen (Zr, Hf, Ti) und Kohlenstoff in stöchiometrischem Verhältnis, welche zur Ausscheidung eines feinverteilten Dispersats von schwerlöslichen Carbiden führen. Titanitridhaltige Dispersionen in Mo werden durch Nitrieren von Molybdänbändern mit 1% Ti-Zusatz in elementarem Stickstoff (innere Nitrierung) gewonnen, während die Oxyd- oder Nitridhärtung von Nb und Ta auf Grund des großen interstitiellen Lösungsvermögens dieser Metalle für O und N bei erhöhter Temperatur unzuweckmäßig erscheint.

Eberhard Schmidt

### Société chimique de Genève

Sitzung vom 17. Januar 1964

Dr. W. BÜCHNER (Cyanamid European Research Institute, Coligny/Genf), Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarbonyle»

Es wurde über Untersuchungen berichtet, die Natur der sogenannten «Alkalicarbonyle» aufzuklären. Diese Substanzen entstehen bei der Einwirkung von Kohlenmonoxid auf in flüssigem Ammoniak gelöste Alkalimetalle; sie besitzen die Bruttozusammensetzung MCO (M=Li, Na, K, Rb, Cs). Das explosive Verhalten der pyrophoren «Alkalicarbonyle» gegenüber Wasser sowie Sauerstoff- bzw. Halogen-haltigen Substanzen ließ auf das Vorliegen direkter Metall-Kohlenstoff-Bindungen schließen. Der für derartige Verbindungen spezifische Test nach GILMAN erwies sich als positiv.

Die quantitative Bestimmung der metallorganischen Anteile in den «Alkalicarbonylen» erfolgte auf zwei voneinander unabhängigen Wegen: Einmal ermittelte man die bei der Reaktion einer metallorganischen Verbindung mit *n*-Butylbromid nach ZIEGLER entstehende Menge an Metallbromid, zum anderen wurde die bei Luftydation und anschließender Hydrolyse aus den metallorganischen Bestandteilen gebildete Oxalsäure bestimmt. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen überein; sie zeigen, daß rund ein Fünftel des Kohlenstoffs in den «Alkalicarbonylen» direkt an Metall gebunden ist.

Mit Wasser reagieren die metallorganischen Verbindungen zu Glykolsäure, wie ein quantitativer Vergleich der bei schonender Hydrolyse der «Alkalicarbonyle» gebildeten Glykolsäuremengen mit denjenigen aus den «oxydierten Alkalicarbonylen» ergibt. Neben dem metallorganischen Anteil enthalten die «Alkalicarbonyle» als Hauptbestandteil die hypothetischen Alkalimetall-acetylendiolate. Die Struktur dieser tetragonal kristallisierenden Substanzen wurde röntgenographisch bestimmt. Die bei der Reaktion der Metallacetylendiolate mit Wasser gebildete Glykolsäure ermöglichte es, die Zusammensetzung der «Alkalicarbonyle» in bezug auf die Metallacetylendiolate und die metallorganischen Bestandteile zu ermitteln.

Autoreferat

### Berner Chemische Gesellschaft

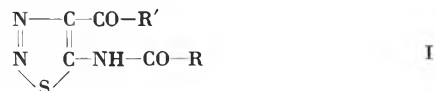
Sitzung vom 21. Februar 1964

Prof. Dr. JOACHIM GOERDELER (Organisch-Chemisches Institut, Bonn), Neue Reaktionen von Acyl-isothiocyanaten

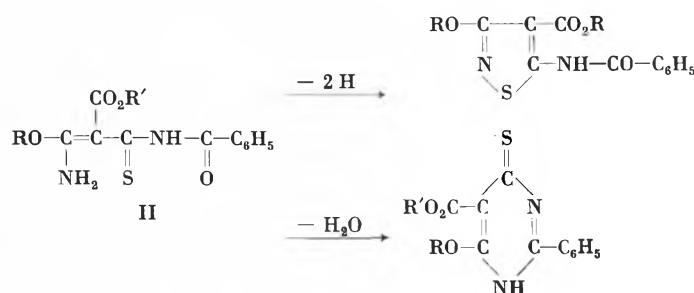
Gegenüber Alkyl- oder Arylsenfölen sollten die Acyl-isothiocyanate  $R-CO-N=C=S$  drei Besonderheiten aufweisen: 1. Stärkere Elektrophilie, 2. Bifunktionalität, 3. Befähigung zu 1,4-Additionen. Für diese drei Punkte werden aus dem eigenen Arbeitsgebiet Beispiele gebracht.

Die größere Reaktivität drückt sich bei der v. Pechmann-Reaktion (Diazomethan + Phenylsenfölen  $\rightarrow$  5-Anilino-1,2,3-thiadiazol) aus. Unter Verwendung von Acyl-isothiocyanaten

können auch Diazoessigester, Diazoacetamid und Diazoacetophenon bei niedriger Temperatur entsprechend umgesetzt werden. Behandelt man die so erhaltenen 5-Acylamino-1,2,3-thiadiazole (I) mit starkem Alkali, findet Acylabspaltung unter Umlagerung des Ringsystems statt. Die primären 5-Amino-1,2,3-thiadiazole sind dagegen durch milde Hydrolyse aus dem Carboxenamin (I,  $R = C_6H_5O$ ) zu erhalten. Ihre Diazo-lierung erlaubt die Darstellung einer Anzahl neuer, in 5-Stellung substituierter Thiadiazole.

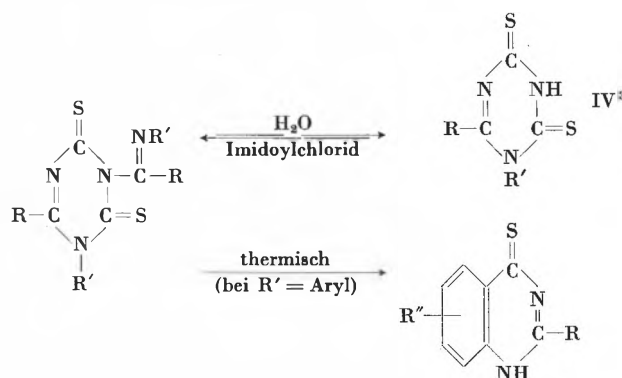


Einige primäre Enamine, wie z. B. Carboäthoxy-acetimidester, addieren nicht Phenylsenfölen, wohl aber Acylisothiocyanate. Von diesen Addukten (II) aus kommt man dehydrierend zu Isothiazolen, dehydratisierend zu Prymidin-4-thionen, z. B.:



Erstere Synthese schafft einen weiteren Zugang zu 3-Alkoxy- bzw. Amino-isothiazolen<sup>1</sup>; letztere, von der andere Beispiele schon früher gebracht wurden<sup>2</sup>, verläuft nach dem allgemeinen Schema  $N-C-C + C-N-C$  und ergänzt damit den üblichen Aufbauweg ( $N-C-N + C-C-C$ ).

1,4-Addition läßt sich bei gewissen Cyclo-Additionen beobachten. Imidoyl-isothiocyanate  $R-C(=NR')-N=C=S$  (zugänglich aus Imidoylchloriden mit Alkalirhodanid) erleiden mehr oder weniger schnell Veränderung, kenntlich u. a. an der Verfärbung. Aus derartigen Ansätzen lassen sich hochschmelzende rote, dimere Imidoyl-isothiocyanate (III) isolieren, die den 1,3,5-Triazin-Ring enthalten. Ihre genauere Struktur geht aus den folgenden Reaktionen hervor:



<sup>1</sup> Andere Methode: J. GOERDELER und W. MITTLER, *Chem. Ber.* 96 (1963) 944.

<sup>2</sup> J. GOERDELER und H. POHLAND, *Chem. Ber.* 96 (1963) 526.

<sup>3</sup> Die Verbindungen IV sind auch aus monomeren Imidoyl-isothiocyanaten mit Rhodanwasserstoff zu erhalten.

Autoreferat

## Economie Wirtschaft Economia

## Schweizerische chemische Industrie

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1964, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import	
		Beträge in 1000 Franken			
		Januar 1964	Januar 1963	Januar 1964	Januar 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2 311	2 068	11 534	10 201
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	62 293	46 995	36 867	28 782
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	36 924	32 787	6 889	5 062
Düngemittel . . . . .	31 a	31	23	2 217	1 477
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten . . .	32	49 036	40 676	9 813	5 447
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	5 924	5 667	5 146	3 733
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	4 468	3 989	2 438	2 456
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	653	653	913	1 048
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36 b	142	110	374	192
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . .	37 c	8	20	311	100
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie . . . . .	38	10 006	8 931	5 896	4 363
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39 d	9 821	8 326	19 010	16 118
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . . . . .	div. e	3 182	2 948	14 521	14 320
<b>Total</b>		<b>184 799</b>	<b>153 193</b>	<b>115 929</b>	<b>93 299</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 20,6% + 11,8% + 24,3% - 4,4%

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 15010.1, 1503.01, 1505, 1508.40 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 1964, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgendes Bild:

Warengruppen	Export		Import	
	Beträge in 1000 Franken			
	Januar 1964	Januar 1963	Januar 1964	Januar 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	172 561	177 270	135 488	124 800
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	40 646	44 008	51 665	41 545
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	33 351	24 838	20 690	16 599
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 414	5 078	135 958	115 362
Diverse Metalle . . . . .	42 151	33 464	130 276	132 537
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	26 237	22 450	27 277	25 760
Uhren . . . . .	87 613	77 513	4 129	2 778
Chemische Erzeugnisse . . . . .	184 799	153 193	115 929	93 299
Textilien* . . . . .	98 999	86 934	128 088	97 522
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	95 929	82 209	495 900	383 341
<b>Total</b>	<b>786 700</b>	<b>706 957</b>	<b>1 245 400</b>	<b>1 031 042</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 11,3% + 3,6% + 20,5% - 8,6%

\* Ohne Position 5910.01.

## Ghana

Das Wirtschaftsministerium von Ghana hat sämtliche, bisher für 1964 ausgestellte Einfuhrlicenzen aufgehoben. Es sollen in nächster Zeit neue Lizenzen erteilt werden. An der Spitze für die künftigen Einfuhrbewilligungen stehen u. a. Pharmazeutika und Chemikalien zur Wasseraufbereitung. Dabei soll bei der Ausgabe von Importlicenzen der Vertragsabschluß auf *job*-Basis berücksichtigt werden.

Wie das Ministry of Communications and Works bekanntgab, sollen in nächster Zeit Tender Boards eingesetzt werden, die inskünftig die Aufträge für alle Projekte und Lieferungen in

und nach Ghana vorzunehmen haben. Diese Boards werden der Ghana National Construction Corporation unterstellt werden. Als Überwachungsstelle soll ein Kontrollkomitee gebildet werden, das nur dem Präsidenten verantwortlich ist.

## Ceylon

Die Regierung hat dem Parlament einen Gesetzesentwurf über die Regulation of Industries unterbreitet. Nach diesem Gesetz soll der Director of Development ermächtigt werden, für bestimmte Industrien den Genehmigungszwang einzuführen und u. a. auch Fabrikinspektionen vorzunehmen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. 3., völlig neu gestaltete Auflage. 14. Band: *Pilzinfektionen bis Ruß*. Herausgegeben von W. FOERST. XII + 810 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1963. Gebunden DM 128.-. – Um mit der stürmischen Entwicklung in Wissenschaft und Technik Schritt zu halten, ist der Chemiker in vermehrtem Maße auf die Existenz von Sammelwerken angewiesen. Diese liefern die gewünschten Informationen über die ihm nicht oder wenig vertrauten Sparten der Chemie und orientieren ihn in großen Zügen über den Stand der Forschung. Im «Ullmann» gelangen alle Themen durch Spezialisten zur Darstellung. Der Umfang der verschiedenen Abschnitte ist der mutmaßlichen Bedeutung des Themas angepaßt. Diese Limitierung, ebenso als auch der Schwerpunkt jedes Teilgebietes bleibt natürlich der subjektiven Einstellung von Herausgeber und Autoren überlassen. Die Encyklopädie ULLMANN hat in der Wahl der verfügbaren Mittel eine glückliche Hand bewiesen. – Der vierzehnte Band mit insgesamt 48 Stichworten reserviert der *Polymerisation* den außergewöhnlichen Umfang von 203 Seiten. Dem Kapitel ist eine Einführung vorangestellt, die auf den Mechanismus und die Technik der Polymerisation sowie den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf eingeht. Auch eine weitere Zahl von Abschnitten ist der Kunststoffchemie gewidmet. Das Kapitel «*Riechstoffe*» (Geruch und Konstitution, Einteilung, Gewinnung, Anwendung) befaßt sich ausführlich mit den Belangen der Parfümindustrie. Über die Eiweißchemie orientiert die Abhandlung *Proteine*. Die Artikel *Polymethinfarbstoffe*, *Reproduktionstechnik* und *Reprographie* sind an den photographisch Interessierten gerichtet. Handle es sich um anorganische, organische oder physikalische Chemie, um gewerbliche oder großindustrielle, um pharmazeutische oder medizinische, um theoretische oder praktische Fragen – allen Fachrichtungen versucht dieses Standardwerk der technischen Chemie gerecht zu werden. Jeder Abschnitt trägt das Gepräge des Autors. Die damit erreichte individuelle Gestaltung ist auch für den neuen Band charakteristisch, der, ebenso wie seine Vorgänger, alle in ihn gesetzten Erwartungen erfüllt. *H. Ammann*

*The Chemistry and Function of Proteins*. Von F. HAUROWITZ. 2. Auflage. XIV + 455 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 10.00. – Das vorliegende Buch ist eine stark überarbeitete und erweiterte Neuauflage des 1950 vom selben Autor erschienenen Buches: *Chemistry and Biology of Proteins*. Man kann wohl sagen, daß diese Neuauflage von allen, die die erste Fassung oft gebraucht haben, mit Sehnsucht erwartet wurde. Schon der erste Text ist aus der Vorlesungstätigkeit des Autors herausgewachsen und war deshalb durch einen sehr klaren didaktischen Aufbau und einen einfachen, gut lesbaren Stil ausgezeichnet. Beide Tugenden hat die Neuauflage behalten. Die bedeutendsten Fortschritte in der Proteinchemie seit 1950 liegen wohl auf den Gebieten der Feinstrukturermittlung und der Biosynthese. Der Autor hat sich denn auch bemüht, gerade diese Kapitel dem neuesten Stand der Erkenntnisse anzupassen. Der Aufbau des Buches ist im großen derselbe geblieben. In sieben Kapiteln werden die allgemeinen Eigenschaften und die Strukturprobleme der Proteine behandelt. Es folgen Kapitel über wichtige lösliche Proteine, über Sklero- und Muskelproteine und über konjugierte Proteine. Den Enzymen, den Hormonen und den Toxinen sind besondere Kapitel gewidmet, und schließlich werden Immuno-

chemie sowie Biosynthese der Proteine abgehandelt. Jedem Kapitel ist eine ziemlich große Zahl von Literaturhinweisen beigegeben, wobei sich der Autor bemüht hat, auch noch die wichtigsten der 1962 erschienenen Arbeiten aufzunehmen. Aus der ungeheuren Zahl proteinchemischer Arbeiten eine relativ kleine Auswahl der wichtigsten herauszugreifen, ist schwierig und braucht schon einen besonderen enzyklopädischen Sinn, über den HAUROWITZ ja in besonderem Maße verfügt. In den Kapiteln über spezielle Proteinsysteme wird man wohl Lücken in der Dokumentation und auch im Text finden, doch ist das bei einem so gedrängten Werke kein gravierender Nachteil. HAUROWITZ' Buch ist zum Lesen und weniger zum Nachschlagen da. Zur Einführung in die Proteinchemie gibt es heute kein gleichwertiges, und wir möchten es deshalb rückhaltlos empfehlen.

*H. Nitschmann*

*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 110s. – Der vierte Band dieser Reihe, wie der dritte 1963 erschienen, enthält drei Übersichtsreferate. J. SZMUSZKOWICZ bespricht das Gebiet der Enamine (113 Seiten; 282 Zitate, bis 1961). Neben der Behandlung der Darstellungsmethoden wird vor allem auf die in den letzten Jahren sehr wichtig gewordenen Verwendungsmöglichkeiten der Enamine in der synthetischen organischen Chemie hingewiesen. Ein kurzer experimenteller Teil gibt Vorschriften für Synthese sowie Alkylierung und Acylierung von Enaminen. In einem Anhang werden noch 44 im Jahre 1962 publizierte Arbeiten angeführt. O. ISLER und P. SCHUDEL behandeln «*Synthetische Methoden auf dem Gebiet der Carotinoide und des Vitamins A*» (110 Seiten; 335 Zitate, bis 1962). Eine übersichtliche tabellarische Zusammenstellung der verschiedenen C<sub>40</sub>-all-trans-Carotinoide-Totalsynthesen ergänzt den Text in vorteilhafter Weise. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Kupplung von Acetylenverbindungen besprechen G. EGLINTON und W. MCCRAE (104 Seiten; 232 Zitate, bis 1962). Zu den behandelten methodischen Aspekten und den Anwendungen der verschiedenen Reaktionen werden in ausführlichen Tabellen zahlreiche Beispiele gegeben. Die verschiedenen synthetischen Verfahren werden in einem experimentellen Teil mit klaren Vorschriften illustriert. Der bekannt hohe Standard der Beiträge für die Serie «*Advances in Organic Chemistry*» wird auch in diesem Band fortgesetzt. *O. Stamm*

*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. – Der Zweck dieser neuen Buchreihe, «*Classics of Science*», ist die Veröffentlichung grundlegender, heute klassischer Beiträge zu einem bestimmten Thema aus irgendeinem Gebiet der Wissenschaften. Die ausgewählten Originalbeiträge werden ungekürzt (einschließlich entsprechender Figuren), wenn nötig in englischer Übersetzung, abgedruckt und durch kurze Anmerkungen sowie eine Einleitung und ein Nachwort des Herausgebers kommentiert. Der vorliegende erste Band behandelt die «*Theory of Chemical Combination*» und enthält, in chronologischer Reihenfolge, neun Arbeiten zu diesem Thema, nämlich von WÖHLER und LIEBIG, LAURENT, WILLIAMSON, FRANKLAND, KEKULÉ, COUPER, VAN 'T HOFF und LE BEL. Wenn es auch für

den deutschsprachigen Leser vielleicht schade ist, daß – aus begreiflichen Gründen – die deutschen Beiträge ins Englische übersetzt sind, so ist die Lektüre dieser Publikationen aus der Pionierzeit der Chemie doch faszinierend. Denn erst durch eine solche Zusammenstellung der sonst oft nur schwierig zugänglichen Texte hat man überhaupt Gelegenheit, sich wieder einmal über die Leistungen der damaligen Forscher und über die ungeheure Entwicklung in den letzten hundert Jahren Rechenschaft zu geben. Erst so erinnert man sich an die Tatsache, um einen Satz aus G. HILTONS Vorwort zu zitieren: *if science as done today is so good, it is to a large extent because science as done in the past was so good.* Dieser preiswerte, als Taschenbuch aufgemachte Band ist nicht nur dem Historiker, sondern jedem Chemiestudenten zu empfehlen.

O. Stamm

*Grundriß der chemischen Technik.* Von F. A. HENGLEIN. 11., völlig neu bearbeitete Auflage. XII + 821 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963. Gebunden DM 79.–. – «Wer das Beste liefert, bleibt schließlich oben, und ich ziehe immer die Reklame durch Leistung derjenigen durch Worte vor.» Dieses Zitat WERNER V. SIEMENS trifft in hohem Maße auf die vorliegende neubearbeitete und erweiterte 11. Auflage des «Henglein» zu. Der bedeutende Wert dieses Standardwerkes der chemischen Technik liegt hauptsächlich darin, daß es Professor HENGLEIN gelungen ist, für das deutsche Sprachgebiet ein Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure zu schaffen, das zugleich ein ausgezeichnetes Lehrbuch für Studenten darstellt. Wer sich über verfahrenstechnische Fragen, chemisch-technische Reaktionen und Arbeitsmethoden und Apparaturen oder über spezielle Probleme der chemischen Technik orientieren will, wird sicher die wesentlichen Unterlagen im «Henglein» finden. Im ersten Teil werden auf 332 Seiten die allgemeine chemische Technik – aufgeteilt in Apparatewesen, Verfahrenstechnik und Wirtschaftschemie – behandelt. Im zweiten Teil (etwa 450 Seiten), der die spezielle chemische Technik umfaßt, werden die Rohstoffe, die Veredlung von Rohstoffen, die Verarbeitung von Erzeugnissen der chemischen Industrie und die Anwendung ihrer Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Verbrauchsgütern beschrieben. Ein Anhang enthält praktische Zahlentafeln und die Dezimalklassifikation. Die über 480 Abbildungen und über 300 Tabellen machen das Werk äußerst lebendig, und es ist ein Genuß, sich in die klar herausgearbeiteten Zusammenhänge und die vielen theoretischen Grundlagen der technischen Reaktionen zu vertiefen. Besonders auch die Angaben wirtschaftlicher Natur über Produktion, Verbrauch, Umsatz, Problem Mensch und Technik usw. werden dem Leser viele Anregungen vermitteln. Die Ausstattung entspricht dem Inhalt und ist vorzüglich.

E. Rey

*Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials.* Vol. III. Von G. T. RADO und H. SUHL. XVI + 623 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 18.00. – Das Buch ist der dritte Band eines dreibändigen Werkes, das in der Absicht herausgegeben wurde, eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis des Magnetismus zu geben. Der Untertitel «Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains and Micromagnetics» deutet gewisse Aspekte des Inhalts dieses dritten Bandes an: Er umfaßt Beschreibungen der makroskopischen magnetischen Erscheinungen, die mit der kristallinen Struktur der Materie zusammenhängen. Die einzelnen Beiträge stammen aus der Feder namhafter Fachleute, was dem Werk gleichzeitig zum Vorteil wie zum Nachteil gereicht: zum Vorteil, weil die einzelnen Beiträge mit großer Sachkenntnis geschrieben sind, zum Nachteil, weil das geistige Band fehlt, das die einzelnen Artikel zu einem Ganzen verknüpfen würde, so daß sie ohne innern Zusammenhalt wie zufällig zu einem Buch zusammengefügt erscheinen. So z. B. wird angeblich im zweiten Band des Werkes (der allerdings noch aussteht) die Theorie der magnetischen Symmetrie behandelt: Dessenungeachtet verzichtet E. F. BERTAUT in seinem Beitrag «Spin Configurations of Ionic Structures» auf die Anwendung dieser Theorie und erläutert deren allgemeine Züge nochmals an einem Beispiel. Überschneidungen dieser Art sind natürlich bei einer so großen Zahl von Autoren (im dritten Band sind es deren fünfzehn) kaum zu vermeiden. Positiv herauszuheben ist hingegen, daß jedem Beitrag ein ausführliches Literaturverzeichnis beigelegt ist, mit dessen Hilfe der Leser orientiert wird, wo er sich die zum Verständnis nötigen Grundlagen oder eventuelle Ergänzungen beschaffen kann. Die verschiedenen Beiträge stellen an die Vorbildung des Lesers verschiedene Ansprüche. An den reinen Chemiker wendet sich einzig der Artikel von C. J. KRESSMAN und N. GOLDBERG über die Darstellung von Pulvern sowie von Einkristallen von magnetischen Oxyden. Die übrigen Artikel wenden sich mehr an den physikalischen Chemiker und an den Festkörperphysiker und verlangen teilweise eine eingehende Kenntnis der Quantenmechanik.

H. Kummer

*Praktikum der Technischen Chemie.* Von F. PATAT und K. KIRCHNER. XVI + 228 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Gebunden DM 28.–. – Das als Anleitung für ein technisch-chemisches Praktikum bestimmte Buch gliedert sich in drei Teile, von denen der erste Laboratoriumsversuche und Übungsaufgaben auf dem Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik, insbesondere der Grundoperationen, behandelt. Ein zweiter Teil betrifft die chemische Reaktionstechnik, und ein kleinerer Abschnitt bezieht sich auf die Meß- und Regeltechnik. Bereits diese Aufteilung veranschaulicht deutlich, daß die Anleitung auf der modernen Grundkonzeption der technischen Chemie aufgebaut ist. Jedes der einzelnen Stoffgebiete ist klar in Unterabschnitte aufgeteilt, und vorgängig der einzeln beschriebenen Versuche und Aufgaben ist eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten theoretischen Grundlagen gegeben. Diese kurzgefaßten theoretischen Kapitel tragen maßgeblich zum Wert des Büchleins bei. Es liegt in der Natur einer Anleitung für ein Praktikum, daß sie sich auf eine bestimmte Anzahl von Experimenten beschränken muß. Das Schwergewicht für die Auswahl derselben dürfte von Institut zu Institut wohl verschieden sein. Die Autoren haben jedoch mit wenigen Ausnahmen eine recht glückliche Wahl getroffen und dabei den didaktischen Wert gewisser wohl etwas abseits liegender Gebiete mitberücksichtigt. – Das Buch ist ohne Zweifel für manches Laboratorium eine zweckmäßige Unterlage für den Aufbau eines modernen Praktikums, und vielen Studierenden dürfte es mit seinen kurzgefaßten theoretischen Teilen auch als erste Einführung in ein spezielles Gebiet nützlich sein.

A. Guyer jr.

*The Chemistry of Cationic Polymerization.* Von P. H. PLESCH. XVI + 728 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden £ 10.–. – Ein modernes Buch über die durch Carboniumionen eingeleitete Polymerisation war längst überfällig. Was dem Rezensenten aber vorliegt, ist mehr als eine der üblichen Literatursammlungen mit Aufzählungen der Ergebnisse. Es ist vielmehr eine kritische, teils sogar sehr kritische Besprechung der Resultate kationischer Polymerisationen und der daraus abgeleiteten Vorstellungen über die Elementarschritte. Darüber hinaus enthält das Buch eine Fülle von Anregungen auch für denjenigen, der sich nicht direkt mit kationischen Polymerisationen beschäftigt. Die Beiträge der insgesamt neunzehn Autoren beschränken sich nämlich nicht auf die Polymerisation der schon klassischen, kationisch polymerisierbaren Monomeren, wie Styrol, Isobutylen, andere aliphatische Monoolefine, andere Arylolefine, Polyene, Vinyläther, Epoxide und andere Sauerstoffverbindungen, sondern behandeln auch Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Dem mehr allgemeiner an der makromolekularen Chemie Interessierten werden die Abschnitte über den Vergleich kationischer, radikalischer und anionischer Mechanismen, über kationische Copolymerisation und über kationische Reaktionen an Polymer fesseln. Für den niedermolekularen Chemiker dürften die einleitenden Kapitel über Carboniumionen und über die mit der kationischen Polymerisation verwandten organischen Reaktionen lesenswert sein. Die Ausführungen über experimentelle Techniken sind eher knapp. Neben einem Autoren- und Sachwortregister enthält das Buch ein sorgfältig zusammengestelltes Register aller Verbindungen, einschließlich der Initiatoren, Lösungsmittel und Kokatalysatoren. Die dem Buch vorangestellte Sammlung nicht nur bei kationischen Polymerisationen beherzigenswerter Sprüche von FRIEDRICH DEM GROSSEN über lateinische Sprichwörter bis zu GOETHE ist so amüsant, daß es fast ein Muß ist, den Gesamteindruck dieser schönen Monographie ebenfalls mit Versen wiederzugeben (A. POPE, *Essay on Criticism*, 1711, V. 744–745): «Content, if hence th'unlearn'd their wants may view, The learn'd reflect on what before they know.»

H.-G. Elias

*Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. II. Von V. GOLD. XII + 288 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 63 s. – 1963 hat V. GOLD den ersten Band dieser vielversprechenden Reihe herausgegeben. Pünktlich nach einem Jahr liegt nun der zweite Band vor. Drei von den vier Beiträgen spiegeln indirekt oder direkt die Wirkung, welche die Entwicklung der Kernphysik der letzten zwei Jahrzehnte auf die physikalisch-organische Chemie ausübte: Hinter dem sehr allgemeinen Titel des ersten Beitrages («Isotopes and Organic Reaction Mechanisms» von C. J. COLLINS) verbirgt sich nicht eine willkürliche Auswahl von Beispielen der Anwendungen der Tracer-Technik und der kinetischen Isotopeneffekte, sondern eine grundsätzliche kritische Diskussion der Aussagemöglichkeiten, die diese Methoden bieten. Das Studium dieses Kapitels empfiehlt sich jedem, der Schlüsse aus seinen eigenen, experimentellen Resultaten ziehen will. E. WHALLEY bespricht die Messung des Aktivierungsvolumens als Parameter bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zeigt, daß diese, wohl aus apparativen Grün-

den noch recht selten verwendete Größe in vielen Fällen wertvolle Daten liefert. H. ZOLLINGER hat sämtliche kinetischen Isotopeneffekte bei elektrophilen, nucleophilen und homolytischen aromatischen Substitutionen zusammengestellt (zum Teil tabellarisch) und kommentiert. Im Beitrag von A. P. WOLF werden die Reaktionen, welche energiereiche Tritium- und Kohlenstoffatome beim Auftreffen auf organische Verbindungen auslösen, diskutiert. Wenn der Rezensent seinen eigenen Beitrag zu diesem Band in der subjektiven Beurteilung ausklammert, so bleibt der sehr erfreuliche Eindruck, daß es dem Herausgeber gelungen ist, drei Gebiete zu wählen, über die – im Falle der Beiträge von WHALLEY und WOLF – noch nie zusammenfassend vom Gesichtspunkt des Organikers geschrieben wurde bzw. (bei COLLINS) über das keine Darstellung der methodischen Aussagemöglichkeiten besteht. Wir hoffen, daß V. GOLD auch weiterhin das Geschick haben wird, in dieser Reihe nicht nur Zusammenstellungen weitverstreuter Einzelarbeiten zu sammeln, sondern darin neuartige Gesichtspunkte aufzudecken. H. Zollinger

*Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen.* Von D. OSTEROTH. VIII + 195 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1964. Gebunden DM 58.–. – Dank den Fortschritten in den präparativen Methoden sind fluororganische Verbindungen in den letzten zehn Jahren recht häufig hergestellt worden. Auf manchen Gebieten spielen sie heute sogar großtechnisch eine bedeutende Rolle (fluorierte Kunststoffe, schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien, Kältemittel usw.). Eine Zusammenstellung der entsprechenden Literatur dürfte deshalb auf Interesse stoßen. Der Gefahr, dabei in ertser Linie viele Tatsachen aufzuzählen, ist der Autor allerdings nicht immer entronnen: Das Buch würde vom wissenschaftlichen Standpunkt sehr gewinnen, wenn die spezifischen Eigenschaften fluororganischer Verbindungen eingehender und vom grundsätzlichen Standpunkt besprochen würden. So geht z. B. aus der Besprechung der Trifluoressigsäure nicht hervor, wie stark sich diese Verbindung von andern substituierten Fettsäuren unterscheidet. Ein besonderes Kapitel über die Eigenschaften der Kohlenstoff-Fluor-Bindung könnte auch vorteilhaft dazu beitragen, viele im Zusammenhang unerklärliche Bemerkungen zu verstehen (z. B. leichtere Eliminierung von HF aus  $\alpha, \beta$  als aus  $\alpha, \alpha$ -Difluoralkanen, S. 19). H. Zollinger

*Experimental Pharmacogenetics.* Physiopathology of Heredity and Pharmacologic Responses. Von H. MEIER. XII + 213 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 7.50. – Das Gebiet, mit dem sich diese Monographie beschäftigt, ist ein vergleichsweise sehr junger Wissenschaftszweig. Es umfaßt zwei grundsätzlich verschiedene Probleme: 1. wird untersucht, inwieweit das Verhalten eines Organismus gegenüber chemischen Stoffen des eigenen Stoffwechsels oder gegenüber Fremdstoffen (d. h. Pharmaka) hereditär determiniert ist. 2. richtet sich das Augenmerk auf die Frage der Veränderlichkeit des Erbguts durch Fremdstoffe (mutagene Substanzen). Das vorliegende Buch betont die erste Problemstellung, ohne die zweite ganz außer acht zu lassen. Es gibt zuerst methodische Hinweise über die Zucht von reinerbigen Laboratoriumstieren und eine Übersicht über die heute bekannten – z. T. biochemisch erfassbaren – Erbkrankheiten der Tiere. Dann folgt eine eingehende Besprechung vieler Beispiele biochemischer Defekte, die als Mutanten erkannt sind und Erbkrankheiten darstellen können. Der Stoff ist nach Tierarten geordnet. Behandelt werden Ratte, Hamster, Kaninchen, Meerschweinchen, Hund, Katze und Rind. Die Erbpathologie des Menschen wird nicht behandelt. Es ist aber unnötig zu sagen, daß Erbeigenheiten beim Tier äußerst wertvoll werden können als Modell für entsprechende biochemische Eigenarten des Menschen; man denkt z. B. an die Schwierigkeit, eine Tierart oder einen Tierstamm zu finden, die Thalidomid ähnlich wie der Mensch abbauen und die damit die typische Thalidomidtoxizität aufweisen würden. Das Werk stellt hohe Anforderungen an den Leser. Der Autor ist nicht bestrebt, elementare Kenntnisse auf biochemischem oder genetischem Gebiet zu vermitteln, sondern setzt sie voraus. Ein großes und sorgfältig ausgewähltes Literaturverzeichnis erlaubt dem Interessierten, den Zugang zu jedem Einzelproblem zu finden. H. J. Schatzmann

*Chemical Engineer's Handbook.* Von J. H. PERRY. Fourth Edition. XVIII + 2013 Seiten. Mc Graw-Hill Book, New York/Toronto/London 1963. Gebunden t 8 18 s 6 d. – Die neueste, vollständig überarbeitete 4. Auflage des bekannten Handbuchs unterteilt den auf über 2000 Seiten gesammelten Stoff in 25 Fachgebietsabschnitte. Das grundlegend Neue dieser Auflage besteht darin, daß die Fachgebieteinteilung gegenüber früheren Ausgaben vollständig neu gestaltet und der Stoff selbst entsprechend dem heutigen Stand der Technik angepaßt worden ist. Das wohl auch heute noch praktischste

Prinzip der Einteilung der Chemie-Ingenieur-Wissenschaft nach Einheitsoperationen wurde in ausgebauter Form beibehalten, dabei aber die übergeordnete Gruppierung, wie Thermodynamik, Reaktionskinetik, Mechanik der strömenden Medien, Stoff- und Wärmeübergang, mitberücksichtigt. Diesen allgemeinen Gebieten sind am Anfang des Werkes mehrere Kapitel zugewiesen, die dann zu den eigentlichen Einheitsoperationen führen. Es folgen anschließend Kapitel über Meß- und Regeltechnik, Konstruktionsmaterialien und Elektrotechnik. Neu hinzugekommen ist ferner ein Abschnitt über Mechanik und Unterlagen für die Berechnung von Behältern, Rohrleitungen und Kraftanlagen sowie eine Zusammenfassung der wichtigsten Unterlagen für Kostenberechnungen. Den einzelnen Kapiteln sind auch Literaturhinweise angefügt; sie beziehen sich leider noch etwas einseitig auf das angelsächsische Sprachgebiet. – Es ist nicht möglich, in dieser kurzen Besprechung all die vielen Unterlagen, die in diesem Werk zusammengetragen wurden, zu erwähnen. Es sei aber recht deutlich hervorgehoben, daß die Kenner der früheren Auflagen angenehm überrascht sein werden. Denjenigen, die dieses Nachschlagewerk noch nicht als ihren ständigen Begleiter besitzen, sei es wärmstens empfohlen. – Der für ein Handbuch mit so vielseitigem Unterlagematerial aufzuwendende Betrag ist verhältnismäßig gering, und die Anschaffung des Werkes durch jeden in der Industrie tätigen Ingenieur und Techniker ist ohne Einschränkung mehr als lohnend. Darüber hinaus wäre es aber sehr wünschenswert, daß bereits die Studierenden, die näher oder ferner mit diesem Fachgebiet in Berührung kommen, dieses Handbuch als wertvolles und beinahe unerschöpfliches Hilfsmittel für ihre Studienzwecke erwerben. A. Guyer jr.

*Éléments de chimie analytique et analyse qualitative minérale.* Par D. MONNIER, W. HAERDI et Y. RUSCONI. 277 pages. Georg & Co. S. A., Genève 1963. Fr. 30.–. – La publication d'un manuel d'enseignement destiné aux étudiants de première année correspond à une vieille tradition du laboratoire universitaire de Genève. La rédaction de ce livre, due au professeur de chimie minérale de l'université de Genève, est de conception moderne. Il tient compte de tous les progrès essentiels réalisés grâce à l'évolution rapide qui s'est manifestée ces dix dernières années dans le domaine de la chimie analytique et de l'analyse quantitative minérale. – La partie théorique du livre traite de la structure atomique, du système périodique et des liaisons chimiques. Ces paragraphes sont suivis d'une discussion détaillée des principaux équilibres ioniques importants pour l'analyse, sur la base desquels est présenté un aperçu des méthodes de séparation usuelles. La confrontation habile des théories classiques et modernes sur les acides et les bases, ainsi que l'introduction remarquable de l'équation de NERNST nous plaisent particulièrement. La partie pratique contient des directives pour l'exécution des analyses quantitatives. Dans sa forme et son contenu la présentation rappelle les tableaux bien connus de TREADWELL, sans manquer toutefois d'une touche personnelle. Les caractéristiques principales de ce livre sont sa brièveté et son élégance didactique. Il est cependant difficile de cacher que cette tournure s'impose parfois aux dépens de l'exactitude. Les nombreuses formules ne peuvent pas masquer le caractère un peu schématique des calculs exécutés, qui ne correspondent pas toujours aux données réelles (exemple: Solubilité de AgCl en 0,01 M KCl, voir page 64). Des réserves similaires peuvent être faites au sujet du chapitre sur les «Liaisons Chimiques». Ces remarques critiques ne doivent en aucun cas nuire cet excellent livre: elles ne tendent qu'à démontrer combien il est difficile de présenter aux débutants un enseignement simple mais conforme à la réalité. P. Schindler

*The Analytical Chemistry of Thorium.* Par D. I. RYABCHIKOV et E. K. COL'BRAIKH. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 10. XIV + 316 pages. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Relié £ 5. L'académie des sciences de l'U.S.S.R. a déjà publié plusieurs livres, précieux documents sur la chimie analytique de divers éléments. – Celui qui nous est présenté aujourd'hui est le dernier en date. Consacré au thorium, il est remarquablement documenté. La bibliographie comprend trois parties: les références d'origine russe, les références étrangères et les références de «dernière heure» des travaux parus entre 1959 et 1961, en tout plus de 2300 articles répertoriés. Dans un premier chapitre les auteurs rappellent les propriétés physiques, chimiques et radiochimiques de cet élément; on y trouve les divers isotopes radioactifs du thorium avec leurs caractéristiques, la dimension des ions, les méthodes de préparation du thorium métallique, une table des constantes thermochimiques de quelques composés de cet élément et une table des constantes de quelques complexes. – Le chapitre II s'intitule méthodes physiques et chimiques de détermination quali-

tatives et quantitatives du thorium. Après la description d'un certain nombre de réactifs d'identification, les auteurs décrivent les composés peu solubles, utilisables en gravimétrie, en donnent les propriétés et leur comportement à diverses températures, mais on n'y trouve pas les courbes de thermogravimétrie. Sous le nom de méthodes volumétriques, les auteurs russes comprennent non seulement les méthodes avec indicateur coloré, mais aussi les titrations ampérométriques et spectrophotométriques que nous classons habituellement dans les méthodes physico-chimiques. La fin de ce chapitre est consacrée aux méthodes spectrophotométriques, aux méthodes d'électro-analyse et aux techniques radiochimiques. La séparation du thorium, des éléments qui l'accompagnent fait l'objet du chapitre III. On y distingue les paragraphes suivants: séparation d'avec les terres rares, le titane, le zirconium, l'uranium, le fer, l'aluminium, le plomb, le chrome, les métaux alcalins et alcalino-terreux, le béryllium, le cobalt, le nickel, le zinc, le palladium, le manganèse, le niobium, le tantale, le silicium et le phosphore. Viennent ensuite les applications pratiques, c'est-à-dire la détermination du thorium dans les substances naturelles et dans les produits industriels: minerais et roches, alliages, déchets industriels. – Enfin dans le dernier chapitre les auteurs décrivent les méthodes de dosage de traces d'impuretés dans le thorium métallique, technique et de haute pureté, puis ils donnent les processus proposés pour la séparation du thorium, de  $^{233}\text{U}$ , de  $^{233}\text{Pa}$  et des produits de fission. – Cet ouvrage est de qualité, il renferme une foule de renseignements. Les méthodes sont décrites de façon succincte, claire et précise et dans chaque cas on y trouve la référence à l'article original. Des livres de ce genre sont très précieux car ils permettent d'obtenir le renseignement cherché, rapidement et sans perte de temps. Un chapitre comprenant, sous forme de tableaux, les propriétés et les constantes du thorium et de ses composés, telles que: potentiels ox-red, produits de solubilité, coefficients de partage, etc., aurait peut-être augmenté encore la valeur de ce remarquable ouvrage.

D. Monnier

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Chemical Engineering*, Vol. I. Von J. M. COULSON und J. F. RICHARDSON. 2., neubearbeitete Auflage. XII + 492 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 50 s.

*Inorganic Ultramicroanalysis*. Von I. ALIMARIN und N. PETRIKOVA. International Series of Monographs on Analytical Chemistry. XVI + 151 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 40 s.

*pH Meßtechnik*. Von K. SCHWABE. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage. X + 312 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1963. Gebunden DM 25.–.

*Chemistry in Premixed Flames*. Von C. P. FENMORE. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. X + 118 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 35 s.

*Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Von K. SCHUBERT. XII + 432 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 96.–.

*Organic Chemistry*. Von D. J. CRAM und G. S. HAMMOND. 2. Auflage. X + 846 Seiten. McGraw Hill Book, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden 83/6.

*Qualitative Analyse*. Von H. HOFMANN und G. JANDER. Sammlung Götschen, Band 247/247 a. 2. Auflage. 308 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Broschiert DM 5.80.

*Tonerde und Aluminium, Teil I: Die Tonerde*. Von H. GINSBERG und F. W. WRIGGE. 2., neubearbeitete Auflage. XII + 188 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 30.–.

*Dechema-Werkstoff-Tabelle*. 3. Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 12. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». 100 Blatt. – 1. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe». 100 Blatt. Verlag Chemie, Weinheim 1963.

*Glasmaschinen*. Aufbau und Betrieb der Maschinen zur Formgebung des heißen Glases. Herausgegeben von W. GIEGERICH und W. TRIER. XII + 407 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 78.–.

*Analytical Chemistry of Uranium*. Translated from Russian. VIII + 374 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. Gebunden \$ 14.00.

*Gas Chromatography*. Fourth International Symposium Held Under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, June 17–21. Herausgegeben von L. FOWLER. XIV + 270 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 10.50.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibacronolive G-P*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine typische Olive-Marke, durch die das Cibacron-Sortiment eine wertvolle Ergänzung erhält. Sie ist als Selbstfarbstoff und als vielseitige Kombinationskomponente für zahlreiche Modetöne von Interesse. Cibacronolive G-P eignet sich für die Färbung von Cellulosefasern nach allen Foulard-Verfahren, insbesondere – wegen sehr kurzen Lagerzeiten – nach dem Kaltverweil-Verfahren. Im Direktdruck ist der Farbstoff in der Anwendung auf Cellulosefasern, Halbwolle und Naturseide von Interesse. Die Färbung und Drucke von Cibacronolive G-P sind sehr gut lichtecht, sehr gut chlorecht sowie sehr gut wasser-, wasch- und schweißecht. Sie eignen sich für PVC-Beschichtungen, Gummierungszwecke und Kunstharzappreturen. Sehr gute Löslichkeit – auch in Anwesenheit von Elektrolyten – gute Faser/Farbstoff-Bindungsstabilität und ausgezeichnete Auswaschbarkeit des nicht fixierten Farbstoffanteils sind weitere Merkmale des Farbstoffs.

® *Terasilbrillantviolett 4RL mikrodispers Granulat*, ein Originalprodukt der CIBA, wird für die Färbung und den Druck von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Cellulosefasern empfohlen. Der Farbstoff ergibt brillante, rotstichige Violettanancen von sehr guter Lichtechtheit, sehr guten Allgemeinechtheiten sowie sehr guter Sublimierechtheit. Die Applikation erfolgt in der Färbung nach dem Thermofixier-Verfahren, im Druck nach dem Thermofixier-Verfahren oder gegebenenfalls auch durch Dämpfen bei mindestens 1,5 atü. Terasilbrillantviolett 4RL mikrodispers Granulat eignet sich sehr gut für die Continue-Färberei.

® *Lanacronmarineblau B*, ein Originalprodukt der CIBA, ergibt in der Färbung und im Druck auf Wolle, Naturseide, Polyamidfasern

und deren Mischungen reine Marineblautöne von guter Abendfarbe und hohen Echtheiten. Der Farbstoff ist farbstark und baut gut auf. Mischungen aus Wolle und Polyamidfasern werden gut Ton-in-Ton gefärbt. Lanacronmarineblau B wird in Färbung und Druck nach den für Lanacron-Farbstoffe geltenden Vorschriften angewendet. Der Farbstoff eignet sich auch für das ® Cibaphasol-Färbverfahren sowie für den Vigoureuxdruck.

® *Lanacronolive G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine einheitliche, farbstarke Olivemarke von hoher Ausgiebigkeit und sehr hohen Allgemeinechtheiten, die solchen von Nachchromierfärbungen sehr nahe stehen. Der Farbstoff eignet sich für das Färben von Wolle und Naturseide; für die Färbung von Polyamidfasern wird er weniger empfohlen. Die Anwendung erfolgt nach den für Lanacron-Farbstoffe geltenden Vorschriften sowie nach dem ® Cibaphasol-Verfahren. Im Druck wird er für die Anwendung auf chlorierter Wolle, Naturseide und Polyamidfasern nach den normalen Vorschriften sowie für den Vigoureuxdruck empfohlen.

® *Cibacron-Farbstoffe im Druck auf Wolle, Halbwolle und Naturseide. Musterkarte 2910, Band IV*. Diese neuerschlossene Dokumentation über Cibacron-Farbstoffe wird dem Drucker die Auswahl der Farbstoffe für animalische Fasern und Halbwolle wesentlich erleichtern. Sie enthält Drucke in zwei Farbtiefen aller für Wolle, Halbwolle und Naturseide geeigneten Cibacron-Farbstoffe, nebst Angaben über die wichtigsten Echtheiten in 1/1 Richttiefe. Für alle applikatorischen Fragen wird auf Band I – «Cibacron-Farbstoffe im Textildruck» – verwiesen. Die als Ringbuch gestaltete Karte erlaubt jederzeit das Einfügen von Nachträgen.

® Registrierte Marke

## Hochdrucktechnik in der Chemie III

### Spezielle Probleme bei der meß- und regeltechnischen Erfassung hoher Drucke\*

Von G. E. BRIXEL

Timeus & Co., Zürich

Was man im konkreten Fall unter «speziell» zu verstehen hat, hängt weitgehend vom Standpunkt des Betrachters ab. Einem Regeltechniker werden die folgenden Betrachtungen gewiß nicht allzuviel Neues bringen. Einem Chemiker aber, der sich notgedrungen nur am Rande mit solchen Fragen beschäftigen kann, werden sie vielleicht doch einige Anregungen vermitteln.

Aufgabe der folgenden Ausführungen soll es sein, einige in der Praxis vorkommende Probleme zu skizzieren und Lösungsmöglichkeiten mit heute handelsüblichen Geräten aufzuzeigen.

Ein Eingehen auf Sonderausführungen und Spezialgeräte wird dabei bewußt vermieden, da damit der Rahmen dieser Betrachtungen gesprengt würde.

Man wird weiterhin bemerken, daß es für den Regeltechniker oft nicht leicht ist, die Diskrepanz in den Anforderungen, die auf der einen Seite von den Chemikern und auf der anderen Seite von den Verfahrenstechnikern an ihn herangetragen werden, zu überbrücken.

Eine weitere Beschränkung soll dadurch gegeben sein, daß bei der Behandlung von kontinuierlich arbeitenden Regelanlagen nur über pneumatische Geräte gesprochen werden soll, da die schweizerische Industrie diese bis heute erfahrungsgemäß eher bevorzugt.

Warum?

Nun, es gibt hierfür einige sehr triftige Gründe! Zwar liegt eine schnellere Meßwertverarbeitung in der Natur elektronischer Geräte, aber trotz beachtlicher Fortschritte in Richtung auf elektromagnetisch betätigte, progressiv wirkende Regelventile ist es noch immer die unzureichende Stellgeschwindigkeit der herkömmlichen Stellglieder, welche die Vorteile der Elektronik nicht voll zur Wirkung kommen läßt. Ein anderer Grund für die weite Verbreitung pneumatischer Meß- und Regelgeräte ist sicher darin zu suchen, daß man für deren Installation, Inbetriebsetzung und Wartung nicht besonders geschulte Elektroniker heranziehen muß, sondern in den

meisten Fällen mit erfahrenen Mechanikern auskommt. Die inhärente Explosionssicherheit pneumatischer Geräte verhindert das allzufrühe Entstehen mancher grauer Haare. Der gegenüber elektronischen Anlagen wesentlich günstigere Preis gereicht nicht zuletzt auch dem Kaufmann zur Freude. Das soll aber nicht heißen, daß man grundsätzlich keine elektronischen Anlagen installieren soll, sondern daß man sie nur dort verwendet, wo sich der höhere Preis durch prinzipielle Vorteile rechtfertigen läßt, – oder, wo eine vernünftige Lösung erst durch die Elektronik gewährleistet werden kann.

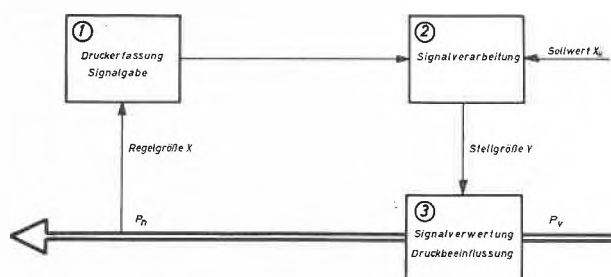


Abb. 1. Vereinfachte Darstellung eines Regelkreises

Sehen wir uns den grundsätzlichen Aufbau einer Druckregelanlage einmal genauer an. Man kann sie in drei Hauptteile gliedern:

1. in Geräte für Druckerfassung und Signalgabe
2. in Geräte für die Signalverarbeitung
3. in Geräte für die Signalverwertung und Druckbeeinflussung

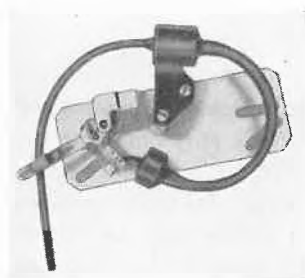
Mit dieser Gliederung hätten wir die Hauptpunkte der nun folgenden Betrachtungen bereits kurz umrissen. Bevor nun auf Kapitel 1 «Geräte für die Druckerfassung und Signalgabe» eingegangen wird, sei eine kleine Zwischenbemerkung gestattet. In einer kontinuierlich arbeitenden Regelanlage wird man die drei Komponenten des Blockschemas immer wieder finden. Spricht man von Steuerungen, so sind diese drei grundsätzlichen Anlage-

\* Vortrag gehalten am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.

teile meist auch vorhanden, wobei es aber möglich ist, daß man von der Signalgabe direkt zur Signalverwertung übergeht. Nur bei einer rein örtlichen Anzeige fallen die Geräte der Gruppen 2 und 3 fort und die Regelgröße X wird zur reinen Meßgröße.

Wie sehen diese Geräte zur Meßwerterfassung, d.h. in unserem Fall zur Druckerfassung in der Praxis aus, und nach welchen Gesichtspunkten wird ihre Verwendbarkeit für den konkreten Anwendungsfall beurteilt?

Von primärer Bedeutung ist das Meßsystem und dessen Eignung für spezifische Betriebsbedingungen. Erst in zweiter Linie interessiert die weitere Verwendung der



Rohrfeder  
(Bourdonrohr): bis  
etwa 1500 kp/cm<sup>2</sup>\*  
Werkstoffe: Stahl,  
Nirostahl 18/8/2,5

Spiral- oder  
Schneckenfeder: bis  
etwa 200 kp/cm<sup>2</sup>\*  
Werkstoffe: Bronze,  
Beryllium-Kupfer,  
Nickellegierung, Stahl,  
Nirostahl 18/8/2,5



Wendelfeder: bis  
etwa 1500 kp/cm<sup>2</sup>\*  
Werkstoffe: Bronze,  
Beryllium-Kupfer,  
Nickellegierung, Stahl,  
Nirostahl 18/8/2,5

Wendelfeder:  
bis etwa 6000 kp/cm<sup>2</sup>\*  
Werkstoffe:  
Nirostahl 18/8/2,5, Spezialstahl

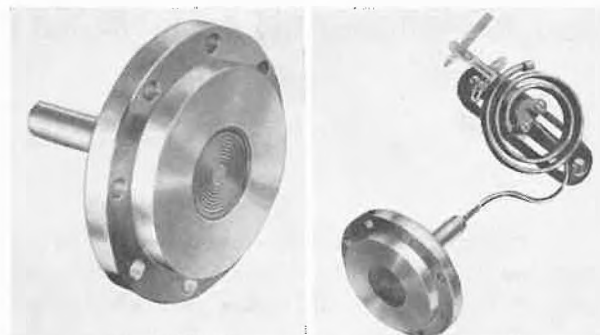


Abb. 2. Mechanische Druckmeßwerke

\* Standardmäßig erhältliche Meßbereiche.



Werkstoffe der medium-berührten Teile: standardmäßig: Nirostahl 18/8/2,5, Hastelloy C, Reinnickel, Tantal/Hastelloy C; für spezielle Anforderungen: Monel, Inconel, Columbium usw.



Druck/Temperatur-Grenzwerte: bis 100 kp/cm<sup>2</sup> und 350°C,  
bis 200 kp/cm<sup>2</sup> und 200°C, bis 100 kp/cm<sup>2</sup> und 800°C  
mit NaK-Füllflüssigkeit



Abb. 3. Übertragungssysteme bis 200 kp/cm<sup>2</sup>

Meßgröße, sei es in Form einer örtlichen Anzeige in einem Manometer, oder das Betätigen pneumatischer oder elektrischer Schaltglieder in einem Pressostaten, oder schlußendlich die Umwandlung in ein elektrisches oder pneumatisches Einheitssignal in einem Transmitter.

Halten wir zunächst fest: jede Druckmessung muß auf eine sekundäre Auswirkung des Druckes zurückgeführt werden. Dazu zählen beispielsweise die elastische Deformation einer Rohrfeder, eine Kraftwirkung, oder die Änderung elektrischer Eigenschaften bei Strain-Gages und piezoelektrischen Gebern.

Abb. 2 zeigt eine Auswahl der für die Erfassung höherer Drucke hauptsächlich in Betracht kommenden mechanischen Druckmeßwerke. Die zur Anwendung gelangenden Werkstoffe richten sich u. a. auch nach dem gewählten Meßbereich, wobei für höhere Drucke die Auswahl normalerweise auf Nirostahl 18/8/2,5 oder Spezialstahllegierungen beschränkt bleibt. Bei stärkeren

Fluktuationen des Betriebsdruckes ist besonders auf eine hohe Dauerstandfestigkeit der verwendeten Werkstoffe zu achten. Es kann dann geschehen, daß die Alternative «Korrosionsbeständigkeit oder Ermüdungsfreiheit» heißt.

Die genannten Meßwerke bedingen, daß das zu messende Medium in diese eintritt. Außer der Materialfrage entstehen dadurch zusätzliche Probleme. Es sei dabei besonders an die Verstopfung durch stark verschmutzte oder auskristallisierende Medien sowie an die meist unerwünschte Notwendigkeit, produktführende Meßleitungen über längere Distanzen zu verlegen, gedacht. Diese Faktoren beeinträchtigen die Betriebssicherheit. Abhilfe schuf man durch die Entwicklung speziell konstruierter Druck-Übertragungssysteme. Abb. 3 illustriert die praktische Verwirklichung dieser Konstruktionsidee, Abb. 4 zwei typische Montagebeispiele und Abb. 5 die dem letzten Stand entsprechende, bis 1100 kp/cm<sup>2</sup> einsetzbare Hochdruckausführung mit sogenanntem «Knopf»-Fühler.

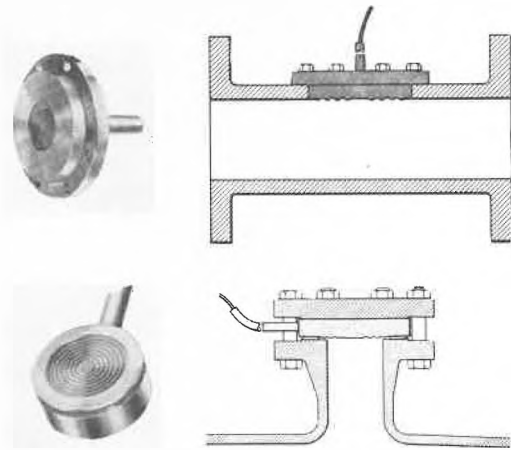
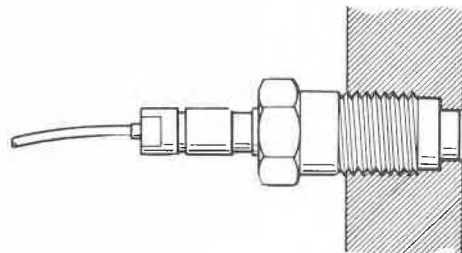
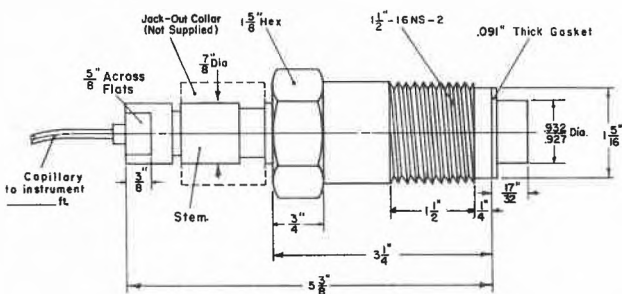
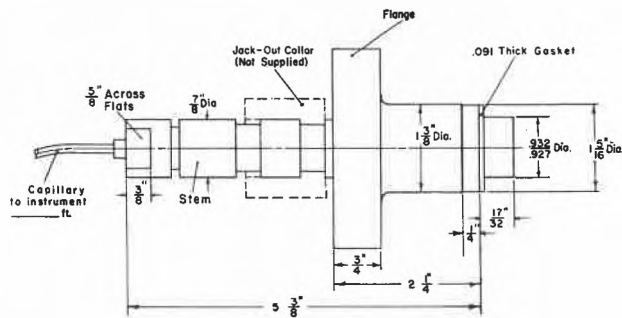
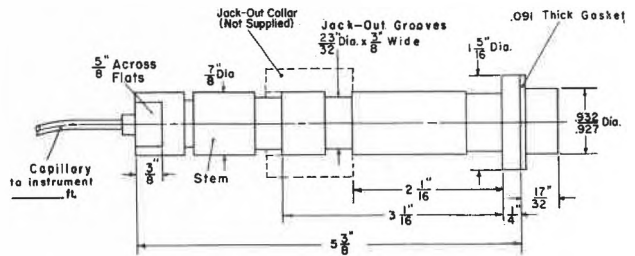


Abb. 4. Montagebeispiele

Auch diese volumetrischen Druckmeßsysteme verwenden zur Druckerfassung die in Abb. 2 gezeigten Meßwerke. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Druckbeaufschlagung nicht durch das zu mes-



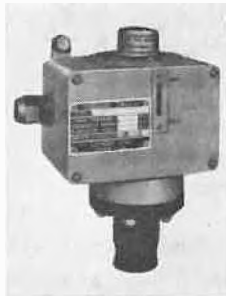
Werkstoffe für medienberührte Teile: standardmäßig: Nirostahl 18/8/2,5, Inconel, Hastelloy B und C; für spezielle Anforderungen: Monel, Columbium usw.



Druck/Temperatur-Grenzwerte: bis 100 kp/cm<sup>2</sup> und 350°C, bis 700 kp/cm<sup>2</sup> und 300°C, bis 1000 kp/cm<sup>2</sup> und 100°C

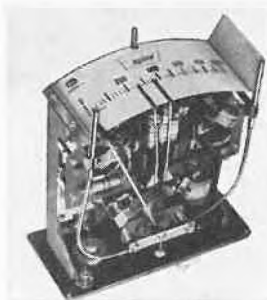
Abb. 5. Übertragungssysteme bis 1100 kp/cm<sup>2</sup>

sende Medium selbst, sondern durch eine im Übertragungssystem hermetisch eingeschlossene Füllflüssigkeit erfolgt. Die sich aufdrängende Frage nach dem Temperatureinfluß kann dahingehend beantwortet werden, daß die heute zur Verfügung stehenden Füllflüssigkeiten es in den meisten Fällen gestatten, den zu erwartenden Meßfehler in tolerierbaren Grenzen zu halten.



Pressostat (700 kp/cm<sup>2</sup>)

Ex-geschütztes Fernsendemanometer  
(bis 1000 kp/cm<sup>2</sup>)



Transistor-Kontaktmanometer  
mit induktivem Abtastsystem und  
gedruckter Schaltung (bis  
1000 kp/cm<sup>2</sup>)

Kreisblattschreiber  
(bis 1500 kp/cm<sup>2</sup>)



Abb. 6. Diverse Geräte zur Signalgabe

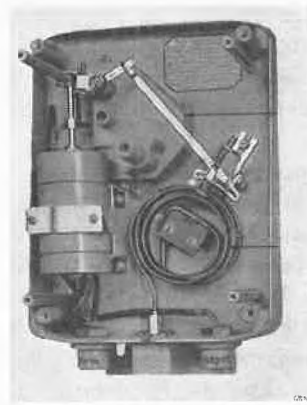


Abb. 7. Pneumatischer Transmitter mit volumetrischem  
Druckmeßsystem (bis 1100 kp/cm<sup>2</sup>)

Die Entwicklung solcher Druckübertragungssysteme ist keinesfalls abgeschlossen. Es darf daher erwartet werden, daß diese in naher Zukunft zur Erfassung noch höherer Drucke herangezogen werden können. Bereits heute hört man von Entwicklungen mit oberer Einsatzgrenze von etwa 2500 bis 3000 kp/cm<sup>2</sup>.

Die beiden folgenden Abbildungen 6 und 7 zeigen einige der gebräuchlichsten Ausführungsformen der zur Signalgabe in Betracht kommenden Geräte unter Verwendung der vorgenannten Druckmeßsysteme.

Bevor auf das nächste Kapitel «Signalverarbeitung» eingegangen wird, sei der Vollständigkeit halber auf die besondere Bedeutung der «Strain-Gages» als elektrische Druckumformer hingewiesen. Zur Anwendung im Gebiet der Höchstdrucktechnik haben diese eine weite Verbreitung gefunden.

Wenn auch bei der Signalverarbeitung – mit Ausnahme von selbsttätig wirkenden Reglern – die mediumseitigen Verhältnisse nicht direkt auf die eingesetzten Apparate einwirken, so ist es doch gerade dieser Anlagenteil, welchem besondere Bedeutung zukommt. Hier entscheidet sich, ob bei der Auslegung der Instrumentierung alle wesentlichen Prozeßkenndaten ihre entsprechende Berücksichtigung gefunden haben. Meist ist es noch relativ einfach, geeignete Druckerfassungsgeräte und Stellglieder zu bestimmen. Die Wahl des zur Signalverarbeitung einzusetzenden Gerätes wird jedoch durch das dynamische Verhalten der Regelstrecke diktiert.

Das heutige Marktangebot bietet für nahezu jedes Problem eine sowohl technisch als auch ökonomisch vertretbare Lösung. Die Schwierigkeit ist nur die, aus dieser Vielzahl das Richtige zu wählen. Es bleibt meist dem Regeltechniker vorbehalten, gestützt auf die ihm zur Verfügung stehenden Daten und seine eigene prak-

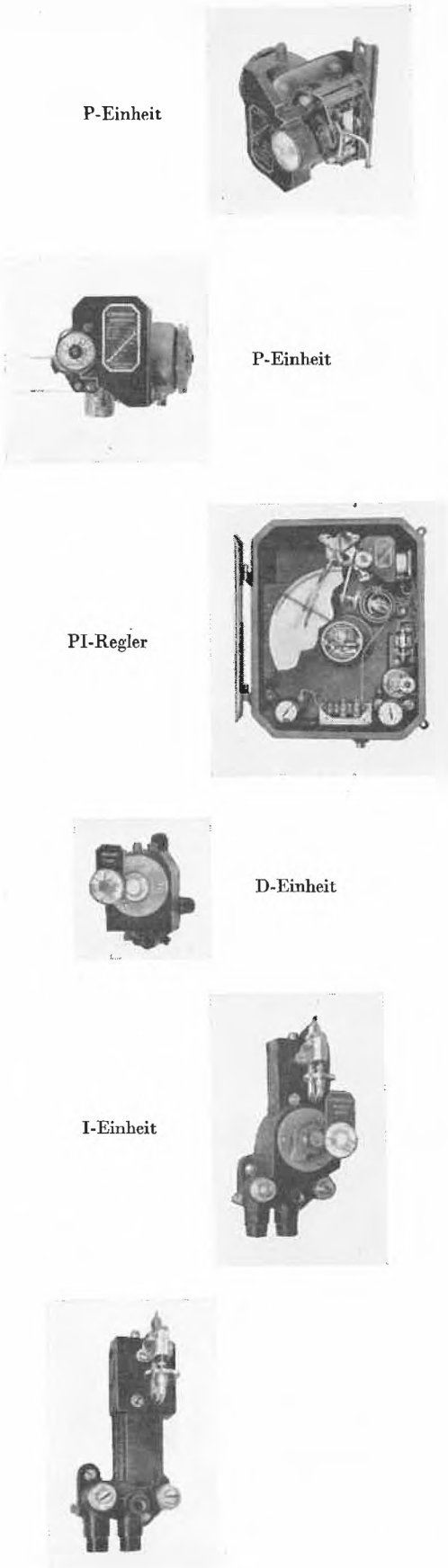
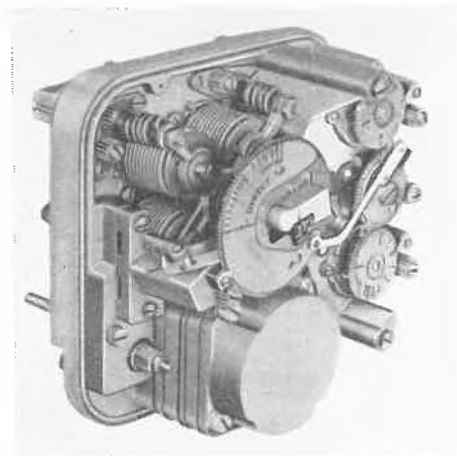


Abb. 8. Wegvergleichsregler mit zugehörigen Bauteilen



PID-Regler

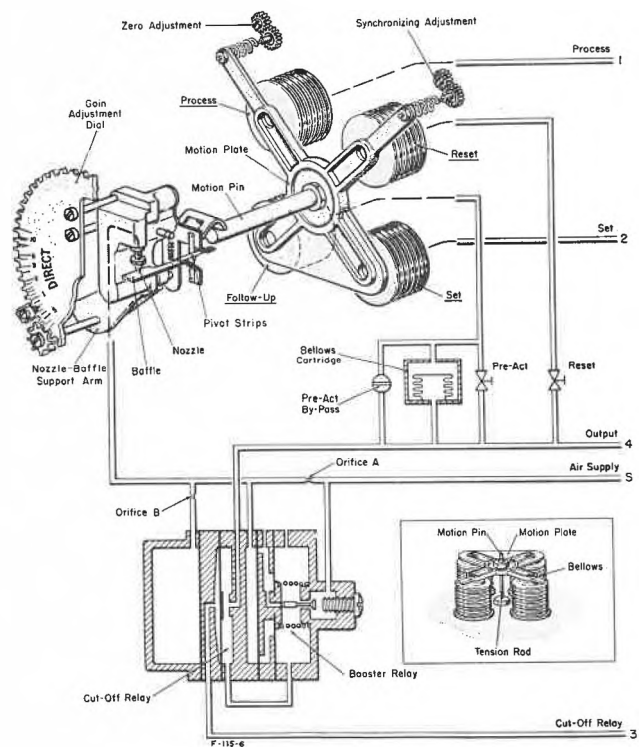
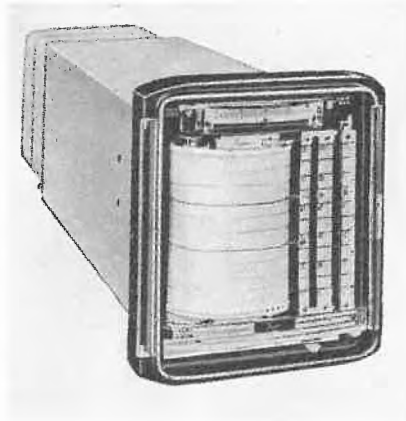


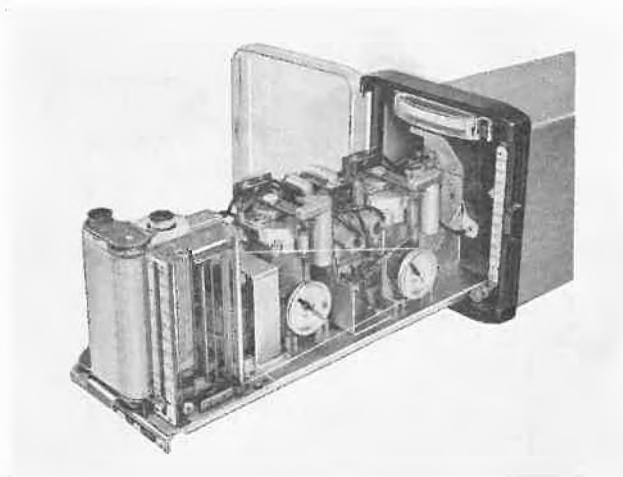
Abb. 9. Kraftvergleichsregler

tische Erfahrung, die richtige Wahl zu treffen. Wie wird dabei vorgegangen?

Ausgangspunkt für die optimale Auslegung der Korrekturglieder wäre theoretisch die Kenntnis der genauen Übergangsfunktion der Regelstrecke. Praktisch ist dieser Idealfall leider nur selten anzutreffen. Glücklicherweise ist man trotzdem nicht ganz hilflos. Mit genügender Erfahrung läßt sich aus den zur Verfügung stehenden Angaben mit ziemlicher Sicherheit beurteilen, ob eine einfache Zweipunktregelung ausreicht oder ob auf eine stetige Regelung übergegangen werden muß. Hat man sich für die letztere entschieden, so drängt sich die Frage nach dem zu wählenden Zeitverhalten des Reglers auf.



Regler aufgesteckt



Schreibendes Leitgerät

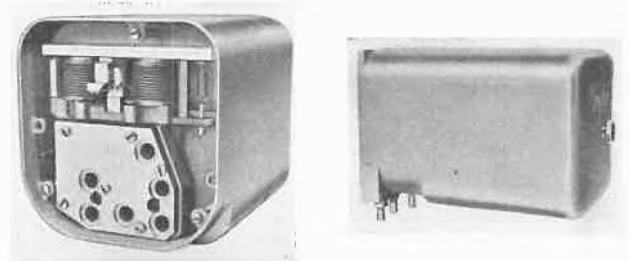
Abb. 10. Regelstation

Diese läßt sich meist nicht mehr so leicht beantworten, und man ist in solchen Fällen wiederum mehr oder weniger auf Erfahrung und Fingerspitzengefühl angewiesen.

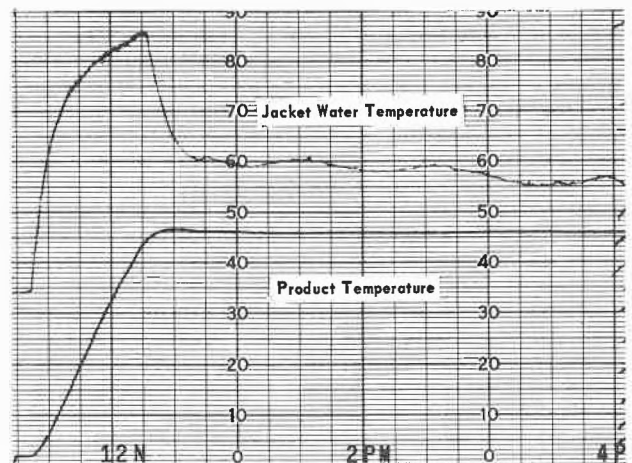
Das klingt zwar ein wenig nach Hasardspiel, entspricht aber der in der täglichen Praxis geübten Methode, nachdem der Aufwand für die mathematische Vorausbestimmung der Übergangsfunktion der Regelstrecke im allgemeinen nicht vertretbar ist. Es bleibt somit der Inbetriebsetzung vorbehalten, die Richtigkeit der ersten Annahme zu beweisen.

Die Gerätehersteller wissen um diese Schwierigkeiten. Einige unter ihnen sind bereits vor geraumer Zeit zum Baukastensystem übergegangen und erleichtern dadurch die Aufgabe des Regeltechnikers. Der Aufbau dieser Geräte ist derart einfach, daß nachträgliche Änderungen des Zeitverhaltens ohne großen Aufwand vorgenommen werden können. Daß bei modernen Geräten der Regelsinn durch einen einfachen Handgriff umgekehrt werden kann, ist selbstverständlich.

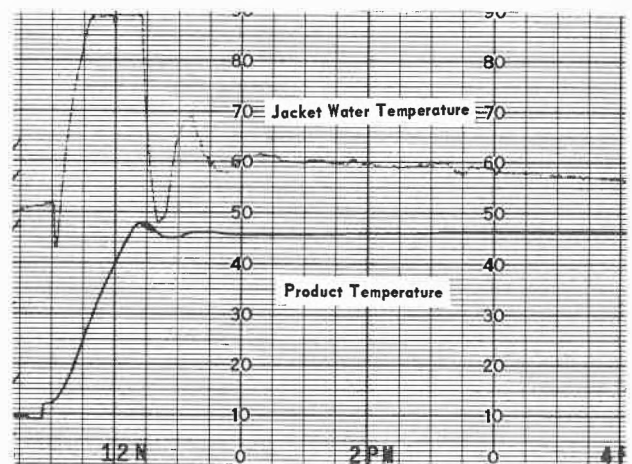
Abb. 8 zeigt einen nach dem Wegvergleichsprinzip arbeitenden Regler mit gleichzeitiger Registrierung der geregelten Variablen auf einem Kreisblatt, Abb. 9 einen nach dem Kraftvergleichsprinzip arbeitenden, steckbaren Einheitsregler. In Abb. 10 ist der gleiche Regler in Verbindung mit einem schreibenden Leitgerät dargestellt, Abb. 11 zeigt einen für besonders kritische Regelaufgaben entwickelten PD + PI-Regler, d. h. einen PI-



Regelkurven am Beispiel einer Autoklavenregelung

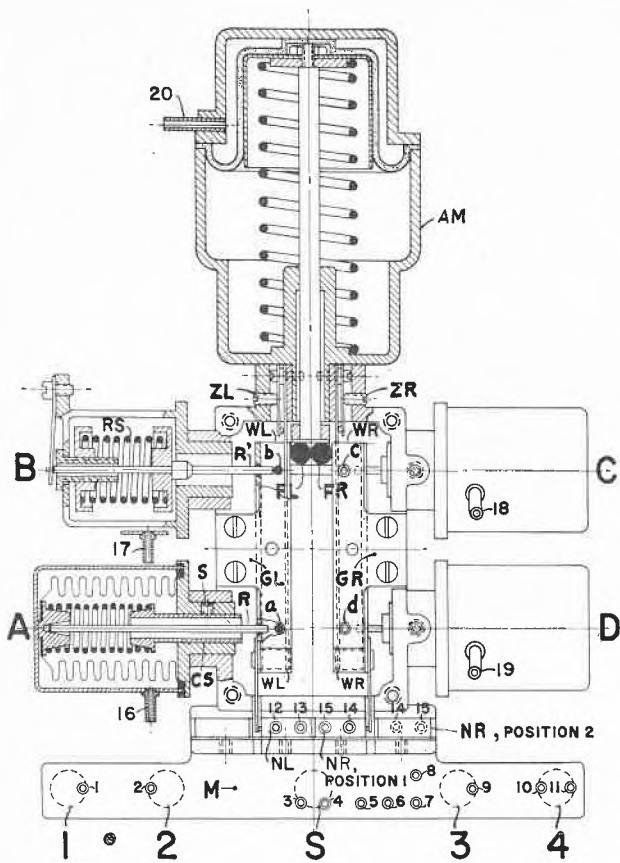


PD + PI-Regler



Konventioneller PID-Regler mit Strukturumschaltung

Abb. 11. PD + PI-Regler



Grundgleichung:  $A \cdot B = C \cdot D$

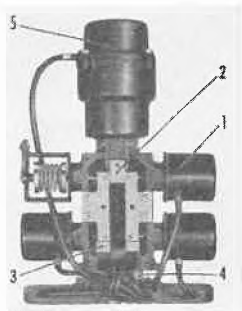


Abb. 12. Pneumatischer Analogkleinrechner

Regler mit vorgeschaltetem PD-Teil, ohne abrupt wirkendes Strukturumschaltrelais.

Oft ergeben sich aber auch Aufgaben, die weitergehende Anforderungen an die Geräte für Signalverarbeitung stellen. Denken wir beispielsweise an Kaskadenregelsysteme bei Hochdruckautoklaven mit exothermen Reaktionen, an Chargenprozesse mit zeitprogrammgesteuerter Sollwerteingabe, usw. Die erhältlichen Standardgeräte schließen diese Möglichkeiten ein.

Selbst noch komplexere Vorgänge lassen sich heute mit pneumatisch arbeitenden Anlagen beherrschen. Jede auf die Wheatstonsche Grundgleichung zurückführbare Rechenoperation ist damit lösbar. Als Anwendungsbeispiel möge eine temperatur- und druckkompensierte Gasmengenregelung dienen. Abb. 12 illustriert die praktische Ausführung eines solchen Gerätes.

Der folgende Abschnitt ist der «Signalverwertung» gewidmet. Der eigentliche Eingriff in den Prozeß erfolgt durch ein Stellglied. In der Verfahrenstechnik ist dies aus verschiedenen Gründen meist ein pneumatisch betätigtes Ventil, sei es mit Auf/Zu- oder Regelcharakteristik. Bei der Dimensionierung spielt der zulässige Druckabfall über dem Ventil eine ausschlaggebende Rolle. Daraus ergibt sich praktisch zwangsläufig die Ventilgröße. Die richtige Wahl der Ventilkennlinie – Auf/Zu, linear oder gleichprozentig – ist ein weiterer Gesichtspunkt. Die Berücksichtigung dieser Kriterien bietet meistens keine allzu großen Schwierigkeiten. Anders steht es jedoch mit den Anforderungen an Werkstoffe und Konstruktionsdetails, die häufig von der chemischen Industrie gestellt werden. Spezialausführungen lassen sich dann oft nicht vermeiden.

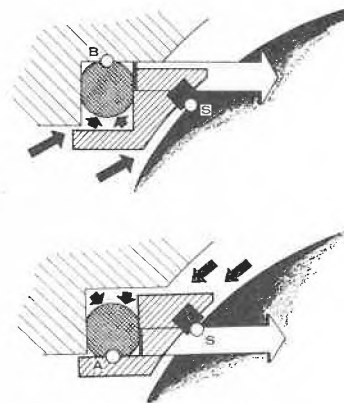
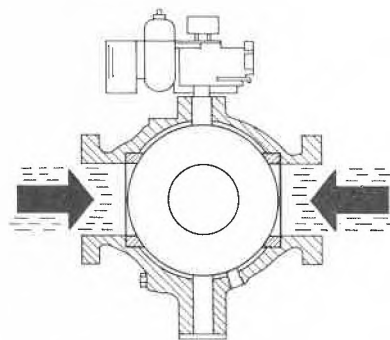
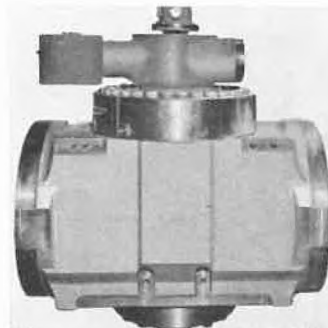


Abb. 13. Kugelhahn (Dichtsystem)

Neue Möglichkeiten eröffnen die Kugelhahnen. Das nahezu vollständige Fehlen von Taschen und Toträumen verhindert unerwünschte Ablagerungen. Außerdem gewährleistet das verwendete Dichtsystem – siehe Abb. 13 – eine einwandfreie Abdichtung in beiden Strömungsrichtungen. Zur Durchföhrung des vollen Durchlaßbereiches genügt eine 90°-Drehung. In Verbindung mit pneumatischen Zylinderantrieben erreicht man dadurch bei Auf/Zu-Ventilen Schließ- und Öffnungszeiten in der Größenordnung von einer halben Sekunde, mit ölh-



Mit Vakuumisoliermantel

Mit hydraulischem Antrieb  
(Schließzeit 20 msec)Mit pneumatischem  
AntriebMit hydraulischem Antrieb  
(Schließzeit 300 msec)

Mit elektrischem Antrieb

Abb. 14. Kugelhahnen (Ausführungsformen)

draulischen oder elektrischen Antrieben sogar von einigen Millisekunden. Auch im Einsatz für stetige Regelaufgaben finden Kugelhahnen eine zunehmende Verbreitung.

Abb. 14 illustriert einige Ausführungsformen dieser Kugelhahnen.

Im Rahmen dieses Kurzvortrages war es leider nicht möglich, den einzelnen Problemen die Aufmerksamkeit zu schenken, die sie an sich verdienen. So sind diese Ausführungen hauptsächlich dafür gedacht, dem Nichtregeltechniker wenigstens einen kleinen Einblick in dieses interessante Spezialgebiet zu vermitteln.

## Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen\*

Von R. ANGST

Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon

### Einleitung

In der Hochdrucktechnik ist die Tendenz nach kontinuierlicher Betriebsweise chemischer Reaktionen unverkennbar. Der Hochdruckchemiker verwendet zwar Schüttel- und Rührautoklaven als «Reagenzgläser» zur Abklärung der Arbeitsbedingungen und des Reaktionsverlaufes, um dann aber in einem recht frühen Stadium der technischen Entwicklung in Kleinapparaten nach dem Riesel- oder Sumpffverfahren zu

arbeiten. Für größere Produktionen unter hohen und höchsten Drucken kommt nur die kontinuierliche Arbeitsweise in Frage, die auch – außer dem Anfahren – regeltechnisch leicht beherrscht werden kann.

Dennoch gibt es eine Vielzahl von Druckreaktionen in flüssiger Phase, bei denen eine chargenmäßige Beschickung von Autoklaven zweckmäßig, zum Teil sogar unumgänglich ist. So werden z. B. in der Chemie der Pharma- und der Zwischenprodukte mit ihren verschiedenartigsten Reaktionen und den oft wechselnden Fabrikationen auch für größere Ansätze *Rührautoklaven* für mittlere und hohe Drucke verwendet.

\* Vortrag gehalten am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.

### Exotherm verlaufende Druckreaktionen

Betrachten wir eine Reihe von Druckreaktionen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd, so fällt uns auf, daß alle diese Prozesse exotherm mit zum Teil beachtlich hohen Wärmetönungen verlaufen.

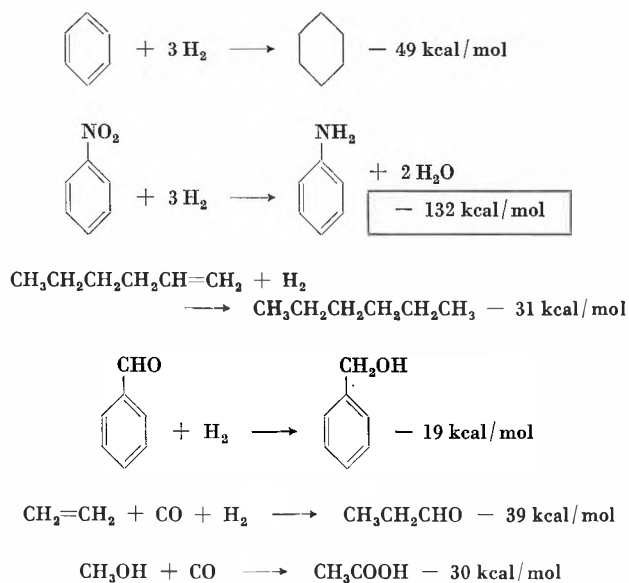


Abb. 1. Reaktionsenthalpien 25°C/1 atm

Als Modellreaktion betrachten wir im folgenden die stark exotherme, äußerst spontan ablaufende katalytische Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin. Diese Reaktion soll in flüssiger Phase durchgeführt werden. Dabei werden Nitrokörper und aufgeschlammter Katalysator unter Wasserstoffdruck erhitzt, bis die exotherme Reaktion eintritt. Zur Abführung der auftretenden Reaktionswärme wird anschließend gekühlt.

Die wesentlichen Faktoren für den Ablauf der Hydrierung, d. h. die maßgebenden Parameter für die *Reaktionsgeschwindigkeit*, sind:

- Aktivität und Menge des Katalysators
- Wasserstoffdruck
- Stofftransport zum Katalysator (Tourenzahl des Rührers)
- Lösungsmittel (Löslichkeit des Wasserstoffs, Lösevermögen für Edukt und Produkt; hydrophile Lösungsmittel verhindern ein Abscheiden von flüssigem Wasser im Katalysator)
- Reaktionstemperatur und Abführung der Reaktionswärme

Obwohl es interessant wäre, auf die Einflüsse aller Prozeßvariablen einzugehen, betrachten wir lediglich die *Temperatur*, welche uns vom regeltechnischen Standpunkt aus besonders beschäftigt.

Der Temperaturverlauf während des Prozesses ergibt folgendes Bild:

1. Phase: Aufheizen bis zum Reaktionsbeginn (linearer Temperaturverlauf)
2. Phase: Auswertung der Reaktionswärme zum Aufheizen bis zum Sollwert (progressiver Temperaturverlauf)
3. Phase: Abführen der Reaktionswärme (etwa 2000 kcal/min) durch Kühlung
4. Phase: Nach beendeter Reaktion auf dem Sollwert halten (nachrühren)
5. Phase: Kühlen der Charge

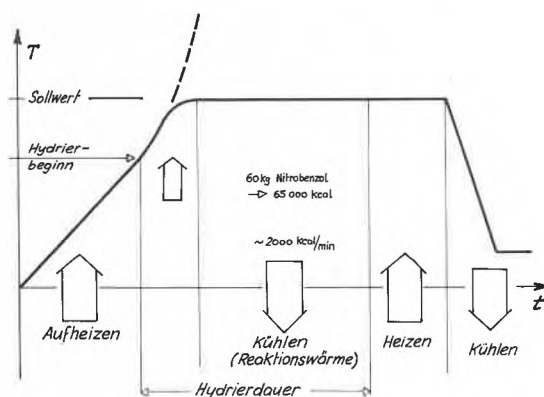


Abb. 2. Temperaturverlauf einer katalytischen Hydrierung

### Temperaturregelung

Es ist von größter Bedeutung, daß die Temperatur während der Reaktion beherrscht und innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden kann.

Ein spontaner Reaktionsablauf ist notwendig, da bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten unerwünschte harzartige Nebenprodukte auftreten.

Eine Temperaturerhöhung hat eine wesentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, die im Extremfall zu einem explosiven Zerfall des noch nicht umgesetzten Nitrokörpers führen kann.

Bei zu hohen Reaktionstemperaturen können Nebenreaktionen auftreten. Bekannt ist z. B. die Alkylierung von primären Aminen, wenn in alkoholischen Lösungen gearbeitet wird.

Schließlich muß großer Wert darauf gelegt werden, daß der erforderliche Temperaturwechsel im Heiz- und Kühlsystem schonend vorgenommen wird, da durch die auftretenden *Wärmespannungen* Materialschäden im Autoklavkörper auftreten können.

Es ist somit verständlich, daß die Temperaturregelung am Autoklaven nicht der menschlichen Unzulänglichkeit überlassen wird, sondern daß man danach trachtet, diese Aufgabe einem Regler zu übertragen.

Als wir begannen, uns mit dem Problem der Temperaturregelung an Autoklaven näher zu befassen, konnten wir bereits auf praktische Erfahrungen mit Kaskadenregelungen an emaillierten Pfadler-Rührwerkesseln zurückblicken. Ferner konnten wir aus den grundlegenden Überlegungen und Berechnungen von ROTH

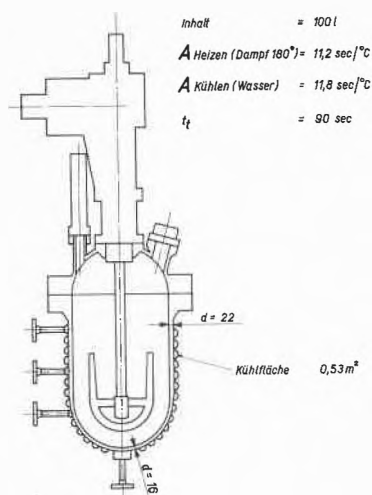


Abb. 3. 100-Liter-Versuchsautoklav mit regeltechnischen Daten

SCHAER, WOHLER und FRANK<sup>1</sup> praktischen Nutzen ziehen.

### Regelversuche am Rührautoklaven

Für unsere Versuche benützten wir einen 100-Liter-Rührautoklaven aus 18/8-Stahl und ermittelten zunächst die regeltechnischen Daten.

Aus den Daten ist ersichtlich, daß es sich um ein schwer lösbares Problem handelt, denn bekanntlich ist ein flacher Temperaturanstieg und eine kleine Totzeit in bezug auf leichte Regelbarkeit günstig.

Die ersten Versuche mit einfachen PI- und PID-Reglern wie auch von Kaskadenreglern und Reglern mit Strukturumschaltung waren erfolglos, bis eine Hilfsregelgröße einbezogen wurde. Den Hydrierbeginn und damit die exotherme Reaktion erkennt man an der Wasserstoffaufnahme. Wir verwendeten daher einen Wasserstoff-Durchflußmengenmesser, der in Verbindung mit einem Schnapprelais die Stelldruckluft absperrt und damit das Dampfventil bei Hydrierbeginn, d. h. weit unter dem Sollwert, schließt.

Zwei pneumatische Regelventile sind in Sequenzschaltung angeordnet. Zunächst wird bei großer Regelab-

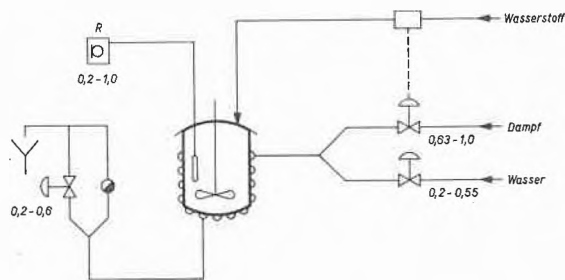


Abb. 4. Schaltbild pneumatische Temperaturregelung 100-Liter-Versuchsautoklav

weichung der Autoklav mit Direktampf aufgeheizt. Bei Hydrierbeginn, d. h. wenn der Wasserstoff-Mengenschreiber einen gewissen Wert anzeigt, wird das Dampfventil über ein Schnapprelais geschlossen. Dieses Schließen der äußeren Heizquelle geschieht weit unter dem Sollwert. Die durch die exotherme Reaktion freierwirdende Wärme bewirkt nun ein rasches Ansteigen bis zum gewünschten Sollwert. Ist dieser erreicht, so bewirkt der Regler die Zuführung des nötigen Kühlwassers. Gleichzeitig wird ein Überlaufventil geöffnet, welches den Kondensstopf umgeht.

Die mit der Versuchsanlage erzielten Effekte zeigen die registrierten Temperaturverläufe der Versuchsschergen.

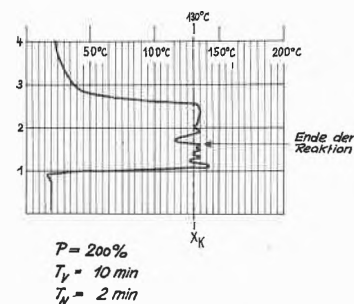


Abb. 5. Temperaturdiagramm

Für eine weitere Verbesserung der Regelung war die Überlegung maßgebend, daß der hohe Anlaufwert, hervorgerufen durch die exotherme Reaktion in Verbindung mit der langen Totzeit, am unbefriedigenden Ergebnis maßgeblich beteiligt sind. Für die geplante Temperaturreglereinrichtung an einem 1000-Liter-Rührautoklaven haben wir daher folgende Anordnungen vorgesehen:

Um Überhitzungen an der Autoklavenwand zu verhindern, wird mit Hilfe eines pneumatischen Dampfdruckreduzierventils (V 1) der Netzampfdruck von 12 atü auf einen Wert reduziert, der annähernd der Sollwerttemperatur entspricht. Beim Aufheizen wird der reduzierte Dampf in ein Wasserzirkulationssystem eingespritzt. Über einen Überlauf im Expansionsgefäß und einen Kondensationstopf kann das überschüssige Wasser abfließen. Das pneumatische Dampfreglerventil wird geschlossen (V 2), sobald eine gewisse Menge Wasserstoff aufgenommen wird (Hydrierbeginn). Um eine möglichst intensive und rasche Kühlung zu erreichen, ist im Innern des Autoklaven eine Kühlschlange angebracht, welche durch ein pneumatisches Kühlwasserventil (V 3) beschickt wird. Bei großer Regelabweichung, d. h. wenn die Innenkühlung noch nicht genügt, wird ein Dreiwegventil (V 4) umgesteuert, so daß das Kühlwasser nach Verlassen der innern Kühlschlange noch durch die außen aufgeschweißten Halbrohre fließt. Dazu wird das Wasserzirkulationssystem mit Hilfe eines Auf/Zu-Ventils (V 5) unterbrochen und die Umwälzpumpe ausgeschaltet. Über ein Bypass-Ventil (V 6) fließt das Kühlwasser direkt in die Kanalisation.

<sup>1</sup> Neue Technik 4 (1962) 3-33.

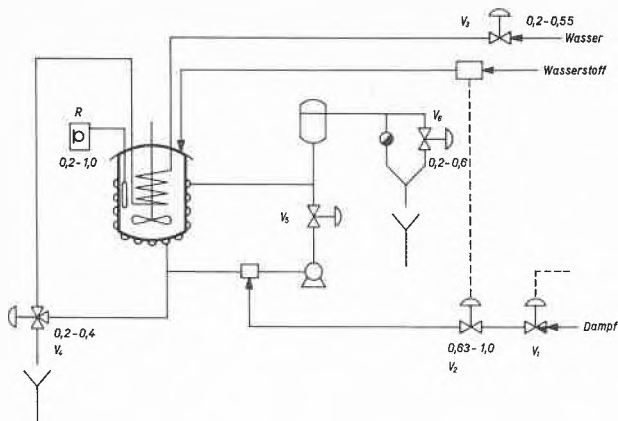


Abb. 6. Schaltbild projektierte Regelung 1000-Liter-Autoklav

### Sicherheitsvorrichtungen

- Die Kühlventile sind im drucklosen Zustand offen, so daß bei Ausfall der Steuerdruckluft der Autoklav gekühlt wird.
- Ein in der Steuerdruckleitung eingebautes Magnetventil in Verbindung mit dem Schaltschütz des Rührmotors, verhindert, daß der Autoklav bei stillstehendem Rührwerk aufgeheizt werden kann.

Bei Überschreiten des Sollwertes um 10°C ertönt ein akkustisches Alarmzeichen, zugleich wird die Wasserstoffzufuhr abgesperrt und damit die exotherme Reaktion zum Stillstand gebracht. Diese Sicherheitsvorkehrung spricht auch an, wenn infolge Kühlwasserausfall die Reaktionswärme nicht mehr abgeführt wird.

## Erfahrungen mit mechanischen Hochdruckmanometern bis 10 000 kg/cm<sup>2</sup>\*

Von E. STUCKI

Häenni & Cie. AG, Jegenstorf (Bern)

### 1. Das Wesen der mechanischen Druckmessung

Der Begriff «Hochdruckmanometer» ist nicht einheitlich definiert. Wir verstehen darunter Druckmeßgeräte mit Druckbereich über 100 kg/cm<sup>2</sup> und bleiben zurzeit, als oberste Grenze, bei 10 000 kg/cm<sup>2</sup> stehen.

Wenn unterhalb 100 kg/cm<sup>2</sup> ein Meßorgan undicht wird, holt man im Lager ein Ersatzgerät. Wenn im höheren Bereich dasselbe geschieht, gibt es gewöhnlich Gespräche bis zur obersten Geschäftsleitung und Untersuchungen bis ins kleinste Detail, und zwar mit Recht. In diesem oberen Bereich wirken immerhin Kräfte, die nicht ungefährlich sind und nicht unterschätzt werden dürfen.

Wird mit Flüssigkeit gearbeitet, genügen mechanische Schutzvorrichtungen zur Verhinderung von Unfallgefahr; steht das Meßgerät unter Einwirkung von Luft und hochgespannten Gasen, kann nach einem plötzlichen Federbruch die Expansion verheerende Wirkung haben, wenn nicht schon von Anfang an alle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Wir wollen vorab das Meßorgan als solches ansehen.

### 2. Der Aufbau der Meßelemente

Die mechanische Druckmessung mit Röhrenfedermanometern ist allgemein bekannt. Einseitig eingespannt und am freien Ende mit einem Zahnradgetriebe versehen, gibt die Formveränderung des Federrohres, auf einen Zeiger übertragen, ein Maß für den inneren Überdruck in dieser Feder (Abb. 1). Wir erkennen aus dieser Formulierung die wichtige Bedingung, daß das Federrohr bei diesem Vorgang weder bleibend deformiert

noch mit Sicherheitszuschlägen aus Festigkeitsgründen an der maximal möglichen Deformation innerhalb der Elastizitätsgrenze gehindert werden darf. Man erwartet von einem guten Druckmesser praktisch lineare Formveränderung zwischen der Belastung Null und einem gegebenen maximalen Wert, gleiche hysteresefreie Lage des Federendes bei vorwärts- und rückkehrender Belastung und ein Maximum an Bruchsicherheit. Diese Bedingungen stellen sehr hohe Anforderungen an das Material. Die Faktoren der Bearbeitbarkeit, der Korrosionsbeständigkeit, der Reinheit und der Analysenkonstanz sind für die Präzision der Instrumente von entscheidender Bedeutung. Es darf ohne weiteres die These aufgestellt werden, daß die Anzeigegenauigkeit sowie die Werteproduzierbarkeit durch die Materialqualität bestimmt wird. Ganz allgemein gilt im Hause Häenni der Grundsatz, daß nur bestqualifiziertes, in seiner Struktur homo-

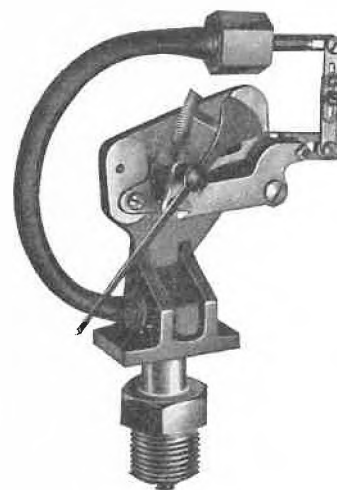


Abb. 1

\* Vortrag, gehalten am «Symposium für Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.

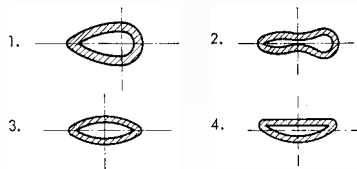


Abb. 2. Unzulässige Querschnittsveränderungen

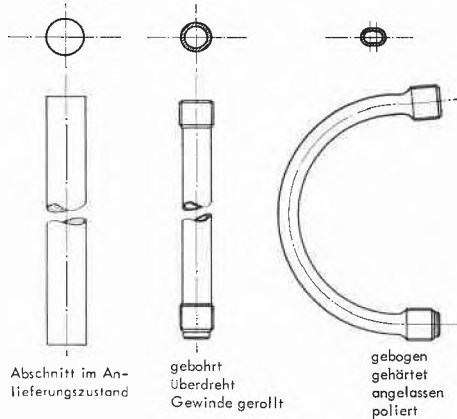


Abb. 3. Die Bearbeitungsstufen einer Hydraulikfeder

genes Stangenmaterial Verwendung finden darf (Abbildungen 2 und 3). Diese recht hoch gesetzten Grundsätze verlangen eine exakte Überwachung der Materialien vom Anlieferungszustand bis zur Schlußfertigung (Abb. 3). Kurzprüfverfahren nach Dr. Ing. DIERGARTEN, Dauerprüfungen und genaue Arbeitsvorschriften sind notwendig, um die heute verlangte Qualität zu garantieren. Grundsätzlich könnte man sich über zulässige und nicht mehr zulässige Materialfehler recht lange unterhalten. Um die Sicherheit der Instrumente zu gewähren, sind wir bestrebt, auch unscheinbare Materialfehler auszuscheiden.

Die Oberflächenbeeinflussung durch Kerbbildung, die zu Rissen führt und später als Ermüdungserscheinung zum Bruch, war früher nicht selten. Nur einwandfreie Oberflächenbearbeitung reduziert solche Einflüsse auf

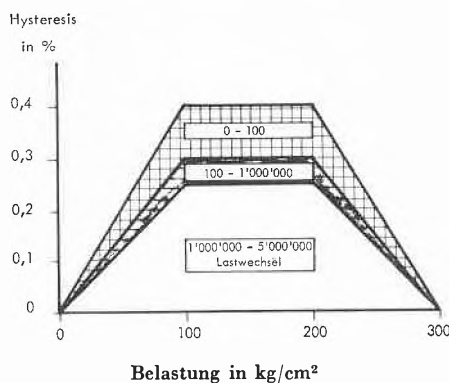


Abb. 4. Bestimmung der Hysteresiswerte an einer Hydraulikröhrenfeder, 0 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>, Durchmesser 100 mm, nach x Lastwechseln

ein Minimum. Noch wichtiger als die Bearbeitung ist die zur Erreichung der heutigen Qualität notwendige thermische Behandlung, die äußerst kompliziert ist. Das Gefüge muß richtig umgewandelt und homogen sein. Die bleibende Längenänderung bei der ersten Druckbelastung einer jeden Feder ist eine natürliche Erscheinung, das Ausmaß aber wird durch das Gefüge bestimmt. Abb. 4 gibt über die Konstanz solcher Federn Aufschluß. Aus ihr geht hervor, daß die Hysteresis auch nach 5 Millionen Lastwechseln eine ausgezeichnete, ja sogar eine bessere als im Anfang sein kann. Gerade dieses Bild zeigt, wie notwendig es ist, bei der Bearbeitung von Hochdruckfedern die Kenntnisse der Metallurgie in die Detailkontrolle einzubauen und bei der Fabrikation auf alle Details der Materialwahl, der Bearbeitung, der thermischen Behandlung und der Dauerprüfung abzustellen.

### 3. Die Gestaltung der Gehäuse

Nur das eigentliche Meßwerk hat sich nach dem Verwendungszweck zu richten.

Wird mit Flüssigkeit gearbeitet, sind bis zum Druck von 1000 kg/cm<sup>2</sup> keine besonderen Vorkehrungen nötig, eine normale Manometerkonstruktion ist ohne Bedenken verwendbar. Über 1000 kg/cm<sup>2</sup> sind je nach Verwendung, Aufstellungsort und Beschaffenheit der Flüssigkeit Spezialkonstruktionen notwendig. Für Luft und hochgespannte Gase empfehlen wir zweckentsprechende Schutzmaßnahmen schon ab 100 kg/cm<sup>2</sup>.

Das sogenannte Explosionsloch in der Rückwand (Abb. 5), mit mehr oder weniger staubdichter Abdeckung, werten wir mehr als Symbol und nicht als eigentlichen Schutz. Wir haben Hochdruckmanometer mit gebrochener Rohrfeder gesehen, mit zerstörtem Glas und Zifferblatt, zerbrochenem Gehäuse, aber mit intakten, noch staubdicht verschlossenen Explosionslöchern. Die plötzliche Explosion fragt nicht nach den Überlegungen des Konstrukteurs, sondern breitet sich nach dem geringsten Widerstand und der gezielten Richtung aus. Wir haben daraus die Konsequenz gezogen und für Luft und Gase sowie bei Flüssigkeiten für Drücke



Abb. 5

über 1000 kg/cm<sup>2</sup> Konstruktionen entwickelt, bei welchen die ganze Rückwand offen und höchstens mit einem grobmaschigen Gitter abgedeckt, dafür das Werk wönötig für sich gekapselt ist (Abb. 6). Das Gehäuse muß dabei aus widerstandsfähigem, aber verhältnismäßig weichem Material sein, damit Splitter in diesem stecken bleiben und nicht zusammen mit Gehäusebruchteilen davonfliegen. Je höher der Druck, desto notwendiger ist eine starke Konstruktion.



Abb. 6

Wir möchten auf eine Strömung hinweisen, die zurzeit Schule macht. Zur Verhinderung von Vibrationen werden dichte Meßgeräte empfohlen, bei welchen das Meßwerk in Glycerin oder einer anderen Flüssigkeit eingebettet ist. Die Absicht, dadurch Vibrationen zu dämpfen, ist glänzend und ausgezeichnet. Für Niederdruck ist dies eine ausgezeichnete Lösung. Wenn nun heute von Verbrauchern verlangt wird, auch Manometer über 100 kg/cm<sup>2</sup> in dieser Form zu liefern, müssen wir darauf aufmerksam machen, daß dadurch wirklich eine Kanone geladen wird. Bei einer Undichtheit, einem Riß oder einem plötzlichen Federbruch wirken nun die eingeschlossenen kg/cm<sup>2</sup> auf die Füllung im Gehäuse und über diese auf Gehäusewand und Abdeckscheibe. Wir haben solche Scheiben gesehen, die genau am Rand ausgestoßen und mit Wucht in den Arbeitsraum geschleudert wurden. Vor einem solchen Pulverfaß möchten wir eindringlich warnen.

#### 4. Vorsichtsmaßnahmen

Als allgemeine Richtlinien für die Verwendung von Hochdruckmanometern haben wir schon im Jahre 1947 Regeln aufgestellt, an die wir hier kurz erinnern möchten:

- a) In der Bestellung soll genau angegeben werden, was gemessen werden soll, ob Gas oder Flüssigkeit.
- b) Der Skalenhöchstwert sollte, wenn möglich, mindestens zweimal größer sein als der Betriebsdruck, da-

mit doch das Federrohr nicht ohne Sicherheitszuschlag bis zum höchsten Wert beansprucht werden muß.

- c) Für Sauerstoff dürfen prinzipiell nur öl- und fettfreie Instrumente verwendet werden. Solche Apparate müssen auf dem Zifferblatt als solche bezeichnet sein.
- d) Die sorgfältige Entfettung im Werk des Lieferanten genügt nicht. Der Kunde muß peinlich darüber wachen, daß keine Fettstoffe in das Innere der Feder gelangen können.
- e) Druckstöße sind sorgfältig zu vermeiden, ebenfalls starke Vibration.
- f) Hydraulikmanometer, auch solche moderner zuverlässiger Bauart, werden am besten über Kopfhöhe montiert, um unter allen Umständen Verletzungen des Personals möglichst zu vermeiden.
- g) Bei Manometern für Wasserstoff sind Korrosionserscheinungen trotz sorgfältigster Materialwahl nicht ausgeschlossen, die später zum Federbruch führen. Gründliche Betriebskontrollen sind notwendig.
- h) Betriebspersonal, welches mit Hochdruckmanometern zu tun hat, muß über die Verhaltensmaßregeln und die Gefahren orientiert werden.
- i) Für Hochdruckmanometer, welche für Flüssigkeiten Verwendung finden, sind die vorerwähnten Vorsichtsmaßnahmen nicht notwendig, doch ist es auch hier nötig, daß das Personal Bescheid weiß.

#### 5. Hochdruckmeßgeräte der beschriebenen Konstruktion

werden nicht selten mit elektrischen Berührungskontakten versehen. Die Konstruktion derselben ist hinlänglich bekannt und soll nicht wiederholt werden. Der Aufbau von Ferngebern zur elektrischen Wertübertragung ist heute allgemein üblich. Es ist einzig zu sagen, daß aus den erwähnten Gründen der Ferngeber mit Vorteil über dem Zifferblatt bzw. über der schützenden Trennwand angebracht wird, damit der Hinterteil ganz nach Sicherheitsgründen aufgebaut werden kann. Berührungskontakte und Ferngeber sind nicht vollständig funkenfrei, und dort, wo Explosionsgefahr vorhanden ist, sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen. Man verlangt vom Konstrukteur sehr oft absolut dichte Gehäuse, worüber bereits gesprochen wurde. Wir empfehlen in solchen Fällen vielmehr, im Bereich der elektrischen Teile Schutzgas laufend einzuführen. Diese Lösung hat sich bewährt. Zurzeit sind Konstruktionen im Gange, um mit induktiv gesteuerten Tasten explosionsicher und berührungsfrei einen oder mehrere Impulse zu geben und auf diese Weise in Funktion der Druckhöhe Sicherheitsvorrichtungen oder Steuerungen zu betätigen. Es läßt sich auch hier keine Universalregel angeben, die Lösung muß von Fall zu Fall studiert sein.

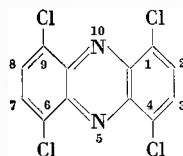
## KURZE MITTEILUNGEN

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

## Kristallographische Untersuchungen über Chlorverbindungen von Phenazin\*

## 2. Mitteilung

Über die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Chlorverbindungen des Phenazinkerns wurde schon ausführlich berichtet<sup>1, 2, 3</sup>. Besonders durch Chlorierung des Phenazins in chlorwasserstoffsäurem Milieu wurden verschiedene  $\alpha$ -Substitutionsprodukte hergestellt, d. h. 1-Chlorphenazin, 1,4-Dichlorphenazin, 1,4,6-Trichlorphenazin und 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin. Die Strukturformeln dieser Verbindungen wurden mit Hilfe synthetischer Methoden (das heißt Wohl-Auesche Reaktion<sup>4</sup>) zugeschrieben. Durch Chlorierung des Diacetyldihydrophenazins wurde dagegen ein anderes Tetrachlorphenazin hergestellt, welchem wir durch eine röntgenographische Strukturbestimmung die dem 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin entsprechende Formel endgültig zugewiesen haben<sup>5</sup>. Zum Vergleich mit dieser Verbindung haben wir eine röntgenographische Strukturbestimmung des isomeren  $\alpha$ -tetrasubstituierten Produkt  $C_{12}H_4N_2Cl_4$  unternommen. Die Strukturformel des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins:



wurde schon durch eine Wohl-Auesche Kondensation zwischen 2,5-Dichlornitrobenzol und 2,5-Dichloranilin ermittelt.

Herstellung von 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin  
nach S. Maffei und Mitarbeitern

Durch Wohl-Auesche Kondensation zwischen 2,5-Dichlornitrobenzol und 2,5-Dichloranilin erhält man nach Entfernung der dampfflüchtigen Produkte (in Wasserdampfstrom) eine braune Masse, die zuerst öfters mit Äthylalkohol und danach mit wenig siedendem Eisessig ausgewaschen wird. Der Rückstand wird aus siedendem Eisessig kristallisiert, wobei in essigsaurem Milieu mit wenig Zink reduziert und die grünliche Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wieder oxidiert wird.

\* Eingegangen am 9. März 1964.

<sup>1</sup> S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 83 (1953) 327.

<sup>2</sup> S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 83 (1953) 812.

<sup>3</sup> S. MAFFEI, S. PIETRA und A. CATTANEO, *Gazz. Chim. Ital.* 84 (1954) 746.

<sup>4</sup> A. WOHL und W. AUE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34 (1901) 2442.

<sup>5</sup> B. BOVIO, R. CURTI, S. LOCCHI und V. RIGANTI, *Chimia* 18 (1964) 22.

Genügend gut gestaltete Kristalle haben wir durch langsame Abkühlung aus Chloroform erhalten: gelbe prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 333°C. Das für die Identifizierung der Verbindung charakteristische Infrarotspektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben.

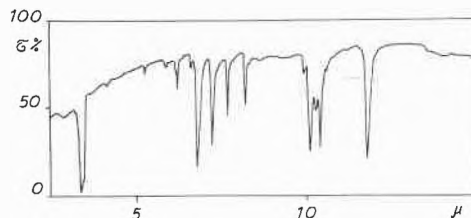


Abb. 1. Infrarotspektrum von 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin, in Nujol

## Röntgendaten

Die Kristalle erwiesen sich als monoklin und ergaben folgende Gitterkonstanten:

$$a = 3,95 \text{ \AA} \quad b = 14,06 \text{ \AA} \quad c = 10,80 \text{ \AA} \quad \beta = 94^\circ 37'$$

$$\text{Volumen der Elementarzelle: } 598 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Dichte (durch Flotation): } 1,75 \text{ gcm}^{-3}$$

$$\text{Berechnete Dichte: } 1,76 \text{ gcm}^{-3}$$

$$Z = 2$$

Die Nadelachse des Kristalls wurde als  $a$ -Achse gewählt. Der Kristall wurde für die Weissenberg-Aufnahmen um die  $a$ -Achse gedreht, was die  $0kl$ -,  $1kl$ - und  $2kl$ -Reflexe ergab. Die integrierten Intensitäten wurden nach der Multipelfilmtechnik registriert. Mit dem gleichen Kristall wurden die  $hk0$ - und  $h0l$ -Reflexe auf der Präzessionskamera nach BUEGER aufgenommen. Die Intensitäten wurden visuell und photometrisch bestimmt. Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht, dagegen wurden die Intensitäten für die  $a_1$ - $a_2$ -Aufspaltung korrigiert. Es erfolgten Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktor und zuletzt wurden die  $|F_0|$ -Werte mit Hilfe der Methode von WILSON auf absolute Basis gebracht: diese Skala wurde durch den Vergleich der beobachteten Struktur Faktoren mit den berechneten später verbessert. Aus den systematischen Auslöschungen erfolgt eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/n-C_{2h}^5$ .

## Strukturbestimmung

Es wurde zuerst auf einem Von-Eller-Photosummator die Patterson-Projektion entlang der  $a$ -Achse angefertigt. Diese Projektion ergab eine Gruppe starker Patterson-Cl-Cl-Vektoren, die der ungefähren Lage der Chloratome in der  $yz$ -Ebene entsprechen. Ein schematisches Molekülmodell auf Grund der Lage der Chloratome, mit sinnvollen Bindungslängen und Valenzwinkeln gebaut, erlaubte die Berechnung der Struktur Faktoren, mit deren Vorzeichen eine Fourier-Synthese entlang der  $a$ -Achse durchgeführt wurde. Aus dieser konnten die Atomparameter  $y$  und  $z$  aller Atome mit hinreichender Genauig-

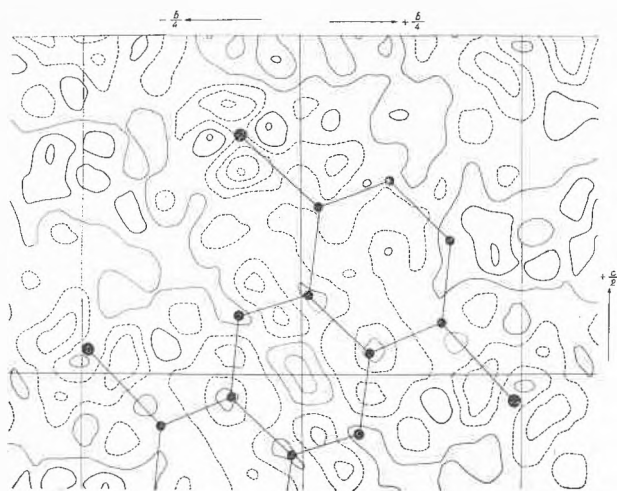


Abb. 2. Differenzsynthese ( $F_0 - F_c$ ) auf der  $yz$ -Ebene. Die Null-Linie ist ausgelassen. Negative Hörschichtlinien sind gestrichelt, positive Hörschichtlinien sind ausgezogen. Die Äquidistanz beträgt  $0,4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-2}$

keit bestimmt werden, mit denen der gewonnene Zuverlässigkeitsfaktor für die  $0kl$ -Reflexe 0,38 betrug. Die weitere Verfeinerung der Struktur wurde mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese entlang der  $a$ -Achse ausgeführt, wobei der  $R$ -Wert für die  $0kl$ -Reflexe auf 0,13 fiel. Der Temperaturfaktor wurde mit  $2,20 \text{ Å}^2$  eingesetzt. Nach der Durchführung dieser Verfeinerung wurde die in Abb. 2 wiedergegebene Differenz-Fourier-Synthese erhalten.

Über die dreidimensionale Verfeinerung der Struktur, die gegenwärtig noch im Gange ist, werden wir nach Abschluß der Untersuchungen berichten.

Wir danken Herrn Professor G. F. BETTINETTI für das IR-Spektrum der Verbindung. Die Berechnungen wurden auf der elektronischen Rechenmaschine «Elea 6001» durchgeführt, die sich am «Centro di calcoli numerici» der Universität Pavia befindet.

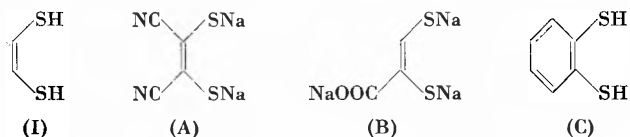
BRUNA BOVIO, RENATO CURTI, STELIO LOCCHI  
und VINCENZO RIGANTI

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia (Italia)

## *cis*-Dimercaptoäthylen\*

Das *cis*-Dimercaptoäthylen (Äthylendithiol bzw. Dithioreduktion) (I) ist ein bedeutsamer Baustein für Ringschlußsynthesen zu Heterozyklen mit konjugierter Schwefelverknüpfung. Wir benötigten diese Verbindung im Anschluß an unsere Arbeiten über Ringschlußreaktionen von Brenzcatechin<sup>1</sup>, *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenylen-diamin<sup>2</sup> und *o*-Dimercaptobenzol<sup>3</sup> mit vorzugsweise 1,4-Dihalogenbutenen.

Als bisher bekannte Abkömmlinge von (I) dürfen das Natrium-Dimercaptomaleinsäuredinitril<sup>4</sup> (A), die (nicht in Substanz isolierte) Natriumdimercaptoacrylsäure<sup>5</sup> (B) und unter Umständen das *o*-Dimercaptobenzol (C) genannt werden. Die freien Mercaptane von (A) und (B) sind unbekannt. Die Existenz der Salze (A) und (B) berechtigt zu der Frage, inwieweit die Konfigurationsstabilität notwendig an die Gegenwart elektronegativer Substituenten (z. B. CN, COOH) gebunden ist.



\* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 16. März 1964.

3. Mitteilung über «Mittlere Heteroringe».

2. Mitteilung Zit.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> W. SCHROTH, J. REINHARDT, K. KRÄNKE und B. STRECKENBACH, *Z. Chem.* 3 (1963) 288.

<sup>2</sup> W. SCHROTH und B. STRECKENBACH, *Z. Chem.* 3 (1963) 465.

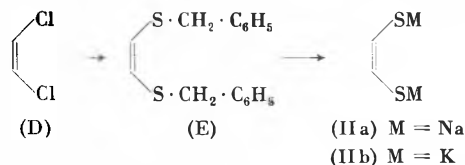
<sup>3</sup> W. SCHROTH et al., *Z. Chem.*, in Vorbereitung.

<sup>4</sup> G. BÄHR und G. SCHLEITZER, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1771; 90 (1957) 438; G. BÄHR, *Angew. Chem.* 68 (1956) 525; H. E. SIMMONS et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4746, 4756, 4772, 4782.

<sup>5</sup> K.-D. GUNDERMANN und G. PAPE, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2076.

Wir fanden, daß das Natriumsalz (IIa) des *cis*-Dimercaptoäthylens einfach durch reduktive Entbenzylierung von *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther<sup>6</sup> (E) mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden kann. Hierbei wurde (IIa) nicht in Substanz gewonnen, sondern sofort in ammoniakalischer oder – nach Verdampfen des Ammoniaks und Entfernen des nebenher (bis 30%) gebildeten Dibenzyls – in alkoholischer Lösung mit Halogeniden umgesetzt. Als wesentlich und präparativ vorteilhafter erwies sich die reduktive Spaltung von (E) mit Natrium in Alkohol, da auf diese Weise das Natriumsalz (IIa) direkt, kristallin und bei entsprechender Reaktionsführung in bis zu 90prozentiger Ausbeute anfällt. (IIa) kann bei Feuchtigkeitsausschluß und zweckmäßig unter Stickstoff gelagert werden.

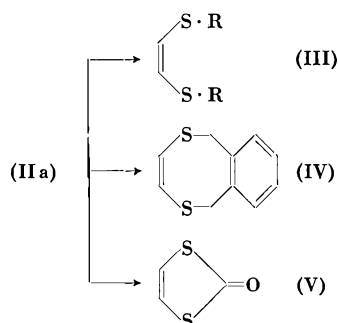
Der als Vorstufe dienende *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther<sup>6</sup> (E) ist in einem Eintopfverfahren aus Benzylchlorid, Thioharnstoff und *cis*-Dichloräthylen (D) rationell zugänglich. Versuche, durch Umsetzung von (D) mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2$  in flüssigem Ammoniak nach der Verfahrensweise von BRANDSMA und WIJERS<sup>7</sup> direkt zu (IIa) zu gelangen, brachten nicht den gewünschten Erfolg.



<sup>6</sup> E. FROMM, H. BENZINGER und F. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* 394 (1912) 325.

<sup>7</sup> L. BRANDSMA und H. F. WIJERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 68.

Der Konstitutionsbeweis für (IIa) stützt sich einmal auf die Reaktion mit Halogeniden zu *cis*-Äthylendithioäthern des Typs (III): R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Sdp.<sub>12</sub> 103°C, Smp. des Disulfons 90,5°C, identisch mit dem nach Zit.<sup>6,8</sup> erhaltenen Präparat; R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (identisch mit dem Ausgangsmaterial E<sup>6</sup>); R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Smp. 80°C); R = 2,4-Dinitrophenyl (Smp. 217°C). Konstitutionsbeweisend ist ferner die Eignung von (IIa) zu Ringschlußreaktionen mit Dihalogeniden. Angeführt seien die Umsetzung von (IIa) mit *o*-Xylylenbromid zum 1,6-Dihydro-2,5-benzodithiocin (IV) (Smp. 82°C; Cyclopentadien-Addukt des Disulfons, Smp. 297°C) und mit Phosgen zum 1,3-Dithiolon-(2)<sup>9,10</sup> (V):



Reduktive Spaltung von (IV) (mit Na in flüssigem NH<sub>3</sub> oder Alkohol) und auch Einwirkung von Natriumäthylat auf (V) geben das Natriumsalz des *cis*-Dimercaptoäthylens (IIa) zurück. Da wir (IV) auch durch Umsetzung von *cis*-Dichloräthylen (D) mit *o*-Xylylenmercaptan (in allerdings nur 15prozentiger Ausbeute) erhielten und (V) auf anderen Wegen zugänglich ist<sup>9,10</sup>, stehen zwei weitere, wenn auch weniger rationelle Verfahren für die Gewinnung von (IIa) zur Verfügung. Einen präparativen Vorzug könnte die alkalische Spaltung substituierter 1,3-Dithiolone-(2)<sup>10</sup> zu jeweilig *substituierten cis*-Dimercaptoäthylenen bieten. Das Natriumsalz (IIa) löst sich gut in Wasser, Methanol, weniger gut bzw. nicht in den höheren Alkoholen. Aus methanolischer Lösung können mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz (IIb), aus essigsaurer Lösung ein ziegelrotes Bleisalz und mit Cu<sup>II</sup>- oder Ni<sup>II</sup>-Salzen schwarze Komplexe gefällt werden.

Das aus (IIa) unter schonenden Bedingungen freigelegte *cis*-Dimercaptoäthylen oder Dithioreduktion (I) ist eine bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbare, leichtbewegliche Flüssigkeit von widerlichem Geruch und stark schleimhautreizender Wirkung. Die Verbindung di- und polymerisiert sehr leicht in methanolischer Lösung, bei Einwirkung von etwas Alkali augenblicklich und mit starker Wärmetönung. Es konnten zwei verschie-

dene Dimere gefaßt werden: das eine bildet eine bei 106°/0,12 Torr siedende Flüssigkeit ( $n_D^{20}$  1,6795), das andere bei 123° schmelzende Kristalle (Smp. des Dibenzoylderivates 183°). Auf ihre Konstitution soll in anderem Zusammenhang eingegangen werden. Einen Eindruck von der Unbeständigkeit des Dithioreduktion (I) bei 20°C vermittelt der Brechungsindex ( $n_D^{20}$ ). Er beträgt ursprünglich 1,6118, nach jeweils 30 Minuten 1,6440; 1,6672; 1,6778; 1,6829; 1,6858 und als Grenzwert 1,6880. Beständiger ist (I) in Lösung und relativ stabil bei -70°C.

Als Beweis für das Vorliegen der Verbindung (I) kann u. a. die gefundene Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub> und die Benzoylierung zu dem auch aus (IIa) erhaltenen Dibenzoylderivat (III) (R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gezählt werden. Im IR-Spektrum<sup>11,13</sup> erscheint unmittelbar nach Auftragen von (I) auf die Küvettenfenster (bei Zimmertemperatur) die relativ starke CH-Valenzschwingung der *cis*-HC=CH-Gruppierung bei 3040 cm<sup>-1</sup>, dagegen nur andeutungsweise die CH-Valenzschwingung einer CH<sub>2</sub>-Gruppierung bei 2920 cm<sup>-1</sup>. Im Verlaufe von etwa 20 Minuten (bei laufender Betriebsdauer) erlischt die 3040-cm<sup>-1</sup>-Bande, während die 2920-cm<sup>-1</sup>-Bande zu voller Intensität gelangt. Im gleichen Maße verschwindet eine Bande bei 660 cm<sup>-1</sup>, möglicherweise die der *cis*-CH-Wagging-Schwingung. Auch das NMR-Spektrum<sup>12,13</sup> (in CCl<sub>4</sub> mit Tetramethylsilan als Referenzsubstanz) vom AA'X-Typ steht in voller Übereinstimmung mit Konstitution (I). Die chemischen Verschiebungen betragen:  $\tau_{SH} = 6,80$  p.p.m.,  $\tau_{CH} = 3,62$  p.p.m. (Kopplungskonstanten:  $I_{AX} = 6,57$  Hz,  $I_{A'X} = 1,92$  Hz). Im Gegensatz zu Äthandithiol vermag (frisch aus der wäßrigen Lösung des Salzes abgeschiedenes) (I) Methylorange relativ rasch zu entfärben. Die gleiche Wirksamkeit hat *o*-Dimercaptobenzol, so daß dieses Verhalten wohl eher dem erhöhten Reduktionsvermögen der C=C-SH-Gruppe und weniger einem spezifischen «Reduktion-Charakter»<sup>14</sup> zuzuschreiben ist.

Wir teilen im folgenden einige in unserem Laboratorium bewährte Arbeitsvorschriften mit:

#### Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Dichloräthylen

2250 g kommerzielles *trans*-Dichloräthylen und 100 g Brom werden 8 Stunden unter Bestrahlung (500-W- oder UV-Lampe) rückfließend gekocht. Danach destilliert man über eine 1m-Raschig-Kolonnen und fängt das *cis*-Dichloräthylen ab 59°C auf. Der ab etwa 48°C übergehende Vorlauf wird erneut der Isomerisierung zugeführt. Insgesamt können 1600 g *cis*-Form rein erhalten werden.

<sup>11</sup> Aufgenommen mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena.

<sup>12</sup> Aufgenommen mit dem KIS 25 von Trüb, Täuber, Zürich (nach dem Seitenbandverfahren)

<sup>13</sup> Für die Diskussion der IR-Spektren sei Herrn Dr. R. BORSCH vom Institut für Organische Chemie, für die Interpretation der NMR-Spektren Herrn A. ZSCHUNKE vom Physikalischen Institut der hiesigen Universität gedankt.

<sup>14</sup> Vgl. auch H. v. EULER und B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktionen und Reduktonate*, Stuttgart 1957.

<sup>8</sup> H. J. BOONSTRA und J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 866.

<sup>9</sup> F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 292.

<sup>10</sup> Vgl. D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON und D. M. MCKINNON, *J. Chem. Soc. (London)* 1962, 5104; *Proc. Chem. Soc. (London)* 1960, 252.

**cis-Dibenzyl-äthylendithioäther<sup>6</sup> (E)**

Im 4-Liter-Dreihalskolben (ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter usw.) werden 228 g Benzylchlorid, 152 g Thioharnstoff und 400 ml Alkohol 6 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach Zugabe von 2000 ml Alkohol und 570 g KOH (am folgenden Morgen) läßt man weitere 4 Stunden kochen. Zu der siedenden Lösung tropft man innerhalb einer Stunde 120 g *cis*-Dichloräthylen. (Durch ein auf den Kühler aufgesetztes T-Stück streicht ein N<sub>2</sub>-Strom. In einem Fall, bei dem ohne N<sub>2</sub>-Schutz gearbeitet wurde, kam es zu einer sehr heftigen Explosion durch das selbstentzündliche, intermediär auftretende Chloracetylen<sup>15</sup>). Nach dem Zutropfen läßt man noch 5 bis 6 Stunden kochen und saugt anschließend durch eine vorgewärmte Fritte, spült mit heißem Alkohol nach und kristallisiert das (über Nacht) ausgeschiedene Rohprodukt aus (mindestens 2,5 l) Alkohol um. Weiße glänzende Blättchen oder Nadeln. Smp. 61°. Ausbeute etwa 160 g (65% bezogen auf eingesetztes Benzylchlorid).

**Dinatrium-*cis*-Dimercaptoäthylen (IIa)**

In einem (mit kräftigem Rührer und Rückflußkühler versehenen) 4-Liter-Dreihalskolben werden 163 g *cis*-Dibenzyl-äthylendithioäther in 600 ml Alkohol vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 105°C gibt man sukzessive, anfangs sehr langsam 120 g Natrium (Dauer etwa 30 Minuten). Zunächst wird nur gelegentlich, nach Beginn der Ausscheidung von (IIa) heftig gerührt; schließlich resultiert ein zäher Substanzbrei, in dem geschmolzenes Natrium fein verteilt vorliegt. Man läßt anschließend 1 Liter Alkohol bei kräftigem Rühren und Steigen der Badtemperatur auf 120°C (während etwa 20 Minuten) zufließen und hält noch 45 bis 60 Minuten bei 130°C. Nach Abnahme des Heizbades fügt man 1 Liter Toluol und 0,5 Liter Alkohol

<sup>15</sup> Vgl. W. E. TRUCE, M. M. BOUDAKIAN, R. F. HEINE und R. J. M. McMANIMIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2743.

hinzu, kühlt (unter N<sub>2</sub>-Schutz) auf Zimmertemperatur, saugt (auf einer möglichst großen G3-Fritte) ab, wäscht mit 1 Liter Äther nach und trocknet über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> am Wasserstrahlvakuum. Ausbeute etwa 75 g (91% der Theorie). Mikroskopisch kurze Nadeln. Das Präparat ist nicht völlig analysenrein, genügt aber für weitere Umsetzungen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>) (136,15); ber. S 47,09, gef. S 45,88). Das durch Umfällung mit alkoholischer Kalilauge erhaltliche *Kaliumsalz IIb* (kurze Stäbchen) kann aus Methanol umkristallisiert werden (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (168,37); ber. S 38,08 gef. S 37,83; nach Trocknen über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei 1 Torr). Sowohl (IIa) als (IIb) sind hygroskopisch.

***cis*-Dimercaptoäthylen (I)**

50 g (IIa) werden in 60 ml Wasser (unter Kühlung) gelöst und (in einem gestreckten 1-Liter-Kolben) mit 300 ml Äther überschichtet. Unter zeitweiligem Kühlen im Methanol/CO<sub>2</sub>-Bad und kräftigem Schütteln gibt man in kleinen Anteilen zunächst 100 ml 2-*n* Salzsäure, dann 25-prozentige Salzsäure (etwa 90 ml) bis zur schwach sauren Reaktion. Durch Zugabe von etwas 2-*n* Natronlauge soll eine ganz schwach alkalische Reaktion erreicht werden. Nach Zugabe weiterer 100 ml Äther wird die (laufend kühl gehaltene) Ätherphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 100 ml erneut ausgezogen. Die vereinigten und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Ätherauszüge werden sofort am Wasserstrahlvakuum<sup>16</sup> abgezogen. Den Rückstand (50 g) destilliert man bei 0,2 Torr<sup>16</sup>. (I) geht bei 25–26°C über. Nach Redestillation erhält man 20 g (I) (59% der Theorie) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (92,18); ber. C 26,05, H 4,37, S 69,57; gef. C 26,38, H 4,28, S 69,54; Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: gef. 93,0; 94,5).

<sup>16</sup> Die Vorlage befindet sich im Methanol/CO<sub>2</sub>-Bad.

W. SCHROTH und J. PESCHEL

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

**Zur Struktur von Vobasin-methojodid\***

Die vor kurzem<sup>1</sup> aufgestellte Strukturformel des Vobasins wurde durch röntgenographische Untersuchung des Methojodids bestätigt. Vobasin-methojodid kristallisiert als Hydrat in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit *a* = 10,25, *b* = 12,67 und *c* = 18,04 Å. Mit Hilfe der Schweratommethode gelang es, die Lage aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome zu bestimmen.

Wie aus dem sich ergebenden Modell (vgl. Abb. 1) zu ersehen ist, liegen der Indolkern, die Ketogruppe und die Kohlenstoffatome 6 und 14 beinahe in einer Ebene. Die 5 Kohlenstoffatome 6, 5, 16, 15 und 14 sind in einer zweiten Ebene fast senkrecht dazu. Bezüglich letzterer Ebene steht der Piperidinring *trans* zum Indolkern, und zwar annähernd parallel zu diesem mit einem Abstand der beiden Ringebenen von etwa 1,5 Å. Der Piperidinring liegt in der Sesselform vor. Die Geometrie der Äthy-

lidengruppe ist derart, daß C-18 und C-15 *cis*-ständig sind. Der Methylkohlenstoff der Estergruppe liegt in kleinem Abstand (etwa 4 Å) über dem Pyrrolring, was mit den aus NMR-Spektren gezogenen Schlüssen übereinstimmt<sup>1,2</sup>. Es ist daher zu erwarten, daß die freie Drehbarkeit der Estergruppe durch die räumlich be-

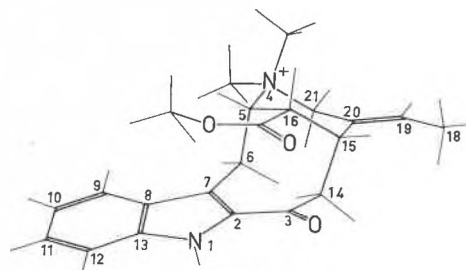


Abb. 1

\* Eingegangen am 23. März 1964.

<sup>1</sup> U. RENNER, D. A. PRINS, A. L. BURLINGAME und K. BIEMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2186.

<sup>2</sup> M. P. CAVA, S. K. TALAPATRA, J. A. WEISBACH, B. DOUGLAS und G. O. DUDEK, *Tetrahedron Letters* 1963, Nr. 2, S. 53.

nachbarte Ketogruppe und C-2 stark behindert ist. Der Abstand zwischen N-4 und C-3 im starren bicyklischen Ringsystem beträgt etwa 5 Å, was erklärt, daß zwischen diesen Atomen keine transannuläre Wechselwirkung auftritt. Es ist daher verständlich, daß der Ringschluß zu einem  $\beta$ -Carbolinderivat vom Typus des Macusin B bis jetzt experimentell nicht durchgeführt werden konnte<sup>1</sup>.

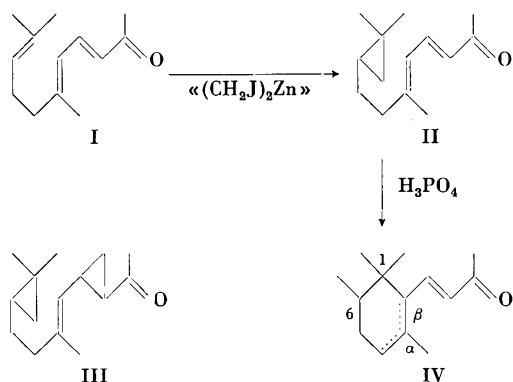
Die weitere Verfeinerung der Struktur ist im Gange. Darüber sowie über den kristallographischen Teil der Strukturbestimmung wird an anderer Stelle berichtet.

H. JAGGI und U. RENNER

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel

## Eine zweistufige Synthese der Irone aus «Pseudojonon»\*

Der betont elektrophile Charakter des Methylenierungsreagens der Simmons-Wittigschen Cyclopropan-synthese<sup>1</sup> legte den Versuch einer selektiven Methylenierung der isolierten Doppelbindung des «Pseudojonons» nahe, denn vom entsprechenden Monomethylenierungsprodukt durfte erwartet werden, daß es sich durch säurekatalysierte Zyklisierung direkt in das Isomerengemisch der riechstofftechnisch wertvollen Irone überführen läßt<sup>2</sup>. Wir berichten hier über die bisherigen Ergebnisse der in dieser Richtung angestellten Versuche.



II und 5 bis 15% des «Bis-methylen-pseudojonons» III enthält. Die beiden gaschromatographisch isolierten Methylenierungsprodukte II und III sind durch die folgenden Daten charakterisiert.

	II	III
GC ( $I_{190}^A/I_{190}^P$ ) <sup>5</sup>	1597/1964	1552/1855
$n_D^{20}$	1,5210	1,4808
$d_{20}$	0,898	0,899
C/H gef.	81,41/10,92%	81,76/10,98%
ber.	81,50/10,75%	81,56/10,97%
MS: m/e (M)	206 (C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O)	220 (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O)
UV: $\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ ) in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	294 m $\mu$ (24400)	231 m $\mu$ (6500) 280 m $\mu$ (620/Schulter)
IR: (C=O/C=C)-Region (ohne Lsm.)	1687, 1666, 1632, 1588 cm <sup>-1</sup>	1698 cm <sup>-1</sup>
NMR: Vinyl- und Cyclopropan-Region ( $\delta$ -Werte in p.p.m.; Varian A-60; CCl <sub>4</sub> )	7,50 → 7,06 (m/1 H) 6,08 → 5,79 (m/2 H) 0,5 → -0,18 (m/3 H)	4,54 (d/J ~ 8/1 H) 0,50 → -0,20 (m/3 H) + 4 zusätzliche Protonen im Bereich 2,2 bis 0,5 p.p.m.

«trans-Pseudojonon» I liefert bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bisjodmethylzink<sup>3</sup> in 0,6 bis 0,7 molarer ätherischer Lösung<sup>4</sup> in 70 bis 80% Ausbeute ein Reaktionsgemisch (Siedintervall 0,1 Torr ~ 90 bis 110°), das durchschnittlich neben 10 bis 20% Ausgangsmaterial, 60 bis 80% des «trans-Methylen-pseudojonons»

Die Zyklisierung des Monomethylenierungsproduktes II mit 84prozentiger Phosphorsäure bei -10°C während 20 Minuten ergibt in etwa 70% Ausbeute ein Irongemisch, das auf Grund der gaschromatographischen Analyse aus etwa 55% ( $\pm$ )-2,6-trans- $\alpha$ -Iron, etwa 30% ( $\pm$ )-2,6-cis- $\alpha$ -Iron und etwa 10%  $\beta$ -Iron (vgl. IV<sup>2</sup>) besteht. In einem der Versuche wurden diese Komponenten durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch Verbrennungsanalysen, Retentionsindizes, UV- und IR-Spektren<sup>6</sup> identifiziert.

\* Eingegangen am 11. April 1964.

<sup>1</sup> a) H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4256; 80 (1958) 5323.

b) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, *Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 1.

c) G. WITTIG und F. WINGLER, *Liebigs Ann. Chem.* 656 (1962) 18.  
<sup>2</sup> Über bisher bekanntgewordene Ironsynthesen vgl. die Zusammenstellungen von H. SCHINZ in L. ZECHMEISTER, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band 8 (1951) S. 146; D. MERKEL in E. GILDEMEISTER und F. HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, Band IIIc (1963) S. 395.

<sup>3</sup> Hergestellt nach G. WITTIG und F. WINGLER, *loc. cit.* 1c.

<sup>4</sup> Siedetemperatur während 2 Stunden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit; die Reaktionsbedingungen sind kritisch.

<sup>5</sup> E. sz. KOVÁTS, *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 351; *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915.

<sup>6</sup> Ebenso durch das NMR-Spektrum im Falle des ( $\pm$ )-2,6-trans- $\alpha$ -Irons.

<sup>7</sup> Firmenich & Cie., Laboratoires de Recherches, Genève.

DOROTHEE FELIX, M. STOLL<sup>7</sup> und A. ESCHENMOSER  
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

## Chronique Chronik Cronaca



Placidus A. Plattner 60jährig

Prof. Dr. PL. A. PLATTNER, Forschungsleiter und Mitglied der Generaldirektion des chemischen Konzerns F. Hoffmann-La Roche, feierte am 1. Mai dieses Jahres unter herzlicher Anteilnahme seiner vielen Freunde, Schüler und Mitarbeiter seinen 60. Geburtstag. Der Tag erhielt durch ein zu Ehren des Jubilars in Lugano veranstaltetes internationales Symposium über die Chemotherapie des Krebses ein besonderes Gepräge.

Der aus Chur stammende Jubilar promovierte 1929 mit einer bei Professor E. CHERBULIEZ ausgeführten Arbeit über Aminosäuren. Bis 1932 war er dann bei der Firma Givaudan in Genf als Forschungschemiker tätig. Dort gelang ihm und A. ST. PFAU die Konstitutionsaufklärung der farbigen Azulene, einer neuen Klasse – wie man heute sagt – nichtbenzoider aromatischer Verbindungen, die als ausgezeichnete Vehikel für moderne valenztheoretische Untersuchungen ihre Aktualität beibehalten haben.

1937 begann für PLATTNER mit seinem Eintritt in das damals von Professor L. RUZICKA geleitete organisch-chemische Laboratorium der ETH ein neuer, wissenschaftlich sehr, finanziell anfangs aber wenig ertragreicher Lebensabschnitt. Hier blieb er bis 1952, seit 1940 als Privatdozent und fünf Jahre später als Extraordinarius. An der ETH konnte PLATTNER ein ganzes Spektrum von Aktivitäten entfalten. Als Forscher beschäftigten ihn vor allem die Azulene und damit zusammenhängende Sesquiterpen-Riechstoffe, Steroide und später auch Welkstoffe und Antibiotika. Die Azulene wurden analytisch und synthetisch weiter erschlossen und theoretisch wichtige Zusammenhänge zwischen ihrem Bau und ihren Lichtabsorptionsspektren aufgedeckt (Plattnersche Verschiebungsregel). Parallel mit diesen Arbeiten liefen Untersuchungen über pflanzliche Herzgifte, über Sexual- und Nebennierenhormone, wobei u. a. neue Methoden zur Hydroxylierung des Steroidgerüsts erarbeitet und, im Zusammenhang damit stehend, neue reaktionsmechanistisch wichtige Erkenntnisse über die Stereochemie von Epoxydreaktionen gewonnen wurden. Zusammen mit dem Botaniker E. GÄUMANN gelang PLATTNER die Entdeckung und Strukturbestimmung von Welkstoffen; einer von ihnen, die an der

Tomatenwelke maßgeblich beteiligte Fusarinsäure, konnte auch synthetisch gewonnen werden. Von demselben Team wurden auch die Enniatine, eine neue Gruppe von Antibiotika, aufgefunden. Zahlreiche Einladungen zu Vorlesungen und Kursen waren eine Folge der Aufmerksamkeit, die diese wissenschaftlichen Arbeiten im In- und Ausland erregten.

Als Lehrer konnte Professor PLATTNER seine Qualitäten vor allem bei der Betreuung seiner zahlreichen Mitarbeiter auspielen, die er zum planmäßigen, exakten und freudigen Experimentieren anzuleiten und stets zu fördern verstand. Es kommt nicht von ungefähr, daß sich unter seinen Schülern viele gut bekannte Hochschullehrer und Industriechemiker finden. Schließlich sei auch gesagt, daß der Jubilar maßgeblich an der Verwaltung des großen Institutes und der Organisation des Unterrichtes beteiligt war.

Begeisterung für die Chemie und ihre aufstrebenden Randgebiete, wissenschaftliches Denken, wissenschaftliche Methodik verbunden mit harter Arbeit waren und sind für PLATTNER auch bestimmend in seiner 1952 neu übernommenen Aufgabe als Forschungsleiter der Firma Hoffmann-La Roche. Bei aller Beachtung der wirtschaftlichen Aspekte hat er es auch hier, unterstützt von tüchtigen Mitarbeitern, verstanden, die Forschung zu freudiger, hochschulmäßiger Aktivität anzuspornen. Die starke Entwicklung der Firma im letzten Dezennium darf ihn sicher mit großer Genugtuung erfüllen.

Auch die Hochschulen durften von Professor PLATTNER eine mannigfaltige und tatkräftige Förderung erfahren; an seinem 60. Geburtstag danken sie ihm dafür herzlich.

Der Jubilar kann bis dahin auf ein stolzes Lebenswerk zurückblicken. Schwere Zeiten und Rückschläge blieben allerdings auch ihm nicht erspart. Es bleibt der Wunsch aller Gratulanten an den Jubilar, daß ihm die kommenden Jahre seine Gesundheit, seine Spannkraft und seinen Humor bewahren mögen!

H. S.

*Max-Kunz-Preis für Textilchemie und Robert-Haller-Medaille.* Anlässlich des internationalen wissenschaftlichen Symposiums «Textile Vorbehandlung», das vom 18. bis 20. März an der ETH in Zürich stattfand, wurde der Max-Kunz-Preis für Textilchemie Dr. O. A. STAMM, Privatdozent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH, für seine Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte von Reaktivfarbstoffen mit Baumwolle überreicht. An der Entwicklung dieser technisch wichtigen Reaktivfarbstoffe sind die Firmen der Basler chemischen Industrie, Ciba AG, J. R. Geigy AG und Sandoz AG, maßgebend beteiligt. Der Max-Kunz-Preis wurde 1960 zur Erinnerung an Konsul Dr. h. c. MAX KUNZ geschaffen, der als bekannter Farbstoff-Forscher und markanter Vertreter der Auslandschweizer in schwieriger Zeit in Deutschland tätig war.

Ebenfalls an diesem Symposium wurde erstmals die in Erinnerung an Prof. Dr. ROBERT HALLER geschaffene Robert-Haller-Medaille für Verdienste auf dem Gebiete der Praxis der Textilchemie an Dr. R. LASSÉ, Wollfärberei Bürglen TG, für seine jahrzehntelangen Untersuchungen zur Mikroskopie von Textilfasern erteilt. Professor HALLER war als Schweizer an der Technischen Hochschule in Dresden tätig und hat sich für die industrielle Anwendung der Textilchemie verdient gemacht.

*Sydney Bedell Award.* Auf Antrag des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (vsa), einer Sektion der Water Pollution Control Federation mit Sitz in Washington, hat letztere den alle drei Jahre zu vergebenden Sydney Bedell Award für das Jahr 1963 HANS F. KUISEL, Chemiker und Sektionschef der

EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) an der ETH, Zürich, verliehen. Diese Urkunde erhalten nur Abwasserfachleute, die sich auf dem Gebiete des Gewässerschutzes besondere Verdienste erworben haben.

*Max-Planck-Medaille.* Mit der Max-Planck-Medaille für besondere Verdienste auf dem Gebiet der Physik sind in diesem Jahr die beiden amerikanischen Forscher SAMUEL A. GOUDSMIT und GEORG E. UHLENBECK ausgezeichnet worden. Die Deutsche Physikalische Gesellschaft ehrt sie damit für eine gemeinschaftliche, 1925 veröffentlichte Untersuchung über den Elektronenspin, mit der sie wesentliche Grundlagen zur weiteren Erforschung der Elementarteilchen gegeben haben. GOUDSMIT, der ebenso wie UHLENBECK niederländischer Herkunft ist, arbeitet am Brookhaven National Laboratory in Upton (New York). UHLENBECK ist am Rockefeller-Institut in New York tätig. Da die Medaille in diesem Jahr entgegen der sonstigen Übung zwei Forschern statt nur einem verliehen wurde, wird sie im nächsten Jahr nicht vergeben werden.

Prof. Dr. A. C. COPE, Leiter der chemischen Abteilung des Massachusetts Institute of Technology, wurde mit der William-H. Nichols-Medaille der American Chemical Society ausgezeichnet. Professor COPE ist Verfasser von mehr als 200 Abhandlungen auf dem Gebiet der organischen Chemie und besonders bekannt durch die nach ihm benannte Umlagerung.

Der Peter-Debye-Preis für physikalische Chemie für 1964 wurde an Prof. Dr. h. c. H. EYRING, Dekan an der Graduate School der University of Utah, verliehen.

Dr. M. W. NIRENBERG, Vorstand der Abteilung für biochemische Genetik am National Heart Institute, Bethesda (Md), erhielt in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten über den genetischen Code den Pfizer-Paul-Lewis-Preis für Enzymchemie der American Chemical Society.

Universität Basel. PD Dr. PETER DIEHL und PD Dr. HANS RUDOLF STRIEBEL haben je einen Lehrauftrag für Experimentalphysik erhalten unter gleichzeitiger Verleihung von Titel und Rechten außerordentlicher Professoren. – Dr. PETER LEEPIN, Privatdozent für Mathematik und Programmieren elektronischer Geräte, wurde zum außerordentlichen Professor ernannt.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern hat Prof. Dr. JOHANNES GEISS, vollamtlicher außerordentlicher Professor und Vizedirektor des Physikalischen Instituts, zum Ordinarius *ad personam* befördert. Sein Lehrauftrag wurde wie folgt neu umschrieben: Experimentalphysik, insbesondere Anwendung der Isotopenphysik auf Probleme der Erdwissenschaften und der Kosmochemie.

Universität Freiburg. Dr. ULRICH WINKLER, Lehrbeauftragter für Experimentalphysik, wurde zum Titularprofessor ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf den Beginn des Sommersemesters 1964 haben sich an der Abteilung für Mathematik und Physik als Privatdozenten habilitiert: Dr. sc. nat. ERWIN ENGELER für das Gebiet der Mathematik und Dr. sc. nat. KLAUS HEPP für das Gebiet der theoretischen Physik.

P. Debye 80-jährig. P. DEBYE, Professor für Physik und Chemie an der Cornell University in Ithaca (New York), der 1936 für seine Beiträge zur Kenntnis der Molekülstruktur den Nobelpreis erhielt, vollendete das 80. Lebensjahr.

Ein Pionier der Vitaminforschung gestorben. Der Internist Prof. Dr. WILHELM STEPP ist in München im Alter von 81 Jahren gestorben. Seine bedeutendste wissenschaftliche Leistung, die erst Jahre später in ihrer vollen Tragweite erkannt wurde, war die Entdeckung des Vitamins A im Jahre 1909.

### Informations Informations Notizie

#### Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 28. Mai: Prof. Dr. I. D. RATTEE (Department of Colour Chemistry and Dyeing, University of Leeds, England), Research Problems in the Field of Fibre-reactive Dyes. – 11. Juni: Prof. Dr. G. W. E. PLAUT (University Utah, Salt Lake City, USA), The Biogenesis of Riboflavin and Certain Pteridines.

Berner Chemische Gesellschaft. 22. Mai: Prof. Dr. W. KERN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz), Untersuchungen an linearen und gewinkelten Oligophenylenen. – 18. Juni: Prof. Dr. E. CLAR (Chemistry Department, The University of Glasgow), Die Bauprinzipien der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe.

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 14. Mai: Dr. A. MEIER (Photochemie AG, Basel), Das Silberfarbbleichverfahren und seine Anwendung in der Farbenphotographie. – 4. Juni: Prof. Dr. W. WAIDELICH (Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt), Einfluß der Belichtung auf das Kristallgitter von Silberhalogeniden. – 11. Juni: Dr. G. I. P. LEVENSON (Kodak Ltd., Harrow), Wirtschaftlichkeit photographischer Verarbeitungsmethoden.

Société chimique de Genève. 21. mai: M. EUGENE E. VAN TAMELEN (Professeur au Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California), Biogenetic-type Syntheses. – 8. mai: Séance de communications: 1° A. GABBAI, A. MELERA, D. JANJIK, TH. POSTERNAK (Université de Genève), Sur les

esters  $\alpha, \alpha'$ -diméthoxy-muconiques. 2° E. MARTIN, D. MONNIER, W. HAERDI, J. SELZ (Université de Genève), Dosage des submicro-traces par polarographie à redissolution anodique (anodic stripping). 3° E. DEMOLE, B. WILLHALM, M. STOLL (Firmenich & Cie, Genève), Isolement et étude structurale de la cétolactone  $C_{12}H_{16}O_3$  de l'essence de jasmin (*jasminum grandiflorum*, L.).

XIV. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau. An der diesjährigen Tagung der Nobelpreisträger in Lindau vom 22. bis 26. Juni werden sich zum fünftenmal die Chemiker treffen. Für rund 500 Studenten und Assistenten wissenschaftlicher Institute, denen die Nobelpreisträger in Lindau Rede und Antwort stehen, bildet diese Tagung einen einzigartigen Ansporn zu eigener wissenschaftlicher Arbeit. Bis jetzt haben 17 Nobelpreisträger aus England, Finnland, Schweden, der Schweiz, den USA und Deutschland ihre Teilnahme zugesagt. Für die in englischer Sprache gehaltenen Referate wird zum erstenmal eine Simultanübersetzungsanlage zur Verfügung stehen.

International Symposium on Molecular and Cellular Basis of Antibody Formation. Dieses Symposium findet vom 1. bis 5. Juni 1964 in Prag statt und wird organisiert von der Czechoslovak Academy of Science, Institute of Microbiology, Prague 6, Czechoslovak Socialist Republic.

Eine Europäische Konferenz über Luftverunreinigung findet vom 10. bis 17. Juni 1964 in Straßburg statt. Auskunft erteilt Mr. E. HUNTZBUCHLER, Deputy Clerk of the Assembly, Council of Europe, Strasbourg.

*International Symposium on Surface Contamination.* Das Oak Ridge National Laboratory, die Division of Biology and Medicine der US Atomic Energy Commission, die Health Physics Society und die American Association for Contamination Control organisieren gemeinsam dieses Symposium, das vom 8. bis 12. Juni 1964 in Gatlinburg (Tennessee, USA) stattfindet. Anfragen sind zu richten an Mr. B. R. FISH, Health Physics Div., Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box X, Oak Ridge (Tenn., USA).

*International Conference on Lattice Defects in Quenched Metals.* Anfragen über diesen, vom 15. bis 17. Juni 1964 in Argonne (Ill., USA) stattfindenden Kongreß sind zu richten an Mr. R. M. J. COTTERILL, Bldg. 212, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Ave., Argonne (Ill., USA).

*International Symposium on High Strength Materials.* Dieses Symposium findet vom 15. bis 18. Juni 1964 in Berkeley, Kalifornien, statt. Auskunft erteilt Mr. T. H. CHENOWETH, Inorganic Materials Research Div., Hearst Bldg., Room 276, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley 4 (Calif., USA).

*International Conference on the Physics and Chemistry of Solid Surfaces.* Die Brown University in Providence (Rhode Island, USA), organisiert diese Konferenz vom 21. bis 26. Juni 1964. Auskunft erteilt Professor H. E. FAMSWORTH, Brown University, Providence (R. I., USA).

*Symposium über die Anwendung von Radioisotopen in der Textilindustrie.* Anfragen über dieses Symposium sind zu richten an Dr. WOLF-J. SCHMIDT-KÜSTER, Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Luisenstraße 46, Bad Godesberg (Deutschland). Es wird in der Zeit vom 8. bis 10. Juli 1964 in Lindau durchgeführt.

*International Conference on the Uses of Isotopically Labelled Drugs in Experimental Pharmacology.* Dieser Kongreß findet vom 7. bis 9. Juni 1964 in Chicago, statt. Auskunft erteilt Mr. LLOYD J. ROTH, Dept. of Pharmacology, The University of Chicago, Chicago 37 (Ill., USA).

*Ein Europäisches Symposium «Schutz von Stahlkonstruktionen durch metallische Überzüge»* wird vom 9. bis 11. September 1964 in Wien vom Österreichischen Stahlbauverband, Wien IX, Fürstengasse 1, durchgeführt. Es sind 4 Plenarvorträge vorgesehen. Prof. Dr. ENGELL, «Korrosionsmechanismus von Überzugmetallen und Wirkungsweise des Korrosionsschutzes von Metallüberzügen auf Stahl»; Prof. Dr. LEGAT, «Entwicklung der Großbaustähle und deren Eignung für den metallischen Oberflächenschutz»; Professor T. P. HOAR, «Schutz von Eisen und Stahl durch Zink- und Aluminiumüberzüge und besonderer Berücksichtigung der neuen Zink-Aluminium-Legierung»; Dr. I. W. BOON, «Resultate von Bewitterungsversuchen im Freien und unter Schutzdach mit von einer Metallschicht versehenen Stahlblechen».

*7. Internationaler Kongreß über Mineralaufbereitung.* Der 7. Internationale Kongreß für Mineralaufbereitung wird vom 20. bis 24. September 1964 in New York abgehalten. Die Tagung erhält eine besondere Bedeutung, weil gleichzeitig die Hundertjahrfeier des Bergbau-Instituts der Columbia-Universität und die diesjährige Weltausstellung in New York stattfinden. Gegenstand von Fachreferaten und Diskussionen werden die Gebiete Zerkleinerung, Schwerkraftaufbereitung, elektrostatische Aufbereitung, Theorie und Praxis der Flotation, Automation und Betriebsüberwachung, sein. Auskunft erteilt die Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Clausthal-Zellerfeld, Postfach 51.

*1. Internationale Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxyharze.* Das Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veranstaltet vom 12.

bis 17. Oktober 1964 die 1. Internationale GFK- und Epoxydharz-Tagung.

*2. Chemiefaser-Symposium.* Die Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik veranstaltet gemeinsam mit dem Institut für Faserstoff-Forschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Tetlow-Seehof, im Frühjahr 1965 (voraussichtlich in der zweiten Märzhälfte) in Berlin oder Weimar das 2. Chemiefaser-Symposium. Das vorläufige Programm kann bezogen werden bei Prof. Dr. H. KLARE, Institut für Faserstoff-Forschung der DAdW, Kantstraße 55, Tetlow-Seehof (Deutschland).

*Die 11. Deutsche Kunststoff-Tagung* wird vom 4. bis 6. Mai 1965 in Lübeck-Travemünde, anschließend an die Hannover-Messe, stattfinden. Das Programm und die Anmeldeformulare werden voraussichtlich im Oktober 1964 verschickt. Interessenten wenden sich an die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Frankfurt am Main, Karlstraße 21.

*Ciba AG.* Der Verwaltungsrat der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, hat den Rechnungsabschluß für das Geschäftsjahr 1963 genehmigt. Nach Vornahme einer Sonderabschreibung auf Anlagen in der Höhe von Fr. 14 000 000.- verbleibt ohne Berücksichtigung des Saldovortrages vom Vorjahr ein Gewinn von Fr. 32 056 512.- (i. V. Fr. 30 587 426.41). Der Verwaltungsrat stellte der 80. ordentlichen Generalversammlung Antrag auf Ausschüttung einer Dividende von brutto Fr. 90.- pro Aktie (wie im Vorjahr). Sodann schlug er vor, Fr. 7 000 000.- der Wohlfahrtsstiftung der Ciba und Fr. 500 000.- dem Fonds für Spenden und Vergabungen zuzuweisen. Die Verkäufe im Kundengeschäft des Ciba-Konzerns beliefen sich im Jahre 1963 auf 1492 Millionen Franken (i. V. 1404 Mio. Franken).

*J. R. Geigy AG.* Für das vergangene Jahr beliefen sich die Investitionen in Anlagen im Konzern auf rund 150 Mio. Franken, wovon 56 Mio. für Basel, Schweizerhalle und Grenzach und 154 Mio. Franken für Tochtergesellschaften und Beteiligungen. Für das laufende Jahr lauten die budgetierten Zahlen auf 234 Mio. Franken für den Konzern bzw. 80 Mio. für Basel, Schweizerhalle und Grenzach und 154 Mio. für Tochtergesellschaften und Beteiligungen, bei denen jene in den Vereinigten Staaten an der Spitze stehen, gefolgt von Großbritannien. Die Investitionen bei den Tochtergesellschaften und Beteiligungen werden in einem wesentlichen Ausmaß von diesen selbst finanziert. Für einen Teil hat das Mutterhaus Beiträge zu leisten. Seit der im vergangenen Jahr erfolgten Erhöhung des Aktienkapitals von 36 auf 45 Mio. Franken ist die Zahl der Aktionäre auf rund 4500 gestiegen. Gegen 90% dieser Aktien befinden sich im Besitz von Privatpersonen schweizerischer Nationalität. Der Mitarbeiterbestand des Basler Stammhauses, der Betriebsstätte Grenzach und der Geigy-Werke Schweizerhalle AG beträgt 5785 gegenüber 5443 im Jahre 1962, derjenige bei den ausländischen Tochtergesellschaften 9585, so daß heute im Geigy-Konzern 15370 Personen tätig sind.

*Sandoz AG.* Im Rechnungsabschluß 1963 beträgt der Konzernumsatz Fr. 910 Mio. Franken (im Vorjahr Fr. 796 Mio.). Der Reingewinn, ausschließlich Saldovortrag, ist für das Geschäftsjahr 1963 mit Fr. 25,6 Mio. (i. V. Fr. 23,1 Mio.) ausgewiesen. Es wurde die Ausschüttung einer Bruttodividende von Fr. 100.- pro Aktie (wie im Vorjahr) vorgeschlagen. Für Extrabschreibungen auf Tochtergesellschaften, Gemeinschaftswerken und anderen Beteiligungen sind Fr. 3 Mio. (i. V. Fr. 5 Mio.) vorgesehen. Ferner wurde beantragt, eine neu zu schaffende Reserve für Auslandsengagements mit Fr. 4 Mio. zu dotieren. Schließlich sind die folgenden Beiträge vorgesehen: An die Baukosten der Basler Studentenheime Fr. 500 000.-, an die Sandoz-Stiftung zur Förderung der medizinisch-biologischen Forschung Fr. 150 000.-, an den Ferienfonds der Sandoz AG Fr. 100 000.-, als Vergabungen für gemeinnützige Zwecke Fr. 500 000.-.

**Schweizerische Techniken.** In einer Sondernummer der *STZ* (*Schweizerische Technische Zeitschrift*), die nun als Sonderdruck vorliegt, berichten gutunterrichtete Autoren – meist die Technikumsdirektoren selbst – über ihre Schulen und Schullaboratorien, deren Erweiterungsbauten oder Erweiterungsvorhaben, und über neue Gründungen. Einbezogen sind sämtliche Tagestechniken in der Reihenfolge des Jahres ihrer Aufnahme des Unterrichts, sämtliche Abendtechniken und schließlich die in Gründung begriffenen Tagestechniken und Abendtechniken. Einige Aufsätze enthalten auch aufschlußreiche Betrachtungen über die Lehrprogramme und Unterrichtsauffassungen. Das Heft kann zum Preise von Fr. 2.– beim Verlag Buehler & Co. AG, Wabern-Bern, bezogen werden.

*Das Achema-Jahrbuch 1962/1964* erscheint in drei Bänden mit insgesamt 1998 Seiten. Band I mit dem Untertitel «Europäische Forschung im Chemischen Apparatewesen» bringt neben einem allgemeinen Teil die Berichte von 231 Instituten in

16 europäischen Ländern, die in den genannten Gebieten in Lehre und Forschung tätig sind. Band II mit dem Untertitel «Technische Entwicklungen im Chemischen Apparatewesen» enthält Fortschrittsberichte von 230 Firmen der apparaterzeugenden Industrie in Europa und Übersee sowie den Anzeigenteil. Band III mit dem Untertitel «Führer durch das Chemische Apparatewesen in Europa» nennt die 1525 ausstellenden Teilnehmer der Achema 1964 unter Angabe ihrer Erzeugnisse und des Ausstellungsstandes. Während die beiden ersten Bände durchweg dreisprachig gehalten sind, erscheint der dritte Teil in einer deutschen, einer englischen und einer französischen Ausgabe. Ausführliche, dreisprachige Register erleichtern die Benutzung der drei Bände. Allen namentlich angemeldeten Besuchern der Achema-Tagung 1964 wird das Werk im Rahmen der Teilnehmergebühren zugesandt. Weitere Interessenten wenden sich an die Dechema, Postfach 7746, Frankfurt am Main.

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neue Mitglieder

Fröblich Hansjörg, dipl. Chemiker, Lindenquartier 1027, Reinach AG

Gygax Hans Rudolf, lic. chem., Egghölzlistraße 5, Bern  
Hardmeier Hermann, dipl. Chemiker, Arbentalstraße 347, Zürich 3/45

Jörgensen Christian K. Dr., c/o Cyanamid European Research Institute, 91, route de la Capite, Cologny GE

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

#### Société chimique de Genève

Séance du 17 janvier 1964

G. P. ROSSETTI et B. P. SUSZ (Laboratoire de chimie physique, Université de Genève), *Constantes de Hammett et vibration carbonyle d'acétophénonnes para-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl<sub>2</sub> et TiCl<sub>4</sub>*

La valeur de la fréquence carbonyle des acétophénonnes substituées en position *para* par les fonctions  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{OCH}_3$  et de leurs composés d'addition avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  dépend de l'ensemble des forces intramoléculaires, mais surtout, pratiquement, de la constante de force de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ . Cette constante est à son tour essentiellement fonction de la distribution de la densité électronique dans cette liaison, lorsque la fréquence correspondante est suffisamment isolée dans le spectre de vibration. Les facteurs qui influencent principalement cette distribution sont alors les effets inductif et mésomérique.

La propriété physicochimique la plus voisine de ces effets est la réactivité. C'est pourquoi les constantes  $\sigma_p$  ou  $\sigma_p^+$  de HAMMETT<sup>2</sup>, dont les valeurs sont reproduites ci-dessous paraissent pouvoir le mieux être mises en parallèle avec les modifications de la fréquence carbonyle que nous avons observées<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> G. P. ROSSETTI et B. P. SUSZ, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 289.

<sup>2</sup> J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York 1962, p. 85.

<sup>3</sup> Dans les composés d'addition intervient un phénomène de résonance entre la fréquence carbonyle et les fréquences benzéniques 8a et 8b. Nous avons donc corrigé les valeurs expérimentales en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés (voir : G. P. ROSSETTI et B. P. SUSZ, *Helv. Chim. Acta* 47 [1964] 299).

Y =	$-\text{NO}_2$	$-\text{Cl}$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$
$\sigma_p =$	0,78	0,23	0	-0,17	-0,78

L'étude des spectres d'absorption infrarouge permet de calculer les droites de régression suivantes\* :

	Fré- quences	( $\text{cm}^{-1}$ )	P	$s_r(\text{cm}^{-1})$
<i>p</i> -YAcPh dans $\text{C}_6\text{H}_6$	$\omega = 13 \sigma_p + 1690$	$< 1^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 1,2$	
<i>p</i> -YAcPh dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\omega = 13 \sigma_p + 1685$	$< 1^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 1,6$	
<i>p</i> -YAcPh solides	$\omega = 15 \sigma_p + 1676$	$5^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 3,0$	
<i>p</i> -YAcPh · $\text{ZnCl}_2$ solides	$\omega = 37 \sigma_p + 1609$	$5^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 1,2$	
<i>p</i> -YAcPh · $\text{TiCl}_4$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\omega = 50 \sigma_p + 1597$	$1^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 1,6$	
<i>p</i> -YAcPh · $\text{TiCl}_4$ solides	$\omega = 61 \sigma_p + 1565$	$< 1^{\circ}/_{\infty}$	$\pm 2,6$	

Il est tout d'abord intéressant de relever que l'effet des substituants en position *para* varie dans le même sens dans les acétophénonnes et dans les composés d'addition, ce qui confirme bien que la coordination de l'accepteur électronique se produit toujours sur le groupe carbonyle.

La valeur  $d\omega/d\sigma_p$  augmente fortement avec la présence d'un accepteur et avec l'électronégativité de cet accepteur. On voit donc que, pour une même variation des effets inductif et mésomérique du substituant, l'influence sur la liaison carbonyle d'un accepteur énergétique tel que  $\text{TiCl}_4$  se montre plus forte que celle d'un accepteur de force moyenne,  $\text{ZnCl}_2$ .

L'action de l'accepteur sur la liaison carbonyle est plus faible pour une acétophénone portant un substituant fortement électron-accepteur ( $-\text{NO}_2$ ) et devient forte pour une acétophénone

\* P = probabilité de signification du coefficient de corrélation linéaire,  $s_r$  = écart standard autour de la droite de régression.

portant un substituant électron-donneur ( $-\text{OCH}_3$ ), comme le fait prévoir l'hypothèse d'une liaison de l'accepteur par fixation d'électrons libres de l'atome d'oxygène, mode de liaison qui produit un déplacement de charge de même sens – mais plus marqué – que celui provoqué par un substituant électron-donneur en position para.

Les droites de régression des solutions diluées d'acétophénonnes (0,02 M dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sont pratiquement parallèles; pour les cétones solides la pente est différente mais la différence est trop petite pour être significative. En revanche, pour les solutions des composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$  (0,02 M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) l'élévation de la fréquence carbonyle perturbée vis-à-vis des composés solides est plus marquée et révèle une différence significative entre les pentes des deux droites de régression. A l'état dissous, les liaisons oxygène-accepteur sont donc relâchées, et cela d'autant plus que la perturbation due à l'accepteur était plus marquée.

Signalons enfin, que les fréquences carbonyle des acétophénonnes *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  donnent également une bonne corrélation linéaire en fonction des potentiels d'ionisation du donneur électronique.

On a, par exemple, pour les composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$ , à l'état solide :

$$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_4) = 874 + 72,8 \cdot (PI) \\ (P = 10^6, s_r = 12 \text{ cm}^{-1}).$$

Autoréferé

## Photographisches Kolloquium der ETH

20. Februar 1964

Dr. H. MEIER (Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg, *Zur spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit anorganischer Halbleiter*)

### I

Die spektrale Abhängigkeit der lichtelektrischen Effekte anorganischer Photoleiter kann durch Zugabe sensibilisierender organischer Farbstoffe dem Absorptionsverlauf der Farbstoffe angeglichen werden. Durch Anwendung von Ultrarotsensibilisatoren ist es dabei möglich, die lichtelektrische Empfindlichkeit von Halbleitern bis in das ultrarote Gebiet auszuweiten, auch wenn die Eigenempfindlichkeit der Halbleiter kaum über das ultraviolette Gebiet hinausreicht. Aus Untersuchungen dieses Effekts, die u. a. von EGGERT, NODDACK, NELSON, TERENIN, PUTZEIKO, AKIMOV, WEST, CARROLL sowie vom Autor zusammen mit W. ALBRECHT durchgeführt wurden, sind die folgenden Gesetzmäßigkeiten ableitbar:

1. Zahlreiche anorganische Photoleiter des *n*- und *p*-Leitungstyps – wie z. B. Silberhalogenide, CdS, ZnO, TIJ u. a. – können sensibilisiert werden.

2. Durch den Sensibilisierungseffekt wird der im Gebiet der Eigenempfindlichkeit vorhandene Leitungsmechanismus der sensibilisierten anorganischen Photoleiter meist nicht geändert. Allein in Silber- und Thalliumhalogeniden wird bei Sensibilisierung mit typischen photographischen Sensibilisatoren eine Änderung des Leitungsmechanismus – d. h. ein Übergang vom *p*- zum *n*-Leitungstyp – beobachtet, ein Vorgang, der von großer Bedeutung für den Prozeß der spektralen photographischen Sensibilisierung sein dürfte.

3. Für die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit können basische, saure und nichtionogene Farbstoffe Verwendung finden. Neben photographischen Sensibilisatoren sensibilisieren auch photographische Desensibilisatoren.

4. Die Wirksamkeit der Sensibilisierung nimmt mit Verringerung der Farbstoffschichtdicke zu. Eine Sensibilisierung mit  $1\mu$  dicken Farbstoffschichten ist aber ebenfalls möglich, wie besonders Untersuchungen am sensibilisierten CdS zeigten.

### II

Für die Erklärung des Effekts werden gegenwärtig vor allem zwei Theorien diskutiert: die Resonanz- oder Energieübertragungstheorie und der Elektronenübertragungsmechanismus.

Nach dem von PUTZEIKO, TERENIN u. a. angenommenen Resonanzmechanismus überträgt das angeregte Farbstoffmolekül die Anregungsenergie über einen Resonanzprozeß auf Elektronen, die in der verbotenen Zone des Halbleiters an Fehlorderungsstellen, Verunreinigungsstufen u. a. angelagert sind, und veranlaßt diese Elektronen hierdurch, in das Leitungsband des Halbleiters überzugehen.

Gegen diesen Mechanismus ist besonders einzuwenden, daß eine Sensibilisierung mit  $1\mu$  dicken Farbstoffschichten gelingt, obwohl nach dem Resonanzmechanismus die Anregungsenergie höchstens in einem Umkreis von 50 Å übertragen werden kann. Da Messungen der thermoelektrischen und photoelektrischen Austrittsarbeiten, der Elektronenaffinitäten, der Bandabstände u. a. sowie die Scheibische Regel auf eine ähnliche energetische Lage der Leitungsbänder in den Farbstoffen und Halbleitern hinweisen, dürfte eine unbedingte Notwendigkeit für die Postulierung des Resonanzmechanismus nicht bestehen.

Die gegenseitige Lage der Energieniveaus in den Halbleitern und den sensibilisierenden Farbstoffen läßt die Diskussion des von GURNEY und MOTT im Jahre 1938 erstmals postulierten – später aber von MOTT widerrufenen – elektronischen Sensibilisierungsmechanismus zu. Nach diesem für die spektrale Sensibilisierung des photographischen Prozesses ausgearbeiteten Mechanismus kommt die Sensibilisierung durch einen Elektronenübergang vom belichteten Farbstoff zum Halbleiter zustande.

Da diese Theorie nicht ausreicht, die Sensibilisierung anorganischer *p*-Leiter oder die Möglichkeit der spektralen Sensibilisierung durch photographische Desensibilisatoren zu erklären, wurde von uns in einer Weiterentwicklung des elektronischen Mechanismus die *pn*-Theorie der spektralen Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit postuliert.

### III

Nach der *pn*-Theorie der spektralen Sensibilisierung wird die Erhöhung der Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentration der anorganischen Photoleiter bei Belichtung der sensibilisierenden Farbstoffe durch eine Art *pn*-Photoeffekt des Systems Halbleiter/Farbstoff verursacht. Als Hinweis für die Möglichkeit dieses Mechanismus lassen sich folgende experimentellen Befunde anführen:

1. Organische Farbstoffe sind Photoleiter des *n*- bzw. *p*-Leitungstyps, wie u. a. Messungen des Hall-Effekts (EPSTEIN, WILDI), der Thermokraft (NELSON u. a.) und der Gasabhängigkeit der Photo- und Dunkelleitfähigkeit der Farbstoffe beweisen. Eine große Zahl von Untersuchungen bestätigt darüber hinaus, daß die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe weitgehend der anorganischer Photoleiter entspricht.

2. Die Kombinationen von Farbstoffen des *n*- und *p*-Leitungstyps – z. B. aus Malachitgrün (*n*-Typ) und einem Mercuryaninfarbstoff (*p*-Typ) – stellen Photoelemente dar, deren Eigenschaften – Richtung des Kurzschlußstromes usw. – mit Hilfe der für *pn*-Übergänge gültigen Theorie erklärt werden können (MEIER, HAUS, 1960).

3. In ähnlicher Weise wie die organischen *pn*-Kombinationen zeigt auch ein aus einer *n*-leitenden CdS-Schicht und einem

*p*-leitenden Farbstoff bestehendes System einen photovoltaischen Effekt. Dieser bereits von NELSON (1956) in einer einfachen Versuchsanordnung beobachtete Effekt wurde von uns (MEIER, ALBRECHT, 1963) in einer dem sensibilisierten CdS-Photoleitungssystem weitgehend nachgebildeten Anordnung – bei der eine durchsichtige Elektrode, eine dünne photoleitende CdS-Schicht, eine Farbstoffschicht und eine weitere Elektrode übereinanderliegen – geprüft.

Das CdS/Farbstoff-System ergibt Photospannungen bis 300 mV, Kurzschlußströme bis  $10^{-8}$  A, der Stromesatz- und -abfall erfolgt unter  $1/100$  sec und die Photostrom- und Photospannungsrichtung deutet auf einen Elektronenübergang vom *p*-leitenden Farbstoff zum *n*-leitenden CdS hin. Auch bei Kombination des CdS mit *n*-leitenden photographischen Desensibilisatoren konnte ein photovoltaischer Effekt beobachtet werden, der jedoch geringer war als bei Verbindung mit *p*-leitenden Farbstoffen.

Da das Aktionsspektrum der Photoleitfähigkeit des sensibilisierten CdS mit der spektralen Empfindlichkeit der CdS/Farbstoff-Photoelemente übereinstimmt, dürfte die Photospannungs- und Photostrombildung der CdS/Farbstoff-Systeme in engem Zusammenhang mit der spektralen Sensibilisierung der CdS-Photoleitfähigkeit stehen.

4. *p*-leitende anorganische Halbleiter (Silberhalogenide) geben bei Kombination mit *n*-leitenden Farbstoffen ebenfalls photovoltaische Effekte, die aufgrund der Photospannungs- und Photostromrichtung einen Elektronenübergang vom *p*-Leiter zum belichteten Farbstoff hin erkennen lassen, was einer Erhöhung der Defektelektronenkonzentration im *p*-Leiter gleichkommt (MEIER, ALBRECHT, 1964).

Aufgrund der genannten experimentellen Zusammenhänge ist es naheliegend, den photovoltaischen *pn*-Photoeffekt der Halbleiter/Farbstoff-Systeme und die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit der Halbleiter – mindestens für den Fall dicker sensibilisierender Farbstoffschichten – auf der Grundlage eines für beide Effekte gültigen Mechanismus zu diskutieren. Da der Halbleiter/Farbstoff-Photoeffekt – z. B. des Systems CdS/Merocyanin – durch die *pn*-Theorie erklärt werden kann, muß sich somit auch die spektrale Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit in ähnlicher Weise deuten lassen. Nach dieser Theorie entsteht im Dunkeln zwischen Halbleiter und Farbstoff ein inneres elektrisches Feld als Resultat eines Elektronenübergangs vom Gebiet der größeren Ladungsträgerdichte zu dem der geringeren Dichte, das dann die im Licht gebildeten Ladungsträger trennt.

Bei Gültigkeit dieser Hypothese würde somit letztlich der Unterschied des elektrochemischen Potentials oder Fermi-Niveaus der Elektronen im Halbleiter einerseits und im Farbstoff andererseits sowie die allgemein vorhandene Tendenz zum Ausgleich dieses Potentials für die Ausbildung eines inneren Feldes und damit für den Elektronenübergang vom belichteten Farbstoff zum Halbleiter (und umgekehrt) – d. h. für die spektrale Sensibilisierung – verantwortlich sein.

Der genannte Mechanismus erklärt eine Reihe experimenteller Beobachtungen, u. a. auch die spektrale Sensibilisierung von *n*-Photoleitern durch photographische Desensibilisatoren und die Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit von Defektelektronenleitern.

Autoreferat

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 22. Februar 1964 in Freiburg

### Geschäftlicher Teil

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

## Wissenschaftlicher Teil

### Hauptvortrag

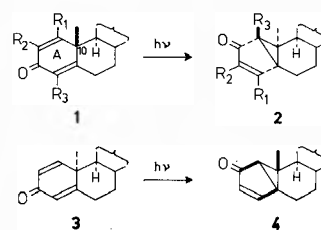
C. K. INGOLD (University College, London), *Organo-Metal Substitution*

### Kürzere Vorträge

R. WENGER, K. SCHAFFNER und O. JEGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Neuere Entwicklungen in der Photochemie der gekreuzt konjugierten Steroid-Dienone*

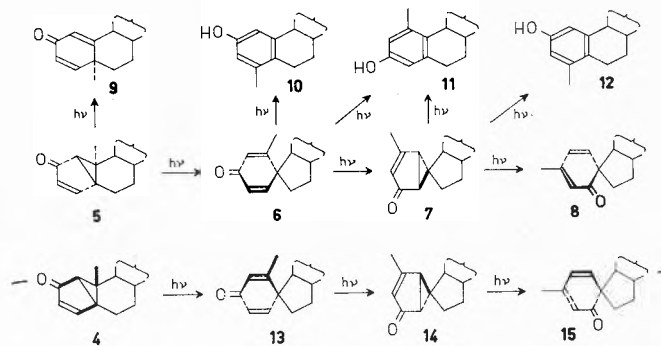
In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> über das photochemische Verhalten von *O*-Acetyl-1-dehydro-testosteron (1;  $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ) in Dioxanlösung waren fünf ketonische (5 bis 9) und vier phenolische Photoisomeren (u. a. 10 bis 12) dieses Dienons isoliert worden. In Fortsetzung dieser Untersuchungen sind nun die lichtinduzierten Umsetzungen von Ring-A-Dienonen vom Typus (1) und (3) in Dioxanlösung ergänzend bzw. neu bearbeitet worden. Ungeachtet des Substitutionsgrades des Ring-A-Chromophors und der Konfiguration von C-10 wurden alle untersuchten Dienone ausschließlich und stereospezifisch in die ketonischen Isomeren vom Typus (2) bzw. (4) umgewandelt (Schema 1). Es betrifft dies: (1) ( $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ), (1) ( $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$ )<sup>2</sup>, (1) ( $R_2 = CH_3, R_1 = R_3 = H$ )<sup>3</sup> (1) ( $R_3 = CH_3, R_1 = R_2 = H$ ) und (1) ( $R_2 = R_3 = CH_3, R_1 = H$ )<sup>4</sup>, (3).

Schema 1



Alle Photoketone vom Typus (2) und (4) werden im UV-Licht weiterisomerisiert. So konnten für die Ketone (4) und (5) die im Schema 2 dargestellten, lichtinduzierten Umlagerungsschritte experimentell bewiesen werden. Alle Umwandlungen ließen sich sowohl mit Licht von 2537 Å ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung) als auch  $> 2800$  Å ( $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) erzielen. Die beiden Reaktionsschritte (5)  $\rightarrow$  (6)  $\rightarrow$  (10) können zudem auch thermisch oder durch Behandlung mit Säure<sup>5</sup> durchgeführt wer-

Schema 2



<sup>1</sup> H. DUTLER, C. GANTER, H. RYF, E. C. UTZINGER, K. WEINBERG, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2346.

<sup>2</sup> Resultat von J. FREI.

<sup>3</sup> C. GANTER, F. GREUTER, D. KÄGI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 627.

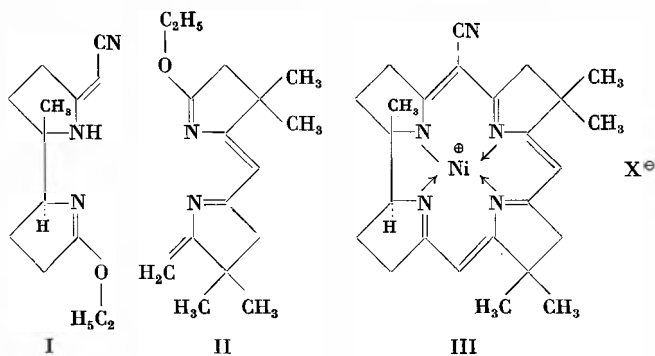
<sup>4</sup> K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 236.

<sup>5</sup> Resultat von M. MILJKOVIĆ.

den. Die in den Schemas 1 und 2 wiedergegebenen Partialformeln der Photoisomeren von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (inklusive Methylhomologen) und dessen  $10\alpha$ -Isomeren sind bis auf die Stereochemie der Produkte (7), (8), (14) und (15) bewiesen. Die Konfigurationszuteilung für das quaternäre Kohlenstoffatom des spirozyklischen Ringsystems in diesen Formeln wurde unter der plausiblen Voraussetzung getroffen, daß auch der Bildung dieser Produkte eine durchgehend stereospezifische Folge von 1,2-Umlagerungen zu Grunde liegt.

Autoreferat

E. BERTELE, R. SCHEFFOLD, M. PESARO, I. FELNER und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Über Metallkomplexe des trans-1,8,8,13,13-Pentamethyl-5-cyan-corrins*

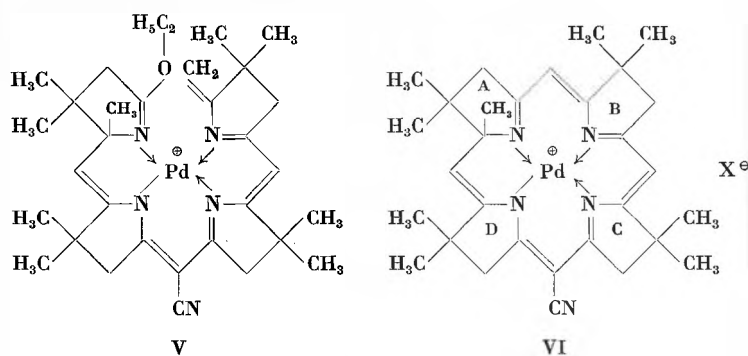
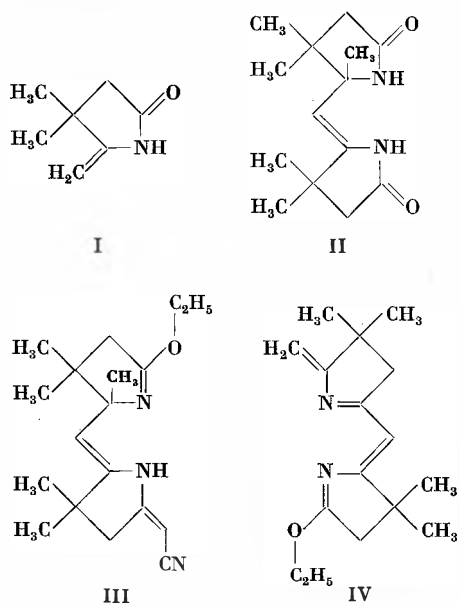


Mit der Vereinigung der beiden Komponenten I und II zum Nickel(II)-Komplex III des im Titel genannten Corrinderivates ist erstmals die Synthese eines Metallkomplexes der Corrinreihe gelungen. Die Konstitution des synthetischen Komplexes III ( $X = Cl$ ) ist durch eine von Professor J. DUNITZ und Dr. E. MEYER durchgeführte Röntgenanalyse bestätigt.

Vorläufige Publikation in *Angew. Chem.*, Mai 1964.

Autoreferat

H. GSCHWEND, R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Synthese von Metallkomplexen eines neuartigen porphinoïden Ligandsystems*



Das bei der Synthese des Corrinsystems zum Aufbau der Ringe B und C (vgl. IV) verwendete Ausgangsprodukt I läßt sich durch Säure praktisch quantitativ zur Verbindung II dimerisieren. Im Zusammenhang mit der Problemstellung, Dimerisationsprodukte solchen Typus als Zwischenprodukte mit den Ringen A und D für den Aufbau von Corrinderivaten zu nutzen, ist das Dimere II in Verbindung III umgewandelt worden. Deren baseninduzierte Kondensation mit der Komponente IV und anschließende Komplexierung mit  $(PdCl_4)(NH_4)_2$  führte zum kristallisierten Komplex V, welcher sich mit Kalium-tert.-butylat in hoher Ausbeute zu VI zyklisieren ließ. Das Ligandensystem des Palladiumkomplexes VI enthält einen bisher unbekannt, der Oxydationsstufe der Octahydroporphyrine angehörenden Chromophor.

Ausführliche Publikation in *Helv. Chim. Acta.*

Autoreferat

G. BRUNISHOLZ, J. P. QUINCHE et R. MORET (Université de Lausanne), *Sur le fractionnement des terres rares par cristallisation de leurs nitrates hexahydratés et des nitrates doubles des terres rares et de zinc*

Le fractionnement des terres rares par cristallisation est particulièrement efficace lorsqu'on a affaire à des systèmes présentant une lacune de miscibilité dans les phases solides. Cependant, il est indispensable de connaître les diagrammes de solubilité correspondants si on veut tirer pleinement profit de ce phénomène. On a pu déduire des procédés en cycle pour le fractionnement de divers mélanges de terres rares par cristallisation des chlorures<sup>1</sup>, des nitrates<sup>2</sup>, ou des sels complexes de l'acide éthylène diamine-tétraacétique<sup>3</sup>.

Un autre exemple de l'utilité des diagrammes de solubilité pour l'élaboration de procédés de séparation concerne le fractionnement de mélanges riches en samarium et gadolinium. Il est connu que cette paire d'éléments est assez difficile à séparer. L'étude des systèmes de solubilité  $Zn^{++}-Sm^{+++}-NO_3^-H_2O$  et  $Zn^{++}-Gd^{+++}-NO_3^-H_2O$  a démontré que le sel double  $2Sm(NO_3)_3, 3Zn(NO_3)_2, 24H_2O$  possède une solubilité incongruente à  $20^\circ$  et qu'il n'existe pas de sel de gadolinium correspondant à cette température. Nous en avons déduit que le sel double de samarium ne pourrait incorporer qu'une quantité relativement faible de gadolinium lorsqu'on le cristallise en présence de cet élément. Ceci a été confirmé par le diagramme de solubilité du système quaternaire  $Zn^{++}-Sm^{+++}-Gd^{+++}-NO_3^-H_2O$ <sup>4</sup>. On a pu en tirer les données numériques nécessaires (rapport zinc/terres rares, quantité d'eau) pour la réalisation

<sup>1</sup> N. NOZARI, thèse de doctorat, Lausanne 1961.

<sup>2</sup> J. P. QUINCHE, thèse de doctorat, Lausanne 1962.

<sup>3</sup> Par exemple *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1927.

<sup>4</sup> R. MORET, thèse de doctorat, Lausanne 1963.

	La	Nd	Sm	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Yb
Mélange initial	0,4	4,0	58,6	22,3	1,5	9,3	3,1	0,6		tr.
Crist. du sel double										
Cr 2 II 1	0,8	6,5	80,1	12,6	—	—	—	—	—	—
E 2 II 2	—	—	1,8	41,7	4,0	38,8	10,8	0,9	1,7	tr.
Crist. des nitrates										
Cr 2 II 1	0,2	4,8	68,0	22,6	0,8	2,1	1,6	—	—	—
E 2 II 2	0,8	3,8	34,7	24,3	1,7	28,7	4,7	1,4	—	tr.

Valeurs en atom.-%; tr. = traces

d'un procédé de cristallisation en cycle pour la séparation du samarium d'avec le gadolinium. Les données peuvent être appliquées à des mélanges contenant, outre ces deux éléments, d'autres terres rares.

Le tableau ci-dessous montre l'effet de séparation qui a été obtenu en trois opérations seulement; à titre de comparaison, on y trouve les résultats obtenus par la cristallisation du nitrate hexahydraté du même mélange.

La fraction de tête contient environ les  $\frac{4}{5}$  des terres rares introduites à chaque cycle. La solution de roulement constituée par le mélange des fractions intermédiaires s'enrichit d'abord en gadolinium et en yttrium, de sorte qu'il faut changer un peu les conditions d'opération dès le 6<sup>e</sup> cycle.

L'analyse des éléments des terres rares a été effectuée par chromatographie sur échangeurs d'ions dans colonne capillaire<sup>5</sup>.

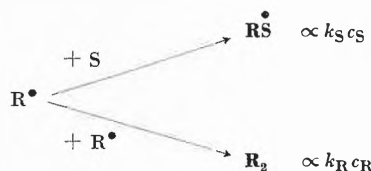
<sup>5</sup> *Chimia* 14 (1960) 343 et 15 (1961) 313.

*Autoréférent*

W. HAERDI (Laboratoire de Chimie Analytique et de Chimie Minérale de l'Université de Genève), *Sur la détermination nomographique des interférences et des limites de dosage des éléments par spectrométrie gamma, après activation neutronique* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 18 [1964] 138 veröffentlicht).

J. HOIGNÉ (Physikalisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Chemische Reaktionen in den Reaktionsbezirken «spurs» ionisierender Strahlung*

Ionisierende Strahlung erzeugt in flüssigen Kohlenwasserstoffen u. a. Radikalteilchen. Diese werden entweder über Radikal-Radikal-Reaktionen direkt Produkte bilden oder sich an einen Radikalfänger anlagern. Fügt man dem radiolytischen System einen geeigneten Radikalfänger zu (S), so kann man die Kinetik der Produktbildung in bezug auf die konkurrierende Reaktion direkt messen.



Die hochenergetische Strahlung hat aber die Eigenart, daß sie die Energie – im mikroskopischen Maßstab betrachtet – inhomogen an die Lösung abgibt: in den Ionisationsbahnen der Strahlung und in den «spurs» sekundärer Elektronen. Da die zwei obengenannten Reaktionen verschiedene Reaktionsordnungen bezüglich der primär gebildeten Radikalteilchen (R)

besitzen, wird die Produktbildung von der anfänglichen Inhomogenität der Konzentrationsverteilung beeinflusst. Die Auswirkung auf die Reaktionskinetik kann auf Grund eines Diffusionsmodells, das von GANGULY und MAGEE berechnet und von BURNS für den Fall organischer Flüssigkeiten diskutiert wurde, abgeschätzt werden. Die experimentell gemessenen Produktbildungen in aromatischen Lösungsmitteln sind mit diesem Modell mindestens in guter qualitativer Übereinstimmung. Dies wird auf Grund von Messungen an geeigneten Radikalreaktionen in aromatischen Lösungsmitteln (dabei ist das Lösungsmittel selbst der Radikalfänger) gezeigt: die Wasserstoff- und die Benzyltoluolbildung in Toluol verändern sich in der zu erwartenden Weise mit der Ionisationsdichte der Strahlung (0,02 eV/Å – 16 eV/Å). Auch die Benzylbenzolbildung, die in den Benzol-Toluol-Mischungen beobachtet wird, ist am einfachsten mit der Annahme einer Radikal-Radikal-Reaktion, die sich nur in den inhomogenen Reaktionsbezirken abspielen kann, denkbar.

Die Meßresultate erlauben eine Abschätzung der Radikalkonzentration innerhalb der inhomogenen Bezirke<sup>1</sup>.

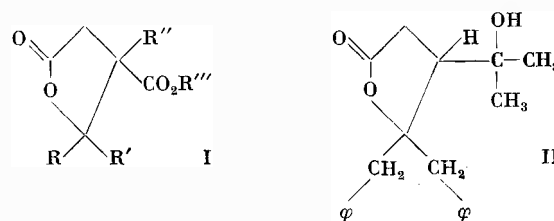
<sup>1</sup> J. HOIGNÉ, W. G. BURNS, W. R. MARSH und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 247; J. HOIGNÉ und T. GÄUMANN, *ibid.*, 590.

*Autoréferat*

B. GASTAMBIDE, FRANÇOISE WARGNIER et J. BLANC (Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif sur Yvette, S. et O., France), *Sur l'acidité inattendue des hydrogènes de certains cycles  $\gamma$ -lactoniques saturés*

Les esters paraconiques I réagissent avec l'iodure de méthylmagnésium en donnant une molécule de méthane. Ceci est du:

1. à l'existence d'un hydrogène acide porté par le cycle lactonique, existence qui peut être démontrée par deutération
2. à l'ouverture du cycle lactonique en acide éthylénique



On peut expliquer de la même manière le fait que la lactone-alcool II donne, sous l'action de l'organomagnésien, deux molécules de méthane. Il est cependant possible, dans ce dernier cas, d'envisager une réaction de métallation intramoléculaire.

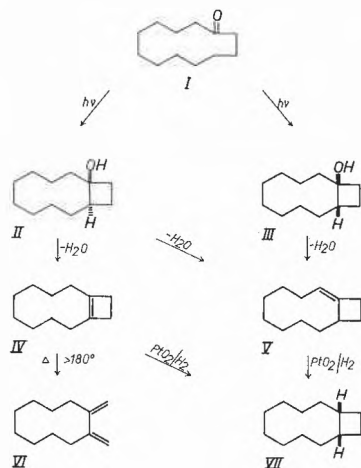
*Autoréférent*

K. H. SCHULTE-ELTE und G. OHLOFF (Laboratoire d'Etudes des Procédés, Firmenich & Cie, La Plaine-Genève), *Photolyse von Cyclododecanon (I)*<sup>1</sup>

Cyclododecanon (I) wird nach unseren Untersuchungen durch UV-Belichtung in Cyclohexan mit der für Ketonphotolysen ungewöhnlich hohen Quantenausbeute von  $\sim 0,35$  photolysiert.

Bei der Bestrahlung einer 10prozentigen Lösung von I in Cyclohexan mit einem Hg-Hochdruckbrenner bei 15° (bzw. 65°) unter Argon in Quarzgefäßen erhielten wir als Hauptprodukte die bisher unbekannteren stereoisomeren Alkohole *trans*-Bicyclo-(8,2,0)-dodecanol-(1)\* [II] (Smp. 48 bis 49°; 64% [63%] der Theorie) und *cis*-Bicyclo-(8,2,0)-dodecanol-(1) [III] (Smp. 29 bis 31°; 11% [14%] der Theorie). Daneben entstanden 7% (4%) Cyclododecanol (Smp. 80°)<sup>2</sup> und 8% (12%) Dodecen-(11)-on-(2) (Smp. 2°; Semicarbazon; Smp. 113°<sup>3</sup>), wobei letzteres unter den Belichtungsbedingungen hauptsächlich eine weitere Fragmentierung in Aceton und Nonadien-(1,8) ( $n_D^{20}$  1,4298;  $d_4^{20}$  0,7586<sup>4</sup>) erfuhr.

Die Konstitutionen\* der Alkohole II und III ergeben sich aus den folgenden Übergängen. *trans*-Alkohol II ließ sich durch säurekatalysierte Dehydratation (KHSO<sub>4</sub>, 140–150°) in ein Olefingemisch überführen, in dem die isomeren Bicyclododecene IV ( $n_D^{20}$  1,4982;  $d_4^{20}$  0,9128) und V ( $n_D^{20}$  1,5050;  $d_4^{20}$  0,9020) als Hauptreaktionsprodukte vorlagen. Alkohol III lieferte dagegen praktisch nur Olefin V, was hier auf die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe schließen läßt. IV zeigte die für Cyclobutenverbindungen charakteristische thermische Labilität<sup>5</sup> und lagerte sich bereits oberhalb 180° quantitativ in das Dien VI ( $n_D^{20}$  1,5503;  $d_4^{20}$  0,9188; Maleinsäureanhydrid-Addukt: Smp. 133°) um. Das Bicyclododecen V war dagegen thermisch bis



\* Anmerkung bei der Korrektur (30. April 1964): Im Laufe unserer weiteren Untersuchungen fanden wir, daß sowohl die LiAl<sub>4</sub>-Reduktion des aus V erhaltenen Epoxyds als auch die Hydroborierung von IV ausschließlich zu dem photolytisch aus I gebildeten Alkohol mit dem Smp. 48–49° zurückführte. Diesem muß daher die *cis*-Konfiguration zugeordnet werden und im Formelschema sind II und III auszutauschen. Die Entstehung von IV aus dem *cis*-Alkohol ist somit nur über eine *cis*-Eliminierung zu verstehen.

<sup>1</sup> Eine ausführliche Arbeit über dieses Thema ist in Vorbereitung und soll in der *Helv. Chim. Acta* zum Abdruck gelangen.

<sup>2</sup> M. KOBELT, P. BARMANN, V. PRELOC und I. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 256.

<sup>3</sup> N. POLGAR und R. B. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1945, 394

<sup>4</sup> A. J. VAN PELT und J. P. WIBAUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 60 (1941) 61.

<sup>5</sup> E. VOGEL, *Angew. Chem.* 68 (1956) 189; *Liebigs Ann. Chem.* 615 (1958) 14.

300° stabil, was das Vorliegen einer Cyclobutenverbindung ausschließt<sup>5</sup>.

Die katalytische Hydrierung (PtO<sub>2</sub>, Eisessig) sowohl von IV als auch V führte fast ausschließlich zum *cis*-Bicyclo-(8,2,0)-dodecan [VII] ( $n_D^{20}$  1,4869;  $d_4^{20}$  0,8976).

Die Konstitutionen der beschriebenen Verbindungen wurden durch ihre IR-, NMR- und MS-Spektren bestätigt.

Cyclododecanon (I) zeigt somit bei der UV-Bestrahlung hauptsächlich die von einfachen azyklischen Ketonen mit einem  $\gamma$ -ständigen Wasserstoff her bekannten Photolysereaktionen der Cyclobutanbildung<sup>6</sup> und der Fragmentierung<sup>7</sup>. Es unterscheidet sich darin vom Cyclododecanon, das in UV-Licht mit den  $\epsilon$ -H-Atomen unter Bildung der stereoisomeren 9-Dekalole<sup>8</sup> reagiert<sup>9</sup>.

Während bei der Photolyse azyklischer Ketone mit  $\gamma$ -H-Atomen maximal 17% Cyclobutanole erhalten wurden<sup>6</sup>, stellt die Cyclobutanbildung aus I mit 77% der Theorie die Hauptreaktion dar. Umgekehrt wird die bei den azyklischen Ketonen vorherrschende Fragmentierungsreaktion hier zur Nebenreaktion.

Dies läßt sich in gewisser Weise dann erklären, wenn man sowohl für die Fragmentierungsreaktion<sup>10</sup> als auch für die Cyclobutanbildung<sup>11</sup> einen bereits früher diskutierten zyklischen Reaktionsablauf gelten läßt.

Wie Modellbetrachtungen von I erkennen lassen, ist hierbei aus sterischen Gründen einer 4-Zentren-Reaktion (Cyclobutanbildung) vor dem Ablauf eines 6-Zentren-Prozesses (Fragmentierungsreaktion) der Vorzug zu geben.

<sup>6</sup> N. C. YANG und D. H. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2913.

<sup>7</sup> R. G. W. NORRISH, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 1521.

<sup>8</sup> M. BARNARD und N. C. YANG, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 302; vgl. zur Stereochemie W. A. NOYES, G. S. HAMMOND und J. N. PITTS jr., *Advances in Photochemistry*, Vol. I, Interscience Publishers, 1963, S. 372.

<sup>9</sup> Über eine gleichartige transannulare Photoreaktion wird beim Cyclooctanon berichtet [8]; jedoch ist die Konstitution des entstehenden bicyklischen Alkohols nicht bekannt.

<sup>10</sup> W. DAVIES und W. A. NOYES jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2153.

<sup>11</sup> P. BUCHSCHACHER, M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2122; J. ORBAN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3033.

Autoréferé

K. H. SCHULTE-ELTE und G. OHLOFF (Laboratoire d'Etudes des Procédés, Firmenich & Cie, La Plaine-Genève), *Intramolekulare En-Synthese photoaktivierter Carbonylverbindungen*<sup>1</sup>

Aus den Photolyseprodukten des (6S)-(+)-2,6-Dimethylocten-(7)-ons-(3) ( $[\alpha]_D^{20}$ : + 9,8°) wurden 7% (-)-1-Hydroxy-1-isopropyl-2-vinyl-2-methyl-cyclobutan ( $[\alpha]_D^{20}$ : - 7,4°) und 2,5% (4S)-(+)-Terpinenol-(4) ( $[\alpha]_D^{20}$ : + 27,1°)<sup>2</sup> isoliert. Die Entstehung dieser Produkte unter Retention der Konfiguration zeigt, daß die Ablösung des  $\gamma$ -H-Atoms<sup>3</sup> in beiden Fällen stereospezifisch erfolgt und die Photoreaktionen einstufig, d. h. ohne zwischenzeitliches Auftreten freier Radikale<sup>4</sup>, verlaufen sein müssen.

<sup>1</sup> Eine Kurzmitteilung hierüber ist an die *Tetrahedron Letters* zum Druck gegeben worden.

Die vorliegende Arbeit wird *in extenso* in der *Helv. Chim. Acta* publiziert werden.

<sup>2</sup> Für das (-)-Terpinenol-(4) wurde die R-Konfiguration ermittelt, worüber wir demnächst ausführlich in der *Helv. Chim. Acta* berichten werden.

<sup>3</sup> N. C. YANG und D. H. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2913.

<sup>4</sup> N. C. YANG, A. MORDUCHOWITZ und D. H. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, (1963) 3033.

In Abhängigkeit davon, ob die Vinylgruppe am photochemischen Reaktionsgeschehen teilnimmt, wird wie im Falle der Cyclobutanol-Bildung ein Vier-Zentren-Prozess<sup>5</sup> ablaufen, während die Entstehung des optisch aktiven Terpinenol-(4) durch einen Sechs-Zentren-Prozess erklärt wird. Bei letzterem Reaktionstyp handelt es sich um eine indirekt substituierte Addition in der Allylstellung (En-Synthese).

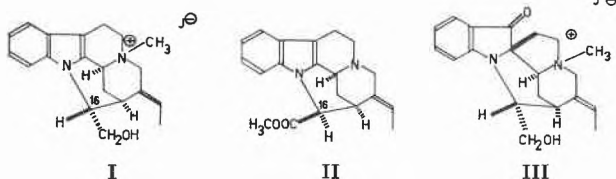
Das nach der Photolyse wiedergewonnene Ausgangsketon war zum großen Teil racemisiert, was etwa dem Verlust an optischer Aktivität bei den Reaktionsprodukten entsprach.

<sup>5</sup> J. ORBAN, K. SCHAFFNER und O. JECER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3033.

Autoreferat

D. SCHUMANN, M. HESSE und W. v. PHILIPSBORN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Die Strukturen der Indolalkaloide Pleiocarpamin, C-Mavacurin und C-Fluorocurin*

Pleioarpamin, ein kürzlich aus *Pleiocarpa mutica* BENTH. und *Hunteria eburnea* PICHON isoliertes Indolalkaloid, wurde chemisch eingehend untersucht. Basenkatalysierte Epimerisierung führte zu 16-epi-Pleioarpamin, welches mit Lithiumaluminiumhydrid zu 16-epi-Pleioarpaminol reduziert wurde. Das N<sub>(b)</sub>-quartäre Methojodid dieser Verbindung erwies sich mit dem aus Calebassen-Curare und südamerikanischen Strychnosarten isolierten C-Mavacuriniodid als in jeder Beziehung identisch. Die in der früher für C-Mavacurin vorgeschlagenen Strukturformel nicht zugeordnete Hydroxylgruppe ist somit primärer Natur. Für das Alkaloid wird die modifizierte Formel I und für Pleioarpamin II vorgeschlagen. Dem schon früher mit C-Mavacurin korreliertem Calebassenalkaloid C-Fluorocurin kommt deshalb Formel III zu. Weitere chemische Transformationen stützen diese Formeln und ermöglichen die Ableitung der relativen Stereochemie der Alkaloide.



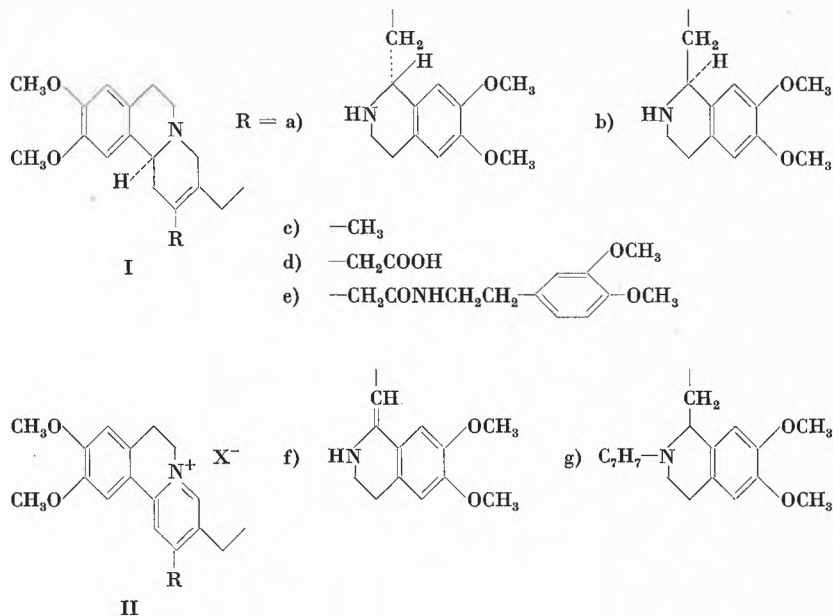
Die Massenspektren der drei Alkaloide und ihrer Derivate stehen im Einklang mit den aufgestellten Formeln. 100-MHz-Protonenresonanzspektren zusammen mit Spin-Entkoppelungs-Experimenten erlaubten die Identifizierung aller für das Ringgerüst charakteristischen Protonen und eine unabhängige Ableitung der stereochemischen Verhältnisse<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> M. HESSE, W. v. PHILIPSBORN, D. SCHUMANN, G. SPITELLER, M. SPITELLER-FRIEDMANN, W. I. TAYLOR, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 47, (1964) 878.

Autoreferat

M. GERECKE und A. BROSSI (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Emetinverbindungen mit aromatischem Ring C<sup>1</sup>*

Rac. 2-Dehydro-isoemetin Ib wird bei 40° mit Quecksilber-II-acetat zu dem Trisdehydroemetinium-salz IIb dehydriert. IIb läßt sich mit NaBH<sub>4</sub> zu einem 1:1-Gemisch von rac. 2-Dehydro-emetin Ia und von Ib reduzieren.



IIb zerfällt leicht in IIc und 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-iso-chinolin. IIc entsteht auch durch Hg(OAc)<sub>2</sub>-Dehydrierung von Ic oder Id. IIc und Homoveratrylisocyanat kondensieren sich zu IIe, das mit POCl<sub>3</sub> zu II f zyklisiert wird. Mit NaBH<sub>4</sub> wird II f zu Ia + Ib, katalytisch (H<sub>2</sub>/Pt) wird es zu IIb reduziert. IIc und 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-iso-chinoliniumbromid kondensieren sich in wässrigen Basen zu IIg, das mit NaBH<sub>4</sub> zu 2'-Benzyl-2-dehydro-emetin und 2'-Benzyl-2-dehydro-isoemetin (Ig) reduziert werden kann. IIg wird katalytisch (H<sub>2</sub>/Pd) zu IIb, Ig zu Ia und Ib entbenzyliert.

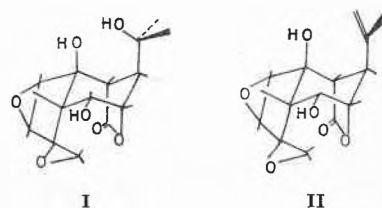
<sup>1</sup> Über diese Untersuchungen soll in den *Helv. Chim. Acta* ausführlich berichtet werden.

Autoreferat

M. BIOLLAZ et D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Structure de l'hyénanchine, principe amer de l'Hyenanche globosa* LAMB.

La dégradation chimique de l'hyénanchine, constituant amer principal des fruits de *l'Hyenanche globosa* LAMB (Euphorbiacées), permet de lui attribuer la structure I (ou forme antipode), dans laquelle seule la configuration de l'époxyde di-secondaire reste indéterminée. Cette conclusion a été confirmée par corrélation chimique de l'hyénanchine avec la tutine (II ou forme antipode), principe amer caractéristique de plusieurs Coriariacées, dont la structure a été établie récemment par CRAVEN (*Nature* 197 [1963] 1193) ainsi que par MACKAY et MATHIESON (*Tetrahedron Letters* 1963, 1399). Par la suite, l'un des constituants secondaires des fruits de *l'Hyenanche globosa* LAMB a été identifié à la tutine.

Publication in extenso dans *Helv. Chim. Acta*.

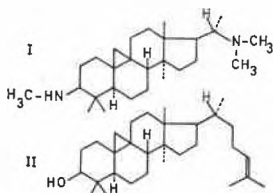


Autoréfé

J. P. CALAME und D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Die Struktur des Alkaloids L aus Buxus sempervirens L.*

Extraktion der Blätter von *Buxus sempervirens* lieferte ein komplexes Gemisch von Alkaloiden, aus welchem u. a. eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{27}H_{48}N_2$ ,  $F = 200$  bis  $202^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +80^\circ$  isoliert wurde, die mit dem früher von SCHLITTLER *et al.* (*Helv. Chim. Acta* 32 [1949] 2209) beschriebenen Alkaloid L identisch sein dürfte.

Durch Kombination von orientierenden chemischen Vorversuchen und physikalisch-chemischen Methoden konnte für diese Verbindung die arbeitshypothetische Strukturformel I aufgestellt werden. Deren Gültigkeit wurde in der Folge durch eine eindeutige Partialsynthese des Alkaloides aus Cycloartenol (II) gesichert.

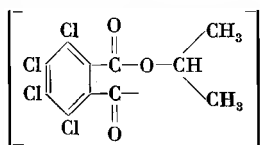


Eine ausführliche Publikation erscheint in *Helv. Chim. Acta*.  
Autoreferat

ST. GUTTMANN et J. PLESS, (Laboratoires de Chimie Pharmaceutique, Sandoz S. A., Bâle), *Sur la protection du groupe guanido de l'arginine en synthèse peptidique*

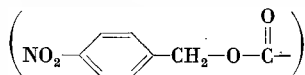
Aucun des groupes utilisés jusqu'ici pour la protection de la fonction guanido de l'arginine au cours de la synthèse peptidique n'étant entièrement satisfaisant, les auteurs ont essayé à cet effet toute une série d'autres groupes protecteurs. Deux de ceux-ci se sont montrés particulièrement intéressants:

Le groupe *isopropoxyloxy-carbonyl-2-tétrachloro-3,4,5,6-benzoyloxy*



assure grâce à sa forte acidité une diminution suffisante de la basicité du groupe guanido. Son indifférence à l'hydrogénation et sa stabilité en milieu acide anhydre (acide trifluoroacétique ou solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique) permet la scission sélective des groupes carbobenzyloxy (CBO-) ou carbo-tert.-butyloxy-(CTB-) utilisés pour la protection des fonctions amino. Par contre, un court traitement par l'acide acétique aqueux bouillant le scinde quantitativement.

Le groupe *p-nitro-benzyloxy-carbonyl*<sup>1</sup>



offre également une protection suffisante de la fonction guanido et possède le grand avantage de ne pas subir d'acidolyse lors d'un traitement par l'acide trifluoroacétique ou par une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique, ce qui permet la scission sélective des groupes CBO- ou CTB- protégeant les fonctions amino. Le groupe *p-nitro-benzyloxy-carbonyl* est scindé beaucoup plus facilement que le groupe CBO- par hydro-

<sup>1</sup> D. T. GISH et F. H. CARPENTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5872.

génation catalytique, ce qui rend possible son utilisation dans la synthèse de peptides à longue séquence.

Ces deux groupes protecteurs ont été utilisés dans la synthèse de peptides possédant la séquence 1-24 de l'ACTH ainsi que dans celle d'homologues supérieurs de ceux-ci.

Une description détaillée fera l'objet d'une publication ultérieure.  
Autoréférent

H. HOPFF (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Über neue Reaktionen der Hexaalkylbenzole* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 18 [1964] 140 veröffentlicht).

H. LAPIN (Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, Paris), *Utilisation du bromure de (méthoxy-6 naphthyl-2) magnésium dans quelques synthèses organiques. Nouvelle préparation de l'équilénine avec le noyau C «ouvert»* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 18 [1964] 141 veröffentlicht).

P. GUYER und H. J. MERZ (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Zur Kenntnis der partiellen katalytischen Hydrierung von Nitrocyclohexan* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 18 [1964] 144 veröffentlicht).

G. GUT (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Vanadioxid-Katalysatoren bei der Oxydation von Aromaten* (wird später als Kurze Mitteilung im nächsten Heft erscheinen).

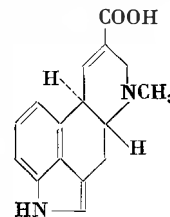
E. SCHREIER und H. KOBEL (Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien der Sandoz AG, Basel), *Über ein neues natürliches Ergolin-Derivat*

Aus Sklerotienmaterial des weitverbreiteten Paspalum-Mutterkorns konnten mehrere hundert Stämme isoliert und unter geeigneten Bedingungen in Submerskultur gezüchtet werden. Auf Grund der papierchromatographisch ermittelten Alkaloidspektren der Kulturfiltrate dieser *Claviceps-paspali*-Stämme ließen sich die drei folgenden chemischen Hauptgruppen unterscheiden:

1. Rasse (98% aller untersuchten Stämme) weist als Hauptalkaloide das Amid und das Methylcarbinolamid der Lysergsäure und Isolysergsäure auf. Diesem Typ sind die bereits bekannten Stämme von CHAIN, TONOLO *et al.*<sup>1</sup> und von GRÖGER *et al.*<sup>2</sup> zuzuordnen.

2. Rasse (neu, selten; Herkunft Argentinien) produziert als Hauptalkaloide Ergobasin und Ergobasinin.

3. Rasse (neu, selten; Herkunft Portugal) bildet fast ausschließlich saure Produkte, die auf Grund der papierchromatographischen Analyse zuerst als Lysergsäure und Isolysergsäure



<sup>1</sup> F. ARCAMONE, E. B. CHAIN, A. FERRETTI, A. MINGHETTI, P. PENNELLA, A. TONOLO und L. VERO, *Proc. Roy. Soc. (Ser. B)* 155 (1961) 26.

<sup>2</sup> D. GRÖGER und V. E. TYLER jr., *Lloydia* 26 (1963) 174.

angesprochen wurden. Geringe Mengen freier Lysergsäure sind bereits früher in Mischkulturen von *Claviceps purpurea* und von *Claviceps* aus *Pennisetum typhoideum* nachgewiesen worden<sup>3</sup>.

Die präparative Isolierung der Säuren aus dem Kulturfiltrat (Gehalt 500 bis 650 mg/l) der dritten Rasse gelang z. B. durch Verwendung saurer Kationenaustauscher. Das auf diese Weise gewonnene, kristallisierte Produkt war aber nicht wie erwartet ein Gemisch von Lysergsäure und Isolysergsäure, sondern bestand zur Hauptsache (> 70 %) aus der bisher unbekanntem 6-N-Methyl- $\Delta^{8,9}$ -ergolen-8-carbonsäure. Die Strukturermittlung dieser Verbindung beruht neben spektroskopischen Untersuchungen auf der Umwandlung in Lysergsäure, die sich sehr leicht mit verdünnter Lauge durchführen ließ, und auf dem Nachweis von Elymoclavin im Reaktionsgemisch, das bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des  $\Delta^{8,9}$ -Säure-methylesters gebildet wurde.

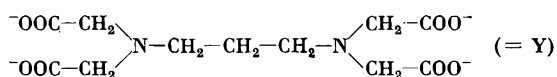
Eine ausführliche Mitteilung wird in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

<sup>3</sup> C. I. ABOU-CHAAR, L. R. BRADY und V. E. TYLER jr., *Lloydia* 24 (1961) 89.

Autoreferat

G. ANDEREGG und F. L'EPLATTENIER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Bildungskonstanten von Metallkomplexen mit Trimethylendiamin-tetraessigsäure*

Die Lösungsstabilität der Metallkomplexe von Trimethylendiamintetraacetat:



wurde untersucht.

Die erhaltenen Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Stabilitätskonstanten bei 20° und  $\mu = 0,1$  ( $\text{KNO}_3$ )

$$K_{\text{MHY}}^{\text{M}} = [\text{MHY}] / [\text{M}] [\text{HY}]; \quad K_{\text{MHY}}^{\text{H}} = [\text{MHY}] / [\text{MY}] [\text{H}]; \quad K_{\text{MY}} = [\text{MY}] / [\text{M}] [\text{Y}]$$

$pK$  von  $\text{H}_4\text{Y}$ : 10,46; 8,02; 2,47; 1,88

Metallion	$\log K_{\text{MHY}}^{\text{M}}$	$\log K_{\text{MHY}}^{\text{H}}$	$\log K_{\text{MY}}$
$\text{Mg}^{2+}$	3,05	7,30	6,21
$\text{Ca}^{2+}$	3,16	6,34	7,28
$\text{Sr}^{2+}$	2,58	7,76	5,28
$\text{Ba}^{2+}$	2,21	8,72	3,95
$\text{Mn}^{2+}$	4,82	5,29	9,99
$\text{Fe}^{2+}$	6,30	3,34	13,42
$\text{Co}^{2+}$	7,4	~ 2,4	15,55
$\text{Ni}^{2+}$	9,9	~ 2,2	18,15
$\text{Cu}^{2+}$	10,7	~ 2,2	18,92
$\text{Zn}^{2+}$	7,3	~ 2,5	15,26
$\text{Cd}^{2+}$	6,5	3,06	13,90
$\text{Pb}^{2+}$	7,18	3,86	13,78
$\text{Hg}^{2+}$	13,46	4,0	19,92
$\text{Fe}^{3+}$	13,59	2,45	21,61
$\text{Al}^{3+}$		~ 2,5	16,32
$\text{La}^{3+}$	5,44	4,67	11,23
$\text{Ce}^{3+}$	5,84	4,55	11,70
$\text{Nd}^{3+}$	5,99	4,09	12,34
$\text{Sm}^{3+}$		< 3,5	13,14
$\text{Eu}^{3+}$		< 3,7	13,54
$\text{Gd}^{3+}$		< 3	13,76
$\text{Y}^{3+}$		< 3	14,33
$\text{Dy}^{3+}$		< 3	14,67
$\text{Er}^{3+}$		< 3	15,12
$\text{Yb}^{3+}$		< 3	15,91

Ein Vergleich mit den entsprechenden Zahlen für die Äthylendiamintetraacetat-Komplexe zeigt, daß der Chelateffekt<sup>1</sup> bei den verschiedenen Metallionen, entgegen den Erwartungen, nicht gleich groß ist.

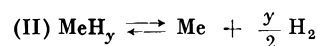
Ein ausführlicher Artikel wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2344.

Autoreferat

CL. R. SCHNELL (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Reduktionen mit Lithiumchlorid im Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Eutektikum*

Es wurden die Reaktionen von Chloriden mehrwertiger Metalle mit Lithiumhydrid im Eutektikum Lithiumchlorid-Kaliumchlorid untersucht. Dabei handelt es sich im Prinzip um die Vorgänge (I) und (II).



Es wurde eine Apparatur beschrieben, welche es erlaubt, solche Reaktionen volumetrisch exakt zu verfolgen.

Als Reaktionsprodukte wurden bei den Erdalkalichloriden Hydrochloride gefunden. Viele Übergangsmetalle vermögen bei den Reaktionsbedingungen - 400°C, Wasserstoffatmosphäre - Hydride zu bilden. Palladium und Platin bilden neuartige lithiumreiche Legierungen. Bei den Elementen Ruthenium und Rhodium treten Hydriokomplexe auf, wovon derjenige von Ruthenium neu ist. Bei der Reaktion der restlichen untersuchten Metallchloride der Gruppen VIa, VIIa, VIII, Ib, IIb wurden die Metalle erhalten.

Aus dem zeitlichen Reaktionsverlauf kann gefolgert werden, daß die meisten Reduktionen ungehemmt und stark exotherm verlaufen. Dies wird durch eine überschlagsmäßige Berechnung der Reaktionsenthalpien bestätigt. Eine Ausnahme bildet die Reduktion von Niob- bzw. Tantalpentachlorid, wo es sich um langsame, stufenweise Reaktionen handelt.

Autoreferat

M. MARCANTONATOS, D. MONNIER et A. MARCANTONATOS (Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève), *Sur une nouvelle réaction fluorescente sensible de l'acide borique. Application au dosage de traces de bore*

I. *Introduction.* La fluorimétrie a été peu utilisée pour le dosage du bore car il n'existe qu'un nombre restreint de réactifs donnant lieu, avec l'acide borique, à des réactions suffisamment sensibles. Ces réactifs sont: la benzoïne, la morine, l' amino-1-hydroxy-4-anthraquinone et la résacétophénone. Parmi ces composés, seule la benzoïne permet d'atteindre des traces minimales de bore, mais son application au dosage de microquantités de cet élément est si délicate qu'elle ne peut être réalisée que par des personnes spécialisées dans ce genre de dosage.

L'étude du mécanisme des réactions que donne l'acide borique avec un certain nombre de réactifs en milieu sulfurique concentré nous a amenés à examiner l'action de l'acide borique sur l'acide (*o*-arsénophénylazo)1-hydroxy-2-naphtalènedisulfonique-3,6 (APANS). Il se forme un complexe donnant une fluorescence jaune-orange très sensible.

II. *Etude spectrale.* Le spectre d'excitation et de fluorescence du complexe APANS-acide borique, en milieu sulfurique concentré, présente un maximum d'excitation à  $2,56 \mu^{-1}$  et une fluorescence  $F_{\text{max}}$  à  $1,7 \mu^{-1}$ . Dans la zone d'excitation le réactif absorbe moins que le complexe et la fluorescence qu'il produit est très faible. Il est néanmoins susceptible d'absorber, dans une certaine mesure, les radiations émises par le complexe,

mais cet effet interne de filtre n'est pas gênant pour des faibles concentrations du réactif.

**La composition du complexe.** Pour trouver la composition optimum du réactif nécessaire à l'établissement des courbes d'étalonnage, nous avons recherché la composition du complexe, par la méthode des variations continues telle qu'elle a été développée par W. C. WOSBURCH et G. R. COOPER (*J. Amer. Chem. Soc.* 63 [1941] 437). Les courbes obtenues en exprimant l'intensité des radiations émises, à différentes fréquences du spectre de fluorescence, en fonction de  $x = 1/1 + [\text{APANS}]/[\text{BO}_3\text{H}_3]$ , présentent des maxima dont les abscisses sont de 0,66 correspondant au rapport  $[\text{APANS}]/[\text{BO}_3\text{H}_3] = 0,5$ . On peut donc en conclure que le complexe est formé d'une molécule d'APANS et de deux restes boriques.

**L'influence de l'eau.** Des courbes d'étalonnage établies en milieu sulfurique concentré nous ont donné entière satisfaction. Cependant dans la pratique on est toujours en présence de solutions aqueuses d'acide borique (mises en solution et séparations éventuelles).

L'étude de l'influence de l'eau sur la formation du complexe montre que la fluorescence est maximum et constante pour une teneur en eau de l'acide sulfurique concentré comprise entre 8 et 16%. Dans ces conditions la fluorescence atteint (à la température ambiante) une valeur constante au bout d'une heure environ.

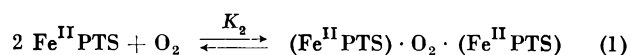
**Le dosage.** Des courbes d'étalonnage, établies pour des quantités de bore comprises entre 0,02 et 2  $\mu\text{g}$  de bore par 3 ml d'une solution à 16% d'eau dans l'acide sulfurique concentré, montrent qu'il est possible de doser 0,01 à 0,7  $\mu\text{g}$  de bore par ml avec une précision de  $\pm 12\%$  à  $\pm 1\%$  respectivement.

Autoréférent

D. VONDERSCHMITT und S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Reversible O<sub>2</sub>-Bindung an Eisen (II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure*

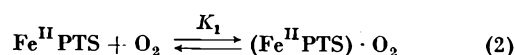
Molekularer Sauerstoff kann in verschiedenen Metallkomplexen als reversibel gebundener Ligand auftreten, ohne daß hierbei Oxydationsreaktionen stattfinden. Über die besonderen Strukturfaktoren, die eine solche Reaktivität voraussetzt, ist bisher sehr wenig bekannt.

Durch Umsetzung von 4,4',4'',4'''-Phthalocyanintetrasulfonsäure mit Eisen (II)-Sulfat in wäßriger Lösung erhielten wir ein entsprechendes Eisen (II)-Chelat (Fe<sup>II</sup>PTS), das sich infolge seines ausgeprägten Absorptionsspektrums für eine Untersuchung der O<sub>2</sub>-Adduktbildung als gut geeignet erwies. Fe<sup>II</sup>PTS liegt in wäßriger Lösung geringer Ionenstärke vorwiegend in monomerer Form vor (vgl. KLAUS BERNAUER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 44 [1961] 1237) und reagiert mit O<sub>2</sub> nach Gleichung (1).



Die stöchiometrische Zusammensetzung des binuclearen Adduktes ermittelten wir durch Titration mit O<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser. Zu Vergleichszwecken stellten wir auf anderem Wege Fe<sup>III</sup>PTS dar, das sich im Absorptionsspektrum und im chemischen Verhalten eindeutig vom O<sub>2</sub>-Addukt unterschied.

Durch Spülen mit N<sub>2</sub> und Erwärmen auf etwa 70° läßt sich das Gleichgewicht (1) nach links verschieben, und es entsteht wieder die ursprüngliche Fe<sup>II</sup>PTS. Erneute Reaktion mit O<sub>2</sub> führt wieder zum binuclearen Addukt. Die quantitative Auswertung der Absorptionsspektren ergab, daß zunächst ein mononucleares Zwischenprodukt (Fe<sup>II</sup>PTS)·O<sub>2</sub> gebildet wird (2). Die Lösungsstabilitäten der beiden



Addukte bestimmten wir zu  $K_1 = 2 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1}$  und  $K_2 = 9 \cdot 10^{11} \text{ Mol}^{-2}$ .

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*.

Autoreferat

R. M. ISMAIL (Firma Zimmer, Frankfurt am Main), *Silylierung hydroxyaromatischer Verbindungen*

In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß sich hydroxyaromatische Verbindungen in einfacher Weise in Gegenwart katalytischer Mengen ihrer Alkalisalze silylieren lassen<sup>1</sup>. Wir haben gefunden, daß sich substituierte aromatische Hydroxyverbindungen ebenfalls mit difunktionellen Si-N-Verbindungen, wie zyklischen Silazanen, Polysilazanen oder Diaminosilanen in Gegenwart der Alkalisalze der Hydroxyverbindungen zu substituierten Diaryloxysilanen umsetzen lassen. Es konnten gute Ausbeuten erzielt werden. Die Reaktion eignet sich besonders zur Silylierung von Verbindungen, die neben OH-Gruppen noch weitere Substituenten enthalten oder auch zur Umsetzung kompliziert gebauter hydroxyaromatischer Verbindungen.

Die Umsetzungen finden in der Regel ohne Verwendung eines Lösungsmittels statt. Es wurden mehrere neue Verbindungen dargestellt und charakterisiert. Sie zeichnen sich durch thermische Stabilität und relativ gute Hydrolysebeständigkeit aus. Diaryloxysilane, die halogenierte Aryloxyreste enthalten, weisen darüber hinaus eine stark verbesserte thermische Beständigkeit auf.

Die Silylierung hat sich auch als wirksame Methode zur Schätzung von OH-Gruppen erwiesen.

Empfindliche pharmazeutische Verbindungen, wie Cholesterol, Ergosterol, Pregnanol, lassen sich durch Silylierung der OH-Gruppen isolieren. Anschließend können durch saure Hydrolyse die reinen Verbindungen erhalten werden.

Diese Arbeit wird in *extenso* in *Helv. Chim. Acta* 1964 veröffentlicht.

<sup>1</sup> R. M. ISMAIL, *Naturforsch.* 18b (1956) 582 und 1124; *Naturforsch.* (1964) im Druck; *Fette, Seifen, Anstrichmittel* (1964) im Druck.

Autoreferat

A. FUCHS und E. SCHUMACHER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Desorptionsenergien von Seltenen Erdionen an Rheniumoberflächen*

In wäßrigem Milieu liegen die Seltenen Erden gewöhnlich in der Oxydationszahl 3 vor und unterscheiden sich bezüglich der Elektronenkonfiguration in der Anzahl 4f Elektronen. Die Ähnlichkeit ihrer Chemie bedeutet, daß die f-Elektronen von den üblichen chemischen Reaktionen nicht betroffen werden. Alle Vorgänge, die mit einer Veränderung der f-Elektronenzahl einhergehen, zeigen jedoch starke Unterschiede innerhalb der Seltenen Erdenreihe, wie die Diskontinuitäten zwischen Eu und Gd, Yb und Lu. Beispiele sind die unüblichen Wertigkeiten II und IV, das spektroskopische und magnetische Verhalten und andere physikalische Eigenschaften, vor allem im metallischen Zustand und in wasserfreien Kristallen.

Wir haben die Desorptionsenergien der Seltenen Erden massenspektrometrisch bestimmt. Als Ionenquelle diente ein Rheniumbändchen, das von Seitenbändern periodisch mit Seltenen Erden bedampft wurde. Die zeitliche Veränderung des Ionenstromes lieferte die mittlere Desorptionszeit und deren Temperaturabhängigkeit die Desorptionsenergie. Die Resultate gehen von  $108 \pm 5 \text{ kcal/mol}$  für Yb bis zu  $150 \pm 5 \text{ kcal/mol}$  für La, mit einem ähnlichen Verlauf wie die von anderen Autoren<sup>1</sup> gemessenen Sublimationsenthalpien und

<sup>1</sup> O. C. TRULSON, D. E. HUDSON, F. H. SPEDDING, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1018.

der von JØRGENSEN<sup>2</sup> berechneten  $4f^9 \rightarrow 4f^{2-1} 5d$  Anregungsenergie divalenter Seltener Erdionen.

Die Grundzustände der gasförmigen Atome<sup>3</sup> und des kondensierten Zustandes<sup>4</sup> sind aus magnetischen Messungen bekannt. Die Desorptions- bzw. Verdampfungsenergie läßt sich dadurch mit der von JØRGENSEN<sup>5</sup> angegebenen Formel für die Spinpaarungsenergie erklären.

<sup>2</sup> C. K. JØRGENSEN, *Molec. Physics* 5 (1962) 271 und private Mitteilung.

<sup>3</sup> B. B. CUNNINGHAM, *Rare Earth Res.* E. V. KLEBER ed., 1961.

<sup>4</sup> SIGURDS ARAJS and R. V. COLVIN, *Rare Earth Res.* E. V. KLEBER ed., 1961.

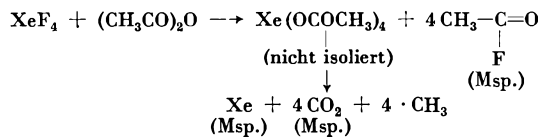
<sup>5</sup> C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, 1962.

Autoreferat

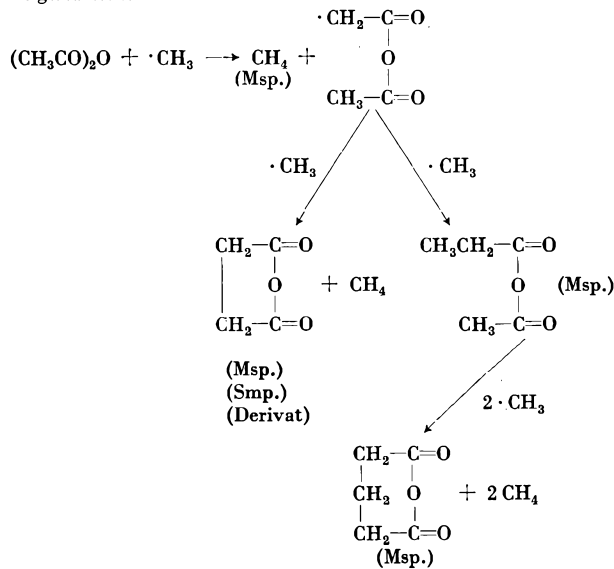
A. ISKRAUT, R. TAUBENEST und E. SCHUMACHER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Reaktionen mit Xenontetrafluorid*

XeF<sub>4</sub> reagiert mit Essigsäureanhydrid unter starker Gasentwicklung. Nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids verbleibt ein weißes Kristallisat. In diesem konnten anhand des Fragmentspektrums im Massenspektrometer Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid identifiziert werden. Bernsteinsäureanhydrid wurde ferner durch Schmelzpunkt und die Herstellung des Bernsteinsäure-monomethylesters identifiziert.

Für den folgenden Reaktionsmechanismus sind sämtliche Produkte im Massenspektrum gefunden worden:



Folgereaktionen:



Die Produkte ähneln denen der Kolbe-Elektrolyse von Acetat.

Mit (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O tritt keine Reaktion ein. XeF<sub>4</sub> löst sich unverändert auf. Dieses Anhydrid ist also ein brauchbares und, verglichen mit HF, relativ inertes Lösungsmittel für XeF<sub>4</sub>. Die Löslichkeit beträgt bei 23,5°C  $6 \pm 1$  g/100 g (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Eine solche Lösung von XeF<sub>4</sub> wird bei -20° mit CF<sub>3</sub>COOH umgesetzt, wobei unter geringer Gasentwicklung eine grünlichgelbe Farbe auftritt. Bei 0°C zersetzt sich die Lösung in Glas

unter starker Gasentwicklung und Entfärbung. Wird jedoch das Lösungsmittel sowie die überschüssige CF<sub>3</sub>COOH bei -40° wegsublimeriert, so verbleibt ein hellgelber Festkörper, der ein kompliziertes Massenspektrum zeigt.

Mehrere Proben explodierten bei Berührung mit Glas, Metall oder bei schwachem Erwärmen. Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur spontan, die Hälfte etwa in 20 Stunden; sie löst sich in Benzol und reagiert nur langsam mit H<sub>2</sub>O.

Das 15-Volt-Fragmentspektrum der gelben, explosiven Verbindung zeigt Teilchen der Formeln XeFCO<sub>2</sub><sup>+</sup>; XeFCO<sup>+</sup>; XeCO<sup>+</sup>, neben den bekannten XeF<sub>2</sub><sup>+</sup>, XeF<sup>+</sup> und Xenon<sup>+</sup>. Sie treten erwartungsgemäß mit kleiner relativer Häufigkeit auf. Ein Vergleich der Massenspektren von CF<sub>4</sub>-SiF<sub>4</sub> und XeF<sub>4</sub> zeigt, daß auch in diesen Verbindungen die Teilchen CF<sub>4</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>4</sub><sup>+</sup> und XeF<sub>4</sub><sup>+</sup> eine geringe Häufigkeit besitzen, wobei die Teilchen XeF<sub>3</sub><sup>+</sup> und XeF<sub>4</sub><sup>+</sup> überhaupt nur bei sehr niedrigen Ionisationsspannungen in nachweisbaren Mengen auftreten.

Die Interpretation des Fragmentspektrums stützt sich auf den Vergleich mit den Fragmentspektren des Siliciumtetraacetats und des Jod-tri-trifluoracetats, in welchen u. a. Teilchen analoger Struktur beobachtet wurden.

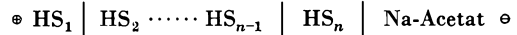
Im Falle des Siliciumtetraacetats konnte der Fragmentierungsverlauf eindeutig interpretiert werden.

Auf Grund der verschiedenen Vergleiche halten wir die gelbe explosive Verbindung, welche aus XeF<sub>4</sub> und CF<sub>3</sub>COOH entsteht, für Xenontetra-trifluoracetat.

Autoreferat

T. STUDER und E. SCHUMACHER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Mikrobestimmung von Säuregemischen durch Elektrophorese in pH-Gradienten*

1. Bei der Elektrophorese in folgendem Ausgangssystem



bilden sich bei Stromdurchgang  $n$  einzelne scharf getrennte Phasen oder Zonen aus, falls für die Beweglichkeiten  $u$  der Säuren gilt

$$u_1 > u_2 > \cdots > u_{n-1} > u_n > u_{\text{Ac}^-}$$

Für schwache Säuren ist die Beweglichkeit

$$u = a \cdot u_0$$

$a$  Protolysengrad,  $u_0$  Beweglichkeit der korrespondierenden Base.

Maßgebend für die Reihenfolge und Trennschärfe ist der Protolysengrad; er kann um mehrere Zehnerpotenzen variieren, während  $u_0$  für fast alle Säuren mit nicht zu großem Molekulargewicht zwischen  $(30-40) \cdot 10^{-5}$  [cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>] liegt.

2. Im Gleichgewichtszustand haben sich die Säuren in der Reihenfolge steigenden  $pK$ -Wertes angeordnet. Für den Konzentrationsverlauf längs des Systems gilt

$$\frac{c_n}{c_{n+1}} = \frac{T_n}{T_{n+1}}$$

$T$  Überföhrungszahl,

d. h. Konzentration und spezifische Zonenbreite sind unabhängig vom Protolysengrad. Die Zonenbreite ist ein direktes Maß für die Menge der aufgetragenen Säure.

Experimentelles

Zur Verwirklichung des vorausgesetzten Systems wird ein pH-Gradient zwischen HCl- und Na-Acetatlösungen bestimmter Konzentration hergestellt (z. B. 0,025 M HCl und 0,3 M Na-Acetat). Zwischen diese beiden Lösungen wird das Säure- (oder konjugate Basengemisch) auf den Elektrophoresestreifen aufgetragen.

1. Prüfung der Anordnung der Säuren nach ihrem  $pK$ -Wert. Folgende Säuren ordnen sich nach steigendem  $pK$ -Wert an:



**Economie    Wirtschaft    Economia**

*Ceylon*

Die Regierung hat durch Verordnung vom 29. Januar 1964 eine staatliche Düngemittelgesellschaft, die Ceylon Fertilizer Corporation, Colombo, gegründet. Deren Anfangskapital wird mit 58000 cRs angegeben. Aufgabe der Gesellschaft ist zunächst, Düngemittel einzuführen und zu verteilen. Die eigene Produktion soll erst in einem späteren Zeitpunkt aufgenommen werden. Pläne für die staatliche Düngemittelfabrik liegen bereits seit einiger Zeit vor.

*Iran*

Nach einem Beschluß des iranischen Ministerrats vom 11. November 1963 müssen iranische und ausländische Firmen bei der Teilnahme an öffentlichen Ausschreibungen an Stelle der bisher zu leistenden Bankgarantien für Beträge bis zu 500000 Rial Treasure-Bonds (iranische Schatzwechsel) kaufen.

*Peru*

Am 21. Februar 1964 stimmte der peruanische Senat einem Gesetzesentwurf zu, der neben einigen anderen Steuererhöhungen die Einführung allgemeiner Steuern im Außenhandel vorsieht. Diese belaufen sich auf 3% aller Einfuhren (cif-Wert) und 1% aller Ausfuhren (fob-Wert). Ausgenommen von diesen Steuern sind u. a. Medikamente. Durch die in dem Gesetz zur Steigerung der Staatseinnahmen festgelegte zusätzliche Einfuhrabgabe von 3% ist man in peruanischen Handelskreisen über die Verteuerung der Einfuhrwaren besorgt.

*Angola*

In Angola ist mit Wirkung vom 20. Februar 1964 ein neuer Zolltarif auf der Grundlage des Brüsseler Zolltarifschemas in Kraft getreten. Er weist drei Zollsäulen auf (Höchsttarif, Mindesttarif, Präferenzialtarif).

**Schweizerische chemische Industrie****Export/Import**

*Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1964, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:*

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Februar 1964	Total Jan.-Febr. 1964	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963	Februar 1964	Total Jan.-Febr. 1964	Februar 1963	Total Jan.-Febr. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2926	5237	2220	4288	12821	24355	8628	18829
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	45052	107345	51833	98828	36204	73071	30004	58786
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	32688	69612	27018	59805	6643	13532	5497	10559
Düngemittel . . . . .	31a	55	86	73	96	3906	6123	2519	3996
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . . . .	32	49653	98689	42265	82941	8109	17922	5958	11405
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	7671	13595	5041	10708	3195	8341	3459	7192
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4030	8498	3840	7829	2842	5280	2270	4726
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	698	1351	663	1316	1164	2077	626	1674
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	295	437	162	272	387	761	244	436
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	7	15	11	31	375	686	222	322
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	12525	22531	8698	17629	5637	11533	4256	8619
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	10124	19945	8596	16922	18646	37656	14564	30682
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div. e	3367	6549	2876	5824	13614	28135	10913	25233
<b>Total</b>		<b>169091</b>	<b>353890</b>	<b>153296</b>	<b>306489</b>	<b>113543</b>	<b>229472</b>	<b>89160</b>	<b>182459</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+10,3%    +15,5%

+27,3%    +25,8%

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.

## Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1964, kumulativ für Januar und Februar 1964,  
sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Januar und Februar 1964	Februar 1963	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Januar und Februar 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	216 783	24,0	389 344	181 291	23,1	358 561
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	58 408	6,5	99 054	46 101	5,9	90 109
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate . . . . .	38 646	4,3	71 997	34 161	4,4	58 999
Diverse Fahrzeuge . . . . .	5 959	0,7	10 373	3 792	0,5	8 870
Diverse Metalle . . . . .	48 643	5,4	90 794	36 211	4,6	69 675
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	24 638	2,7	50 875	25 075	3,2	47 525
Uhren . . . . .	118 180	13,1	205 793	102 789	13,1	180 302
Chemische Erzeugnisse . . . . .	169 091	18,7	353 890	153 296	19,6	306 489
Textilien* . . . . .	114 180	12,6	213 179	101 312	12,9	188 246
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	108 061	12,0	203 990	99 468	12,7	181 677
<b>Total</b>	<b>902 589</b>	<b>100,0</b>	<b>1 689 289</b>	<b>783 496</b>	<b>100,0</b>	<b>1 490 453</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 15,2%

+ 13,3%

\* Position 5910.01

## Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Februar 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Januar und Februar 1964	Februar 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Januar und Februar 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	135 661	10,8	271 149	114 399	11,7	239 199
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	53 480	4,3	105 145	42 433	4,3	83 978
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate . . . . .	21 656	1,7	42 346	16 995	1,7	33 594
Diverse Fahrzeuge . . . . .	153 292	12,3	289 250	103 392	10,5	218 754
Diverse Metalle . . . . .	135 716	10,8	265 992	115 000	11,7	247 537
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	37 422	3,0	64 699	42 105	4,3	67 865
Uhren . . . . .	4 471	0,4	8 600	3 488	0,4	6 266
Chemische Erzeugnisse . . . . .	113 543	9,1	229 472	89 160	9,1	182 459
Textilien* . . . . .	133 994	10,7	262 082	100 492	10,2	198 014
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	461 138	36,9	957 038	354 863	36,1	738 204
<b>Total</b>	<b>1 250 373</b>	<b>100,0</b>	<b>2 495 773</b>	<b>982 327</b>	<b>100,0</b>	<b>2 015 870</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 27,3%

+ 23,8%

\* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Liquid-Liquid Equilibriums.* Von A. W. FRANCIS. Interscience Library of Chemical Engineering and Processing, Vol. III. X + 288 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1963. Gebunden 90 s. – Die Trennung von Stoffen durch Extraktion ist eines der Hauptgebiete der chemischen Verfahrenstechnik. Theoretische Grundlage hierzu ist die Kenntnis des Gleichgewichtes Flüssigkeit-Flüssigkeit, d. h. der gegenseitigen Mischbarkeit zweier oder mehrerer flüssiger Phasen. Oft sind die Mischungsbeziehungen relativ einfach, und dem Chemie-Ingenieur stellt sich nur noch das Problem der technischen Ausführung. Häufig treten jedoch komplizierte Fälle auf, z. B. wenn die Löslichkeit eines Stoffes durch Zugabe einer weiteren Komponente verändert werden soll, wenn feste Phasen anwesend sind, wenn die Komponenten chemisch miteinander reagieren oder wenn die physikalischen Konstanten zweier Phasen miteinander übereinstimmen. In Lehr-

büchern der physikalischen Chemie werden diese Probleme meist nur sehr summarisch behandelt, und der Zweck des Buches besteht darin, diese Lücke auszufüllen. – Der Inhalt zerfällt in zwei Hauptteile ungefähr gleichen Umfangs: in einen theoretischen Teil, in welchem binäre, ternäre, quaternäre Systeme, Spezialfälle und experimentelle Belange behandelt werden und in einen bibliographischen Teil. Hier sind getrennt aufgeführt eine Tabelle der wässrigen Systeme, der nichtwässrigen Systeme und der kritischen Entmischungspunkte. Alle drei Tabellen stehen in Verbindung mit einem umfassenden Literaturverzeichnis von fast 800 Zitaten, welches auch Arbeiten aus Rußland, wo in der letzten Zeit eine bedeutende Aktivität auf diesem Gebiete zu bemerken war, gebührend berücksichtigt. Daran anschließend folgt ein kurzes Wörterbuch der technischen Ausdrücke mit Erklärungen. Leider vermißt man ein Register zum theoretischen Teil.

H. Arm

*Nouveau traité de chimie minérale.* Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome XVII, deuxième fascicule: *Cobalt-Nickel*. Par J. AMIEL et J. BESSON. XXXIX + 896 pages. Masson & Cie, Paris 1963. Cartonné toile 173 F. – Ce deuxième fascicule du tome XVII est entièrement consacré au cobalt et au nickel. Le premier est présenté par J. AMIEL et le second J. BESSON. – Les principaux chapitres pour ces deux éléments sont: historique, état naturel, élaboration du métal, propriétés physiques, chimiques et catalytiques, caractères analytiques et les combinaisons avec les autres éléments dont les principaux sont l'hydrogène, l'oxygène, le fluor, le chlore, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, etc ... Pour le cobalt seulement nous avons un chapitre consacré aux propriétés physiologiques et un autre aux composés organiques. – Comme pour le potassium la partie analytique nous semble peu développée et il n'est pas question de dosages radiochimiques qui ont pris une très grande importance au cours de ces dernières années, surtout en ce qui concerne le  $^{60}\text{Co}$  et le  $^{60\text{m}}\text{Co}$ . – Les chapitres des propriétés chimiques et électrochimiques sont particulièrement bien présentés, comme du reste la quasi totalité des chapitres de cet ouvrage. – Signalons encore comme nous l'avons déjà très souvent fait que la documentation est extrêmement abondante puisque nous comptons 8422 références. Cette bibliographie est arrêtée le 1<sup>er</sup> juillet 1956 pour le nickel et fin 1959, fin 1960 selon les chapitres pour le cobalt. – Le lecteur trouvera là une source inépuisable de renseignements qui rendra de très grands services à tous ceux qui consulteront cet ouvrage devenu désormais classique.

D. Monnier

*Nouveau traité de chimie minérale.* Publié sous la direction de P. PASCAL. Tome II, deuxième fascicule: *Potassium*. Par A. CHRÉTIEU, J. LANG, P. Pascal et A.-P. Rollet. XXXIV + 762 pages. Masson & Cie, Editeurs, Paris 1963. Cartonné toile 147 F. – Ce fascicule ne traite que le potassium. Les principaux chapitres sont: histoire et généralités, élaboration du métal, purification, propriétés du potassium, l'atome et l'ion: divers spectres, des données analytiques, les combinaisons avec l'oxygène, l'hydrogène et l'eau. Cette première partie comprend 66 pages, elle est l'œuvre de A.-P. ROLLET. – C'est à A. CHRÉTIEU et J. LANG qu'a été confiée la partie concernant les sels de potassium dont les principaux chapitres sont: les combinaisons avec les halogènes (196 pages) y compris les systèmes fondus, les combinaisons avec le soufre (98 pages), avec le sélénium (34 pages), avec l'azote (88 pages), avec le phosphore (48 pages), avec l'arsenic et l'antimoine (33 pages), avec le carbone (49 pages); les dérivés carbonés et azotés sont traités en 34 pages, les combinaisons avec le silicium en 24 pages et avec le bore en 157 pages. – La dernière partie de cet ouvrage qui traite des composés organo-alcalins est présentée par P. PASCAL en 104 pages. – On peut reprocher aux auteurs quelques petites imperfections. Tout d'abord la table analytique des matières ne correspond pas exactement aux titres des chapitres de l'ouvrage. La table des masses atomiques est encore donnée par rapport à l'oxygène alors que le carbone 12 a été très généralement adopté comme étalon depuis deux ans. Enfin la partie analytique a été très résumée et peut on vraiment classer la spectrophotométrie de flamme dans la colorimétrie? Quant aux méthodes radiochimiques il n'en est pas question. Ceci n'enlève rien bien entendu à la valeur de ce fascicule extrêmement bien documenté. Il y a plus de 4600 références arrêtées le plus souvent fin 1961, le texte, remarquable de clarté, est illustré par un grand nombre de graphiques et de tableaux fort suggestifs.

D. Monnier

*Standardmethoden der praktischen Chemie, Hauptgruppe: Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung Ia: Allgemeine Arbeitstechnik I.* Bearbeitet von E. POULSEN NAUTRUP. VIII + 54 Seiten, gelocht für Ordner. Verlag Vieweg, Braunschweig 1963. In Streifband DM 5.90. – (Lieferung 2 vgl. *Chimia* 18 [1964] 117). Die vorliegende Lieferung mit 60 Seiten beinhaltet einen Teil der Experimentiertechnik im organisch-synthetischen Laboratorium. Ein Verzeichnis der «Arbeitsbeschreibungen» weist auf die zu verrichtenden Arbeiten und Manipulationen während des synthetischen Arbeitens hin: z. B. Arbeitsteilung, Protokollführung, Glasbearbeitung, Anfertigen einer elektrischen Röhrenheizung, Abschätzung des im Autoklaven auftretenden Überdruckes, Handhabung von Autoklaven, Herstellung von Gasen, Eichung von Strömungsmanometern usw. Neben zahlreichen Tabellen und Kurven (Temperatur und Zeitreaktion, Stoffkonstanten, Dampfdruckkurven, Tabellen über Gasreinigung, Gastrocknung, Kältemischungen, Explosionsgrenzen usw.) werden die üblichen Laborgeräte und Appa-

rate vorgestellt. Die Bearbeitung und der Aufbau der einzelnen Abschnitte ist sorgfältig und zeugt von guter Sachkenntnis. Natürlich kann nicht alles erschöpfend behandelt werden, immerhin hätte als moderne und sehr bequeme Rührdurchführung der Sinnering und die inverse KPG-Durchführung, bei der die Rührwelle beliebig lang sein kann, erwähnt sein dürfen. Klar und sorgfältig ist auch der Abschnitt Autoklavenarbeiten behandelt, so daß der gewissenhafte Praktikant keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen dürfte. Wir erwarten mit einer gewissen Ungeduld die weiteren Lieferungen. Druck und Schemazeichnungen sind vorzüglich. H. Schaltegger

*Organic Syntheses.* An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals, Vol. 43. Herausgegeben von B. C. McKUSICK. X + 124 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1963. Gebunden 38 s. – Die jährlich erscheinenden Bände werden laufend in dieser Zeitschrift besprochen (vgl. z. B. *Chimia* 18 [1964] 35). Seit der Gründung der *Organic Syntheses* vor 43 Jahren sind an die 1400 sorgfältig ausgearbeitete Arbeitsvorschriften erschienen. Immer mehr organische Verbindungen sind heute käuflich erhältlich, so daß sich der Schwerpunkt der Verwendung der vortrefflichen *Organic Syntheses* allmählich auf Leitbeispiele neuer Reaktionen mit großer Anwendungsbreite verlagert. So fallen etwa drei Viertel der in diesem Band beschriebenen Präparationen in diese Klasse. Am Beispiel der Herstellung von 1,4-Dihydrobenzoesäure wird die allgemein anwendbare Birch-Reduktion aromatischer Kerne beschrieben. Die Herstellung langkettiger Dicarbonsäuren wird am Beispiel der Docosandisäure illustriert. Ferner sind drei Beispiele von Cycloadditionen angeführt. Bromcyclopropan stellt ein Beispiel der stark verbesserten Hunsdiecker-Reaktion dar. Schließlich sei noch auf die Darstellung von Propyllumfluorborat hingewiesen, das im Gegensatz zum explosiven Perchlorat völlig gefahrlos für die Darstellung von substituierten Tropylienen verwendet werden kann. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf zwei Einlageblätter hingewiesen, welche vor der cancerogenen Wirkung des Nitrosomethylurethans und der Herstellung von Guanidinnitrat warnen.

H. Schaltegger

*Organische Phosphorverbindungen, Teil I.* Bearbeitet von K. SASSE. Band XII/1 der *Methoden der Organischen Chemie* (HOUBEN-WEYL). 4. Auflage. LXXII + 683 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1963. Gebunden DM 166.–. – In der schon stattlichen Reihe der vierten, zu Recht als völlig neu bezeichneten Auflage der *Methoden der organischen Chemie* (HOUBEN-WEYL) nimmt der hier besprochene Band XII/1 einen sehr ehrenvollen Platz ein in der Reihe der Bände, die den «Speziellen Methoden» gewidmet sind. Es handelt sich um den ersten Teil einer Monographie über organische Phosphorverbindungen, in welchem die Herstellung der Derivate mit Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen beschrieben ist; die Derivate mit organischen Resten, die über ein anderes Atom (besonders Sauerstoff) an Phosphor gebunden sind, werden in Band XII/2 (Derivate der verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors) beschrieben, und zwar ebenfalls von Dr. KLAUS SASSE, dem Verfasser von Band XII/1, was den Wert dieser beiden zusammengehörigen Bände bedeutend erhöhen wird. – Neben der sehr vollständigen Erfassung der Literatur bis Anfangs 1962 möchte der Rezensent noch folgende zwei Aspekte unterstreichen, die den Wert des Werkes für den mit organischen Phosphorverbindungen arbeitenden oder sich darüber orientieren wollenden Chemikers noch erhöhen: den 17 Seiten umfassenden einführenden Abschnitt, der für das heikle Gebiet der Nomenklatur der Phosphorverbindungen sehr klare, zum Teil über die IUPAC-Regeln gehende, wegweisende Prinzipien aufstellt; ferner die zahlreichen Tabellen, die jeweils die Vertreter engebrenzter Gruppen von Verbindungen mit Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt und Ausbeute zusammenstellen – Tabellen, die beim Nachschlagen einen raschen Überblick über die bekannten Vertreter der betreffenden Gruppe gewähren, sowie eine Information über bei noch unbekanntenen Analogon zu erwartende Eigenschaften zu gewinnen erlauben. – Bei der großen Klarheit der Darstellung handelt es sich um ein sehr nützliches Werk.

E. Cherbuliez

*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. – Wir machen uns keiner Übertreibung schuldig, wenn wir hier feststellen, daß für alle auf dem Gebiet der Proteinchemie Tätigen jeder der bisher erschienenen Bände dieser vortrefflichen Serie eine Bereicherung war. Best-

ausgewiesene Spezialisten zeichnen auch im vorliegenden 17. Band als Mitarbeiter. Die Verteilung der Beiträge, von denen die Hälfte physikalisch-chemischen Aspekten der Proteinchemie gewidmet ist, läßt die zentrale Bedeutung sichtbar werden, welche der physikalischen Chemie in der heutigen Proteinforschung zukommt. Struktur und Funktion sind in dieser Forschung zu einem Begriffspaar geworden, das die Arbeit an allen Fronten beherrscht. – «Die Eigenschaften der Proteine in nichtwäßrigen Lösungsmitteln» erfahren in diesem Band durch einen Pionier auf diesem Gebiet, S. J. SINGER, zum erstenmal eine geschlossene Darstellung. Die Abhandlung vermittelt nicht nur eine vollständige Übersicht über das bisher Erreichte, sondern enthält auch viele Gedanken, welche für zukünftige Studien der Konformation wegweisend sind. – In «Die Interpretation von Wasserstoffionen-Titrationskurven» aus der Feder von CH. TANFORD ist alles zusammengetragen, was man über dieses wichtige Spezialgebiet wissen möchte. – Das dritte Kapitel über physikalisch-chemische Methoden der Strukturanalyse stammt von D. B. WETLAUFER und behandelt die «Ultraviolett-Spektren der Proteine und Aminosäuren». Seit der letzten Übersicht in Band 7 dieser Serie sind zu diesem Thema eine enorme Anzahl neuer Arbeiten erschienen. Es ist hier die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere der Differenzspektroskopie zur Aufklärung der Feinstruktur, welche beeindruckt. – Die beiden folgenden Kapitel betonen chemische Aspekte der Proteinchemie. – In einem sehr interessanten Beitrag über «Regelmäßigkeiten in der Primärstruktur der Proteine» haben F. SORM und B. KEIL das Risiko nicht gescheut, dieses sehr heiße Eisen anzupacken. Es besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Struktur-determinanten der Tertiärstruktur in der Aminosäuresequenz verborgen sind. – Ein weiteres Kapitel von S. M. PARTRIDGE ist der Chemie und Biochemie des «Elastin» gewidmet. Es ist dies der fünfte Bericht, der in den «Advances» über diesen so bedeutenden Nachbar des Collagens erscheint. – Praktische Aspekte der Proteinchemie erfahren schließlich ihre Würdigung durch einen Beitrag von J. PORATH, dem Erfinder der Gel-Filtration, über «Vernetzte Dextrane als molekulare Siebe». Man wird es begrüßen, vom Meister selbst in seine Kunst eingeführt zu werden. – Auch dieser Band ist ein Beweis für die Sorgfalt, welche dieser Verlag seinen Publikationen angedeihen läßt.

A. Ramel

*Steroid Reactions: An Outline for Organic Chemists.* Von C. DJERASSI. VI + 657 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco 1963. Gebunden \$ 9.75. – Im Herbst 1962 fand an der Stanford University in Kalifornien unter der Leitung von Professor C. DJERASSI ein Kurs über neuere chemische Reaktionen für Doktoranden statt. Die Themen wurden von den Doktoranden selbst bearbeitet. Die 14 Kapitel des vorliegenden Buches, die von solchen 16 jungen Autoren verfaßt wurden, ist das Resultat dieses bemerkenswerten pädagogischen Experiments. Es darf als wohlgelungen betrachtet werden. – Die Steroide erweisen sich nach wie vor als dankbare Modelle, da praktisch alle neuen Reaktionen sofort auf sie angewendet werden. Umgekehrt hat ihr polyfunktioneller Charakter häufig Anlaß zur Entwicklung spezifischer Schutzgruppen gegeben, die dann erfolgreich auch auf andere Stoffklassen übertragen wurden und so Allgemeingut geworden sind. – Jedes Kapitel wie auch ihre Abschnitte werden durch eine kurze Betrachtung des allgemeinen chemischen Verhaltens der Derivate eingeleitet, z. B. über die Stabilität gegen diverse chemische Reagenzien. Es folgen sehr übersichtlich angeordnet die Beispiele, versehen mit den entsprechenden Formeln, den Reaktionsbedingungen und den Ausbeuten. Die Literatur ist bis zum August 1962 berücksichtigt. Das Ziel einer lückenlosen Aufzählung wurde nahezu erreicht. Der Leser kann so das für ihn Passende selbst aussuchen. Die Themen sind: 1. Schutz von Carbonyl- und Hydroxylgruppen (JOHN F. W. KEANA), 2. Selektive Oxydationen von Polyhydroxy-Steroiden und nicht-katalytische selektive Reduktionen von Polycarbonylverbindungen (PEDRO J. NEUSTAEDTER), 3. Einführung von Fluor und Dehydrohalogenierung von  $\alpha$ -Brom-,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Jod-Ketosteroiden (PHILIP A. HART), 5. Einführung von Doppelbindungen (RAYMOND OWYANG), 6. Birch-Reduktion und Teilsynthese von 19-nor-Steroiden (FREDERIC J. KAKIS), 7. Metall-Ammoniak-Reduktionen von Enonen, gesättigten Ketonen und Ketolen (J. EDWARD STARR), 8. Neuere Anwendungen von photolytischen und verwandten präparativen Methoden (JOHN M. ERIKSON und DENNIS L. FORBESS), 9. Selektive Aromatisierungen (ROBERT H. SHAPIRO), 10. Umwandlung von 20-Ketosteroiden in 17-Ketosteroide (DOROTHY M. FEICL), 11. Ringkontraktionen (BETTY G. McFARLAND), 12. Einführung von Heteroatomen in das Steroidskelett (LÁSZLÓ TÖKÉS), 13. Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Acetoxy-Ketonen (CATHE-

RINE FENSELAU), und 14. Bildung und Reaktionen von Epoxiden und Episulfiden (JUDITH G. PHILIPS und VERNON D. PARKER). – So kommen praktisch alle einschlägigen Reaktionen zur Sprache, einzig die mikrobiologischen Methoden sind nur am Rande erwähnt, vermutlich, weil zu ihrer Ausführung technische Voraussetzungen erfüllt sein müssen, die nicht jedem Laboratorium ohne weiteres zur Verfügung stehen. Alles in allem hat uns DJERASSI eine äußerst nützliche Kompilation von präparativen Methoden in die Hand gelegt. Es ist ein Werk, das nicht nur den praktischen Bedürfnissen des Steroidspezialisten Rechnung tragen wird, sondern auch den auf ganz anderen Gebieten tätigen Chemikern wertvolle Anregungen geben wird. Es kann deshalb bestens empfohlen werden, nicht zuletzt auch seines vernünftigen Preises wegen.

Ch. Tamm

*Biochemical Preparations*, Vol. 10. Von G. B. BROWN. X + 197 Seiten. John Wiley, New York/London/Sydney 1963. Gebunden 74 s. – Die Klarheit und Übersichtlichkeit der Darstellung, die Exaktheit der gegebenen Vorschriften dieser Reihe von Beschreibungen der Herstellung von Substanzen von biochemischem Interesse sind bei der Besprechung des Bandes 9 (vgl. *Chimia* 17 [1963] 30) gewürdigt worden. Der Band 10 steht dem früher besprochenen in keiner Weise nach. – Neben 38 neu aufgenommenen Vorschriften enthält der Band ein alphabetisches Register der in den Bänden 1 bis 10 enthaltenen Substanzen und außerdem ein Verzeichnis der für die Biochemie interessanten, in den *Organic Syntheses* (Vol. 1 bis 43) beschriebenen Verbindungen.

O. Schindler

*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. Gebunden \$ 11.50. – Das vorliegende Buch erscheint als 12. Band einer Serie von Monographien über «Physical Chemistry». Die vier Autoren haben sich zum Ziel gesetzt, das Wissen und die Forschungsergebnisse aus einem schmalen Gebiet der oberflächenaktiven Substanzen, welche in Japan erarbeitet und publiziert wurden, einem weiteren Kreis von Lesern zugänglich zu machen. Es wird versucht, einige Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und physikochemischen Daten anionaktiver und nichtionogener Körper herauszukristallisieren, und mit reichen Literaturangaben (622) aus vorwiegend japanischen und englischen Publikationen wird das Gesagte belegt. – Leider sind in diesem, 1963 erschienenen Band nur Publikationen bis 1959 erfaßt, und es wird die umfangreiche deutschsprachige Literatur zu den einzelnen Themata kaum berücksichtigt. Aus dem vielschichtigen Gebiet der Tenside werden insbesondere herausgegriffen: 1. *Mizellbildung*. Eine kurze Übersicht über 22 mögliche Bestimmungsmethoden zur Erfassung der kritischen Mizellkonzentration leitet über zur Erläuterung des möglichen Aufbaus und Bildung der Mizellen. Es werden die Ergebnisse mathematisch gedeutet, und ein umfangreiches Tabellenmaterial orientiert über die kritische Mizellkonzentration von Tensiden in wäßrigen und organischen Lösungen. – 2. *Physikochemische Studien wäßriger Lösungen nichtionogener Tenside*. Bis heute publizierte Daten bezogen sich in der Regel auf nichteinheitliche Handelsprodukte. Dieses Kapitel ist Untersuchungen an definierten, gereinigten, nichtionogenen Tensiden gewidmet und behandelt Fragen der kritischen Mizellkonzentration und Mizellgröße sowie des Trübungspunktes und dessen Beeinflussung durch ionogene Substanzen. Ein kurzer Hinweis über die Möglichkeit der Reinigung und des Nachweises auf chromatographischem Weg sowie Angaben über quantitative Analysemöglichkeiten runden das Bild ab. – 3. *Adsorption*. Die Adsorptionsphänomene anionaktiver und kationaktiver Tenside an verschiedenen Zwischenschichten, wie Luft, Öl und festen Oberflächen, insbesondere Quecksilber, werden resümiert, und die Anwendbarkeit der Gibbsschen Gleichung wird diskutiert. Insbesondere werden Resultate über Untersuchungen von Tensiden an Silberiodid dargelegt. – 4. *Monomolekulare Filme*. Ein kurzer Abriss zeigt einige Problemstellungen auf, die an den Grenzflächen Luft/Wasser und Öl/Wasser auftreten, wenn sich Oberflächenfilme von Tensiden ausbilden. Es wird darauf hingewiesen, daß zur Erfassung der Vorgänge bei der Bildung und Zerstörung von Schaum und Emulsionen oder disperser Systeme diesen Phänomenen vermehrte Bedeutung geschenkt werden sollte. Das Bild wird abgerundet durch Einbeziehen von Proteinen und synthetischen Polymeren in die Betrachtung. – Im gesamten gesehen eine interessante Zusammenfassung neuerer Forschungsergebnisse aus dem Gebiet der Tenside, die dem Fachmann interessante Hinweise und Anregungen geben, ohne aber wesentlich neue Aspekte aufzuzeigen.

G. Dürig

*Spektrale Zuordnungstabellen der Infrarot-Absorptionsbanden.* Von W. OTTING. 20 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Plastikspiralheftung DM 7.50. – Verschiedentlich sind Zuordnungstabellen für IR-Banden veröffentlicht worden, die eine Deutung der charakteristischen Molekülschwingungen erleichtern sollen. Darunter ist wohl jene von N. B. COLTHUP (*J. Opt. Soc. Amer.* 40 [1950] 397), in der die zu erwartende Lage von Absorptionsbanden durch Striche in einer Wellenlängenskala graphisch festgehalten wird, die am meisten verbreitete. In den verschiedensten Werken ist sie in praktisch unveränderter Form übernommen worden. Eine analoge, in Wellenlängen lineare Darstellung ist von Dr. W. OTTING bearbeitet worden und hat infolge des erweiterten Umfangs ihren Niederschlag in der Form eines Büchleins gefunden. Mit Hilfe eines übersichtlichen Daumenregisters läßt sich rasch Zugang zu den einzelnen, bestimmten Atomgruppierungen entsprechenden Tabellen finden. Das Werk ist zweifellos das sauberste, übersichtlichste und vollständigste seiner Art. Zur Vermeidung einer unübersichtlichen graphischen Darstellung kann in derartigen Tabellen naturgemäß lediglich ein reichlich beschränktes Kondensat aus der Vielfalt der Beziehungen zwischen Struktur und Absorption berücksichtigt werden. Dies führt dazu, daß solche Werke höchstens für Anfänger auf dem Gebiete der Interpretation von IR-Spektren von großem Nutzen sein werden. In der organisch-chemischen Forschung wird es im allgemeinen unumgänglich sein, ausführlichere Werke herbeizuziehen. Der Autor versucht, dieser Tatsache dadurch Rechnung zu tragen, daß er jeweils in den Tabellen auf das leider veraltete Buch von BELLAMY (L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, John Wiley & Sons, New York, 1958) verweist. W. Simon

*Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives.* Von R. H. WILEY und P. WILEY. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, a Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XVI + 539 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 196 S. – In der WEISSBERGERSCHEN Serie «The Chemistry of Heterocyclic Compounds» liegt als 20. Band die Chemie der Pyrazolone und Pyrazolidone vor. Sogar ein Nichtchemiker würde merken, daß es mit diesem Band eine besondere Bewandnis haben muß, füllen doch die Betrachtungen über Eigenschaften und Synthesen nur etwa 140 Seiten, während die anschließenden Tabellen nicht weniger als 400 Seiten stark sind. Das bedeutet doch, daß mit wenigen Methoden eine ungeheure Vielzahl von Verbindungen herstellbar ist und daß ein Anreiz bestanden haben muß, einen halben Beilstein als Substituenten in ein paar wenige Typen von 5-Ring-Heterozyklen mit zwei Stickstoffatomen und einer oder zwei Carbonylfunktionen einzuführen. Der Anreiz ist seit 1883, dem Jahr, in dem KNOR das Antipyrin fand, vorhanden. Daß man die gleichen Typen auch als Bausteine für Farbstoffe verwenden kann, erhöht noch ihre Bedeutung. Die Literaturangaben sind den Tabellen entsprechend recht reichhaltig mit ihren 1687 Zitaten. So ist diese Monographie aus der WEISSBERGERSCHEN Serie ein eigentliches Nachschlagewerk für Patentämter und Industriechemiker, um relativ rasch feststellen zu können, ob eine Verbindung bereits einmal das Licht der Welt erblickt hat – ganz im Gegensatz zu den früheren Bänden, bei denen erwartungsgemäß das Methodische vorherrscht. Der genannte Zweck wird dank den Tabellen erreicht. Auf eine Schwäche darf jedoch hingewiesen werden: es wäre wertvoll gewesen, in den Tabellen die Handelsprodukte mit ihren Handelsnamen oder zumindest mit dem Generic-Name aufzuführen, ebenso die behandelten Pyrazolon-Farbstoffe. Um z. B. die Formel von Antipyrin zu finden, hat man laut Index 22 Seiten abzusuchen und findet doch nirgends Formel, chemischen Namen und Handelsnamen beieinander. Gleiches wäre von Pyramidon und Phenylbutazon zu sagen. In einem zweiten Teil des Buches (17 Seiten) wird kurz und zusammengedrängt über die Anwendung einiger Vertreter gesprochen, z. B. in der Medizin, in der Farbphotographie und als eigentliche Farbstoffe. A. Marxer

*Diuretics. Chemistry and Pharmacology.* Von G. DE STEVENS. Medical Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 1. Academic Press, New York/London. Gebunden \$ 7.00. – G. DE STEVENS plant die Herausgabe einer Serie von Monographien auf dem Gebiet der medizinischen Chemie. Bereits liegt der erste, wohlausgestattete Band, vom Herausgeber selbst geschrieben, vor. Weitere Bände sind angekündigt, unter denen insbesondere das zweibändige Werk über Molekularpharmakologie kritisches Interesse erwecken dürfte. Die geplante Serie wird daher in Konkurrenz treten zu JUCKERS Fortschritt

ten der Arzneimittelforschung und zum Progress in Medicinal Chemistry von ELLIS und WEST. Man kann nach dem Sinn solcher gehäufte Zusammenstellungen fragen: besinnliche Standortsbestimmung oder Grabmal einer heroischen Zeit wissenschaftlicher und industrieller Tätigkeit? DE STEVENS, obschon Exponent der zurzeit im staatlichen Dirigismus fast ertrinkenden amerikanischen Arzneimittellindustrie, möchte auf die erstgenannte Alternative tippen. Hoffen wir, daß der heutige Stand trotz besorgniserregender staatlicher Interventionen auch in anderen Ländern und trotz der durch die Presse aufgetauchten Vorkommnisse bei einigen wenigen Firmen Ausgangspunkt für weitere, in freier Forschung realisierte Fortschritte sei. – Das Thema der vorliegenden Monographie ist bereits in jedem der zwei erwähnten Sammelwerke behandelt. Dadurch, daß DE STEVENS der Diurese ein ganzes Buch von 180 Seiten widmet, hat er die Möglichkeit, das Thema erschöpfend darzulegen, nicht zuletzt auch deshalb, weil er als Miterfinder des Hydrochlorothiazid das Handwerk aus eigener Anschauung kennt. Eine ausführliche, medizinisch-pharmakologische Einleitung über die Nierenfunktion geht der Besprechung der einzelnen Stoffklassen, Xanthine und Pyrimidine, Triazine, Quecksilberverbindungen, Sulfonamide und Thiazide voraus. Ausgezeichnet in der Knappheit der Form ist das vielschichtige Kapitel über Aldosteronantagonisten und Aldosteroninhibitoren. Nachdem auch noch einige neueste Forschungen Eingang gefunden haben, ist das letzte Kapitel der therapeutischen Verwendung der Diuretica bei der Behandlung der Hypertension gewidmet. Das schöne Bändchen wird den Pharmakologen, den Internisten wie auch den Chemiker interessieren. A. Marxer

*Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Von A. F. HOLLEMAN und E. WIBERG. 57. bis 70. Auflage. XXI + 766 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 32.–. – Der steigenden Nachfrage Rechnung tragend, ist das bekannte Standardlehrbuch der anorganischen Chemie, das schon seit längerer Zeit als überholt angesehen werden muß, noch einmal in mehreren Auflagen herausgegeben worden. Trotzdem die Verfasser offenbar bemüht waren, durch Erweiterungen des Textumfangs und durch Neubearbeitung verschiedener Kapitel mit der rasanten Entwicklung, speziell der grundlegenden Theorien über Atom- und Molekülstruktur Schritt zu halten, muß festgestellt werden, daß das Buch einen Vergleich mit entsprechenden Werken des angelsächsischen Sprachgebietes kaum aushält. Erstmals in der Auflage 1964 (!) ist der Begriff der Elektronegativität überhaupt erwähnt worden und erstmals – vierzig Jahre nachdem die Grundlagen der Quantenchemie geschaffen wurden – wird kurz die moderne Theorie der chemischen Bindung erwähnt und ist von Orbitalen die Rede. Das neu hinzugefügte Kapitel ist indessen völlig ungenügend. Es enthält irreführende Angaben und ist kaum geeignet, den Studierenden anzuregen, den gesamten Stoff in der Sicht der modernen Theorien zu verarbeiten. Es berührt überdies recht seltsam, festzustellen, daß der Name SCHRÖDINGER sowohl in der Zeittabelle zur Chemiegeschichte als auch in den Kurzbiographien hartnäckig verschwiegen wird. Ungenügend ist auch die Behandlung des innerhalb der anorganischen Chemie zu großer Bedeutung herangewachsenen Gebietes der Metallkomplexverbindungen. Wir vermissen eine Diskussion der Komplexstabilität auf der Grundlage der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, einen Abschnitt über Chelate und einen Hinweis auf die analytisch wichtigen Komplexe. – Erfreulich sind die zahlreichen Hinweise auf Monographien und zusammenfassende Arbeiten in der Originalliteratur. Als unterhaltsame Beilage verdienen auch die Raumbilder von Molekül- und Gitterstrukturen Erwähnung. Die umfangreiche Systematik der Verbindungen und Reaktionen ist im allgemeinen stark technologisch ausgerichtet. Für den in dieser Richtung speziell interessierten Leser bildet das Buch daher eine gute Grundlage. Als generelle Einführung in die moderne anorganische Chemie zum Studium an einer Hochschule kann es nicht empfohlen werden. S. Fallab

*Physical Methods in Heterocyclic Chemistry.* A Comprehensive Treatise in two Volumes. Von A. R. KATRITZKY (editor). 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. – Mit der Zunahme der Zahl physikalischer Methoden, die dem Organiker zur Verfügung stehen, und mit zunehmender Komplexität sowohl des apparativen Aufwandes wie der Auswertung der Meßergebnisse wird es für den einzelnen Nichtspezialisten immer schwieriger zu entscheiden, wieweit ihm ge-

wisse dieser Methoden bei seinen eigenen Untersuchungen behilflich sein können. Um eine solche Entscheidung zu treffen, muß er sich sowohl mit der Theorie als auch mit den experimentellen Voraussetzungen abgeben, um schließlich anhand von konkreten Beispielen, in denen derartige Messungen mit Erfolg eingesetzt worden sind, ihre potentielle Nutzenanwendung auf sein Arbeitsgebiet extrapolieren. Die notwendigen Unterlagen sind zwar in der Literatur zu finden, doch werden sie weit verstreut und zum Teil in verschiedentlich Terminologie abgefaßt sein, was ein Einarbeiten erheblich erschwert. Es besteht kein Zweifel, daß in dieser Situation ein Sammelwerk wie das hier besprochene eine ganz wesentliche Hilfe darstellt, indem nun spezialisiert auf ein wichtiges und ausgedehntes Teilgebiet der organischen Chemie – im konkreten Fall die Chemie der Heterozyklen – physikalische Methoden, die für den in diesem Gebiet arbeitenden Chemiker von Bedeutung sind, von anerkannten Fachleuten besprochen werden. Allerdings ist zu hoffen, daß das Herausgeben von Zusammenstellungen dieser Art nicht Schule macht und der schon reichlich überzogene Büchermarkt um zahllose Bände «Physical Methods in ... Chemistry» bereichert wird. – Das Werk enthält die folgenden Kapitel: Dissoziations-Konstanten (A. ALBERT), Reaktivität heteroaromatischer Verbindungen (J. RIDD), Röntgenanalyse heterozyklischer Verbindungen (W. COCHRAN), Löslichkeit heterozyklischer Verbindungen (W. Pfeleiderer), Dipolmomente heterozyklischer Systeme (S. WALKER), Elektrochemische Eigenschaften in Lösungen (V. VOLKE), Absorptionsspektren heterozyklischer Verbindungen (S. F. MASON), Kernquadrupol-Resonanz (E. A. C. LUCKEN), Kernresonanz-Spektroskopie (R. F. M. WHITE), Infrarot-Spektren (A. R. KATRITZKY und A. P. AMBLER). – Aus dem durchwegs hohen Niveau des Werkes stechen zwei Kapitel hervor: Jenes von S. MASON über die Elektronenspektren heterozyklischer Systeme, in welchem die Anwendung einfacher Begriffe aus der MO-Theorie bei der Deutung von UV-Spektren virtuos demonstriert wird und das neben einer durchaus originellen Bearbeitung des Gebietes eine wahre Fundgrube von Anregungen darstellt, sowie das Kapitel über IR-Spektren von KATRITZKY und AMBLER, das über die Hälfte des zweiten Bandes ausmacht und wohl an Vollständigkeit (etwa 1000 Literaturzitate) nicht zu überbieten ist. Nicht ganz klar wird dem Leser, wie sich die Kapitel von J. RIDD (Reaktivität heteroaromatischer Verbindungen) und von PFELEIDERER (Löslichkeit heterozyklischer Verbindungen) in das vorliegende Werk verirren konnten. Das soll keineswegs eine Kritik an ihrem Inhalt bedeuten! Beide Kapitel sind von großem Interesse und durchaus lesenswert, gehören aber doch kaum zu dem im Buchtitel umrissenen Bereich. Auch die beiden sehr kurz gehaltenen Kapitelchen über Röntgenanalyse (eine «Ab-ovo»-Einführung in 13 Seiten!) und über die Messung der Kernquadrupol-Kopplungskonstante (11 Seiten) dürften, trotz der Eminenz der Autoren, dem Leser im ersten Fall wenig Neues bieten und im zweiten Fall kaum eine Methode betreffen, die im gleichen Atemzug wie die UV-Spektroskopie, die IR-Spektroskopie oder die pK-Bestimmung genannt werden sollte, solange die Elektronenspinresonanz, die gaschromatographische Charakterisierung und weitere, zugänglichere Methoden nicht behandelt werden. – Es darf gesagt werden, daß die beiden Bände eine vorzügliche Sammlung von Zusammenfassungen darstellen, die aber nicht durchaus dem Titel des Werkes entsprechen. Abgesehen von denjenigen, die auf dem Gebiet der Heterozyklen arbeiten und die das Werk ohnedies kaufen werden, sei es auch allen anderen Organikern empfohlen, des prohibitiven Preises ungeachtet.

E. Heilbronner

*Mathematical Methods in Chemical Engineering.* Von V. G. JENSON und G. V. JEFFREYS. XII + 556 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 100 s. – Das Denken in mathematischen Termen und die Verwendung von mathematischen Methoden treten je länger je mehr in den Vordergrund, je notwendiger es wird, den Problemen der chemischen Technik eine quantitativere Fassung zu geben. Die Formulierung der Probleme mit Hilfe von Bilanzen und Modellen, eine gründliche Kenntnis der Lösungsmethoden für Differential- und Differenzgleichungen, Vertrautheit mit Methoden zur Gewinnung und Auswertung experimenteller Daten, Kenntnisse über Optimierungsmethoden und das Verständnis für moderne Rechenhilfsmittel sind heute unerlässlich. Das Buch ist diesem Gedankengang entsprechend aufgebaut und richtet sich vor allem an den praktischen Chemie-Ingenieur. Ein erstes Kapitel behandelt die Problemformulierung; dann folgen zwei Kapitel über gewöhnliche Differentialgleichungen, welche ergänzt werden durch je eines über komplexe Zahlen, über Funktionen und bestimmte Integrale und über Laplace-Transformationen. Mit einem Abschnitt über Vektor-

analyse leiten die Autoren zu mehrdimensionalen Problemen über, welche in je einem weiteren Kapitel über partielle Differentialgleichungen und über Differenzenrechnung behandelt werden. Drei weitere Kapitel sind sodann der Behandlung experimentellen Datenmaterials, numerischen Methoden und der Matrizenrechnung gewidmet. Mit einem Kapitel über Optimierungen und einem Abschnitt über Rechenmaschinen schließt das Buch. 82 geschickt ausgewählte Beispiele helfen den Stoff zu vertiefen. Nur etwa 35 Aufgaben sind aus didaktischen Gründen rein mathematischer Natur. Alle anderen betreffen praktische Fragestellungen, und eine größere Anzahl bearbeiten chemisch-reaktionstechnische und kinetische Probleme. Auf die strenge, rein mathematische Beweisführung wird größtenteils verzichtet, da die Mathematik hier nicht als solche, sondern als Mittel zum Zweck erscheinen soll. Das Buch ist ein sehr nützlicher Leitfaden für den in der Praxis stehenden Chemie-Ingenieur, kann aber auch dem Studenten bestens empfohlen werden. W. F. Grütter

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 14. Von D. D. ELEY, H. PINES and P. B. WISZ. XII + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 16.00.
- Fluorine Chemistry*, Vol. 3 und 5. Von J. H. SIMONS. Academic Press, New York/London 1963 und 1964. Vol. 3: XII + 240 Seiten. Gebunden \$ 10.00. Vol. 5: XVI + 505 Seiten. Gebunden \$ 16.50.
- Non-Stoichiometric Compounds*. Herausgegeben von L. MANDELKERN. XIV + 674 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 22.50.
- Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials*. Vol. 1. Von G. T. RADO und H. SUHL. XVI + 688 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 19.00.
- Vitamins and Coenzymes*. Von F. WAGNER und K. FOLKERS. XVI + 532 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 132 s.
- Titrimetric Organic Analysis. Part I: Direct Methods*. Von M. R. F. ASHWORTH. *Chemical Analysis*, Vol. 15. XX + 501 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 132 s.
- Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. II, Parts 1 and 2: *Alkylations and Related Reactions*. Herausgegeben von G. A. OLAH. LVI + 1362 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 378 s.
- Electronic Charges of Bonds in Organic Compounds*. Von G. V. BYKOV. Aus dem Russischen übersetzt von R. W. CLARKE. VIII + 191 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 60 s.
- Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*. Von H. C. VAN NESS. VIII + 166 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 40 s.
- Theory and Structure of Complex Compounds*. Proceedings of the Symposium Held at Wroclaw, Poland 1962. Herausgegeben von B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA. XII + 707 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 6.
- The Theory of Recycle Processes in Chemical Engineering*. Von M. F. NAGIEW. International Series of Monographs on Chemical Engineering, Vol. 3. XVI + 278 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 5.
- Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum*. Von R. W. MOSHER. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 16. VI + 278 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 90 s.
- Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Vol. VII, Part 2. Von R. T. HOLMAN. 124 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Broschiert 35 s.
- The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons*. Von V. YA. SHTERN. X + 710 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 10.
- The Physiology and Biochemistry of Herbicides*. Herausgegeben von L. J. AUDUS. XX + 555 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 110 s.
- Einführung in die Korngrößenmeßtechnik*. Von W. BATEL. Zweite, verbesserte Auflage. XII + 167 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 34.–.

- Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe*. 2 Bände. Von K. LINDNER. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 2089 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Beide Bände zusammen DM 358.-.
- Organolead Chemistry*. Von L. C. WILLEMSSENS. 111 Seiten. Herausgegeben von der International Lead Zinc Research Organization, T. N. O. Utrecht 1964. Broschiert.
- Physical Methods in Organic Chemistry*. Von J. C. P. SCHWARZ. XII + 350 Seiten. Oliver & Boyd, Edinburgh/London 1964. Gebunden 50 s.
- Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*. Von W. A. WATERS. Methuen's Monographs on Chemical Subjects. 152 Seiten. Methuen, London, und John Wiley & Sons, New York 1964. Gebunden 25 s.

- Actualités de phytochimie fondamentale*. Von CH. MENTZER und O. FATIANOFF. 266 Seiten. Masson, Paris 1964. Gebunden 85 F.
- Les liquides simples. Théories et données expérimentales*. Von A. MUNSTER. Monographies de chimie physique. 80 Seiten. Gauthier-Villars, Paris 1964. Broschiert F 14.
- Standardmethoden der praktischen Chemie*. Hauptgruppe: Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung III: Derivate I. Von E. POULSEN NAUTRUP. VIII + 50 Seiten, gelocht für Ordner. Verlag Vieweg, Braunschweig 1964. In Streifband DM 5.90.
- Über die Aufarbeitung von Rückständen aus der Altschmierölraffination*. Von F. GLASER und H. G. SCHÄFER. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1188. 39 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1964. Broschiert DM 16.50.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Sandolandunkelbraun BL*. Als ersten Vertreter einer neuartigen 2:1-Metallkomplex-Farbstoffreihe bringt die SANDOZ AG, Basel, ein neues, wirtschaftliches Braun mit guten Allgemeinechtheiten auf den Markt. Sandolandunkelbraun BL eignet sich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide und Polyamidfasern, insbesondere in mittleren und dunklen Nuancen. Mit seiner hohen Löslichkeit kann Sandolandunkelbraun BL auch in der Apparatefärberei für dunkle Nuancen eingesetzt werden. Der neue Farbstoff wird nach den Rezepturen für die ®Lanasynfarbstoffe gefärbt und gedruckt und kann ohne Schwierigkeiten mit den Farbstoffen dieser Gamme kombiniert werden.

Sandolandunkelbraun BL wird hauptsächlich für Färbungen auf Wollkammzug und Kreuzspulen und – dank guter Carbonisierbarkeit – auf loser Wolle sowie auf Polyamidkammzug und -flocke empfohlen. Im Druck zeichnet sich Sandolandunkelbraun BL durch gute Haltbarkeit der Druckpasten, durch die Egalität der Drucke und sein gutes Aufbauvermögen aus. Mit seinen sehr guten Naßeigenschaften ist Sandolandunkelbraun BL für Drucke auf Nylon-Helanca\*-Badeartikel geeignet.

Nachtrag 4261 zur Musterkarte 1279 II, Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe. Nachtrag 4262 zur Musterkarte 1405, Lanasynruck.

® *Sandolandunkelbraun GL*. Wie Sandolandunkelbraun BL gehört auch das neue Produkt der SANDOZ AG Basel, zu den neuartigen 2:1-Metallkomplexfarbstoffen mit hoher Ausgiebigkeit und guten Allgemeinechtheiten. Sie werden für Färbung und Druck auf Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern empfohlen, wo sie dank ihrem guten Aufbauvermögen besonders für dunkle, wirtschaftliche Nuancen eingesetzt werden sollen. Auch Sandolandunkelbraun GL ist mit ®Lanasynfarbstoffen kombinierbar und stellt somit echtheits- wie nuancenmäßig eine wertvolle Ergänzung dar. Im Druck ist Sandolandunkelbraun GL gut geeignet für Badeartikel auf Nylon-Helanca\*, da es gute Naßeigenschaften auf Polyamidfasern besitzt. Es zeigt außerdem eine gute Haltbarkeit in der Druckpaste und baut auch hier bis in tiefe Nuancen gut auf.

Nachtrag 4270 zu Musterkarte 1279 II, Lanasyn- und Lanasynreinfarbstoffe. Nachtrag 4271 zu Musterkarte 1405, Lanasynruck.

*Graphtolfeuerrot 3RL*. Graphtolfeuerrot 3RL ist ein neuartiges organisches Monoazopigment der SANDOZ AG, Basel, das zur Reihe der Permanentrot 2B-Typen gehört. Mit seiner ausgesprochen guten Deckfähigkeit, wie sie sonst nur mit anorganischen Rotmarken erzielt werden kann, eignet es sich ganz besonders zur Herstellung deckender, feuerroter Nuancen. In solchen satten Tönen ist Graphtolfeuerrot 3RL sehr gut lichtecht.

Dank seiner hervorragenden Migrationsechtheit und guten Hitzebeständigkeit kann das neue Produkt zum Einfärben von Thermoplasten, wie Hart- und Weich-PVC, Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen und Polystyrol, eingesetzt werden. Es wird ferner für Duroplaste, wie Harnstoff- bzw. Melaminformaldehydpreßharze, empfohlen. Die gute Deckfähigkeit von Graphtolfeuerrot 3RL wirkt sich auch in der Gummimassefärbung vorteilhaft aus, da die beim Belichten üblicherweise auftretende Verbräunung überdeckt wird.

Auf dem graphischen Sektor läßt sich Graphtolfeuerrot 3RL überall dort einsetzen, wo gutdeckende Rotnuancen auf Transparentfolien

– Cellophan, Celluloseacetat, PVC, Polyäthylen, Polyester usw. – sowie auf Papier, Aluminiumfolien und anderen Druckträgern hergestellt werden müssen.

Zum Färben von Lacken in dunklen Tönen kann Graphtolfeuerrot 3RL ebenfalls verwendet werden. Es besitzt eine vorzügliche Überlackierechtheit, gute Hitzeechtheit und zeigt auch hier eine hohe Deckkraft. Als weitere Eigenschaften sind die perfekte Lösemittelchtheit, die gute Textur und das vorzügliche rheologische Verhalten hervorzuheben. Glänzend auftrocknende Bindemittel werden durch die Pigmentierung mit Graphtolfeuerrot 3RL nicht beeinflusst.

Nachtrag 4245 zur Musterkarte 1337. Zirkular 1477.

® Der SANDOZ AG geschützte Marke.

\* Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil (Schweiz), registrierte Schutzmarke.

® *Uvitex EBF konz.*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein optisches Aufhellmittel für hervorragend lichtechte Effekte auf Polyesterfaserstoffen mit bläulichiger Nuance. Uvitex EBF konz. eignet sich auch als Aufheller für Acetat- und Triacetatkunstseide, Polyvinylchlorid- und Polypropylenfaserstoffe sowie zum Aufhellen von Mischartikeln aus Baumwolle oder Wolle und den genannten Synthefasern. Uvitex EBF konz. läßt sich nach dem Foulard- oder dem Ausziehverfahren sowie im Chlorit- und Wasserstoffsupperoxydbleichbad anwenden.

® *Uvitex CF flüssig und Uvitex CF konz. flüssig* stellen zwei neue Handelsformen des bekannten optischen Aufhellers Uvitex CF konz. dar. Sie zeichnen sich durch einfache Dosierbarkeit aus und erleichtern vor allem das Nachsetzen auf Continueanlagen. Die beiden Marken, welche sich nur durch Ihre Konzentration unterscheiden, werden – wie Uvitex CF konz. – für das Aufhellen von Cellulose- und Polyamidfaserstoffen sowie von Wolle empfohlen und zeichnen sich durch kräftige, reine Nuancen, gute Lichtechtheit und sehr gute Waschechtheit aus.

Sie eignen sich auch für den Einsatz in der Peroxydbleiche und besonders auch in Kunstharzausrüstungen. Auf Polyamidfasern werden im Hydrosulfitbad hervorragende Effekte erzielt.

® *Terasilbrillantblau 3RL mikrodispers Granulat* ist eine einheitliche, reine Blaumarke für die Färbung und den Druck von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Baumwolle oder Wolle. Für Acetat- und Triacetatkunstseide ist der Farbstoff nur im Druck einsetzbar. Die Vorteile von Terasilbrillantblau 3RL mikrodispers Granulat liegen vor allem in der brillanten Nuance, in der hohen Lichtechtheit, im hohen Rendement, und – beim Färben von Wollmischungen – in der guten Wollreserve. Für den Druck auf Acetat- und Triacetatkunstseide ist die gute Abgasechtheit von Interesse. Die Applikation erfolgt in der Färberei nach dem Hochtemperatur- oder dem Carrier-Verfahren, im Druck auf Polyesterfasern nach dem Dampf- oder Thermofixier-Verfahren. Auf Acetat- und Triacetatkunstseide läßt sich der Farbstoff im Druck nach dem Dampf-Verfahren, auf Triacetatkunstseide gegebenenfalls auch nach dem Thermofixier-Verfahren fixieren.

® Registrierte Marke.

## Hochdrucktechnik in der Chemie IV

### Hochdruckkompressoren bis 7000 at für Laboratorien und die chemische Industrie\*

Von Dipl.-Ing. H. BAUER  
Maschinenfabrik Burckhardt AG, Basel

Außerordentlich hohe Drücke werden in Forschungslaboratorien in einem einzigen Hub mit Pressen erzeugt. Bei Großversuchen im industriellen Maßstab werden jedoch Kompressoren erforderlich, welche einen dauernden Strom von Gas unter sehr hohem Druck zu liefern vermögen. Die Beanspruchungen in den Wandungen der Zylinder und der Ventilköpfe derartiger Kompressoren sind jedoch recht verschieden von den in Pressen oder in Hochdruckgefäßen auftretenden, und die erreichbaren Drücke sind infolgedessen wesentlich bescheidener.

Die Berechnung der Beanspruchung in Zylindern erfolgt zwar im wesentlichen nach denselben Formeln wie bei Hochdruckgefäßen oder Pressen, jedoch sind die Kriterien, nach denen die zulässige Anstrengung des Materials beurteilt werden muß, wesentlich verschieden. Bei Hochdruckgefäßen handelt es sich um ruhenden Druck, und dieser Zustand kann der Berechnung zugrunde gelegt werden, selbst wenn die Beanspruchung Hunderte von Malen wiederholt wird.

Eine zusätzliche Beanspruchung durch höhere Temperatur oder chemischen Angriff ist oft überlagert.

Die Zylinder von Kompressoren hingegen müssen auf Dauerfestigkeit gerechnet werden, da die Beanspruchung sich millionenfach wiederholt. Die zulässige Beanspruchung des Materials wird dabei stark reduziert und erreicht entsprechend der sogenannten Wöhler-Kurve einen Grenzwert von etwa  $\frac{1}{3}$  der Zugfestigkeit.

Andererseits haben die Zylinder an Kompressoren keinen wesentlichen Temperaturbeanspruchungen standzuhalten, und im allgemeinen treten infolge der niederen Temperatur keine chemischen Beanspruchungen des Materials auf.

In einem starkwandigen Rohr unter hohem Innendruck verteilt sich die Beanspruchung über die Wand außerordentlich ungleich und erreicht einen sehr hohen Wert an der inneren Faser, während die äußere Faser sehr wenig beansprucht wird.

Um das starkwandige Rohr gegen höheren Innendruck widerstandsfähig zu machen, kann zunächst der Außendurchmesser vergrößert werden. Die Beanspruchungen an der Innenfaser können jedoch nicht mehr wesentlich reduziert werden, wenn ein Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser von 3:1 überschritten wird. Bei statischer Beanspruchung ist es möglich, die Beanspruchung über die Streckgrenze zu steigern. Dabei wird die plastische Deformation nahe dem Innendurchmesser zugelassen, und ein Bruch ist nicht zu befürchten, so lange die plastische Deformation nicht über den ganzen Querschnitt geht.

Bei Kompressorzylindern muß die höchste Beanspruchung unter allen Umständen unter der Streckgrenze bleiben. Da die Beanspruchung ständig zwischen einem Höchst- und einem Niedrigstwert schwankt (entsprechend dem Enddruck und dem Saugdruck im Zylinder), muß darauf geachtet werden, daß die Spannungsveränderung das zulässige Maß nicht überschreitet, das für jeden Werkstoff durch das Wechselfestigkeitsdiagramm gegeben ist. Aus Abb.1 ergibt sich, daß die zulässigen Beanspruchungen erheblich geringer sind als bei Behältern für ruhenden Druck und daß die Bruchgefahr nicht so sehr von der größten Spannung bestimmt wird (selbst wenn diese nahe an der Streckgrenze liegt), sondern vom Wechsel der Spannungen. Um diesen Wechsel

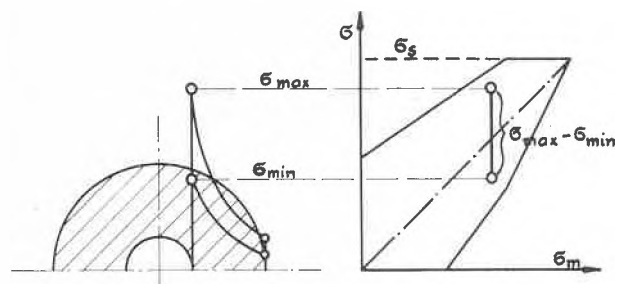
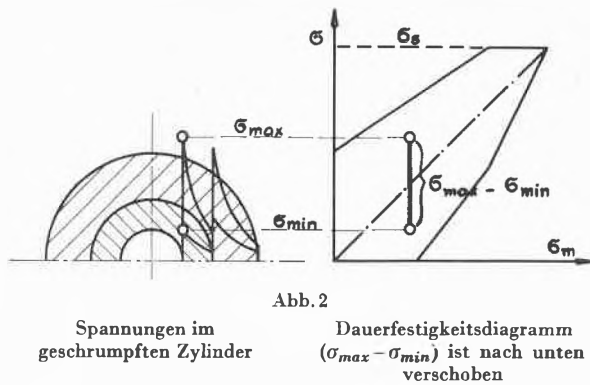


Abb.1

Spannungen im Zylinder  
 $\sigma_{max}$  bei Enddruck  
 $\sigma_{min}$  bei Saugdruck

Dauerfestigkeitsdiagramm  
Die Dauerbruchgefahr hängt von  
( $\sigma_{max} - \sigma_{min}$ ) ab

\* Vortrag, gehalten am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.



in zulässigen Grenzen zu halten, darf daher die Differenz zwischen Enddruck und Saugdruck ein bestimmtes Maß nicht überschreiten.

Die ungleiche Spannungsverteilung über den Querschnitt einer dicken Wand kann bekanntlich durch Schrumpfung oder Autofrettage verbessert werden. Dieser Kunstgriff ist seit langem bekannt und wird im Geschützbau oder im Bau von Hochdruckbehältern angewendet. Leider hat er beim Bau von Kompressorzylindern bei weitem nicht dieselbe Wirksamkeit, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Bei ruhendem Druck gestattet die Schrumpfung den erreichbaren Enddruck etwa zu verdoppeln, denn die Grenze ist dadurch gegeben, daß bei drucklosem Behälter die Innenfaser wiederum nicht über die Streckgrenze beansprucht werden darf. Bei der Beanspruchung durch wechselnden Druck hingegen bleibt die Differenz der Beanspruchungen gleich und wird nur in ein Gebiet geringerer Spannungen verschoben. Dadurch wird lediglich eine sehr geringe Erhöhung der Dauerfestigkeit erreicht, da das Diagramm an seinem unteren Ende etwas breiter ist. Trotzdem wird die Schrumpfung bei Hochdruckzylindern angewendet, da sie es leichter möglich macht, im Fortschritt begriffene Dauerbrüche zu erkennen, bevor sie durch den ganzen Materialquerschnitt hindurchgegangen sind.

Ferner muß mit einem Hochdruckkompressorzylinder mit zusätzlichen Beanspruchungen gerechnet werden, da die Idealform des glatten, durchgehenden Rohres nicht verwirklicht werden kann. Kerbwirkungen sind unver-

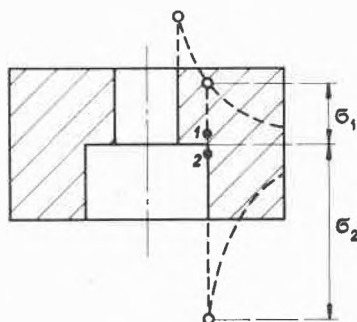


Abb. 3. Zylinder mit abgesetzter Bohrung. Die Spannungen zweier unmittelbar benachbarter Punkte 1 und 2 sind sehr verschieden, wodurch eine Kerbwirkung entsteht

meidlich, die die Spannungen um ein Mehrfaches erhöhen, vor allem dort, wo Querbohrungen angebracht werden müssen. Bei Behältern für ruhenden Druck bewirkt die Spannungserhöhung ein örtliches Überschreiten der Streckgrenze, und die Spannungsspitzen bauen sich gewissermaßen selbst ab. Bei wechselndem Druck darf jedoch die höchste Spannung niemals die Streckgrenze überschreiten. Die Kerbwirkung kann durch sorgfältige Ausrundung des Überganges vermindert, aber niemals vollständig beseitigt werden.

Eine weitere Ursache für Kerbwirkungen sind scharfe Veränderungen der Wandstärken (siehe Abb. 3).

Zwei Punkte unmittelbar links und rechts der gedachten Trennlinie haben infolge verschiedener Spannungen das Bestreben, verschiedene Formänderungen durchzuführen, was aber nicht möglich ist. Dadurch kommt eine Kerbwirkung zustande, die unter Umständen zu einem Riß führen kann.

Es muß daher das Bestreben des Konstrukteurs von Hochdruckkompressoren sein, Kerbwirkungen entweder ganz zu vermeiden oder nach Möglichkeit unschädlich zu machen.

Bei Querbohrungen kann dies dadurch geschehen, daß man den gefährdeten Teil unter sehr hohem Außendruck setzt und damit die Spannungen ins Druckgebiet verlagert. Ein anderer, sehr eleganter Weg ist, die unvermeidlichen Durchdringungen für den Anschluß von Saug- und Druckbohrungen an eine Stelle zu legen, die nicht mehr unter Wechseldruck steht, so daß plastische Formänderungen unbedenklich zugelassen werden können. Bei unvermeidbarer Veränderung der Wandstärke kann man die einzelnen Teile trennen und zylindrische Ringe aufeinanderschichten.

Es scheint naheliegend, die Zylinder dadurch widerstandsfähiger zu machen, daß ein Material höherer Festigkeit verwendet wird. Leider ist aber die Kerbempfindlichkeit von Stählen höherer Festigkeit wesentlich größer als diejenige von gewöhnlichen Stählen und die Sorgfalt bei der Vermeidung von Kerbwirkungen gewinnt dadurch erhöhte Bedeutung.

Die praktische Anwendung dieser Gedankengänge, die in vereinfachter Form vorstehend erläutert sind, wird

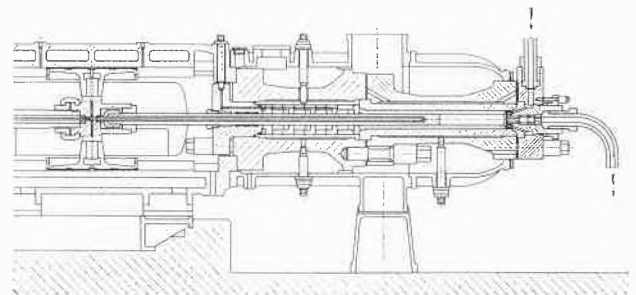


Abb. 4. Hochdruckzylinder eines Kompressors aus den zwanziger Jahren für 1000 at. Bereits weitgehende Auflösung in zylindrische Teile, Kerbwirkung der Saugbohrung unschädlich, weil im Bereich konstanten Druckes, jedoch noch Querschnittswechsel in den Kammeringen der Plungerdichtung

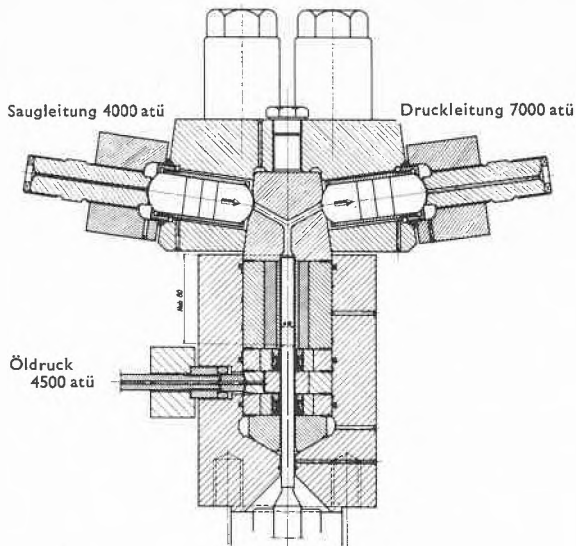


Abb. 5. Laborkompressor 7000 at, Plungerdurchmesser 12 mm. Schroffe Querschnittsveränderungen, vermieden durch Auflösung in zylindrische Ringe. Kerbwirkung der Durchdringung von Bohrungen im Ventilkopf, kompensiert durch (konische) Schrumpfung

durch Abbildungen 4 bis 6 am Beispiel ausgeführter Maschinen gezeigt. Es ist bemerkenswert, wie die gleichen Überlegungen sowohl bei sehr kleinen (Abb. 5) und bei sehr großen Maschinen (Abb. 6) zu ähnlichen Formen geführt haben.

Durch sorgfältige Konstruktion ist es heute möglich, Drücke von 3500 atm für industrielle Kompressoren und große Leistungen vollkommen betriebssicher zu beherrschen. Für Laborkompressoren ist es zulässig, nicht auf Dauerfestigkeit, sondern auf Zeitfestigkeit zu rechnen, da die Betriebsdauer dieser Maschinen geringer

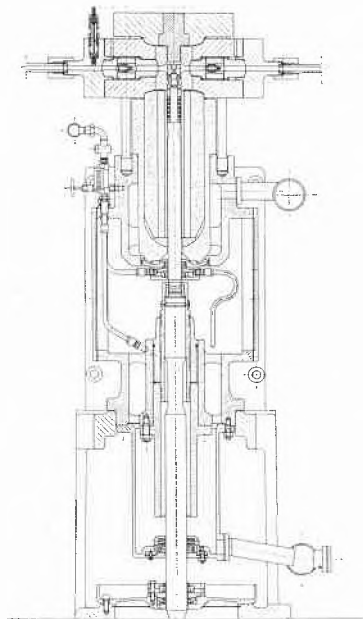


Abb. 6. Großkompressor für 2000 at, Kolbendurchmesser 45 mm. Kerbwirkung der Durchdringung im Ventilkopf, kompensiert durch Schrumpfung

ist. Man kann daher höhere Druckverhältnisse und höhere Druckdifferenzen zulassen, um Drücke bis 7000, ja sogar bis 10 000 atm zu bewältigen.

Aus den Problemen des Kompressorenbaus sind im vorstehenden nur Fragen der Festigkeit herausgegriffen und in vereinfachter Form geschildert. Die Fragen der Bauart der Ventile und der Abdichtung müssen unbehandelt bleiben, um den verfügbaren Raum nicht zu sprengen.

Es soll jedoch noch kurz auf das Problem des Baus von schmierungslosen Maschinen hingewiesen werden, die den Chemiker besonders interessieren, da das Produkt nicht durch Spuren von Schmiermitteln verunreinigt wird.

Solche Maschinen werden heute mit Erfolg für Drücke bis 80 at gebaut, und die Beherrschung von 300 at scheint nicht unmöglich zu sein.

Für noch höhere Drücke ist es leider jedoch heute noch nicht möglich, schmierungslose Maschinen zu bauen, da die selbstschmierenden Materialien, wie Kohle, Teflon, den auftretenden Flächendrücken nicht gewachsen sind.

Bei einem kleinen Laboratoriumskompressor für einen Enddruck von 7000 at ist dieses Problem gelöst durch die Zwischenschaltung einer Stahlmembran, welche durch den Druck einer pendelnden Ölsäule hin- und hergebogen wird.

Da die ertragbaren Durchbiegungen einer Stahlmembran sehr gering sind, muß auf einen sehr großen Durchmesser abgedichtet werden. Dies bedingt enorme Schrau-

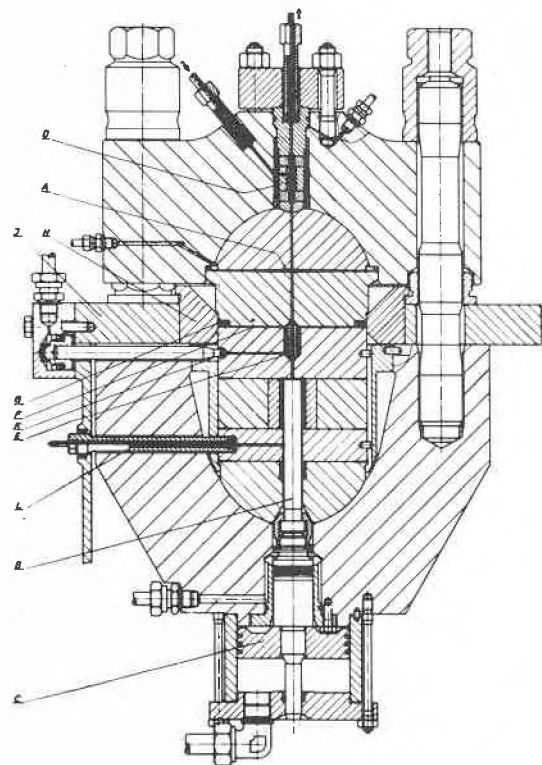


Abb. 7. Membrankompressor (schmierungslos für 7000 at, Plungerdurchmesser 15 mm. Hydraulische Betätigung der Membran

ben, so daß die Vorspannung hydraulisch durch den Arbeitsdruck selbst erzeugt werden muß.

Der Anpreßdruck der Membran muß proportional zum jeweiligen Enddruck geregelt werden, damit nach Entlasten der Maschine der spezifische Flächendruck in der Dichtfläche nicht so groß wird, daß er die Membran zerstört.

Die Kompressibilität des Öles ist bei diesen hohen Drücken bereits außerordentlich merkbar. Damit bei vollem Enddruck die Membran ihren vollen Hub machen kann, muß das Hubvolumen des Antriebsplungers

größer sein als das Hubvolumen der Membran. Um die Membran vor Überlastung und Zerstörung zu schützen, ist infolgedessen eine Einrichtung vorgesehen, die den Hub des Plungers beendet, sowie die Membran an den Anschlag gekommen ist.

Die Schwierigkeiten, einen solchen schmierungslosen Kompressor zu konstruieren, konnten zwar in den bescheidenen Dimensionen eines Laboratoriumskompessors gelöst werden; jedoch liegt die Anwendung dieses Prinzips für großtechnische Ausführung nicht im Bereich der Möglichkeit.

## Hochdruckdampfturbinen für die chemische Industrie\*

Von F. FLATT

Escher Wyß, Maschinenfabrik, Zürich

In der Schweiz nimmt der Bedarf an elektrischer Energie jährlich um etwa 7% zu, ähnlich wie in den übrigen Ländern Europas. Die verfügbaren Wasserkräfte unseres Landes sind schon weitgehend ausgenutzt, so daß der Bau weiterer Wasserkraftwerke nur mit erhöhten Kosten und eventuell mit Opferung von Kulturland und Naturschönheiten möglich ist. Es ist deshalb auch bei uns mit dem Bau thermischer Kraftwerke bereits begonnen worden; die erste Anlage mit einer 150 000-kW-Dampfturbine wird im unteren Wallis aufgestellt. Der thermische Wirkungsgrad einer solchen Dampfkraftanlage bleibt leider auf 39 bis 40% beschränkt, trotz Anwendung hoher Drücke und hoher Temperaturen.

Im Bildteil links oben (Abb. 1) ist in starker Vereinfachung ein Dampfkraftwerk dargestellt. Der im Kessel

*K* erzeugte Dampf wird in der Turbine *T* entspannt und daraufhin unter Vakuum im Kondensator niedergeschlagen, der von Kühlwasser durchströmt wird. Die Turbine treibt den Generator *G* an.

Im Wärmeflußbild links zeigt die Breite *A* des schwarzen Bandes die durch den Brennstoff in den Dampfkessel eingeführte Wärme, von welchen 8 bis 10% durch die heißen Abgase des Kessels verlorengehen, wie links unten dargestellt.

Die in elektrische Energie umgesetzte Wärme ist durch den schraffierten Streifen rechts dargestellt, während die im Turbinenabdampf enthaltene Verlustwärme von etwa 50%, die im Kondensator *C* an das Kühlwasser abgegeben wird, links unten veranschaulicht ist.

Dieser große Verlust im Abdampf der Turbine bzw. im Kondensator ist der Grund dafür, daß bei Großkraftwerken höchstens etwa 40% der Brennstoffwärme in elektrische Energie umgesetzt werden kann und bei kleineren Anlagen sogar nur 25 bis 30%.

Viele industrielle Werke, wie Papier- und Textilfabriken, besonders aber die chemische Industrie, benötigen nebst elektrischer Energie auch Wärme, die meistens in Form von Dampf zu den einzelnen Apparaten der Fabriken geleitet wird.

Der für die Heizung benötigte Dampf kann in Niederdruck-Dampfkesseln erzeugt und zu den Wärmeverbrauchern *H* geleitet werden, wie in der Mitte des Bildes gezeigt wird. Die benötigte elektrische Energie kann von den Elektrizitätswerken bezogen werden. Wird diese elektrische Energie in einem thermischen Kraftwerk erzeugt, wie dies im Bildteil links dargestellt ist, so ergibt sich hierfür ein Brennstoffbedarf entsprechend der Strecke *A* und für die Erzeugung des Heizdampfes ein Wärmeverbrauch entsprechend der Breite *B* des mittleren Wärmeflußdiagrammes.

Der gesamte Brennstoffverbrauch der Fabrik für Strom und Wärme entspricht bei dieser getrennten Erzeugung der Summe der Strecken *A* und *B*.

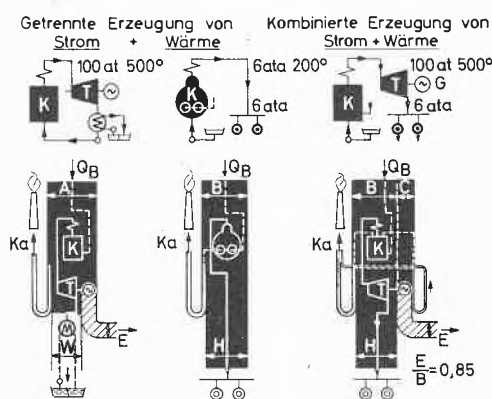


Abb. 1. Oben: Vereinfachte Schemata. Links: Dampfkraftanlage, Mitte: ND-Kessel für Heizdampf, rechts: Anlage mit Gegendruckdampfturbine für kombinierte Erzeugung von Strom und Heizdampf. – Unten: Wärmeflußdiagramme für die oben dargestellten Anlagen. Links und Mitte: bei getrennter Erzeugung von Strom und Heizdampf (gesamter Brennstoffverbrauch entsprechend den Strecken *A* + *B*), rechts: bei kombinierter Erzeugung von Strom und Heizdampf durch Anwendung einer Gegendruckdampfturbine (Brennstoffverbrauch entsprechend Strecke *C* wesentlich geringer als *A* + *B*)

\* Vortrag, gehalten am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.

Wird dagegen die Erzeugung der elektrischen Energie und der benötigten Wärmemenge in einem Heizkraftwerk kombiniert, so ergibt sich eine erhebliche Brennstoffersparnis, wie dies im Bildteil rechts veranschaulicht ist. Bei einer solchen kombinierten Heizkraftanlage wird Dampf in einem Dampfkessel *K* unter einem Druck von z.B. 40 oder 100 at erzeugt und auf 400 oder 500°C überhitzt. Der Hochdruckdampf wird darauf in einer sogenannten Gegendruckturbine *T* bis zu einem Druck entspannt, der für die Heizung der verschiedenen Apparate benötigt wird. Der Abdampf der Gegendruckturbine strömt durch das Rohrleitungsnetz zu den verschiedenen Verbrauchsstellen *H*. Die Gegendruckdampfmaschine treibt den Generator an, der seinerseits den Strom an das elektrische Netz der Fabrik liefert.

Bei einer solchen Anlage geht der Wärmeinhalt des Turbinenabdampfes nicht verloren, sondern wird für Heizzwecke vollständig ausgenützt. Die Wärme des Abdampfes ist daher nicht als Verlust zu betrachten, und dementsprechend im Wärmeflußdiagramm rechts unten schwarz bemalt.

Bei der kombinierten Erzeugung von Wärme und Strom in einem Heizkraftwerk ist der Mehrverbrauch an Brennstoff durch den größeren Wärmeinhalt des Hochdruckdampfes bedingt. Dieser Mehraufwand an Brennstoff ist durch die Strecke *C* im Wärmeflußdiagramm veranschaulicht.

Dieser Mehraufwand wird praktisch vollständig in elektrische Energie übergeführt. Der in der Gegendruckturbogruppe erzeugte Strom ist im Diagramm rechts durch den schraffierten Streifen dargestellt.

Da keinerlei Verluste in einem Kondensator abgeführt werden müssen, ergeben sich für die Stromerzeugung lediglich zusätzliche Verluste durch den etwas erhöhten Rauchgasverlust im Kamin des Hochdruckkessels.

Es folgt daraus, daß bei Erzeugung elektrischer Energie in einer Gegendruckdampfmaschine etwa 85% des Mehrverbrauches an Brennstoff in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine solche Stromerzeugung in einem Heizkraftwerk ist deshalb sehr wirtschaftlich, weil die Brennstoffkosten niedrig bleiben.

Auch der Kapitalaufwand für die Stromerzeugung bleibt dabei gering, weil nur die Mehrkosten des Hochdruckdampfherstellers gegenüber einem Niederdruckkessel in Rechnung zu stellen sind sowie die Kosten für die Gegendruckdampfmaschine, den Generator und weiteres Zubehör. Da in der chemischen Industrie meistens während des ganzen Jahres Strom und Wärme benötigt werden, belasten die Kapitalkosten den kW-Preis verhältnismäßig wenig.

Im allgemeinen ist es für industrielle Werke gegeben, den Druck des Hochdruckdampfes so zu wählen, daß möglichst der gesamte Strombedarf der Fabrik durch die Gegendruckturbine gedeckt werden kann.

Vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus ist es erwünscht, eine möglichst große Gegendruckleistung zu erzeugen und den allfällig überschüssigen Strom an das

Netz der Elektrizitätswerke zur allgemeinen Verwendung abzugeben und auf diese Weise die thermischen Kraftwerke mit ihrem niedrigen Wirkungsgrad zu entlasten.

Wenn z.B. in einer chemischen Fabrik eine Dampfmenge von 100 t/h bei 6 ata Druck benötigt wird, so kann durch drei verschiedene Maßnahmen die im Gegendruckbetrieb erzeugbare elektrische Leistung erhöht werden, nämlich:

1. durch Vorwärmen des Speisewassers vor dessen Eintritt in den Kessel *K* unter Verwendung von Abdampf und Entnahmedampf,
2. durch Erhöhung des Frischdampfdruckes,
3. durch Erhöhung der Dampfmaschine.

In Abb.2 zeigt das obere Schema eine Anlage, in der eine Dampfmenge von 100 t/h in der Gegendruckturbine *T* von 40 at auf 6 at entspannt wird und dabei eine Leistung von 12200 kW erzeugt. Der Abdampf wird in der Fabrik zu Heizzwecken ausgenützt, und es ist hier angenommen, daß kein Kondensat zur Kesselanlage zurückfließt.

Frischwasser von 15° wird in einer Aufbereitungsanlage *F* gereinigt und von der Speisepumpe *SP* direkt in den Kessel gefördert.

Gemäß dem unteren Schema wird das Speisewasser nach seiner Reinigung in einem Oberflächenwärmeaustauscher, einem sogenannten Vorwärmer *V*, von 15° auf 150° vorgewärmt vor Eintritt in den Speisewasserbehälter bzw. den Dampfkessel. Für die Beheizung des Vorwärmers dient die Dampfmenge  $G_V$  von 24 t/h, die aus der Gegendruckleitung der Turbine entnommen wird.

Für die Deckung des unveränderten Dampfbedarfes der Fabrik von 100 t/h muß daher die Frischdampfmenge *G* um den Betrag  $G_V$  des Vorwärmerdampfes erhöht werden auf 124 t/h. Da somit die Turbine von dieser vergrößerten Dampfmenge durchströmt wird, erzeugt sie nun am Generator eine Leistung von 15100 kW, also

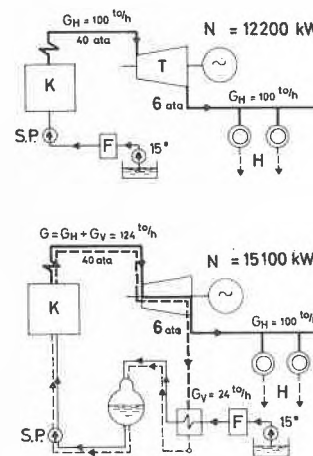


Abb.2. Oben: Schema einer Anlage mit Gegendruckdampfmaschine ohne Vorwärmung des Speisewassers, unten: mit einstufiger Vorwärmung des Speisewassers. *K* Dampfkessel, *T* Gegendruckdampfmaschine, *H* Dampfverbraucher, *SP* Speisepumpe



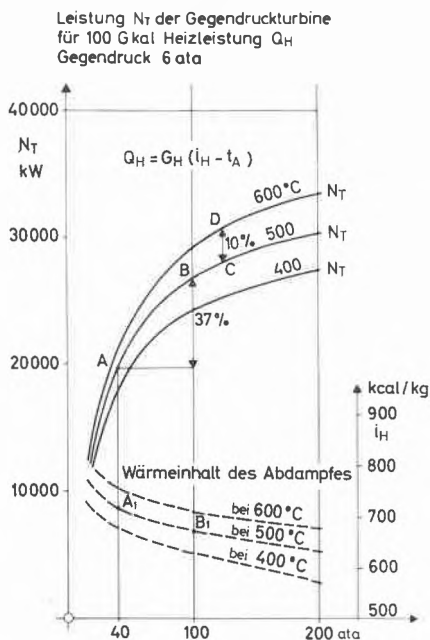


Abb. 6. Leistung von Gegendruckturbinen, deren Abdampf eine unveränderliche Heizleistung von 100 Gcal/h ergeben bei Gegendruck 6 ata (ausgezogene Kurven). Wärmeinhalt des Abdampfes in Abhängigkeit vom Frischdampfdruck für verschiedene Frischdampf-temperaturen (gestrichelte Kurven)

des Abdampfes bei höherwerdendem Druck niedriger wird. Die Heizleistung würde daher in einem solchen Falle bei Steigerung des Frischdampfdruckes abnehmen.

Das folgende Diagramm (Abb. 6) zeigt unten gestrichelt den Wärmeinhalt des Abdampfes in Abhängigkeit vom Frischdampfdruck, und zwar bei einer Frischdampf-temperatur von 600, 500 und 400°.

Für einen korrekten Vergleich von Varianten mit verschiedenen Drücken soll jedoch von einer konstanten Heizleistung, z. B. von 100 Gcal/h, ausgegangen werden.

Da die Heizleistung  $Q_H$  durch die Formel  $Q_H = G_H (i_H - t_A)$  bestimmt ist, muß für die konstante Heizleistung  $Q_H$  mit steigendem Druck, d. h. abnehmendem Abdampf-wärmeinhalt, die Dampfmenge  $G_H$  zunehmen. Mit dem erhöhten Dampfdurchsatz ergibt sich daher auch eine stärkere Zunahme der Turbinenleistung, als dies dem adiabatischen Gefälle allein entsprechen würde.

Von den ausgezogenen Kurven zeigt diejenige für 500°, daß die Leistungssteigerung der Gegendruckturbine beim Übergang von 40 auf 100 at 37% beträgt statt nur 26% gemäß dem vorhergehenden Diagramm, bei dem die Dampfmenge konstant vorausgesetzt war.

Erhöht man die Frischdampf-temperatur von 500 auf 600° zum Beispiel bei einem konstanten Druck von 125 at, wie dies durch die Punkte c und d dargestellt ist, so erhöht sich die Leistung der Gegendruckturbine um nur 10% für die konstante Heizleistung von 100 Gcal, weil der Abdampf der 600°-Turbine selbstverständlich heißer ist als bei nur 500° Frischdampf-temperatur. Bei der 600°-Turbine wird daher bei der vorgeschriebenen Heizleistung von 100 Gcal der Dampfdurchsatz durch die Tur-

bine geringer als bei der 500°-Turbine. Dies ist der Grund, weshalb die Erhöhung des adiabatischen Gefälles durch die höhere Überhitzung in der Leistung nicht voll zur Auswirkung kommt.

Während sich Abb. 7 auf eine Anlage ohne Vorwärmung des Speisewassers durch Anzapfung bezieht, veranschaulicht die mittlere Kurve die Leistung der Gegendruckturbine bei einstufiger Vorwärmung im Druckbereich zwischen 40 und 100 at und die obere Kurve die Leistung bei 3stufiger Vorwärmung bei Frischdampfdrücken bis 200 at.

Dabei beziehen sich diese Turbinenleistungen auf eine Heizleistung des Abdampfes von 100 Gcal/h.

Es ist beachtlich, daß bei einstufiger Vorwärmung und 40 at Frischdampfdruck eine Leistung von 24000 kW erzielbar ist, wogegen bei 3stufiger Vorwärmung und einem Frischdampfdruck von 80 at eine Leistung von 36000 kW und bei 180 at Frischdampfdruck eine solche von 45000 kW. Für dieselbe Heizleistung kann also durch Erhöhung des Druckes und durch mehrstufige Vorwärmung des Speisewassers eine ganz beträchtliche Mehrleistung der Gegendruckturbine erzielt werden.

Drücke von 180 at sind bei modernen Dampfkraftwerken mit Leistungen von 150 MW sehr gebräuchlich geworden, wobei allerdings Frischdampf-mengen von etwa 450 t/h benötigt werden.

Die Heizleistung von 100 Gcal/h, die in den gezeigten Diagrammen vorausgesetzt ist, entspricht einer Heizdampfmenge von etwa 170 t/h.

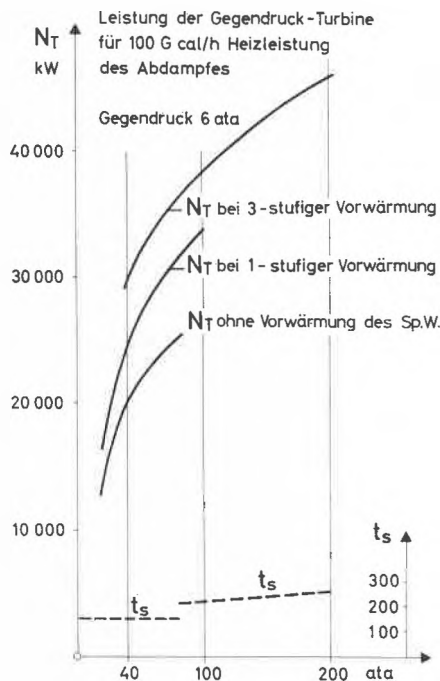


Abb. 7. Leistung von Gegendruckturbinen mit Vorwärmung des Speisewassers durch Anzapfdampf in Abhängigkeit vom Frischdampfdruck bei unveränderter Heizleistung des Abdampfes von 100 Gcal/h und Gegendruck 6 ata. Untere Kurve: Ohne Vorwärmung des Speisewassers, mittlere Kurve: bei einstufiger Vorwärmung, obere Kurve: bei 3stufiger Vorwärmung

Selbstverständlich haben viele unserer chemischen Fabriken in der Schweiz einen wesentlich geringeren Heizdampfbedarf als 170 t/h bzw. eine geringere Heizleistung als 100 Gcal/h. Bei diesen kleineren Dampfmen gen ergeben sich in den Turbinen ungünstigere Wirkungsgrade als bei den vorgenannten großen Dampfmen gen, besonders mit ansteigenden Frischdampfdrücken, weil das Dampf volumen nur noch klein ist und deshalb die Schaufellängen gering werden.

Es bleibt daher von Fall zu Fall zu prüfen, ob je nach Wärmebedarf der Fabrik ein Frischdampfdruck von nur z. B. 40 oder 80 at zu wählen ist, was bei Wärmebedarf von 10 bis 50 Gcal/h oder einer Heizdampfmenge von 15 bis 80 t/h der Fall ist. Es ist zu prüfen, ob auch Drücke von 140 bis 180 at wirtschaftlich sind, was im allgemeinen nur für Heizleistungen, die größer als 50 Gcal/h sind, also bei Heizdampfmen gen von mehr als 80 t/h, zutrifft.

Die Wirtschaftlichkeit wird dabei selbstverständlich wesentlich von der Preiserhöhung abhängig sein, die sich für die Steigerung des Druckes in Turbine und Kessel ergeben, sowie auch vom Preis, zu welchem der allfällige Überschußstrom an das Netz abgegeben werden kann.

Der Vollständigkeit halber wird in Abb. 8 gezeigt, daß analog wie bei modernen Dampfkraftwerken auch bei Gegendruckanlagen Zwischenüberhitzung zur Anwendung gebracht werden kann.

Der bei 180 at erzeugte Dampf durchströmt zunächst die Hochdruckturbine  $T_1$  und wird dann im sogenannten Zwischenüberhitzer durch die Rauchgase des Kessels bei einem Druck von 60 at wieder auf 530° überhitzt. Der Dampf wird hierauf in der Turbine  $T_2$  bis auf 6 ata entspannt.

Selbstverständlich gelangt auch hier Vorwärmung des Speisewassers durch Entnahmedampf zur Anwendung. Es sind in diesem Falle fünf Vorwärmer  $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5$  vorgesehen.

Da die Speisepumpenleistung für den hohen Druck etwa 2000 kW beträgt, ist ein Antrieb durch eine Hilfsdampfturbine  $T_3$  vorgesehen, die mit Dampf arbeitet, der aus der Turbine  $T_2$  bei 16 at entnommen wird. Der

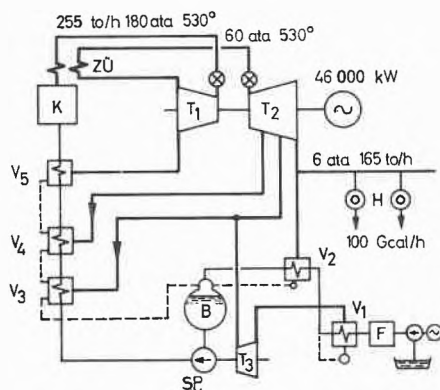


Abb. 8. Schema einer Gegendruckanlage mit Zwischenüberhitzung und 5-stufiger Vorwärmung des Speisewassers durch Anzapfdampf sowie Antrieb der Speisepumpe SP durch eine Hilfsdampfturbine  $T_3$ .

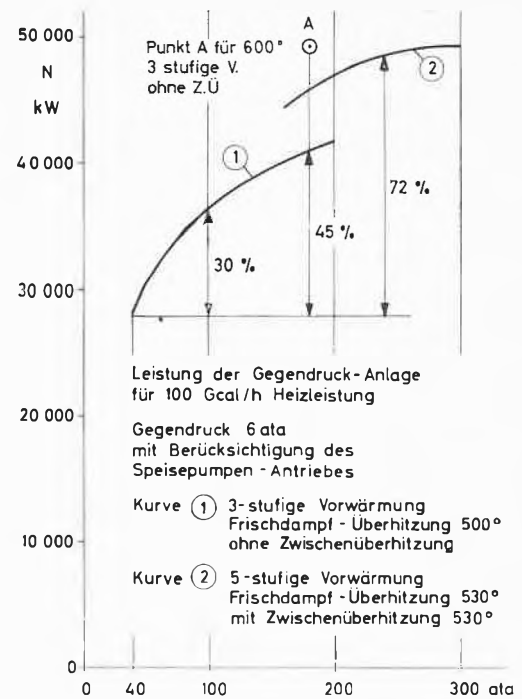


Abb. 9. Leistung von Gegendruckturbinen in Abhängigkeit vom Frischdampfdruck für Heizleistung von 100 Gcal/h. Bei 6 ata Gegendruck Kurve 1 ohne Zwischenüberhitzung, Kurve 2 mit Zwischenüberhitzung, Punkt A für 600° Frischdampf ohne Zwischenüberhitzung

Abdampf dieser Hilfsturbine wird im Vorwärmer  $V_1$  niedergeschlagen. Seine Wärme geht also nicht verloren. Mit einer solchen Anlage wird durch die Gegendruckturbogruppe eine Leistung von 46 000 kW erzeugt bei einer Heizleistung von 100 Gcal/h bzw. einer Heizdampfmenge von 165 t/h bei 6 ata.

Wird eine weitere Leistungssteigerung gewünscht, so kann dies in geringem Maße noch durch Erhöhung des Frischdampfdruckes auf 240 oder 300 at erreicht werden, wie durch Kurve 2 in Abb. 9 veranschaulicht.

Zum Vergleich zeigt Kurve 1 die mit einer Anlage ohne Zwischenüberhitzung und mit nur 3-stufiger Vorwärmung erreichbare Leistung. Wie ersichtlich, kann ohne Zwischenüberhitzung gegenüber einer solchen Anlage mit 40 at durch Erhöhung des Frischdampfdruckes auf 180 at bei 500° die Leistung um 45% gesteigert werden. Bei 240 at und 530° und Anwendung von Zwischenüberhitzung auf 530° kann die ans Netz abgegebene elektrische Leistung um 72% vergrößert werden.

Als interessanter Vergleich ist Punkt A eingetragen, der sich auf eine Anlage ohne Zwischenüberhitzung, aber mit Frischdampf von 600° bezieht. Sie ergibt 49 000 kW.

In neuerer Zeit wird oft davon gesprochen, Dampfkraftanlagen mit Gasturbinen zu kombinieren. In Abb. 10 ist eine solche Anlage schematisch dargestellt. Die Gasturbinenanlage umfaßt den Kompressor C für die Verbrennungsluft, eine Brennkammer B, in welcher ein Teil des Brennstoffes unter hohem Luftüberschuß verbrannt wird, so daß ein Gasgemisch von 700° entsteht,

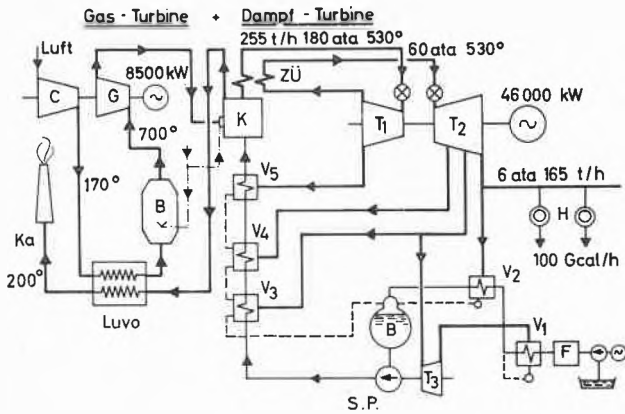


Abb. 10. Gegendruck-Dampfturbinenanlage, kombiniert mit einer Gasturbine für eine Heizleistung von 100 Gcal/h bei 6 ata Gegendruck. Bezeichnungen im Schema der Dampfkraftanlage rechts wie bei vorhergehenden Figuren. Bezeichnungen der Gasturbinenanlage: C Luftverdichter, B Brennkammer, G Gasturbine, Luvo Wärmeaustauscher, Ka Kamin

welches in die Gasturbine G eintritt. Die noch heißen Abgase der Gasturbine strömen in den Kessel, wo sie infolge ihres großen Luftüberschusses zur weiteren Verbrennung des zusätzlichen Brennstoffes verwendet werden.

Die Abgase des Kessels werden in einem Economiser durch das Speisewasser auf etwa 300° abgekühlt und in einem Luftvorwärmer auf etwa 200°.

Durch diese Kombination der Gasturbine mit der Gegendruck-Dampfanlage wird eine zusätzliche Leistung von 8500 kW gewonnen, so daß sich die gesamte Gegendruckleistung auf 54500 kW erhöht für die Heizleistung von 100 Gcal/h, also etwa zweimal soviel wie bei einer 40-at-Anlage.

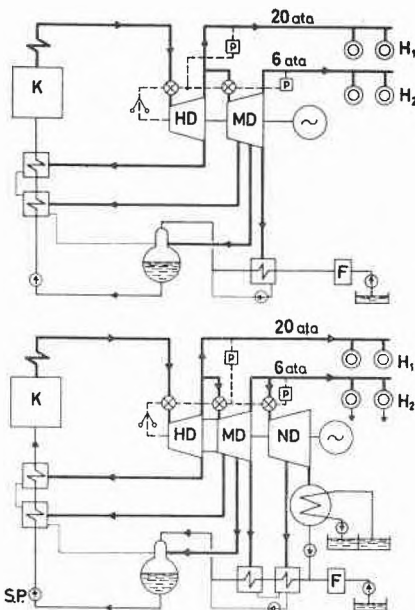


Abb. 11. Oben: Gegendruckanlage mit gesteuerter Entnahme bei 20 ata und 6 ata Gegendruck, unten: Doppelentnahme-Kondensationsanlage mit gesteuerten Entnahmen bei 20 ata und 6 ata

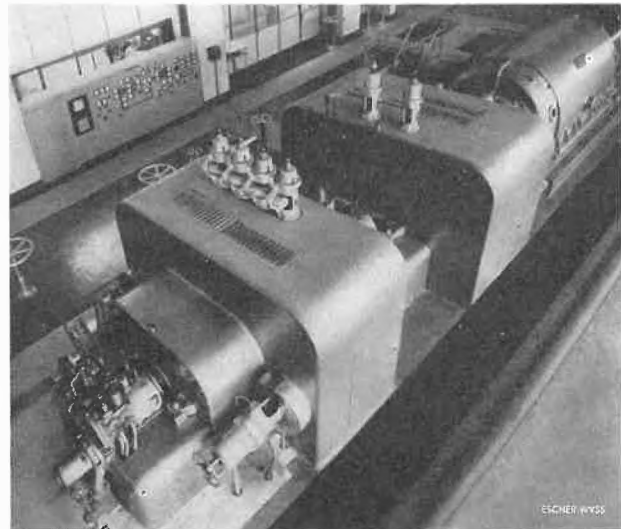


Abb. 12. Entnahme-Gegendruckturbine von 20 000 kW Leistung im Werk Ferrara der Montecatini

Dabei ist allerdings der Brennstoffmehraufwand etwas ungünstiger als bei einer reinen Gegendruckdampfanlage, weil die Rauchgase mit höherer Temperatur durch den Kamin ins Freie ausströmen, so daß dort ein zusätzlicher Wärmeverlust entsteht.

Dies hat zur Folge, daß sich der spezifische Wärmeverbrauch für die Erzeugung der elektrischen Energie von 960 cal/kWh der reinen Gegendruckdampfanlage auf 1020 cal/kWh der kombinierten Gasturbinen-Dampfanlage erhöht. Dieser Wärmeverbrauch bleibt immerhin noch sehr günstig, verglichen mit reinen Kondensationskraftwerken, die mit einem Wärmeverbrauch von 2200 cal/kWh arbeiten, also mit mehr als doppeltem Brennstoffverbrauch.

Selbstverständlich bedeutet die Kombination der Gasturbine mit einer Dampfanlage eine nicht unwesentliche Komplikation des Betriebes, und es wird die Zukunft zeigen, ob sich solche Anlagen in der Praxis einführen

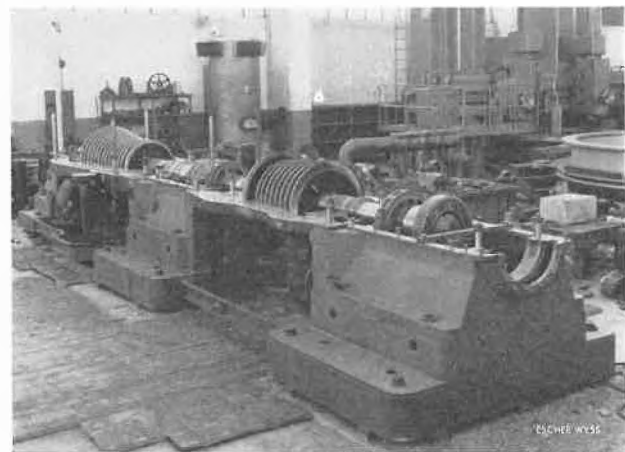


Abb. 13. 20 000-kW-Entnahme-Gegendruckturbine (gleiche Turbine wie Abb. 12) in geöffnetem Zustand

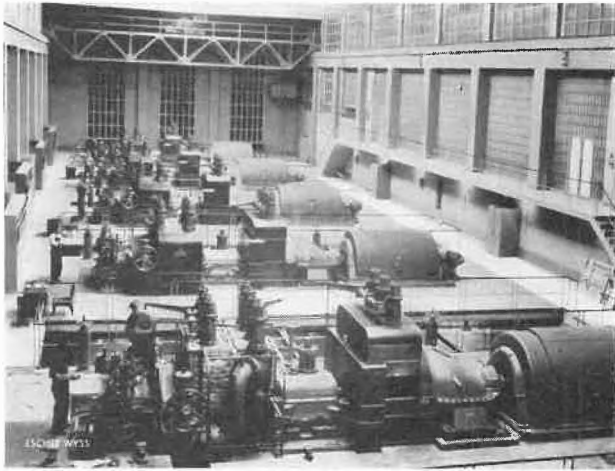


Abb. 14. 5 Doppelentnahme-Kondensationsturbinen von je 10 000 kW Leistung in der Zentrale Puertollano (Spanien)

wenn Wärme auf einem tieferen oder höheren Temperaturniveau benötigt wird, also Dampf z. B. von nur 2 ata oder von 20 ata.

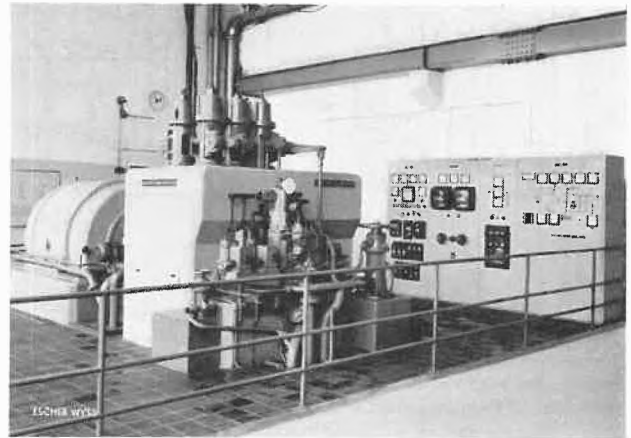


Abb. 15. 3000-kW-Entnahme-Gegendruckturbine im Werk Schweizerhalle der Firma Geigy

lassen. Immerhin sind in Amerika einige Anlagen dieser Art in Betrieb, wenn auch mit relativ niedrigen Dampfdrücken. Auch hat die Maschinenfabrik Oerlikon bereits vor einigen Jahren eine ähnliche Anlage in Kombination mit einem 12-at-Kessel in Algerien in Betrieb gesetzt.

In den bisher gezeigten Diagrammen und Schemata habe ich stets vorausgesetzt, daß Heizdampf von 6 ata benötigt werde. Analoge Verhältnisse, jedoch mit entsprechend geänderten Leistungszahlen, ergeben sich,

Viele chemische Fabriken benötigen auch gleichzeitig Heizdampf von verschiedenen Drücken, z. B. von 6 ata und von 20 ata. Es gelangt dann eine Entnahme-Gegendruckturbine mit gesteuerter Dampfentnahme zur Anwendung, wie sie hier in Abb. 11 im Schema oben veranschaulicht ist.

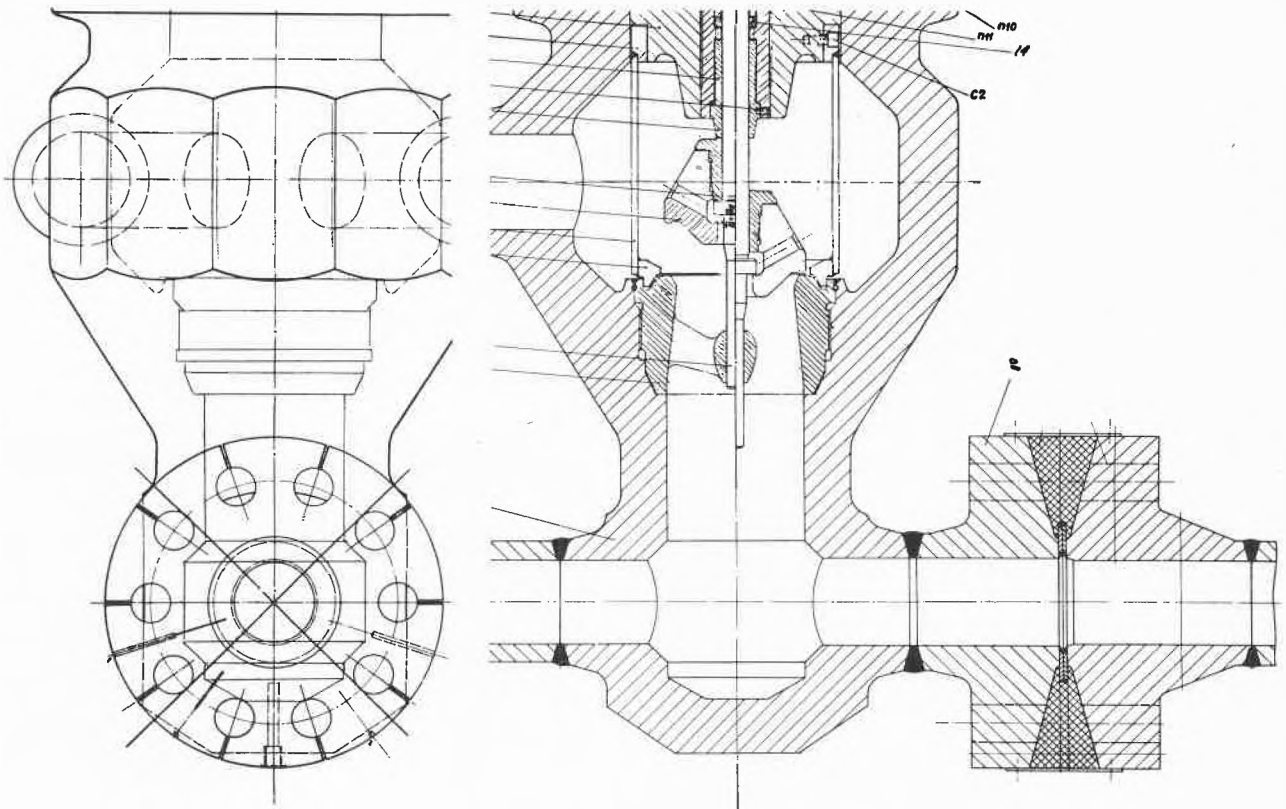


Abb. 16. Schnittzeichnung eines Schnellschluß-Absperrventils für 170 at 600°C, Flansch für Rohrleitungsanschluß mit angeschweißten Dichtungsplatten, die nach Zusammenbau am äußeren Umfang dichtgeschweißt werden

Genügt die mit einer Entnahme-Gegendruckturbine erzeugte Leistung nicht zur Deckung des großen Strombedarfes, so kann eine Doppelentnahme-Kondensationsturbine verwendet werden, wie sie im Schema unten veranschaulicht ist. Die Turbogruppe erhält dann außer Hochdruck- und Mitteldruckteil auch ein Niederdruckgehäuse, dessen Abdampf im Kondensator niedergeschlagen wird.

Abb. 12 zeigt eine Entnahme-Gegendruckturbine von 20000 kW Leistung in der Anlage Ferrara der Montecatini. Der Dampf wird in zwei Gehäusen entspannt, wofür im ersten Gehäuse 14 Gleichdruckstufen und im zweiten Gehäuse 9 Stufen eingebaut sind (Abb. 13).

Im Werk Brindisi der Montecatini sind zwei 40000-kW-Entnahme-Kondensationsturbinen in Betrieb, die mit Zwischenüberhitzung arbeiten und mit Frischdampf von 110 at 520°. Fünf Doppelentnahme-Kondensationsturbinen von je 10000 kW (Abb. 14) sind in einer spanischen Anlage aufgestellt.

Als Beispiel einer kleineren Entnahme-Gegendruckturbine zeigt Abb. 15 die 3000-kW-Turbine, die im Werk Schweizerhall der Firma Geigy aufgestellt ist. Sie arbeitet mit Frischdampfdruck von 42 at und einer Frischdampfmenge von 32 t/h. Ein Teil des Dampfes wird bei 17 ata entnommen, und der Abdampf strömt mit 6 ata zu den Wärmeverbrauchern.

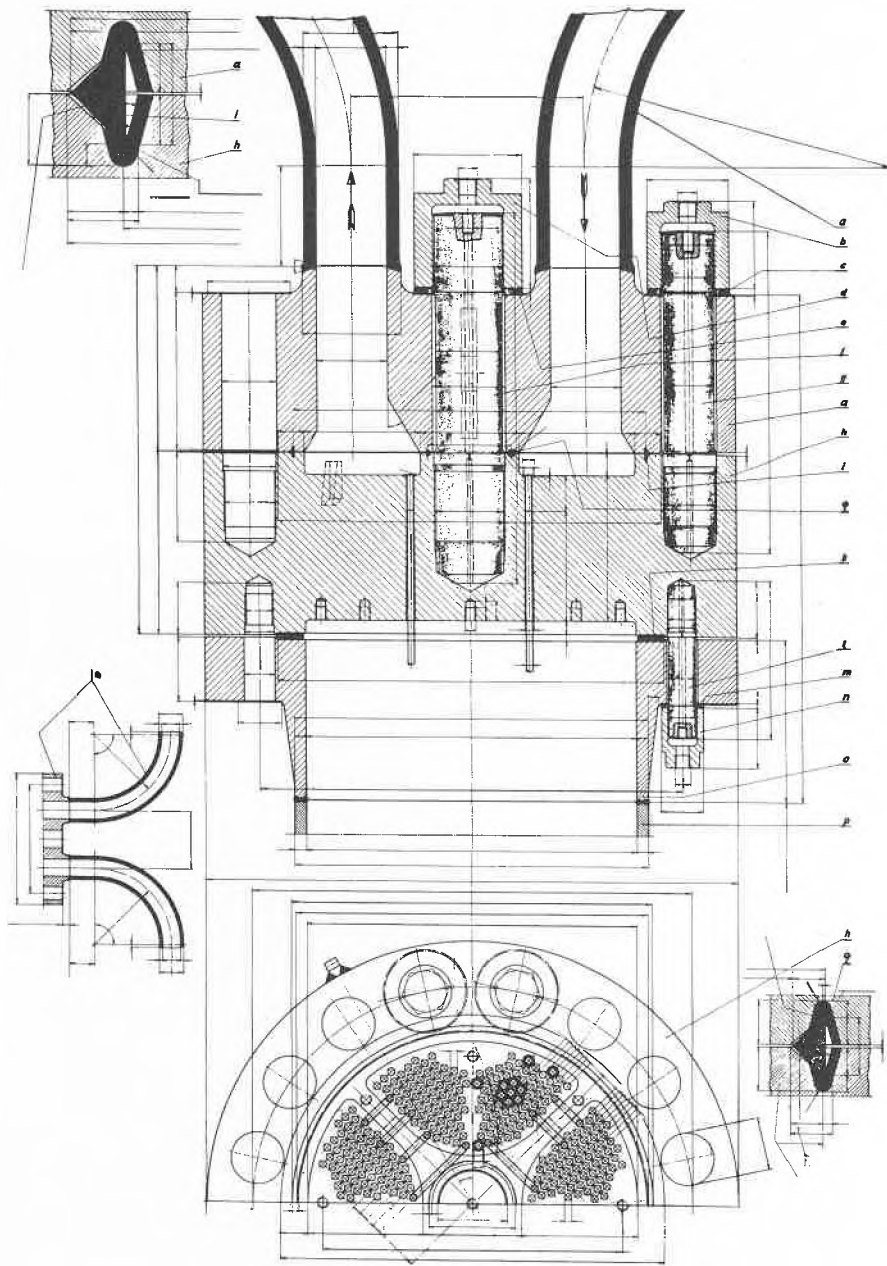


Abb. 17. Wasserkammer eines HD-Speisewasservorwärmers mit Abdichtungen gegen den hohen Innendruck mittels Deltadichtungen (Details links oben und rechts unten)

Im Gegensatz zu dieser relativ kleinen Anlage mit entsprechend niedrigem Frischdampfdruck sei erwähnt, daß bei den Chemischen Werken Hüls für eine sehr große Dampfmenge von etwa 300 t/h ein Frischdampfdruck von 300 at zur Anwendung kommt, mit Temperaturen von 600 bzw. 530 °C. Es handelt sich dabei um eine Anlage, bei welcher der größte Teil des Dampfes bis auf Vakuum entspannt wird und bei welcher sogar zweifache Zwischenüberhitzung angewandt wird.

Beim Bau von Anlagen für sehr hohe Drücke und hohe Temperaturen bieten sich verschiedene konstruktive Probleme.

Die Rohrleitungen werden soweit als möglich aus einzelnen Stücken zusammengeschweißt und Flanschen soviel wie möglich vermieden.

Abb. 16 zeigt die Zeichnung eines Schnellschluß-Absperrventiles für 170 at 600°, bei welchem eine Flanschverbindung nicht zu umgehen war. Zur vollkommenen Abdichtung zwischen den beiden Flanschen sind verhältnismäßig dünne Blechringe am Innenrand der Flanschen angeschweißt. Der äußere Rand der beiden aufeinanderliegenden Blechringe ist dichtgeschweißt.

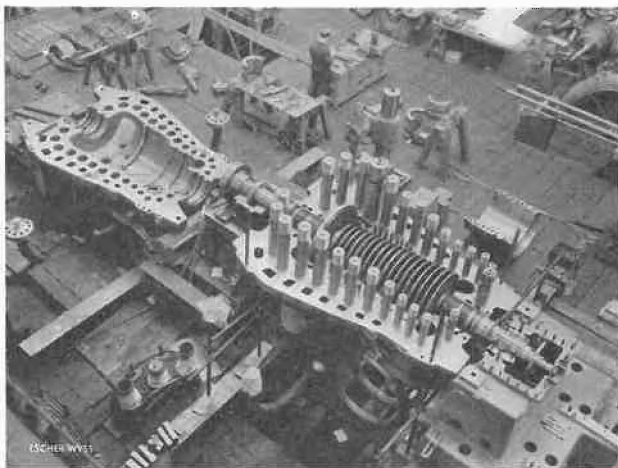


Abb. 18. HD-Gehäuse für 170 at 600° einer 115 000-kW-Dampfturbine. Breite Teilflanschen mit Heizkanälen im äußeren Teil

Für das Öffnen der Flanschverbindung ist nach Entfernen der Flanschbolzen lediglich diese Dichtschweißung aufzuschneiden, was mit Spezialwerkzeugen mühelos geschieht.

Mit Rücksicht auf die schlechte Wärmeleitfähigkeit des austenitischen Materials ist der Raum zwischen den Bolzen und den Flanschen mit Spänen aus nicht rostendem Stahl angefüllt. Hierdurch wird eine gleichmäßigere Erwärmung der Flanschen und Bolzen erzielt.

Ferner sind bei dem hier gezeigten austenitischen Ventilgehäuse für 600° die Rundflanschen außerdem mit Radialschnitten versehen, wodurch beim Anwärmen der Rohrleitung die Wärmespannungen in den Flanschen herabgesetzt werden.

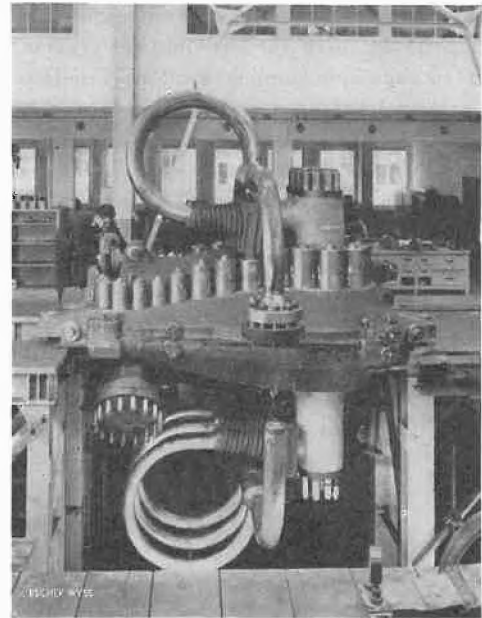


Abb. 19. Seitenansicht des geschlossenen HD-Gehäuses wie Abb. 18

Bei Wärmeaustauschern, die für die Vorwärmung des Speisewassers dienen, ergeben sich besondere Probleme, gegen den hohen Wasserdruck von mehr als 300 at abzudichten. Die Rohrbündel dieses Hochdruckvorwärmers sind in einer dicken Stahlplatte eingewalzt und dichtgeschweißt. Dieser sogenannte Rohrboden bildet mit dem darüberliegenden Deckel eine Wasserkammer.

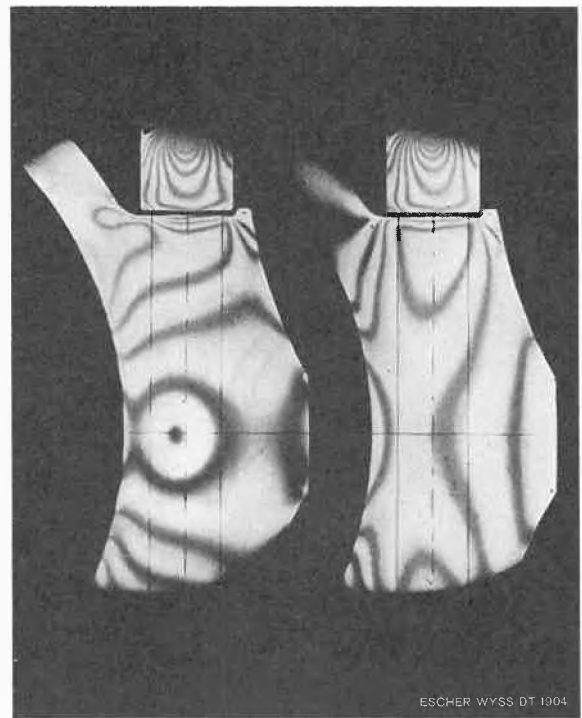


Abb. 20. Photoelastische Versuche zur Ermittlung der Spannungen in horizontalen Teilflanschen von HD-Gehäusen

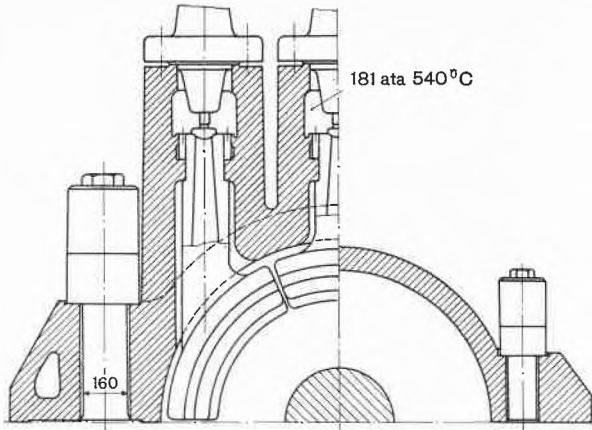


Abb. 21. Querschnitt durch das HD-Gehäuse einer Turbine für 181 at, 540°C, mit breitem Flansch, der im äußeren Teil mit Heizkanal versehen ist

Für die Abdichtung dieser beiden Teile wurde eine sogenannte Deltadichtung zur Anwendung gebracht, wie sie häufig bei Apparaten der chemischen Industrie verwendet wird. In Abb. 17 oben links sehen Sie vergrößert einen Querschnitt durch diese Deltadichtung, wie sie bei den Hochdruckvorwärmern zur Anwendung kommt. Der dreieckige Ring wird durch die kräftigen Schraubenbolzen des Deckels in die entsprechenden Nuten der Rohrplatte und des Deckels eingepreßt.

Besondere Probleme ergeben sich bei den Hochdruck-Dampfturbinen, die in der Regel ein horizontal geteiltes Gehäuse aus Stahlguß besitzen, in welchem die Leiträder der Turbine eingebaut sind (Abb. 18).

Abb. 19 zeigt Ihnen die äußerst kräftigen Flanschen, die für das Dichthalten der Horizontalteilfuge gegen Innendrucke von etwa 140 at benötigt werden.



Abb. 23. Zusammenbau einer HD-Dampfturbine in sogenannter Topfbauweise. In vertikaler Lage wird der Rotor mit den darumgelegten Leiträdern in das einteilige Gehäuse geschoben

Eingehende photoelastische Versuche (Abb. 20) haben gezeigt, welche Flanschformen für solche Hochdruckgehäuse zweckmäßig sind.

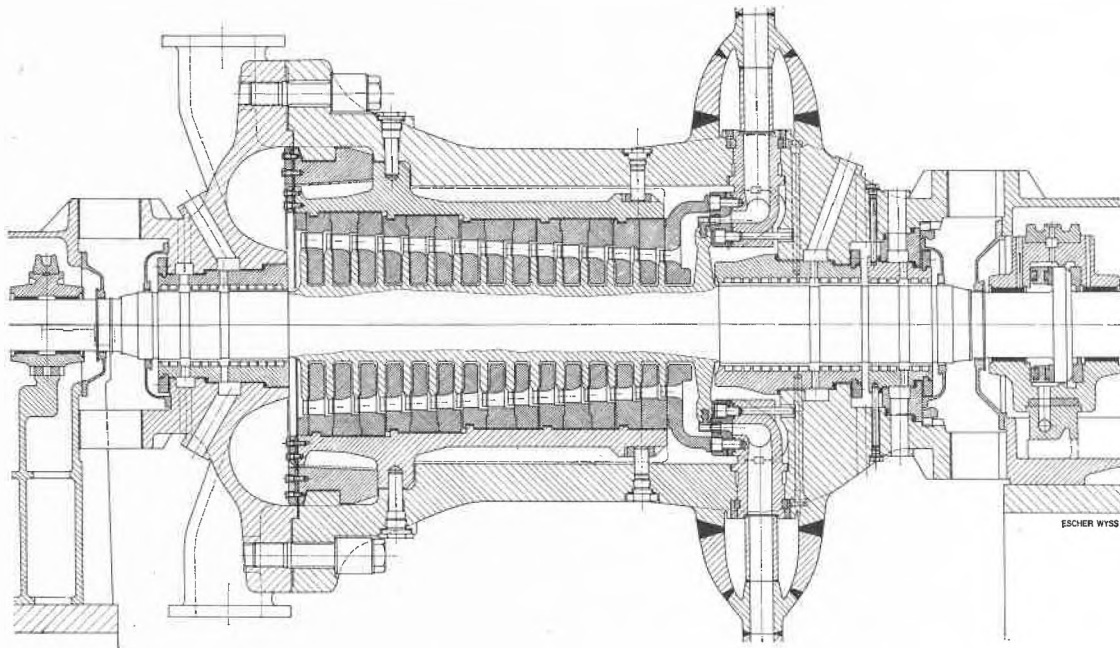


Abb. 22. Längsschnitt durch eine HD-Dampfturbine für 250 an Frischdampfdruck in sogenannter Topfbauart, d. h. ohne horizontalen Teilflansch

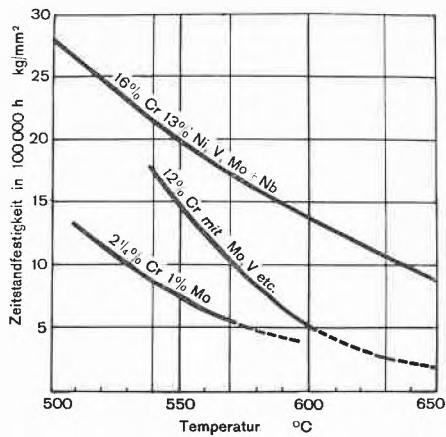


Abb. 24. Zeitstandfestigkeit (Bruch nach 100 000 Stunden) für austenitischen (obere Kurve) und ferritischen Stahl (mittlere und untere Kurve)

Abb. 21 zeigt den Querschnitt durch ein horizontal geteiltes Hochdruckgehäuse, bei dem die breiten und hohen Teilflanschen mit einem Heizkanal versehen sind. Dieser Heizkanal wird bei der Inbetriebsetzung der Turbine aus kaltem Zustande mit Dampf beheizt, so daß die großen Eisenmassen der Teilflanschen nicht nur eine Wärmezufuhr durch die Dampfströmung im Innern der Turbine erhalten, sondern auch durch den im Heizkanal strömenden Dampf. Auf diese Weise werden beim Anfahren Temperaturdifferenzen zwischen der Flanschinnen- und -außenseite vermieden und damit auch eventuell gefährliche Wärmespannungen.

Für Drücke von 240 bis 300 at gelangt auch eine Bauweise der Hochdruckturbine zur Anwendung, bei der die horizontale Teilung des Gehäuses vermieden wird. Abb. 22 zeigt den Längsschnitt einer solchen für überkritischen

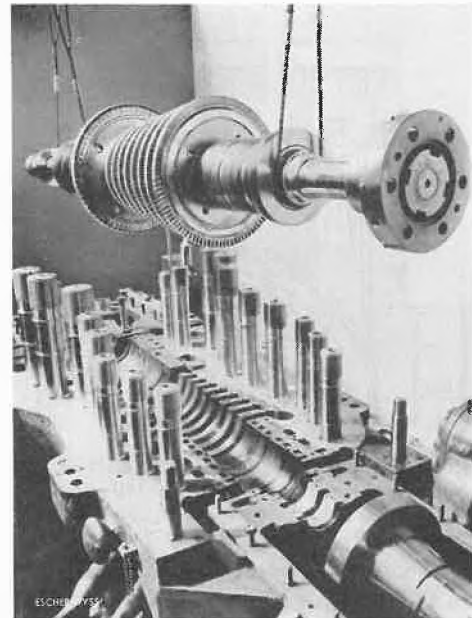


Abb. 25. Gegendruckdampfturbine für 100 at 600°C 3000 kW, 10 000 t/min vollständig aus austenitischem Stahl hergestellt

Druck konstruierten Turbine. Das Gehäuse ist einteilig und wird an der Dampfaustrittseite durch einen einteiligen Deckel verschlossen. Die innenliegenden Leiträder und Stopfbüchsen sind zweiteilig.

Bei dieser sogenannten Topfbauart (Abb. 23) werden Rotor und Leiträder in vertikaler Lage in das Gehäuse eingeführt.

Bei den hohen Temperaturen von 500 und 600° nimmt die Festigkeit der Stähle erheblich ab. Abb. 24 zeigt die sogenannte Zeitstandfestigkeit von drei verschiedenen warmfesten Stählen. Die untere Kurve bezieht sich auf

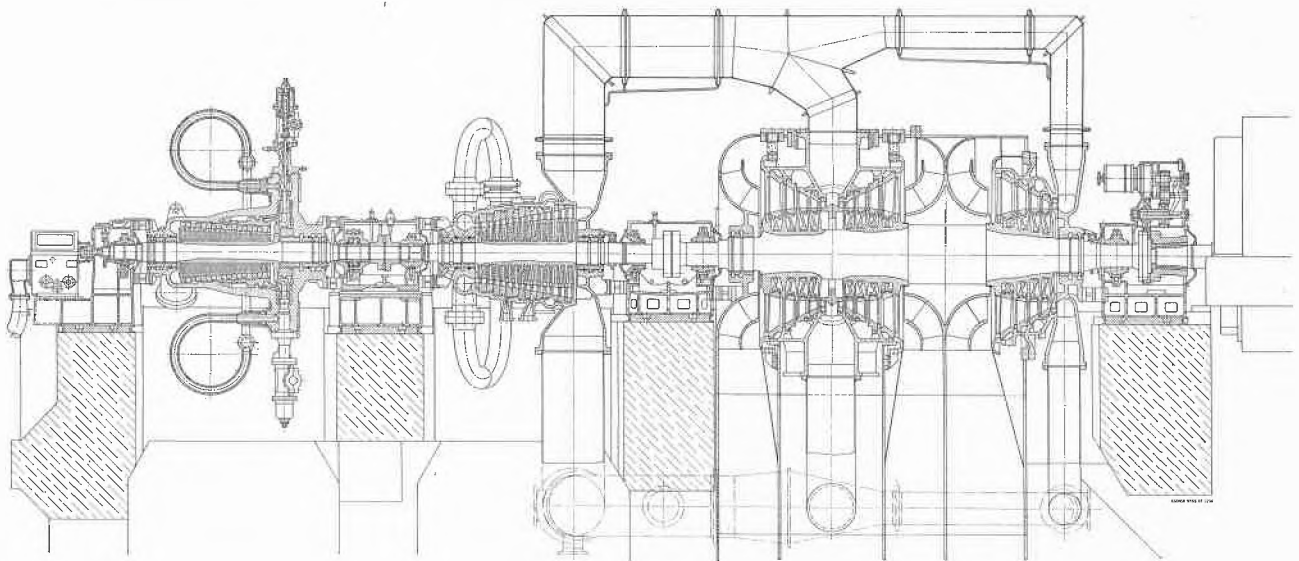


Abb. 26. 115 000-kW-Dampfturbine für 170 at 600°C in den belgischen Zentralen Baudour und Monceau mit gekühltem HD-Gehäuse

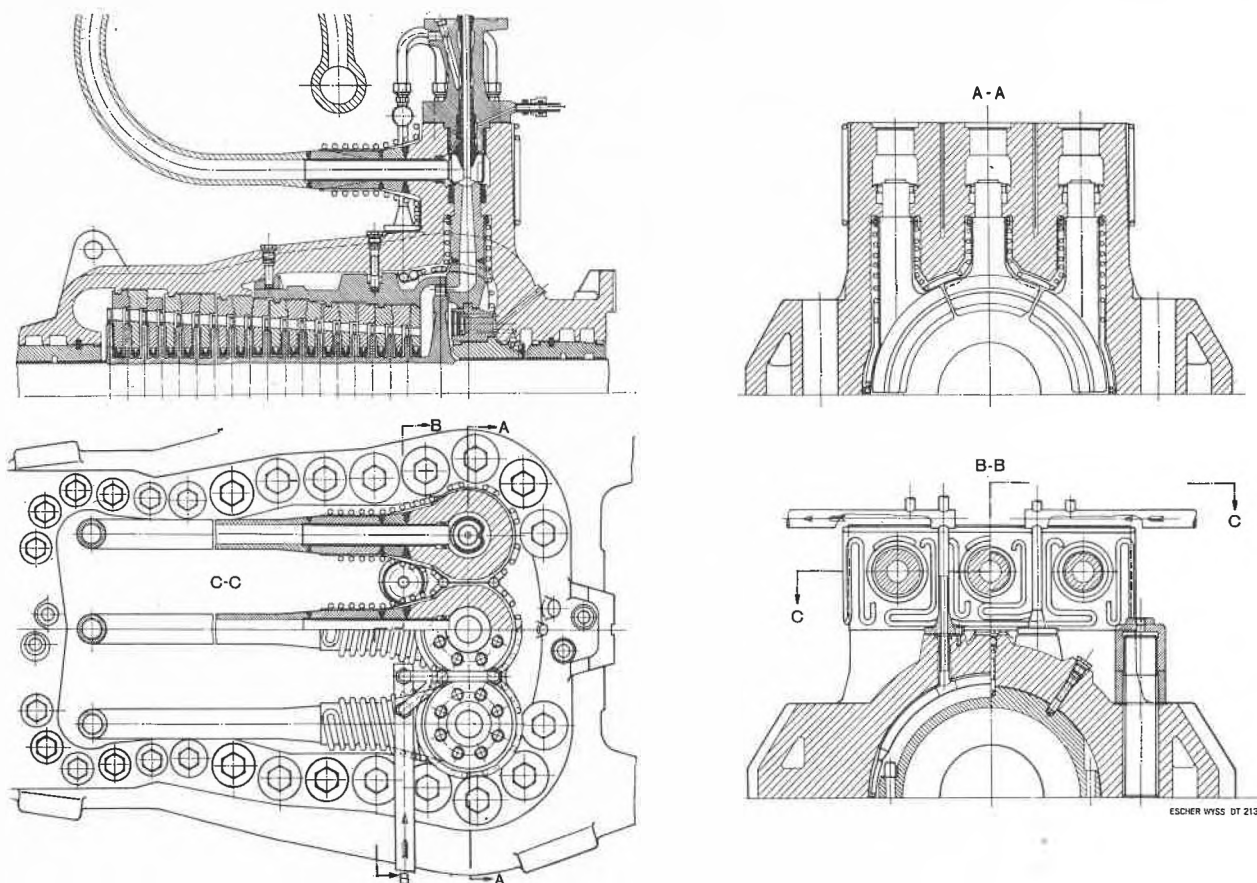


Abb. 27. Längs- und Querschnitt der in Abb. 26 gezeigten Dampfturbine für 170 at 600°C. Kühlschirme mit aufgeschweißten Kühlrohren sind in der Einströmseite an der Innenwand befestigt sowie an der Außenwand der Ventilgehäuse, wodurch die Gehäusetemperatur auch an diesen Stellen unter 540° gehalten wird, so daß ferritischer Stahlguß (mit 12% Cr und Zusätzen) verwendet werden kann

Stahl mit 2¼ % Cr. und 1% Mo, die mittlere Kurve auf 12% Chromstahl mit Zusätzen von Molybdän und Vanadium.

Der hochlegierte sogenannte austenitische Stahl mit 16% Chrom, 13% Ni sowie Mo, Va und Nb zeigt gemäß der oberen Kurve bei hohen Temperaturen die geringste Abnahme der Zeitstandfestigkeit und wäre demzufolge für Dampfturbinen mit 600° am besten geeignet.

Abb. 25 zeigt eine Dampfturbine, deren Gehäuse, Rotor und Leiträder vollständig aus solchem austenitischen Material hergestellt ist. Sie arbeitet mit 100 at in der Spulen- und Hülsenfabrik Emil Adolff in Reutlingen nun bereits seit zehn Jahren.

Der austenitische Stahl hat leider den großen Nachteil des Preises von 17 bis 30 Fr./kg. Für große Dampfturbinen ist es deshalb zweckmäßig, durch besondere Kühlvorrichtungen die dem hohen Druck ausgesetzten Gehäuseteile auf einem Temperaturniveau von nur etwa 530° zu halten. Der Längsschnitt (Abb. 26) zeigt eine solche 600°-Turbine für 170 at, die im Dampfkraftwerk Baudour nun seit drei Jahren in Betrieb ist.

Die Hochdruckturbine (Abb. 27) mit ihrem horizontal geteilten Gehäuse und den symmetrisch angeordneten Regulierventilen.

Bei den hier verwendeten Kühlvorrichtungen wird vor allem die schlechte Wärmeleitfähigkeit von stagnierendem Dampf ausgenützt.

Durch einen Kühlschirm, auf dem Kühlrohre angeschweißt sind, wird das druckfeste Gehäuse der Turbine



Abb. 28. Zentrale Baudour mit der in Abbildungen 26 und 27 gezeigten 115000-kW-Dampfturbine für 170 at 600°C

gegen die heißen Innenteile abgeschirmt, so daß die Wandtemperaturen höchstens 530° betragen, also nicht zu hoch für ferritischen Stahl mit 12% Chrom.

Die Kühlrohre der Kühlschirme sind von 400 grädigem Abdampf der Hochdruckturbine durchströmt.

Die Spindeln der Regulierventile erhalten in ihren Führungsbüchsen Kühldampf, der bei 500° vor dem Endüberhitzer des Kessels entnommen wird.

Auf diese Weise ist ein sicheres Funktionieren der Regulierventile gewährleistet, wie es sich in diesem belgischen Dampfkraftwerk Baudour (Abb. 28) gezeigt hat.

Ich schließe meine Erläuterungen über Hochdruckdampfturbinen mit der Hoffnung, daß meine Ausführungen dazu beitragen, beim Bau von großen chemischen Fabriken immer mehr hohe und höchste Drücke zur Anwendung zu bringen.

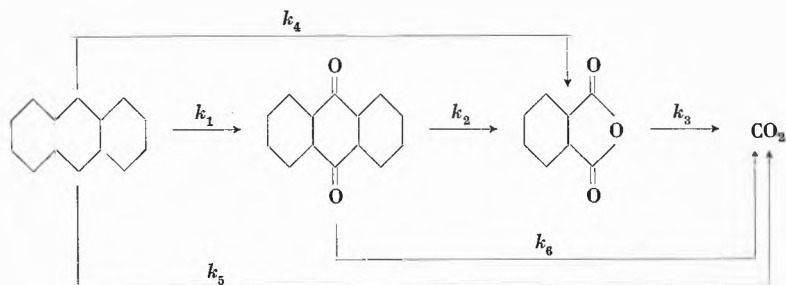
### KURZE MITTEILUNGEN

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

## Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der Oxydation von Aromaten\*

Der Mechanismus, auf dem die Selektivität eines Oxydationskatalysators beruht, ist leider in den wenigsten Fällen bekannt. So muß die Wahl eines bestimmten Kontaktes auch heute noch nach empirisch gemachten Feststellungen erfolgen. Hinsichtlich Selektivität von vanadiumhaltigen Katalysatoren spielen chemische Zusammensetzung (Vanadinpentoxid, Inhibitoren, Promotoren, Träger), Herstellungsweise und Mikrostruktur (Oberfläche, Porengröße) eine wichtige Rolle. Einblick in den Reaktionsablauf und somit Aufschluß über Selektivität und Aktivität läßt sich durch Erfassen der am Kontakt auftretenden Einzelreaktionen gewinnen, da der oxydative Abbau von Aromaten über eine Reihe von Folge- und Simultanreaktionen abläuft.

Bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon können beispielsweise folgende Reaktionsabläufe auftreten:



Unter Berücksichtigung aller dieser Folge- und Simultanreaktionen ergeben sich unter der Annahme, daß es sich um Reaktionen erster Ordnung handle, die folgenden Reaktionsgleichungen:

\* Vorgetragen am 22. Februar 1964 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Freiburg.

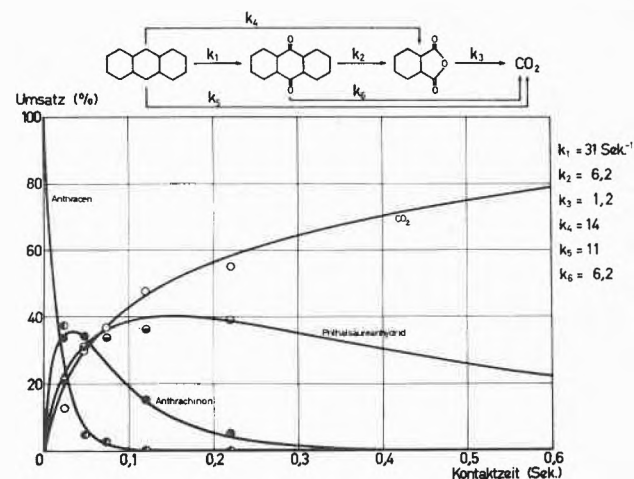


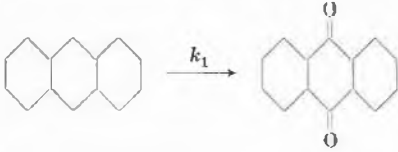
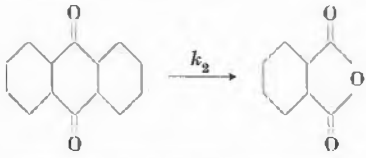
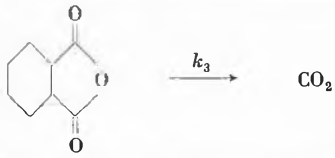
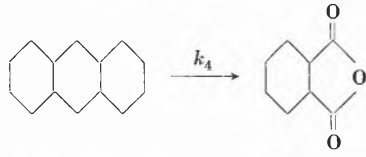
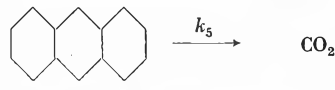
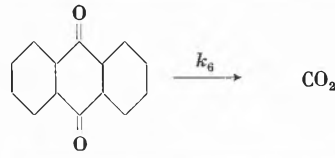
Abb. 1. Oxydation von Anthracen an reinem  $V_2O_5$ -Katalysator (47%  $V_2O_5$ ; 370°C)

$$\begin{aligned}
 -\frac{d(Ae)}{dt} &= k_1(Ae) + k_4(Ae) + k_5(Ae) \\
 \frac{d(Ao)}{dt} &= k_1(Ae) - k_2(Ao) - k_6(Ao) \\
 \frac{d(Pa)}{dt} &= k_4(Ae) + k_2(Ao) - k_3(Pa) \\
 \frac{d(CO_2)}{dt} &= k_5(Ae) + k_6(Ao) + k_3(Pa)
 \end{aligned}$$

Dabei bedeuten die verschiedenen  $k$ -Werte die scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sich am Katalysator abspielenden Makroreaktionen. Eine numerische Auswertung kann mit Hilfe eines Analogierechengerätes leicht ausgeführt werden.

Wie aus Abbildungen 1 bis 4 hervorgeht, stimmen die berechneten Werte (ausgezogene Kurven) mit den ex-

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_n$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) der Oxydation von Anthracen an verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Reines $\text{V}_2\text{O}_5$ 47%	$\text{V}_2\text{O}_5$ auf Träger 16%	Träger 4%	$\text{V}_2\text{O}_5$ mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Reines $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1:2
Reaktionstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	370	370	370	370	400	350
	31,0	9,4	6,2	4,4	1,1	2,4
	6,2	0,62	0,50	0,062	-	-
	1,2	1,9	-	-	-	-
	14,0	3,7	3,4	0,62	6,07	0,24
	11,0	2,5	5,0	0,25	0,69	0,07
	6,2	0,62	-	-	-	-

perimentellen Befunden (Punkte) sehr gut überein. Die Erkenntnis der verschiedenen Schwierigkeitsstufen der Oxydation der Acen-Reihe läßt die Verwendung von reinem Vanadinpentoxid problematisch erscheinen, da die Aktivität des reinen Oxides zu groß ist (Abb. 1). Die Erniedrigung des Vanadinpentoxid-Gehaltes schwächt lediglich die Aktivität des Kontaktes ab und Folgereaktionen unterbleiben, hingegen ist die Selektivität unbefriedigend (Abb. 2, Tabelle 1).

Die spezifische Wirkung von Inhibitoren bei der Anthracen-Oxydation besteht nun darin, daß die Nebenreaktionen ( $k_4$  und  $k_5$ ) weitgehendst zurückgedrängt werden

können. Mit reinem Eisenoxid unterbleiben Folgereaktionen vollständig, und es finden nur Nebenreaktionen statt, wobei die Bildung von Phthalsäureanhydrid sehr gering ist ( $k_4 = \text{klein}$ ;  $k_2 = 0$ ). Der Kontakt ist viel weniger aktiv als Vanadinpentoxid, begünstigt aber trotzdem die Totaloxydation. Eine Kombination von Eisenoxid und Vanadinpentoxid endlich ergibt Kontakte, bei denen die Totalverbrennung praktisch unterbleibt ( $k_5 = \text{klein}$ ). Folgereaktionen treten ebenfalls nicht mehr auf und bei hoher Selektivität wird neben Anthrachinon nur noch eine geringe Menge Phthalsäureanhydrid gebildet.

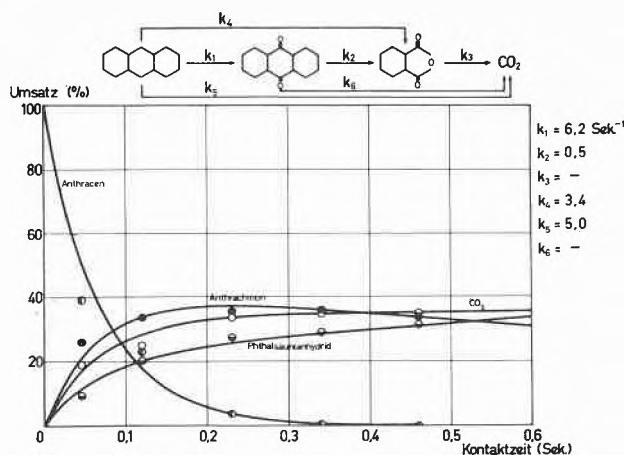
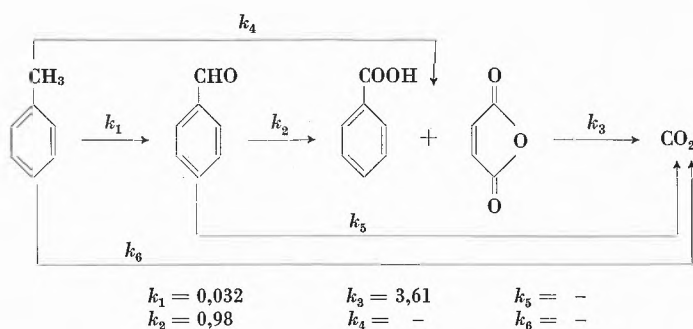


Abb. 2. Oxydation von Anthracen mit reinem  $V_2O_5$ -Katalysator (4 %  $V_2O_5$ ; 370 °C)

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_n$  ( $sec^{-1}$ ) der Oxydation von Toluol an einem Vanadinpentoxy-Katalysator



Der oxydative Abbau von Toluol (Tabelle 2) wie auch derjenige von Benzol (Tabelle 3) an Vanadinpentoxid-Katalysatoren verläuft nach einem reinen Folgereaktionsmechanismus. Bei der Technisierung muß infolgedessen darnach getrachtet werden, Kontakte zu finden, welche die erste Reaktionsstufe stark beschleunigen, ohne daß aber Simultanreaktionen auftreten. Nur dann

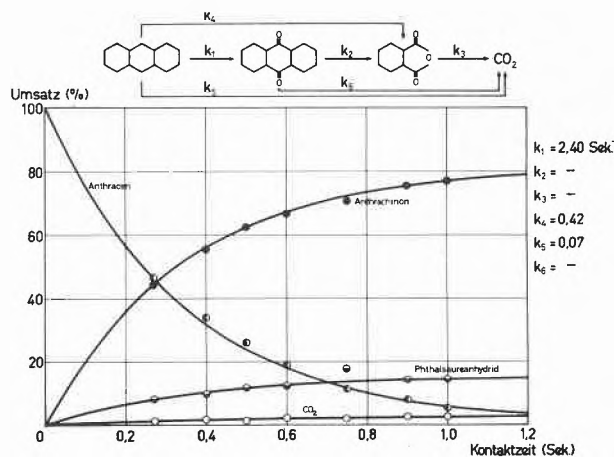
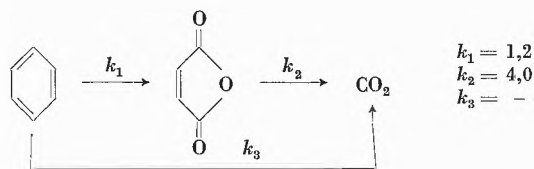


Abb. 3. Oxydation von Anthracen an  $V_2O_5/Fe_2O_3$ -Katalysator (33 %  $V_2O_5$ ; 67 %  $Fe_2O_3$ ; 350 °C)

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_n$  ( $sec^{-1}$ ) der Oxydation von Benzol an einem Vanadinpentoxid-Katalysator



kann erwartet werden, bei geringen Umsätzen, aber hoher Leistung des Katalysators, das gewünschte Produkt durch Rezirkulation des Eduktes herzustellen (vgl. auch Tabelle 4).

Abb. 4 zeigt die Ausbeuten in Abhängigkeit vom Umsatz. Da bei der Anthracen-Oxydation keine Folgereaktionen stattfinden, bleibt die Zusammensetzung der Oxydationsprodukte über den ganzen Umsatzbereich konstant. Bei der Oxydation von Toluol und Benzol treten zur Hauptsache Folgereaktionen auf, wodurch die Ausbeute an Oxydationsprodukten mit steigendem Umsatz abnimmt.

Über den eigentlichen Oxydationsvorgang an der Kontaktoberfläche war bis in jüngster Zeit wenig bekannt. Es wurde angenommen, daß das Vanadinpentoxid durch den zu oxydierenden Stoff zum Vanadintetroxid reduziert werde. Die am Kontakt auftretenden Redoxvorgänge wurden nun mit Hilfe einer Thermowaage untersucht. Durch Beobachtung der Gewichtsveränderung während der Oxydations- bzw. Reduktionsperiode (Abb. 5) konnte festgestellt werden, daß die Reduktion bei einem Vanadium/Sauerstoff-Verhältnis von 2:4,34 stehenbleibt. Dies entspricht einem Vanadinoxid von der Formel  $V_{12}O_{26}$ , das eine definierte kristallographische Struktur aufweist und von F. AEBI<sup>1</sup> röntgenographisch untersucht wurde.

Mittels der Thermowaage wurden auch die Aktivierungsenergien der Redoxvorgänge bestimmt, wobei als Reduktionsmittel ebenfalls Benzol verwendet wurde. Die Aktivierungsenergie für die Oxydation von  $V_{12}O_{26}$  ent-

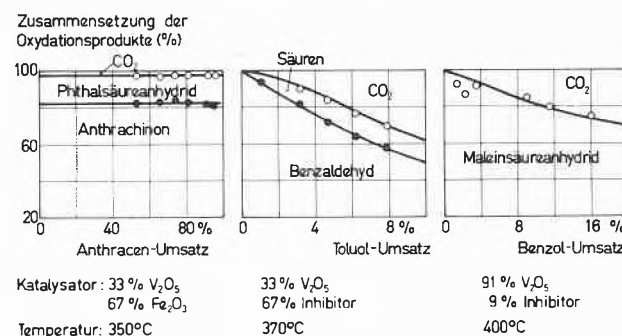


Abb. 4. Ausbeute an Oxydationsprodukten in Abhängigkeit vom Umsatz

<sup>1</sup> F. AEBI, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 8.

Tabelle 4. Oxydation von Anthracen und Toluol an Katalysatoren mit unterschiedlicher Porenstruktur, aber identischer chemischer Zusammensetzung

Katalysator Nr.	Porenmaximum (Å)	Umsatz %	Ausbeute (%)		
			Benzaldehyd	Benzoessäure + Maleinsäure	CO <sub>2</sub>
SGT 400	< 200	28	65	18	17
SGT 600	1000–2000	3	50	17	33
			Anthrachinon	Phthalsäureanhydrid	CO <sub>2</sub>
SGT 400	< 200	99	14	66	20
SGT 600	1000–2000	98	62	20	18
SGT 800	> 100000	98	76	16	8

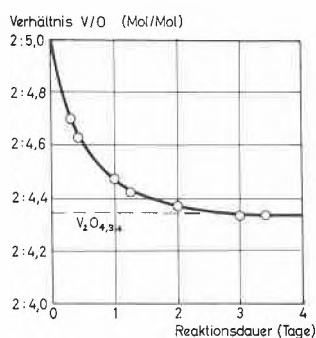


Abb. 5. Reduktionsstufe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Reduktionsmittel = Benzol

entsprechend  $V_2O_{4,34}$  zu  $V_2O_5$  wurde zu 33 kcal/mol bestimmt, diejenige für die Reduktion zu 29 kcal/mol. Diese Befunde entsprechen den Berechnungen von J. DIXON und J. LONGFIELD<sup>2</sup>, welche auf anderem Wege einen Wert von  $28 \pm 4$  kcal/mol fanden, und liegen in derselben Größenordnung wie die von P. MARS und D. W. VAN KREVELEN<sup>3</sup> sowie von I. I. IOFFE und A. G. LYUBARSKII<sup>4</sup> berechneten Werte.

Neben der rein chemischen Zusammensetzung spielt aber in vielen Fällen auch die Mikrostruktur des Kontaktes eine entscheidende Rolle. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, kann die Wahl gleichartiger Katalysatoren mit

<sup>2</sup> J. DIXON und J. LONGFIELD, *Emmett's Catalysis* 7 (1960) 188.

<sup>3</sup> P. MARS und D. W. VAN KREVELEN, *The Proceeding of the Conference on Oxidation Processes*, Amsterdam 1954.

<sup>4</sup> I. I. IOFFE und A. G. LYUBARSKII, *Kinetics & Catalysis* 3 (1962) 223.

verschiedener Porenstruktur vollkommen unterschiedliche Eigenschaften bezüglich Bildung von Endprodukten aufweisen. Der Katalysator mit Poren, vorwiegend unter 200 Å, der sehr aktiv war, eignete sich vor allem für die Oxydation von Toluol zu Benzaldehyd, während derjenige mit einem Porenmaximum oberhalb 100000 Å bei der Anthracen-Oxydation den Anfall an Anthrachinon begünstigte.

Eine solche Abhängigkeit der Ausbeute von der Porengröße der Kontaktmasse ist leicht verständlich, darf doch angenommen werden, daß bei einer nicht zu dicken Diffusionsschicht an der glatten Oberfläche die Konzentration der Reaktionsteilnehmer in der Grenzschicht annähernd gleich groß sei. In einer kleinen Pore dagegen bildet sich ein Konzentrationsgefälle aus, wodurch in diesem Fall die Diffusion die Reaktion beeinflusst.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß der klare Befund vorliegt, daß bei der katalytischen Oxydation von Aromaten das Vanadinpentoxid nicht zum  $V_2O_4$ , sondern zum  $V_{12}O_{26}$  ( $V_2O_{4,34}$ ) reduziert wird. Das von uns untersuchte Beispiel zeigt, daß man durch Untersuchung der Kinetik aller am Katalysator möglichen Vorgänge und Studium des physikalischen Aufbaus der Grundmasse Richtlinien erhält für die Herstellung geeigneter Katalysatortypen und die zu wählenden Fabrikationsbedingungen.

G. GUT und R. BRAUCHBAR

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

## The Crystal Structure of the Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite\*

Hutchinsonite is one of the sulfosalts rich in arsenic and is characterised by its deep cherry-red colour. A three dimensional structure analysis of hutchinsonite from Binnatal (L345) has established the chemical formula and revealed a new configuration of the (As—S)-linkage.

\* Received 4th may, 1964. Contribution No. 151, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern. — Part 16 on sulfide structures.

The crystals of hutchinsonite are orthorhombic with the lattice constants  $a_0 = 10.86 \pm 0.01$ ,  $b_0 = 35.45 \pm 0.05$ ,  $c_0 = 8.16 \pm 0.01$  Å and the space group  $D_{2h}^{15} - Pbca$ . Based upon the chemical analyses reported by SMITH and PRIOR (1907), NUFFIELD (1947) suggested an ideal chemical formula,  $(Pb, Tl)_2 (Ag, Cu) As_5 S_{10}$ , by assuming the density  $d = 5.18$  gcm<sup>-3</sup>. The average of our two recent analyses, one an electron microprobe chemical analysis (NOWACKI and BAHEZRE, 1963) and the other a normal microchemi-

cal analysis (FRESENIUS, Wiesbaden) yielded a formula  $(\text{Tl, Pb})_{2.31} (\text{Ag, Cu})_{0.10} \text{As}_{5.55} \text{S}_{10.20}$  for  $d = 5.18$ , and  $(\text{Tl, Pb})_{2.02} (\text{Ag, Cu})_{0.09} \text{As}_{4.92} \text{S}_{9.05}$  for  $d = 4.6$ , which is the value observed by SMITH and PRIOR (1907). In both cases there are eight formula units in the cell. Because of the limited amount of material, it was not possible to obtain a reliable density value. We therefore proceeded with the structure analysis, bearing both possibilities in mind. In either case, there are at least two thallium/lead atoms in the asymmetric unit. Therefore, if the positions of these thallium/lead atoms could be found, it was expected that it would be possible to determine the structure in spite of the uncertainty of the chemical formula.

A spherical specimen with radius 0.12 mm was prepared and the intensities of about 2100 reflections ( $\text{CuK}\alpha$ ) were recorded on multiple films by the use of an integrating Weissenberg camera. They were measured with the help of a Joyce-Loebl microdensitometer and corrected for L. p. factors and absorption.

The solution of the three dimensional Patterson function was successfully obtained by using a geometrical relation among cross vectors, the vectors between different equivalent sets of atoms (TAKÉUCHI and NOWACKI, 1964). The locations of thallium/lead atoms found in this way were then used for sign determination and two successive three dimensional Fourier syntheses revealed an approximate structure. The  $R(hk0)$ -factor, 27.1% at this stage was reduced to 18.1% after the third difference synthesis. It was then clear that there are only 72 sulfur atoms in the cell, and no evidence of the existence of excess thallium/lead, nor any sites for the excess silver (copper) atoms was found. This means that silver (copper) is not an essential chemical component of the structure but possibly replaces some of the arsenic atoms. The refinement of the  $z$ -parameters was carried out by two successive difference syntheses on the  $(0kl)$ -projection; all parameters were further refined by the method of three dimensional least squares. After three cycles of

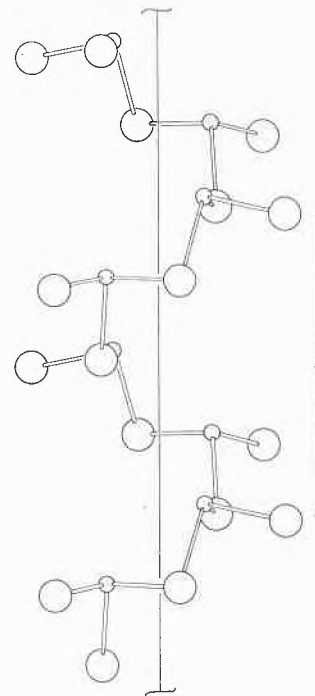


Fig. 1. The configuration of the  $\text{As}_4\text{S}_8$  spiral chains in hutchinsonite, seen along the  $b$ -axis

refinement, the initial  $R(hkl)$  factor, 29.5%, was reduced to 19.3%. The atomic parameters at this stage are listed in Table 1.

The crystal structure of hutchinsonite thus found consists of two kinds of slabs,  $A$  and  $B$ , parallel to  $(010)$ . The  $A$  slabs are composed of infinite spiral chains of the composition  $\text{As}_4\text{S}_8$  (Fig. 1), the configuration of which is somewhat similar to that found in lorandite,  $\text{TlAsS}_2$  (ZEMANN and ZEMANN, 1959). The spiral chains in lorandite have a period of 11.33 Å, while those in hutchinsonite have a period of 8.16 Å. The  $B$  slabs have a

Table 1. Atomic parameters in hutchinsonite

	$x$	$y$	$z$	$B$	$\sigma(x) \times 10^{-4}$	$\sigma(y) \times 10^{-4}$	$\sigma(z) \times 10^{-4}$	$\sigma(B) \times 10^{-2}$
$(\text{Tl, Pb})_{\text{I}}$	0.3587	0.24641	0.1061	2.27	4	0.6	5	6
$(\text{Tl, Pb})_{\text{II}}$	0.3362	0.12260	0.6345	2.76	4	0.9	4	5
$\text{As}_{\text{I}}$	0.1088	0.1953	0.6980	2.20	9	2	9	4
$\text{As}_{\text{II}}$	0.0996	0.1859	0.1260	2.04	9	2	10	5
$\text{As}_{\text{III}}$	0.4350	0.1153	0.1378	2.08	9	2	9	6
$\text{As}_{\text{IV}}$	0.1360	0.0478	0.2183	2.10	9	2	10	6
$\text{As}_{\text{V}}$	0.3817	0.0291	0.9536	2.14	9	2	10	3
$\text{S}_{\text{I}}$	0.3891	0.1870	0.3657	2.20	22	5	24	2
$\text{S}_{\text{II}}$	0.4029	0.1881	0.8723	2.75	24	6	27	3
$\text{S}_{\text{III}}$	0.1186	0.2529	0.3645	1.08	25	4	33	2
$\text{S}_{\text{IV}}$	0.1264	0.1389	0.3331	2.39	23	6	23	2
$\text{S}_{\text{V}}$	0.1089	0.1453	0.8950	2.12	19	5	24	2
$\text{S}_{\text{VI}}$	0.3920	0.0145	0.6866	2.08	22	5	22	5
$\text{S}_{\text{VII}}$	0.1978	0.0579	0.9470	2.44	22	6	25	4
$\text{S}_{\text{VIII}}$	0.4350	0.0677	0.3326	2.83	26	6	26	5
$\text{S}_{\text{IX}}$	0.0100	0.0787	0.5890	1.85	19	5	24	6

structure which is somewhat similar to a distorted PbS-type structure. The chemical composition of the *B* slabs is expressed by  $(\text{Tl, Pb})_2 \text{As}_4 \text{S}_{10}$ , where arsenics  $\text{As}_I$  and  $\text{As}_{II}$  form a finite group  $\text{As}_2 \text{S}_5$ .

These slabs are joined together by  $(\text{Tl, Pb})_{II}$  and  $\text{As}_{III}$  atoms. Thus the ideal chemical formula of the structure is expressed by  $(\text{Tl, Pb})_2 \text{As}_5 \text{S}_9$ . Although all arsenics have the usual pyramidal coordination of three sulfur atoms, those in the *B* slabs have four additional sulfur atoms at longer distances. The  $(\text{As}-\text{S})$ -distances in the *B* slabs vary from 2.25 Å to 2.40 Å, giving an average value of 2.34 Å, which is larger than the normal value for an  $\text{As}^{III}-\text{S}$  single bond; those in the spiral chains vary from 2.24 Å to 2.34 Å and give a mean value of 2.28 Å, which agrees well with the single bond length (CAMERMAN and TROTTER, 1964). The difference between the  $\text{As}-\text{S}$  bond lengths in the *A* slabs and the *B* slabs might suggest that the minor content of silver (or copper) may preferably occupy the sites of arsenic in the *B* slabs. To confirm this hypothesis, an X-ray investigation is now in progress on Wiesloch hutchinsonite which is said to be rich in silver (SEELIGER, 1954). For the  $(\text{As}_{III}-\text{S})$ -pyramid, the average  $(\text{As}-\text{S})$ -distance is 2.32 Å. The average  $\text{S}-\text{As}-\text{S}$  bond angles are  $96.0^\circ$  for  $\text{As}_4 \text{S}_8$ ,  $98.6^\circ$  for  $\text{As}_2 \text{S}_5$  and  $95.8^\circ$  for the  $(\text{As}_{III}-\text{S})$ -pyramid. The  $(\text{Tl, Pb})_I$  and  $(\text{Tl, Pb})_{II}$  atoms each have seven sulfur nearest neighbours. Each  $(\text{Tl, Pb})$  and its neighbouring sulfur atoms build up a chain along the *c*-axis. These chains are joined laterally by sharing sulfurs to form the framework of the *B* slabs.

The average bond lengths are 3.08 Å for  $(\text{Tl, Pb})_I-\text{S}$  and 3.25 Å for  $(\text{Tl, Pb})_{II}-\text{S}$ .  $(\text{Tl, Pb})_{II}$  has a further neighbouring sulfur ( $\text{S}_{VII}$ ) at a distance of 3.74 Å. The question of an eventual ordering between Tl and Pb is not yet decided. None of the standard deviations estimated for these bond lengths exceeds  $\pm 0.03$  Å.

A refinement of the structure determination using anisotropic temperature factors is in progress.

*Acknowledgment.*—We thank the Schweizerischer Nationalfonds and the Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung for supporting this investigation and the Stiftung Entwicklungsfonds seltene Metalle for help in collecting material in Lenggenbach. The calculations were performed in the Institut für Angewandte Mathematik (Prof. Dr. W. NEF) and by Dr. J. S. ROLLETT in the Oxford University Computing Laboratory. We received some nice crystals of hutchinsonite from the Naturhistorisches Museum Bern (Dr. H. ADRIAN), and material from Wiesloch from Professor E. SEELIGER and the Mineralogisches Institut Heidelberg.

#### References

- CAMERMAN N. and J. TROTTER, *J. Chem. Soc. (London)* 1964, 219.  
 NOWACKI W. and C. BAHEZRE, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 43 (1963) 407.  
 NUFFIELD E. W., *Univ. Toronto, Geol. Ser. No. 51* (1947) 99.  
 SEELIGER E., *N. Jb. Min. Abh.* 86 (1954) 163.  
 SMITH G. E. and G. T. PRIOR, *Min. Mag.* 14 (1907) 288.  
 TAKÉUCHI Y. and W. NOWACKI, in preparation, 1964.  
 ZEMANN ANNA and J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 1002.

Y. TAKÉUCHI, SUBRATA GHOSE\* and W. NOWACKI

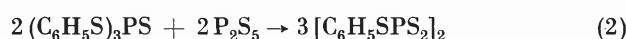
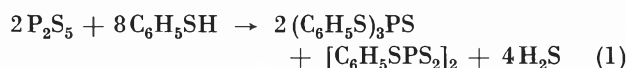
\* Present address: Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zürich.

## Organische Phosphorverbindungen

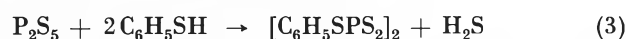
### XII. Die Struktur des Phenyltrithiometaphosphates $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SPS}_2]_2^{*1}$

Kürzlich berichteten wir, daß das Anhydrid der Phenylthiophosphorsäure dimer ist,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]_2$ , und *trans*-Konfiguration besitzt<sup>2</sup>. Da die Molekülgröße des Phenyltrithiometaphosphates bisher noch nicht bekannt war<sup>3</sup>, schien es interessant, diese zu bestimmen und die Struktur mit der des Phenylthiophosphorsäureanhydrids zu vergleichen.

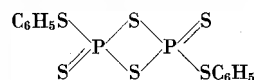
Phenyltrithiometaphosphat wurde nach einer Methode von ROSNATI<sup>4</sup> aus Phosphorpentasulfid und Thiophenol (Molverhältnis 1:4, Gl. 1) oder aus Triphenyltetrathio-phosphat und Phosphorpentasulfid (Gl. 2) durch Erhitzen in Toluol hergestellt. Wesentlich höhere Ausbeuten an



Phenyltrithiometaphosphat werden erhalten, wenn man Phosphorpentasulfid und Thiophenol im Molverhältnis 1:2 in Xylol erhitzt (Gl. 3).



Das Produkt scheidet sich aus Toluol in gutausgebildeten, gelben Nadeln ab und schmilzt unter Zersetzung<sup>3,4</sup> bei 170 bis 173°. Nach röntgenographischen Untersuchungen kristallisiert Phenyltrithiometaphosphat im monoklinen System mit den Zelldimensionen:  $a = 11,48$  Å;  $b = 11,74$  Å;  $c = 6,45$  Å;  $\beta = 102,3^\circ$ ; Zellvolumen 849,6 Å<sup>3</sup>. Berechnete Dichte 1,597; gefundene Dichte 1,608. Raumgruppe  $P2_1/n$ . Es sind zwei Moleküle des Dimeren in der Einheitszelle. Molekulargewicht berechnet 408,52, gefunden 411,6. Das Dimere besitzt ein Symmetriezentrum und liegt daher analog den dimeren Alkyl<sup>5,6</sup> und Phenylthiophosphorsäureanhydriden<sup>2</sup> in der *trans*-Form vor:



\* Eingegangen am 8. Mai 1964.

<sup>1</sup> XI. Mitteilung, L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 120.

<sup>2</sup> L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1812.

<sup>3</sup> L. MAIER und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3054.

<sup>4</sup> L. ROSNATI, *Gazz. Chim. Ital.* 76 (1946) 272, *Chem. Abstr.* 42 (1948) 876b.

<sup>5</sup> P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.* 1962, 300.

<sup>6</sup> P. E. NEWALLIS, J. P. CHUPP und L. C. D. GROENWEGHE, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3829.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung von $[C_6H_5SPS_2]_2$

1. Aus  $P_2S_5$  und Thiophenol im Molverhältnis 1:4<sup>1</sup>. 25 g (0,115 Mol)  $P_2S_5$  und 50 g (0,455 Mol)  $C_6H_5SH$  werden in 250 ml Toluol 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das sich nach dieser Zeit beim Abkühlen ausscheidende  $[C_6H_5SPS_2]_2$  war noch nicht ganz rein (Smp. 168 bis 190°); deshalb wird der ganze Ansatz nochmals 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird die klare, gelbe Lösung von etwas vorhandenem Bodenkörper abgossen und abkühlen gelassen. Hierbei scheidet sich  $[C_6H_5SPS_2]_2$  in gutausgebildeten, gelben Nadeln aus, die abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 4,5 g, Smp. (unter Zersetzung) 173 bis 175°; Dichte 1,608. Analyse  $C_6H_5S_3P$  (204,26)

Berechnet	C 35,28	H 2,47	S 47,09%
Gefunden	C 34,94	H 2,43	S 47,42%

Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen und Umkristallisation aus Alkohol 44,0 g  $(C_6H_5S)_3PS$  vom Smp. 87 bis 88° (Lit. Smp. 86°<sup>7</sup>).

2. Aus  $(C_6H_5S)_3PS$  und  $P_2S_5$ . 39 g (0,1 Mol)  $(C_6H_5S)_3PS$  und 22,2 g (0,1 Mol)  $P_2S_5$  werden in 450 ml Xylol 7 Stunden zum

<sup>7</sup> A. MICHAELIS und G. L. LINKE, *Chem. Ber.* 40 (1907) 3419.

Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 22 g  $[C_6H_5SPS_2]_2$  aus, die nach dem Waschen mit Benzol und Alkohol bei 170 bis 174° schmelzen (Zersetzung).

3. Aus  $P_2S_5$  und  $C_6H_5SH$  im Molverhältnis 1:2. 25,5 g (0,115 Mol)  $P_2S_5$  und 25,0 g (0,228 Mol)  $C_6H_5SH$  werden in 350 ml Xylol 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle (16 g) werden abfiltriert und, da sie noch nicht ganz rein sind (Smp. 172 bis 190°), mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser, Alkohol und Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,5 reines  $[C_6H_5SPS_2]_2$  vom Smp. 171 bis 173° (Zersetzung).

### Summary

Phenyltrithiometaphosphate,  $[C_6H_5SPS_2]_2$ , is dimeric and contains a four-membered ring of two sulfur and two phosphorus atoms. It crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/n$  with the cell parameters:  $a = 11,48 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,45 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,3^\circ$ , cell volume  $849,6 \text{ \AA}^3$ . There are two molecules of dimer in the unit cell. The dimer has a center of symmetry and possesses therefore *trans*-configuration.

L. MAIER und J. J. DALY  
Monsanto Research S. A., Zürich

## Mikrofluorbestimmung in biologischem Material\*

Die zahlreichen Untersuchungen, die eine günstige Beeinflussung der Zahnkaries durch Fluor bestätigen, haben bewirkt, daß in vermehrtem Maße Fluorsalze der Nahrung (zu Trinkwasser, Milch oder Salz) zugesetzt werden. Bei einer solchen zusätzlichen Verabreichung von Fluorsalzen durch Nahrungsmittel ist jedoch angesichts der relativ geringen therapeutischen Breite des Fluors eine Kontrolle der Fluoraufnahme erforderlich. Außerdem ist das mit der Fluorierung betraute Personal regelmäßig zu überwachen.

Von den zahlreichen Fluorbestimmungsmethoden erlauben einzig die Diffusionsverfahren<sup>1</sup> die Durchführung von Serienanalysen, da die Destillationsverfahren<sup>2</sup> einen zu großen Arbeitsaufwand erfordern. Außerdem werden bei der Destillation Säuredämpfe (Perchlorsäure oder Schwefelsäure) mitgerissen, welche die nachherige Farb-reaktion im Mikrogrammbereich empfindlich stören.

Mit dem von uns im folgenden kurz skizzierten Diffusionsverfahren in Kombination mit der colorimetrischen Bestimmung des Fluors mittels Alizarinkomplexan lassen sich Fluoranalysen in biologischem Material (z. B. Urin, Blut, Zähne) rasch und genau durchführen.

Als Diffusionsgefäße benützten wir zwei Polystopfen (NS 34,5/30): Von einem Polystopfen wird der Deckel entfernt und

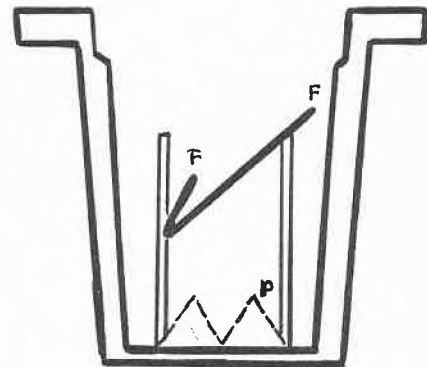


Abb. 1. Querschnitt durch ein Diffusionsgefäß. F Filterpapierstreifen, P Polyschlauch zur Halterung des Filterpapiers

im Innern mit Hilfe eines ausgeschnittenen Polyschlauches ein Filterpapierstreifen ( $2 \times 3 \text{ cm}$ , WHATMAN, Nr. 1) aufgehängt. Mit einem zweiten Polystopfen wird das Diffusionsgefäß verschlossen.

In diese Diffusionsgefäße werden 3 ml Urin und 0,1 g Calciumphosphat gegeben und sorgfältig eingedampft. Zum Trockenrückstand fügt man zur Bindung von Chloridionen pro ml Urin 0,2 ml Silberperchloratlösung (etwa 60%) zu. Das Filterpapier wird mit 0,1 ml 1-n Natronlauge getränkt, und kurz vor dem Verschluss werden 3 ml gekühlte Perchlorsäure (70%ig) zugesetzt. Nach einer Diffusionszeit von 48 Stunden bei 50 bis 55° wird der Filterpapierstreifen direkt in einen 50-ml-Meßkolben gegeben und der Fluorgehalt colorimetrisch mit Alizarinkomplexan<sup>3</sup> bestimmt. Am besten reproduzierbare Resultate wurden nach der Vorschrift von BUCK unter Zusatz von Aceton erhalten.

\* Eingegangen am 13. Mai 1964.

<sup>1</sup> R. J. HALL, *Analyst* 85 (1960) 560; H. STEGEMANN und G. J. JUNG, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 315 (1959) 222; W. BÜTTNER, S. SCHÜLKE und S. SOYKA; *Dtsch. zahnärztl. Z.* 18 (1963) 24; H. W. WHARTON; *Anal. Chem.* 34 (1962) 1296.

<sup>2</sup> J. H. WILLARD und O. B. WINTER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 5 (1933) 7.

<sup>3</sup> R. BELCHER, M. A. LEONARD und T. S. WEST, *J. Chem. Soc.* 1959, 3777; M. BUCK, *Z. anal. Chem.* 191 (1963) 408.

Als Beispiele seien die Werte von Urinproben angeführt:

Personen von Basel (Trinkwasser enthält einen Zusatz von 1 mg F/Liter): 1,0 bis 2,2 mg/Liter

Personen aus der Umgebung von Basel (kein Fluorzusatz der Nahrung): 0,4 bis 0,6 mg/Liter.

Eine Veraschung ist bei dem beschriebenen Verfahren nicht notwendig; damit und mit der Ausschaltung der Destillation sind zwei wesentliche Fehlerquellen bei Fluoranalysen ausgeschaltet. Der Meßbereich liegt zwischen 1 bis 10  $\mu\text{g}$  Fluor, doch lassen sich unter speziellen Bedingungen und bei Verminderung des Farbreagentien-

zusatzes auch Mengen von 0,2 bis 1  $\mu\text{g}$  bestimmen. Über eine ausführliche Arbeitsvorschrift und die Anwendung der Methode zur Fluorbestimmung speziell in Zahnmaterial wird in größerem Zusammenhang später berichtet.

Die Arbeit wurde im Rahmen der wissenschaftlichen Untersuchungen der Basler Trinkwasserfluoridierungs-Kommission ausgeführt. Wir danken Herrn E. GLINZ für die Mithilfe bei den Versuchen.

J. BÄUMLER

Gerichtlich-Medizinisches Institut  
der Universität Basel

## The Flattened Cyclohexane Ring\*

The concept of a somewhat flattened cyclohexane chair with ring angles of  $111.5^\circ$  furnishes a better interpretation than the usual model for numerous physical and chemical data such as infrared, NMR and kinetic data. Heretofore the cyclohexane ring has been generally accepted to exist in a perfect or «ideal» chair conformation where all valence angles possess the exact tetrahedral value of  $109^\circ 28'$ . The dihedral ring angle is then necessarily  $60^\circ$ , as are also the dihedral angles of vicinal substituents both for *cis-ae* and for *trans-ee* substituents (*a* = axial *e* = equatorial).

It is well known that aliphatic carbon chains have bond angles greater than  $109.5^\circ$ . The nonbonding interactions cause the spreading of the tetrahedral angle both in the aliphatic and in the alicyclic compounds (for cyclohexane and greater rings). KITAYGORODSKY has calculated a ring angle of  $112.5^\circ$  for the cyclohexane chair.<sup>1</sup> Consideration of Pitzer strain results in a smaller value of about  $111.5^\circ$ . This value which agrees well with experimental results will be assumed throughout this survey.

The calculation of the geometry shows that a slight increase of the ring angle rapidly changes the dihedral angles:

ring angle	dihedral angles		
	ring angle = <i>cis-ae</i>	<i>trans-ee</i> = $120^\circ - \text{cis-ae}$	<i>trans-aa</i>
$109^\circ 28'$	$60^\circ$	$60^\circ$	$180^\circ$
$111^\circ 30'$	$54^\circ 39'$	$65^\circ 21'$	$174^\circ 39'$
$120^\circ$	$0^\circ$	$120^\circ$	$120^\circ$

*cis* Substituents are clearly much closer to each other than *trans* substituents and axially oriented bonds are no longer exactly parallel to the principal ring axis but are slightly inclined outwards. The boat and twist conformations are similarly flattened, the energy relationships remaining virtually the same.

\* Received 16th of May 1964.

<sup>1</sup> A. I. KITAYGORODSKY, *Tetrahedron* 14 (1961) 230.

### Physical Properties

The structure of many compounds containing cyclohexane rings has been determined by means of 3-dimensional *X-ray analysis*. In nearly all cases ring angles between  $111^\circ$  and  $113^\circ$  are found, e.g., himbacine hydrobromide with an average ring angle of  $111.5^\circ$ .<sup>2</sup> Similarly, many analyses have shown that axial substituents are bent away from the principal ring axis. This inclination has hitherto been attributed to repulsion between axial substituents. This repulsion may cause part of the inclination, especially with bulky substituents. However, an inclination of  $3^\circ 15'$  is a direct consequence of the flattened ring.

Modern refined *electron diffraction* data furnish unequivocal proof of the flattened ring in that a ring angle of  $111^\circ 30' \pm 35'$  is found.<sup>3</sup> Similarly, the inclination of axial substituents has been demonstrated in many cases.

It is known from *infrared* measurements that in cyclohexane-*cis*-1,2-diol the two hydroxy groups are closer to each other than in the *trans* diol, both of which show intramolecular hydrogen bonding. The *cis* diol shows a  $\Delta\nu$  of  $39\text{ cm}^{-1}$  between bonded and nonbonded hydroxyl stretching frequencies, the *trans* diol a  $\Delta\nu$  of  $32\text{ cm}^{-1}$ .<sup>4</sup> Dihedral angles of  $53^\circ$  and  $63^\circ$  calculated therefrom and mentioned without comment in the literature<sup>5</sup> agree very well with the flattened chair. The different angle between *cis*- and *trans*-1,2 substituents has been explained heretofore with a distortion theory<sup>4,6</sup> which assumes that less energy is required for the approach of *cis* substituents than of *trans* substituents. While this is plausible the same consequence follows from the flatten-

<sup>2</sup> J. FRIDRICHSON and A. MCL. MATHIESON, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 119.

<sup>3</sup> V. A. ATKINSON, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 599.

<sup>4</sup> L. P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2492.

<sup>5</sup> R. GRANGER, P. F. G. NAU and C. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sci.* 254 (1962) 4043.

<sup>6</sup> E. L. ELIEL, *J. Chem. Educat.* 37 (1960) 126.

ed ring. Other data show that the deformation caused by a hydrogen bond between two hydroxy groups cannot be appreciable. Recent infrared data on 1,3-diaxial diols have been interpreted to show an outward bending of the hydroxy groups from the principal ring axis which again can be attributed to the flattened ring rather than to diaxial repulsion as suggested.<sup>7</sup>

Some *thermodynamic data* on cyclohexane derivatives can be interpreted with the flattened ring model. Thus, the difference between the heats of combustion of *cis*- and *trans*-methylcyclohexanols is greater for the 2-isomer than for the 3- and 4-isomers.<sup>8</sup> The agreement between measured and calculated entropy is good for all isomers of dimethylcyclohexane except for *cis*-1,2-dimethylcyclohexane where a diminution of rotational entropy of the two methyl groups due to steric interference («cog-wheeling») has been suggested. As this difference is not found in *trans*-1,2-dimethylcyclohexane the two methyl groups must be closer together in the *cis* compound.<sup>9a</sup> The equilibration data on cyclohexanols found in the literature are somewhat contradictory and cannot be dealt with here.

The difference in *chemical shift* of an axial and an equatorial proton in the *NMR spectra* is attributed to long-range nuclear magnetic shielding caused by the (dia-)magnetic anisotropy of the C-C bonds.<sup>10, 11</sup> The chemical shift  $\delta$  of >CH(OH) in the *trans*-2-alkylcyclohexanols is significantly too small when compared to the value calculated with the ideal chair model.<sup>11, 12</sup> In the flattened chair the equatorial *trans*-2-alkyl substituents is closer to the axial hydrogen atom. The treatment of MCCONNELL<sup>10</sup> then leads to a greater shielding contribution which corresponds to a smaller chemical shift as found.

KARPLUS has shown that the *spin-spin coupling constant* of two vicinal protons,  $J_{HH}$ , is a function of the dihedral angle.<sup>13</sup>  $J_{ac} = J_{ee}$ , as derived from the ideal chair model, has been assumed in most conformational analyses. The Karplus equation leads to values of  $J_{ae} = 1.7$  c.p.s. and  $J_{aa} = 9.2$  c.p.s. The values usually found are about 3.5 c.p.s. and 11.5 c.p.s., respectively.<sup>14</sup> The calculated value of  $J_{ae}$  for the flattened chair is no longer equal to but greater than  $J_{ee}$ , i.e.,  $J_{ae} = 2.6$  c.p.s. and  $J_{ee} = 1.2$  c.p.s. This value for  $J_{ae}$  is in better agreement with the experimental values than the ideal chair value. Spin-spin coupling between diequatorial protons,  $J_{ee}$ , is less common. In at least three cases it has been con-

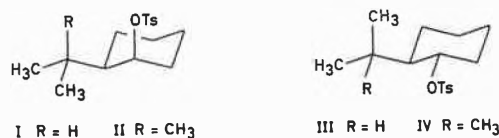
firmed that  $J_{ee}$  is smaller than  $J_{ae}$ .<sup>15, 16, 17</sup> The flattened chair model gives rise to the following revised parameters for the Karplus equation (using a value of 3.5 c.p.s. for  $J_{ae}$  and 12 c.p.s. for  $J_{aa}$ ):

$$J_{HH} \begin{cases} 11.3 \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ c.p.s.} & 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ 12.4 \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ c.p.s.} & 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{cases}$$

$J_{ee}$  is then calculated as 1.7 c.p.s.

### Chemical Reactivity

*cis*-2-Alkyl cyclohexyl derivatives solvolyse much faster than the corresponding *trans* isomers. E.g., neomenthyl chloride and tosylate solvolyse 41 and 171 times, respectively, faster than menthyl chloride<sup>18</sup> and tosylate,<sup>19</sup> and *cis*-2-methyl-cyclohexyl tosylate reacts 70 times faster than the *trans* tosylate.<sup>20</sup> The more reactive *cis* compounds have axial leaving groups, the less reactive *trans* compounds equatorial ones. However, steric acceleration due to an axial leaving group should be only of the order 3.<sup>21</sup> Of the various theories put forward to explain the enhanced acceleration of *cis*-2-alkyl derivatives, the one proposed by WINSTEIN involving participation of the neighbouring tertiary hydrogen in the *cis* compounds has been most widely accepted.<sup>19</sup> However, no hydrogen participation is observed in the solvolysis of neomenthyl chloride<sup>18</sup> and hydrogen participation or migration usually does not produce any marked acceleration. The acceleration then can be ascribed mainly to the steric effect of the vicinal alkyl substituent. In the flattened ring the *cis* substituent is closer to the leaving group than the *trans* substituent and, therefore, produces the greater steric acceleration. This is further evidenced by the rates of solvolysis of the 2-tert.-butyl-cyclohexyl tosylates where a difference of only 2 to 5 is found between the *cis* and *trans* isomers.<sup>22</sup> This small factor is not due to a lower acceleration of the *cis* tosylate, but to an acceleration of the *trans* isomer by a factor of nearly one hundred. A comparison of the conformations I to IV shows that the tosyl group in the *trans*-2-tert.-butyl compound IV cannot escape interaction with a methyl group as in the case of the *trans*-2-isopropyl compound III.



<sup>7</sup> J. G. DUROCHER and H. FAVRE, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 260.

<sup>8</sup> A. SKITA and W. FAUST, *Chem. Ber.* 64 (1931) 2878.

<sup>9</sup> E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Book Company, New York 1962, a) p. 215, b) p. 275, c) p. 218.

<sup>10</sup> H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 226.

<sup>11</sup> J. I. MUSER, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1159.

<sup>12</sup> E. L. ELIEL, M. H. GIANNI, TH. H. WILLIAMS and J. B. STOTHERS *Tetrahedron Letters* 1962, 741.

<sup>13</sup> M. KARPLUS, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 11.

<sup>14</sup> A. C. HUITRIC, J. B. CARR, W. F. TRACER and B. J. NIST, *Tetrahedron* 19 (1963) 2145.

<sup>15</sup> R. U. LEMIEUX and J. W. LOWN, *Tetrahedron Letters* 1963, 1229.

<sup>16</sup> R. W. LENZ and J. P. HEESCHEN, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 247.

<sup>17</sup> F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1053.

<sup>18</sup> E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. B. ROSE, *J. Chem. Soc.* 1953, 3839.

<sup>19</sup> S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, H. W. JONES, J. CORSE, D. TRIFAN and H. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1127.

<sup>20</sup> W. HÜCKEL and H. D. SAUERLAND, *Ann. Chem.* 592 (1955) 190.

<sup>21</sup> S. WINSTEIN and N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5562.

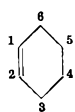
<sup>22</sup> H. L. GOERING and R. L. REEVES, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4931.

In the *cis* as well as in the *trans* series the reaction rate increases with increasing bulk of the 2-substituent, i. e., methyl < isopropyl < cyclohexyl < tert.-butyl. Irregular free energies of activation<sup>23</sup> and a considerable secondary isotope effect of C<sub>β</sub>-hydrogen<sup>24</sup> suggest that other factors contribute to the observed reaction rates.

In *cis*-2-alkylcyclohexylesters the rate of saponification (and esterification) drops much more rapidly with increasing bulk of the 2-alkyl substituent than in the *trans* series,<sup>25</sup> e. g., in the hydrolysis of the acid phthalates the ratio  $k_{trans}/k_{cis}$  increases from 2.7 for the 2-methyl derivatives to 34 for the 2-isopropyl derivatives. This is exactly the behaviour to expect of the flattened ring.

$\alpha$ -Decalin derivatives may be regarded generally as 2-methyl substituted cyclohexane derivatives. Their axial derivatives show the expected acceleration in solvolysis and retardation in saponification.<sup>23, 26</sup> In *cis*-decalin *ae*-bonds are used in the ring fusion without involving deformation, all ring angles being equal. In *trans*-decalin two equatorial bond (dihedral angle = 65°) are used in the formation of the second ring. These must be brought closer together thereby increasing the puckering in the first flattened ring near the ring junction. The dihedral angles at the junction are thus greater than the outer dihedral angles. Generally speaking *trans*-decalin is somewhat less flattened than *cis*-decalin or cyclohexane. This difference partly explains the difference in reactivity between cyclohexane and the corresponding  $\beta$ -*trans*-decalin derivatives.

It is known that 3-keto-5 $\alpha$ -steroids and the corresponding  $\beta$ -*trans*-decalones enolize preferentially towards the 2-position, whereas 3-keto-5 $\beta$ -steroids and the corresponding  $\beta$ -*cis*-decalones enolize preferentially towards the 4-position. This has been explained by non-bonding interactions and hyperconjugation in the resulting octalins. A consideration of dihedral angles provides a simpler interpretation. The double bond formation takes place so as to allow a favourable dihedral angle at the ring junction. In the *trans* compounds ring B is fused to the cyclohexene ring A by two pseudo-equatorial bonds of the latter in which the dihedral angle nearest to the optimal one (54° 39') is in the 4,5-position (50° 48'). For *cis* fusion of ring B pseudo-*ae*-bonds are used. Here the smaller dihedral angle at the 3,4-position (51° 17') is preferred to the greater angle at the 4,5-position (69° 12').



position	dihedral angles (27)	
	$a' e'$	$e' e' = 120^\circ - a' e'$
3,4	51° 17'	68° 43'
4,5	69° 12'	50° 48'

<sup>23</sup> W. HÜCKEL, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1369.

<sup>24</sup> V. J. SHINER and J. G. JEWETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 945.

<sup>25</sup> G. VAVON, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 49 (1931) 937.

<sup>26</sup> I. MORITANI, S. NISHIDA and M. MURAKAMI, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3420.

## Fused Five-Membered Rings

*trans*-Decalin is thermochemically more stable than *cis*-decalin by 3.1 kcal, whereas *trans*-hydrindane is more stable than the *cis* isomer by only 1 kcal.<sup>9b</sup> The smaller difference in the latter case can be attributed mainly to the flattened ring, since it requires less energy to fuse a 5-membered ring at a dihedral angle of 55° to give *cis*-hydrindane than at a dihedral angle of 65° to give the *trans* isomer. This effect lessens the strain caused by the skew interactions between the two rings in the *cis* compounds. Consistently, all reactions leading to a *cis*-fused 5-membered ring or transition state proceed more easily than those leading to the *trans* isomer, e.g., cyclohexane-*cis*-1,2-diol is cleaved faster than the *trans* diol by lead tetra-acetate or periodic acid; the *cis* diol forms a cyclic ketal with acetone whereas the *trans* diol does not. Likewise affected are the formation of chelate complexes with metal ions or inorganic oxoacids, and thermal *cis* eliminations such as the Cope, Chugaev and acetate eliminations (formation of a fused planar 6-membered ring in the transition state).

The flattened ring may help to interpret other data such as: systematic anomalies in a number of optical rotations,<sup>28</sup> the dissociation constants of cyclohexane-1,2-dicarboxylic acids,<sup>9c</sup> dipole moments of 1,2-dihalo-cyclohexanes,<sup>29</sup> the rates of acid-catalyzed dehydration<sup>30</sup> and chromic acid oxydation<sup>31</sup> of 2-alkyl-cyclohexanols, certain effects in E<sub>2</sub>-elimination, anomalies in neighbouring-group participation and some long-range substituent and conformational transmission effects.

The recognition of the fact that slight differences of a dihedral angle have a marked effect on reactivity may be used to develop the I-strain concept of H. C. BROWN more explicitly and to understand more fully the reactivities of other rings (especially 5- and 7-membered rings) and of certain bicyclo compounds.<sup>32</sup> Heterocyclic compounds such as pyranose sugars and dioxane derivatives,<sup>33</sup> of course, also possess the flattened ring. Shorter carbon-heteroatom bond distances and less Pitzer strain contribute to an even greater flattening than in cyclohexane. A detailed account will appear elsewhere.

## Acknowledgement

I am very much indebted to Professor C. A. GROB for suggestions and encouragement.

<sup>27</sup> Calculated from the cyclohexene model of: E. J. COREY and R. A. SNEEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2505.

<sup>28</sup> J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5483.

<sup>29</sup> W. HÜCKEL and H. WAIBLINGER, *Ann. Chem.* 666 (1963) 17.

<sup>30</sup> G. VAVON and M. BARBIER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 49 (1931) 567.

<sup>31</sup> J. SCHREIBER and A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1529.

<sup>32</sup> H. C. BROWN and F. J. CHLOUPEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2322.

<sup>33</sup> C. ALTONA, C. KNOBLER and C. ROMERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 1089.

R. A. WOHL

Institute of Organic Chemistry  
University of Basel (Switzerland)

## Chemie-Dissertationen 1963

### Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

- BERNAUER KLAUS: *Phthalocyanine in wässriger Lösung* (S. FALLAB\*).
- TREFZER KARL: *Über die Fe<sup>2+</sup>-katalysierte Autoxydation von Formazanen* (S. FALLAB\*).

Institut für organische Chemie

- ARTZ KLAUS: *Versuche zur Siebenzentren-Fragmentierung* (C. GROB\*).
- EBNER CUNO: *Solvolyse von substituierten  $\alpha$ -Aminoalkylchloriden* (C. GROB\*).
- EISELE WOLFGANG: *Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung von  $\gamma$ -Oximinoketonen* (C. GROB\*).
- FUCHS HELMUT: *Zur Umlagerung von  $\alpha$ -Phenylallyl-alkohol und -benzoat; Horizontale Säulenchromatographie im Cellophan-schlauch* (H. DAHN\*).
- HAUSCHILD PETER: *Die Cardenolide von *Acokanthera oppositifolia* (Lam.) L. E. Codd* (T. REICHSTEIN\*).
- HOSTYNEK JURAJ: *Hydrolyse und Homoallyl-Umlagerung der 3,5-Dibrom-tricyclo (2.2.2.0<sup>2,6</sup>) octane* (C. GROB\*).
- JAEGGI KNUT: *Die Glykoside der Wurzeln von *Gongronema Taylorii* (Schltr. & Rendle) Bullock (= *Marsdenia Taylorii* Schltr. & Rendle)* (T. REICHSTEIN\*).
- ISELI ERNST: *Die Inhaltsstoffe des Hautextraktes von *Bufo formosus Boulenger** (T. REICHSTEIN\*).
- KRASSÓ ANNA: I. *Die Cardenolide der Samen von *Beaumontia grandiflora* Wallich.* – II. *Isomerisierung eines Zuckerderivates bei der Dehydrierung mit CrO<sub>3</sub>-Pyridin* (T. REICHSTEIN\*).
- LINK HELMUT: *Die Fragmentierung von cyclischen  $\alpha$ -Amino-ketoximen* (C. GROB\*).
- LUTZ HANS JÖRG: *Beitrag zur Stereochemie der Fragmentierungsreaktion* (C. GROB\*).
- RAUDENBUSCH WERNER: *Über die Solvolyse methylsubstituierter  $\gamma$ -Aminopropylhalogenide* (C. GROB\*).
- SCHLUNKE HANS-PETER: *Über das Verhalten von  $\alpha,\beta$ -Diketo-buttersäure-t-butylester gegen Säure und Alkali* (H. DAHN\*).
- SCHNEIDER HANS-RUEDI: *Beiträge zum Studium der <sup>17</sup>O-kernmagnetischen Resonanz in organischen Verbindungen* (H. DAHN\*).
- SENTI HANS LUZIUS: *Die Cardenolide von *Carissa congesta* Wight* (T. REICHSTEIN\*).
- ZETSCHE KLAUS: *Ringschlußversuche mit den Diestern von Oxalyl-Hydroxysäuren und -Aminosäuren* (H. DAHN\*).

Physikalisch-Chemisches Institut

- MARTI ERWIN: *Vervielfachung eines durch Salzzusatz bewirkten Einzeleffektes in einem Haarnadelgegenstromsystem. Analogieversuch zur Füllung der Schwimmblase von Fischen* (W. KUHN\*).
- SAUTER HANSPETER: *Isotopentrennung durch Diffusion in der Gasphase dargestellt am Beispiel der Trennung von H<sub>2</sub><sup>16</sup>O und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O* (W. KUHN\*).

### Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- DURTSCHI ANDRÉ: *Über die Herstellung und die Eigenschaften von feinteiligem Eisen* (W. FEITKNECHT\*).

\* Dissertationsleiter.

- KOHL VICTOR: *Über anodische Oxidschichten auf Tantal. Vergleich der Resultate elektronenmikroskopischer Untersuchungen und elektrischer Messungen* (K. HUBER\*).

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

- BECK HERBERT EMIL KARL: *Die Herstellung eines Polyesters mit ungesättigten Seitenketten* (R. SIGNER\*).
- HORVATH MIKLOS: *Zur Kenntnis der C=N-Bindung* (A. MARKER\*).
- ILVESPÄÄ ATSO OLAVI: *O-substituierte Hydroxylamine und deren Derivate* (A. MARKER\*).
- MOSER KURT: *Synthese von 1,3,5,7-Tetraphenyloctan und optisch aktiven Zwischenprodukten* (H. SCHALTEGGER\*).
- NEUENSCHWANDER MARKUS: *Synthese von 6-Vinylfulvenen* (H. SCHALTEGGER\*).

Medizinisch-Chemisches Institut

- BURGER ALBERT: *Die Heterogenität der Keratin-Kinase* (H. AEBI\*).
- EBERHARDT MONIKA: *Über das Verhalten der 3-Methoxy-4-Hydroxy-Mandelsäure in Urin* (H. AEBI\*).
- HEINIGER JEAN-PIERRE: *Modellversuche zur Beeinflussung von Strahleneinwirkungen durch Katalase* (H. AEBI\*).
- SCHAFFROTH PETER-GERHARD: *Das isolierte Glomerulum der Rattenniere: Enzymmuster der Endoxydation* (H. AEBI\*).
- WÜTHRICH SAMUEL: *Enzyme in Kuhmilch und Frauenmilch* (H. AEBI\*).

Pharmazeutisches Institut

- BERNASCONI RENO: *Die Alkaloide von *Genista aetnensis* DC. – Zur Chemotaxonomie der Gattung *Genista* s.l.* (E. STEINEGGER\*).
- GEBISTORF JOSEF: *Anwendungsmöglichkeiten chromatographischer Methoden in der Drogenanalyse* (E. STEINEGGER\*).
- HOFSTETTER RUDOLF: *Analytische Untersuchungen über Glukocorticoid-Reinsubstanzen und -Tabletten für Pharmakopöe-Zwecke* (H. MÜHLEMANN\*).
- KOHLER MARTIN: *Beitrag zur Pharmakochemie und Pharmakologie der Kuckuckslichtnelke (*lychris flos cuculi*)* (T. GORDONOFF\*).
- MONNERAT BERNARD: *Versuche zur Identifizierung und analytischen Trennung von psychotropen Arzneistoffen* (A. BÜRGIN\*).
- ROUMANIAS SOTIRIOS K.: *Phytochemische Untersuchungen des analgetischen Prinzips der Wurzel von *Ecballium elaterium** (E. STEINEGGER\*).
- SCHOENENBERGER HANS: *Untersuchungen über die Sterilisationswirkung von gasförmigem Äthylenoxyd im Überdruck- (Steri-vit) Verfahren* (H. MÜHLEMANN\*).
- TSINGARIDAS KONSTANTIN: *Die Flavonoide von *Folium Belladonnae** (E. STEINEGGER\*).

### Université de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

- HAMMER WOLFGANG: *Synthesen im Gebiete der Bis-indenofluorene* (L. CHARDONNENS\*).

### Université de Genève

Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques

- ERDELY ALEXANDRE: *Contribution à l'étude de la chloration du méthane, notamment par voie électrolytique* (R. MONNIER\*).

## Institut de biochimie médicale

- DUCHEMIN ALBERT: *Mode de synthèse de l'acide palmitique à partir de ses homologues inférieurs in vivo* (P. FAVARGER\*).
- DUPUIS GERARD: *Recherches sur la synthèse de l'acide oléique chez la souris* (P. FAVARGER et TH. POSTERNAK\*).

## Université de Lausanne

## Institut de chimie minérale et analytique

- HIRSBRUNNER PIERRE: *Contribution à l'étude du système quaternaire  $Ca^{++}-K^{+}-Cl^{-}-NO_3^{-}-H_2O$*  (R. FLATT\*).
- MORET RENÉ: *Sur la séparation des terres yttriques par chromatographie sur échangeurs d'ions et par cristallisation des nitrates doubles de terres rares et de zinc* (G. BRUNISHOLZ\*).
- ROCHAT ALAIN: *Contribution à l'étude des acides de Cleve. Le système quinaire  $Na^{+}-Mg^{++}$ -amino-1-naphtalène-sulfonate-6-amino-1-naphtalène-sulfonate-7- $Cl^{-}-H_2O$*  (R. FLATT\*).

## Laboratoire de chimie physique, d'électrochimie et de recherches nucléaires

- CHEVALLEY MICHEL: *Etude de la corrosion de l'argent par un fixateur ionographique* (CH. HAENNY\*).
- DELESSERT ROBERT: *Etude de la diffusion parasite dans les émulsions photographiques nucléaires* (CH. HAENNY\*).
- HEINZER PAUL: *Relation entre la diffusion parasite et la distorsion dans les émulsions photographiques nucléaires* (CH. HAENNY\*).

## Universität Zürich

## Organisch-Chemisches Institut

- BARNER RICHARD: *Die C- und O-Alkylierung von Phenolen mit Alkylhalogeniden, Beiträge zur Phaenomenologie und zum Mechanismus der Reaktion, Synthese und Eigenschaften von Spiro-[Bicyclo-(2,2,1)-heptan-7,1'-cyclohexa-2',5'-dien]-4'-on und von einigen Steroid-Dienonen* (H. SCHMID\*).
- BOSSHARD PEDRO ERNESTO: *Über abnormale Diels-Alder-Reaktionen in der heterocyclischen Reihe* (C. H. EUGSTER\*).
- COSTOPANAGIOTIS ANTIGONE: *Neue Synthesen auf dem Gebiete der melanophorstimulierenden und corticotropen Hormone* (R. SCHWYZER\*).
- GINSIG ROBERT: *Über die Biosynthese phenolischer Naturstoffe nach der «Polyacetatregel» und ein Beitrag zur Aufklärung der Biosynthese von Chartreusin* (H. SCHMID\*).
- HABICH AXEL: *Zur Kenntnis der sogenannten anomalen Claisen-Umlagerung* (H. SCHMID\*).
- TRABER WALTER: *Zur Kenntnis der Dihydro-pyridin-Verbindungen* (P. KARRER und M. VISCONTINI\*).

## Physikalisch-Chemisches Institut

- MORF ERNST: *Transportmessungen an Neonisotopen zur Prüfung der Theorie des Drahtrennrohrs* (K. CLUSIUS\*).

## Eidgenössische Technische Hochschule

## Laboratorium für anorganische Chemie

- AREGGER ANTON: *Synthese und einige Komplexbildungsreaktionen von Mercaptoäthylphosphinen* (G. SCHWARZENBACH\*).
- EMMENEGGER FRANZPETER: *Die Kobalt(III)-komplexe von N,N,N',N'-Tetrakis-( $\beta$ -aminoäthyl)-äthylendiamin* (G. SCHWARZENBACH\*).
- MOSER ARMIN: *Untersuchungen an den Säure-Base-Paaren Hydroxid-Oxid und Wasserstoff-Hydrid in eutektischen Alkalichloridschmelzen* (G. SCHWARZENBACH\*).
- SCELLENBERG MATTHIAS: *Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations* (G. SCHWARZENBACH\*).
- SCHNEEBERGER HANS: *Metalltrennungen an Anionenauschern* (G. SCHWARZENBACH\*).

- WENGER HEINZ: *Die Raschdeprotonierung von Metallaquoionen* (G. SCHWARZENBACH\*).

## Laboratorium für organische Chemie

- ANDREATTA RUDOLF: *Konstitutionsermittlung des Lycomarmins und Synthese der Anhydro-lycomarminsäure* (E. HARDEGGER\*).
- BOLLINI JAKOB: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Reaktion gekreuzt konjugierter Dienone* (O. JEGER\*).
- BRECHBÜHLER HANSUELI: *Über eine neue Methode zur Veresterung von Carbonsäuren* (A. ESCHENMOSER\*).
- CHYLEWSKI CHRISTOPH: *Die vaporometrische Molekulargewichtsbestimmung* (E. HEILBRONNER\*).
- DARMS ROLAND: *Beitrag zur Kenntnis des Norcaradien-Systems* (A. ESCHENMOSER\*).
- DOBLER MAX: *Röntgenstrukturanalysen des 3-Azabicyclo-(3.3.1)-nonan-hydrobromids und des Di-Patschuli-chromsäureesters* (J. D. DUNITZ\*).
- ESCARFAIL JEAN-PIERRE: *Untersuchungen an Säure-Basen-Gleichgewichten in organischen Lösungsmitteln* (E. HEILBRONNER\*).
- GANTER CAMILLE: *Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Umwandlungen gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone* (O. JEGER\*).
- GRIBI HANSPETER: *Über die Darstellung von Zwischenprodukten zur Synthese von Corrin-Verbindungen* (A. ESCHENMOSER\*).
- HAUSER DANIEL: *Zum Mechanismus der Oxydation einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat* (O. JEGER\*).
- KELLER JAKOB: *Beitrag zur Fragmentierung einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat* (O. JEGER\*).
- KNÖPFEL HANSPETER: *Über Inhaltsstoffe von Fusarium Martii* (E. HARDEGGER\*).
- KUGLER ERNST: *Zur Analyse ätherischer Öle: Untersuchung der flüchtigen Teile des Mandarinenschalen-Öls* (A. ESCHENMOSER\*).
- LEHMANN CLAUDE: *Etudes sur la photochimie de quelques époxy-cétones dans la série des stéroïdes* (O. JEGER\*).
- MERZ JÜRIG: *Über die Absorptionsspektren von Polyenverbindungen* (E. HEILBRONNER\*).
- MOLDOVÁNYI LÁSZLO: *Über den Einfluß sterischer Faktoren bei der Oxydation von sekundären Alkoholen mit Chromsäure* (A. ESCHENMOSER\*).
- OPPOLZER V. WOLFGANG: *Konstitution der Rifamycine* (V. PRELOG\*).
- ORBAN IVAN: *Zum Mechanismus der photochemischen Isomerisierung von Ketonen und Aldehyden zu Cyclobutanol-Derivaten* (O. JEGER\*).
- RÉTEY JÁNOS: *Über die Stereospezifität der enzymatischen Reduktion von Carbonylverbindungen und Oxydation von Alkoholen* (V. PRELOG\*).
- RIEDER WALTER: *Diaporthin und Synthese von Diaporthinsäure* (E. HARDEGGER\*).
- RONCARI GEATANO: *Die Konstitution des Lankamycins* (V. PRELOG\*).
- WALSER ARMIN: *Synthese der Ferrioxamine B, D<sub>1</sub> und G* (V. PRELOG\*).
- WELTIN EUGEN: *Über ein vereinfachtes semiempirisches Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Elektronen* (E. HEILBRONNER\*).
- WESTEN HANS HERMANN: *Untersuchung von trans-1-Methyl-6-oxocyclodecen-(1) auf Atropisomerie mittels einer asymmetrischen Synthese* (V. PRELOG\*).
- WIDMER ERICH: *Synthese von Javanicin* (E. HARDEGGER\*).
- WILD JOST: *Synthetische Versuche in Richtung auf natürlich vorkommende Corrinone* (A. ESCHENMOSER\*).

## Technisch-Chemisches Laboratorium

- BROADBENT ARTHUR D.: *The Mechanism of the reversible reduction of Anthraquinone derivatives in aqueous solution* (H. ZOLLINGER\*).

- DOHANY JULIUS E.: *Beitrag zur Kenntnis des Vinylpivalats* (H. HOPFF \*).
- DOSWALD PAUL: *Über halogenierte, aromatische Polycarbon-säuren* (H. HOPFF \*).
- GERSPACHER PAUL: *Beitrag zur Kenntnis der Perlpolymerisation* (H. HOPFF \*).
- HEINISCH DIETER: *Beitrag zu den Färbevorgängen bei Poly-amiden* (H. ZOLLINGER \*).
- JOHNSON ROBERT F.: *Some properties of the Triphenylmethane Cationic Dye-Polyacrylonitrile fiber system* (H. ZOLLINGER \*).
- LEUENBERGER ERNST: *Beitrag zur Kenntnis der Uni- und Co-polymerisation des Nitroäthylens* (H. HOPFF \*).
- LIPPAY MARIA: *Über die Darstellung und Polymerisation von N-Vinyl-1,2,4-triazol und N-Vinylbenzotriazol* (H. HOPFF \*).
- PALLOS FERENC M.: *Studien über Analgetika aus der Reihe von kernfluorierten Aromaten und Pentaerythrit* (H. HOPFF \*).
- STUDINKA JOSEPH: *Beitrag zur Kenntnis der Diepoxyde und deren Anwendung für die Knitterreichtausrüstung von Baumwoll-gewebe* (H. HOPFF \*).
- SZÜCS DEZSÖ L.: *Beitrag zur Chemie der substituierten  $\gamma$ -Laktone* (H. ZOLLINGER \*).

Laboratorium für physikalische Chemie

- KUMMER HANS: *Beitrag zur Analyse komplizierter Kernresonanz-spektren* (H. PRIMAS \*).
- LEHMANN HANSWILLI: *Aufbau einer Apparatur für Blitzlicht-photolyse und kinetische Spektroskopie und ihre Anwendung zum Studium der Lunineszenz und Absorption von Saphirein-kristallen* (H. GÜNTHARD \*).
- MEIER REINHARD: *Konstruktion und Bau eines Infrarot-Spek-tropolarimeters* (H. GÜNTHARD \*).
- VAN TETS ALBERT: *Spektroskopische Untersuchungen an Azulen und einigen deuterierten Verbindungen* (H. GÜNTHARD \*).
- WIDMER HANS: *Strahlungsschemie von Hexan* (H. GÜNTHARD \*).

Laboratorium für Biochemie

- BOSSHARDT HANS-PAUL: *Zur Biosynthese der Ubichinone* (C. MARTIUS \*).
- FÜRER EMIL: *Über die Umwandlung des Vitamin E im Tier-körper* (C. MARTIUS \*).

Pharmazeutisches Institut

- ABOUL-ENEIN MOHAMED NABIL: *Synthese einiger Pyrazolidin- und N-Phenyl-pyrazolidin-Derivate (Monoaminooxydase-Hemmer)* (J. BÜCHI \*).

- BROGER WALTER: *Synthese einiger Sedridin-Analogue (Pyridyl- und Pipecolyl-alkyl-carbinole)* (J. BÜCHI \*).
- JASPERSEN HANS-PETER: *Beitrag zum Studium pharmazeutischer Inkomptabilitäten mit besonderer Berücksichtigung der synthe-tischen Stickstoffbasen* (J. BÜCHI \*).
- OSWALD NORBERT: *Getrennte Bestimmung der Tropan- und Cin-chona-alkaloide mittels Dünnschichtchromatographie* (H. FLÜCK \*).
- SMITH ARTHUR E. WILDER: *Some recent developments in the che-motherapy of mycobacterial disease with special reference to some new oxadiazolones* (J. BÜCHI \*).
- ZIMMERMANN ALBIN: *Getrennte Bestimmung von Atropin, Hyos-cyamin und Scopolamin mit Hilfe der Chromatographie* (J. BÜCHI \*).

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe

Hauptabteilung B

- BODMER ERNST: *Das Verhalten einiger Zirkonium-Legierungen bei Korrosionsbeanspruchung in überhitztem Wasserdampf* (E. BRANDENBERGER \*).
- MARTI BRUNO: *Über die atmosphärische Korrosion von Stahl* (E. BRANDENBERGER \*).
- MERZ HANS: *Zur Frage der Vergütung von Saphiroberflächen zur Verbesserung der Reibungskonstanz von Elektrizitätszählern* (E. BRANDENBERGER \*).

Hauptabteilung C

- MERKLE ROBERT: *Zusammenhänge zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften bei wasserstoff-peroxyd- und chlor-oxydierter Wolle* (H. HOPFF und A. ENGELER \*).
- SCHLÄPFER KURT: *Über die Reaktion zwischen Polyvinylalkohol und 6-wertigem Chrom unter spezieller Berücksichtigung der Reaktion in lichtempfindlichen Schichten* (H. HOPFF und A. ENGELER \*).

Agrikulturchemisches Institut

- STICHER HANS: *Abbau von Silikaten mit Brenzkatechin* (R. BACH \*).

Institut für Tierernährung

- PRABUCKI ALWIN L.: *Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von frischem und dehydriertem Gras auf die chemische Zusammensetzung des Panseninhaltes ausgewachsener Schafe* (E. CRASEMANN \*).

Chronique Chronik Cronaca

Adolf Bürgin 60jährig

Am 7. Juni dieses Jahres konnte Prof. Dr. A. BÜRGIN in Bern seinen 60. Geburtstag feiern.

Nach Absolvierung des Gymnasiums immatrikulierte er sich 1923 an der Universität seiner Vaterstadt Basel. Vorerst arbeitete er im Institut für anorganische Chemie unter Professor Fr. Fichter, bei dem er während eines Jahres den Posten eines Vorlesungsassistenten versah. Er siedelte dann für drei Semester nach Genf über, wo er im Laboratorium von Professor A.

PICTET, einem Schüler von KEKULÉ, dem Studium der organi-schen Chemie oblag. Der Aufenthalt bei diesem Meister der Synthese organischer Naturstoffe hat die berufliche Entwick-lung BÜRGINs entscheidend beeinflusst, kam er doch hier erst-mals mit der pharmazeutischen Chemie in Berührung. Aus fam-iliären Gründen kehrte er nach Basel zurück und doktorierte hier 1930 bei FICHTER mit einer Dissertation über die Elektro-lyse der normalen Butyrate. Von 1928 bis anfangs 1931 war er zudem Privatassistent seines Doktor-Vaters. Da der Abschluß des Studiums in eine ausgesprochene Krisenzeit fiel, war es schwierig, in der Industrie eine Stellung zu finden. Er schätzte

sich deshalb glücklich, für einige Monate als Volontärassistent im Privatlaboratorium von Professor P. CASPARIS in Basel arbeiten zu dürfen. Auf dessen Empfehlung konnte er im Herbst 1931 in die Arzneimittel-Prüfungs-Anstalt (APA) in Bern eintreten, mit deren Leitung er 1939 betraut wurde. Dieses Laboratorium des Schweizerischen Apothekervereins wurde 1953 von der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel (IKS) übernommen. 1949 habilitierte sich BÜRGIN an der Universität



Prof. Dr. A. Bürgin

Bern für organische Analyse. 1953 erfolgte die Beförderung zum Honorarprofessor und zwei Jahre später die Wahl zum Ordinarius für pharmazeutische Chemie und zum Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Universität Bern, als Nachfolger von P. CASPARIS.

In der APA und als Leiter des IKS-Laboratoriums befaßte sich BÜRGIN vor allem mit Problemen der Arzneimittelanalyse. Diesem für die Praxis so wichtigen Forschungsgebiet widmet er auch heute sein Hauptinteresse. Ausgehend von der qualitativen Trennung von Antipyretika hat er grundlegende Untersuchungen vorgenommen, die zu einer wesentlichen Verbesserung des pharmazeutisch-chemischen Analysenganges führten. So wurde das Ausschüttelungsverfahren nach STAS-OTTO dahin modifiziert, daß durch Einstellung der wässerigen Phase auf bestimmte pH-Werte und Anwendung verschiedener Lösungsmittel in geeigneter Reihenfolge eine viel weitergehende Aufteilung der Arzneistoffe in Gruppen gelingt. In neueren Arbeiten untersuchte BÜRGIN die Anwendungsmöglichkeiten der chromatographischen Verfahren für die Auftrennung der bei den Ausschüttelungen anfallenden Stoffgruppen, wobei vor allem die Säulen-, Papier- und Dünnschichtchromatographie herangezogen wurden. Es sei hier auf seine systematischen Untersuchungen über Sulfonamide, Antihistaminika, Tranquilizer, Parasympatholytika und barbitursäurefreien Hypnotika (in Arbeit) hingewiesen. BÜRGIN beschäftigte sich auch mit spezielleren Problemen, die aber stets für die Heilmittelkontrolle von Bedeutung waren. Zu erwähnen sind u. a. die ausgezeichneten Arbeiten über die papierchromatographische Trennung der Mutterkornalkaloide und die quantitative Bestimmung der Salpetersäureester.

BÜRGIN'S große Erfahrungen auf dem Gebiete der pharmazeutisch-chemischen Analyse fanden ihren Niederschlag in dem

mit H. MÜHLEMANN herausgegebenen Buch *Qualitative Arzneimittelanalyse*, welches erstmals 1951 im Verlag Ernst Reinhardt erschien und gegenwärtig neu bearbeitet wird. Das viel verwendete und auch im Ausland bekannte Werk ist vor allem für den praktischen Apotheker und Studierenden der Pharmazie gedacht und ermöglicht einfachere Arzneimittelanalysen ohne kostspielige Apparaturen.

Neben der aus der Praxis herausgewachsenen Forschungsarbeit sei die Lehrtätigkeit von A. BÜRGIN nicht vergessen. Seine Vorlesungen sind überaus klar aufgebaut, und er versteht es ausgezeichnet, das Wesentliche herauszuschälen und eindrücklich darzustellen. Der Studierende kann sein Kollegheft im wahren Sinne des Wortes getrost nach Hause tragen.

Bleibende Verdienste hat sich der Jubilar durch die umsichtige Planung des IKS-Laboratoriums und später durch den zweckmäßigen Umbau des Pharmazeutischen Institutes erworben. Beim letzteren konnte er mit relativ bescheidenen Mitteln eine erstaunliche Verbesserung erzielen und die Zahl der Arbeitsplätze verdoppeln.

Seine große Erfahrung auf chemisch-pharmazeutischem Gebiete kommt auch einem weiteren Kreise zugute, ist er doch u. a. Mitglied des Expertenkollegiums der IKS, der Schweizerischen Kammer technischer und wissenschaftlicher Gerichtsexperten und der Prüfungskommission der Abteilung für Chemie am Kantonalen Technikum in Burgdorf. Außerdem kommandiert er als Oberstleutnant das Armeelaboratorium. Es sei aber auch seine Tätigkeit auf internationaler Ebene kurz gestreift. Seit 1947 nimmt er aktiv an den Arbeitstagen der Kommission der Direktoren der Kontrolllaboratorien teil, die alljährlich im Rahmen der Fédération Internationale Pharmaceutique (FIP) stattfinden.

BÜRGIN'S Neigungen erstarren jedoch keineswegs im rein Fachlichen. Sein reger Geist interessiert sich für die verschiedensten Gebiete des kulturellen Lebens und sein Basler Witz hat ihn auch in Bern nicht verlassen.

Seinen Mitarbeitern begegnet er stets mit Wohlwollen und steht ihnen mit Rat und Tat zur Seite. Mögen ihm noch viele Jahre fruchtbarer Tätigkeit beschieden sein. M. S.

#### Eröffnung der INRESCOR, Internationale Forschungsgesellschaft \*

Ein industrielles Forschungsinstitut von neuartiger Konzeption ist kürzlich in Schwerzenbach bei Zürich eröffnet worden. Die INRESCOR (Internationale Forschungsgesellschaft) ist eine Schöpfung zweier Textilunternehmen: Heberlein Holding AG, Wattwil SG, und Cluett, Peabody & Co. Inc., USA. Beide Firmen sind seit Jahren durch enge und fruchtbare Beziehungen verbunden. Sie haben erkannt, daß Forschung eine wesentliche Voraussetzung für eine führende Stellung bildet und sie stets großzügig gefördert.

Das neue Institut hat zum Ziel, neue Ideen und technische Entwicklungen auf dem Gebiet makromolekularer Verbindungen auf breiter Grundlage mit einem qualifizierten und gut ausgerüsteten Forschungsteam zu bearbeiten. Die Forschungsgesellschaft ist selbständig und führt Untersuchungsprogramme im Vertragsverhältnis nicht nur für die Gründerfirmen aus, sondern auch für weitere Interessenten. Ihr Statut bietet Gewähr für Geheimhaltung ihrer Untersuchungen und vermeidet Interessenkonflikte zwischen den Auftraggebern. Die Gesellschaft muß sich aus ihrer Tätigkeit selbst erhalten.

Die offizielle Eröffnung wurde mit einem kleinen, aber begeisternden Symposium über makromolekulare Chemie am 1. Mai eingeleitet, wobei drei kompetente Forscher Entwicklung, Stand und Zukunft dieses bedeutenden Zweiges der Chemie skizzierten:

\* Ausführlicher Bericht vgl. *Neue Zürcher Zeitung*, Technische Beilage Nr. 1934 vom 5. Mai 1964.

Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, erinnerte in seinem Vortrag «Zur Entwicklung der Wissenschaft der Makromoleküle» an die Zeit vor dreißig bis vierzig Jahren, als es H. STRAUDINGER gelang, seine heftig angefochtene Hypothese der Existenz durch kovalente Bindungen zusammengehaltener Makromoleküle zu beweisen. Nachdem sich diese Erkenntnis durchgesetzt hatte, nahm die hochpolymere Chemie eine lawinenartige Entwicklung und ist heute aus der Technik und dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Ein einzelner vermag das Gebiet nicht mehr zu übersehen. Wesentliche Schritte in der wissenschaftlichen Erforschung waren die theoretische Deutung der Eigenschaften makromolekularer Verbindungen in Lösung und in Festkörpern und die isotaktischen Synthesen. Mit diesen Grundlagen gelang es nicht nur, wichtige Naturprodukte künstlich herzustellen, sondern auch Materialien mit verbesserten spezifischen Eigenschaften zu erzeugen. Heute beanspruchen die natürlichen Makromoleküle der Proteine und der Nucleinsäuren als materielles Substrat des Lebens das Interesse der Biochemiker. Schon ist es gelungen, die äußerst komplizierte Struktur der Proteine mit neuen automatischen Analysemethoden und der Röntgenstrukturanalyse an einigen Beispielen aufzuklären. Mit anderen fundamentalen Problemen, wie Wirkungsmechanismen der Enzyme und Effekte der Nebervalenzkräfte, steht die Forschung noch ganz am Anfang. Sowohl die wissenschaftliche Grundlagenforschung als auch ihre technische Nutzung sind heute bei weitem nicht ausgeschöpft, so daß dem neuen Institut ein weites vielversprechendes Feld der Forschung offensteht.

Prof. Dr. H. HOPFF, Zürich, berichtete über «Die Hochmolekularen in der chemischen Industrie». Die natürlichen Werkstoffe genügen manchen technischen Forderungen bezüglich Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften nicht mehr. Mit synthetischen Hochpolymeren lassen sich Materialien mit Eigenschaften «nach Maß» herstellen. Der Verbrauch an Kunststoffen wächst gewaltig an. Die Weltproduktion betrug 1962 8,6 Millionen t; der Verbrauch in der Schweiz 1961 12,5 kg pro Einwohner.

Ein Überblick über die zahlreichen Kunststofftypen gab ein treffliches Bild ihrer wesentlichen Eigenschaften sowie ihrer Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten. Wegen ihres geringen spezifischen Gewichts, ihrer mechanischen Festigkeit, ihrer elektrischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit beginnen sie vielerorts die Metalle zu verdrängen.

In eindrucksvoller Weise demonstrierte Prof. Dr. H. F. MARK, Brooklyn (N.Y.), in seinem Vortrag über «Polymere der Zukunft» die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Eigenschaften am Beispiel der Elastizität einer Reihe von Bällen aus Polyen-Kohlenwasserstoffen mit *cis*- und *trans*-Konfigurationen,  $\text{CH}_3$ -Seitenketten und verschiedenen Abständen der Doppelbindungen. Zurzeit sucht die Forschung dem technischen Bedürfnis entsprechend nach Kunststoffen mit höherem Erweichungspunkt, hoher Widerstandsfähigkeit gegen spontane thermische Zersetzung und hoher Beständigkeit gegen chemischen Abbau bei extremen Bedingungen. Während dieses Ziel früher durch Vernetzung der Kettenmoleküle angestrebt wurde, trachtet man heute danach einen hohen Kristallisationsgrad durch regelmäßige Konstitution, starke Nebervalenzkräfte und steife Molekülketten zu erzielen. Mit Kettenstrukturen kondensierter Ringe werden Fasern und Gewebe erzeugt, die ohne Veränderung gegliedert werden können.

Dem Symposium schloß sich eine Besichtigung des neuen Instituts an. Die Laboratorien sind zweckmäßig und unter geschickter Raumaussnutzung angeordnet. Für spätere Erweiterungen ist reichlich Spielraum und manche Möglichkeit offen gelassen. Die apparative Ausrüstung ist auf zeitgemäße Untersuchungen von Textilien und Kunststoffen ausgerichtet. Ferner ist eine Strahlenabteilung mit Strahlungsquellen, Hot-Laboratorium, Meßräumen und den erforderlichen Sicherheitseinrichtungen vorzüglich eingerichtet. Sie wird der Erfor-

schung und Nutzenwendung der Einwirkung ionisierender Strahlen auf Textilien und Kunststoffe dienen. Als Strahlenquelle stehen ein Elektronenbeschleuniger für 400 keV und eine Kobalt-60-Quelle für Gammabestrahlung zu etwa 2500 Curie für halbertechnische Bestrahlungen zur Verfügung.

Zurzeit beschäftigt die INRESCOR vierzig Mitarbeiter, darunter Physiker und ein Viertel mit abgeschlossenem Chemiestudium. Es ist geplant, den Bestand nach Bedarf zu erweitern. Das interessante Arbeitsgebiet und die vorzüglichen Arbeitsbedingungen dürften weitere qualifizierte Forscher anziehen.

P. von Tavel

#### Ehrungen

Dr. JOHN EGGERT, ehemaliger Professor für Photographie an der ETH, ist von der Freien Universität Berlin zum Ehren doktor der Naturwissenschaften ernannt worden.

Dr. ANDRÉ-BERNARD BORLE, gebürtig aus La Chaux-de-Fonds, der im vergangenen Jahr als Professor an die Medizinische Fakultät der Universität Pittsburgh berufen worden war, ist mit dem Preis von 15000 Dollar des Forschungszentrums der chemischen Werke Lederle ausgezeichnet worden.

Universität Genf. Der Regierungsrat des Kantons Luzern hat Dr. WERNER F. RÜEDI, Privatdozent für biologische und physiko-chemische Analysen an der Universität Genf, zum Leiter des klinisch-chemischen Zentrallaboratoriums am Kantonsspital Luzern gewählt.

Universität Zürich. Privatdozent Dr. GEORGIO SEMENZA wurde zum Assistenzprofessor für Biochemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. math. PETER J. HUBER wurde zum ordentlichen Professor für mathematische Statistik gewählt und Dr. phil. HANS-ULRICH DÜTSCH zum außerordentlichen Professor für Physik der Atmosphäre. – Zu Assistenzprofessoren wurden ernannt: Dr. PETER SIGNER für Geo- und Astrochronologie und Dr. CHRISTIAN BLATTER für Mathematik.

75-Jahrfeier der Schweizerischen Aluminium AG. An ihrer diesjährigen Generalversammlung konnte die Schweizerische Aluminium AG (Alusuisse) das Jubiläum ihres 75-jährigen Bestehens feiern. Die Gründung des Unternehmens, damals Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, erfolgte am 12. November 1888 mit dem Zweck, die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums industriell zu verwerten. Ein Jahr zuvor hatte der französische Erfinder P. T. HÉROULT (1863 bis 1914) in Neuhausen den Prototyp des Elektrolyseofens mit Erfolg vorgeführt. HÉROULT und sein amerikanischer Zeitgenosse CH. M. HALL hatten 1886 voneinander unabhängig Patente für die elektrolytische Zersetzung von in Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid) gelöster Tonerde angemeldet. Weil HÉROULT in Frankreich kein Interesse für seine Erfindung fand, wandte er sich an die schweizerischen Industriellen G. NAVILLE und P. E. HUBER-WERDMÜLLER. In der Folge entstand in Neuhausen die erste Aluminiumhütte Europas, die während Jahrzehnten in der Leichtmetallindustrie eine hervorragende Rolle spielte, bis sie 1945 stillgelegt und 1954 zur Verschönerung des Landschaftsbildes am Rheinfluss abgebrochen wurde. Heute besitzt die Alusuisse in Neuhausen ein modernes Forschungsinstitut, während der Schwerpunkt ihrer industriellen Tätigkeit in den Kanton Wallis verlegt wurde. – Der Verwaltungsrat der Schweizerischen Aluminium AG hat sich im Anschluß an die Generalversammlung für das laufende Geschäftsjahr neu konstituiert. Als Präsident wurde ROBERT NAVILLE, Cham, bestätigt. An Stelle des als Vizepräsident zurücktretenden Dr. h. c. CARL J. ABEGG wurde Generaldirektor EMANUEL MEYER, Meilen, gewählt.

Lonza AG. Dr. JÜRGEN ENGI, Direktor der Ciba AG, wurde neu in den Verwaltungsrat gewählt. Dr. ENGI wird seinen Posten bei der Ciba aufgeben und seine Funktionen als aktiver Präsident des Verwaltungsrates der Lonza mit sofortiger Wirkung aufnehmen.

† Leo Szilard. Am 30. Mai 1964 starb der aus Ungarn stammende berühmte Physiker LEO SZILARD. Als Assistent bei EINSTEIN in Berlin vor 1933 beschäftigte er sich mit Fragen der theoretischen Thermodynamik. Nach seiner Emigration nach England widmete er sich der Kernphysik und wurde zusammen

mit CHALMERS in einer berühmt gewordenen Arbeit der Entdecker des Kernphototeffekts. Zum Nachweis der freiwerdenden Neutronen benutzten die beiden Autoren die in der gleichen Arbeit erfundene Szilard-Chalmers-Methode. Hierdurch begründeten sie einen wichtigen Zweig der Radiochemie. Später arbeitete SZILARD an der University of Chicago und war maßgebend an der Entwicklung von Kernreaktoren und am Manhattan Project beteiligt. Nach dem Kriege hat er sich besonders mit den politischen Konsequenzen der Erfindung der Atombombe beschäftigt.

### Informations Informationen Notizie

#### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 25. Juni: Prof. Dr. S. HÜNIG (Chemisches Institut der Universität Würzburg), Neues aus der Azochemie.

*Berner Chemische Gesellschaft.* 18. Juni: Prof. Dr. E. CLAR (Chemistry Department of the University of Glasgow), Die Bauprinzipien der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe. – 26. Juni: Prof. Dr. E. O. FISCHER (Institut für Anorganische Chemie der Universität München), Aus der Chemie der Metall- $\pi$ -Komplexe mit Aromaten und Olefinen. – 3. Juli: Prof. Dr. W. FEITKNECHT (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Theorie der Farbe anorganischer Substanzen.

*Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 25. Juni: Dr. P. KOWALISKI (Kodak-Pathé S. A., Vincennes), Methoden der Repräsentation der Farbproduktion. – 9. Juli: Direktor E. SCHUMACHER (Klimsch & Co., Frankfurt am Main), Moderne Reproduktionsgeräte und Reproduktionsverfahren.

*Société chimique de Genève.* 19. Juni: E. CLAR (Professeur à l'University of Glasgow), The Building Principles of Aromatic Hydrocarbones.

*ETH-Studententagung für Raumforschung.* Am 20. Juni 1964 um 10.30 Uhr findet im großen Physik-Hörsaal der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Gloriastraße 35, Zürich, eine ETH-Studententagung für Raumforschung statt, an der in vier Vorträgen ein Überblick über die verschiedenen Aspekte dieser neuen Disziplin vermittelt werden soll. Prof. Dr. J. ACKERET: Raumfahrzeuge. Prof. Dr. E. STIEFEL: Die mathematischen Probleme der Raumforschung. Prof. Dr. J. P. BLASER: Die wissenschaftlichen Ziele der Raumforschung. Prof. Dr. G. EPPRECHT: Satelliten und Nachrichtentechnik. Die Tagung steht allen Interessenten offen.

*Informationstagung über die Grundlagen und Anwendungen der Strahlungschemie.* Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie veranstaltet am 23. September 1964 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich eine Informationstagung über Strahlungschemie. Die Tagung will in erster Linie Chemiker über die heute bestehenden Möglichkeiten und Grenzen der Strahlenchemie orientieren. Im Programm sind folgende Referate vorgesehen: PD Dr. T. GÄUMANN (ETH, Zürich), Grundlagen der Strahlungschemie. Dr. F. MÜNDEL (INRESCOR, Schwerzenbach), Strahlungsquellen. Dr. J. HOIGNÉ (ETH, Zürich), Chemische Prozesse und Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten. Dr. J. SCHENKEL (INRESCOR, Schwerzenbach), Hochpolymere. Für Interessenten besteht anschließend die Möglichkeit zur Besichtigung der Laboratorien der INRESCOR in Schwerzenbach. Nach der Tagung wird den Teilnehmern der Text der Referate in extenso zugestellt. Der Teilnehmerbeitrag beträgt Fr. 35.–, für Hochschulassistenten und, soweit Platz, für Studenten Fr. 10.–. Programm und Anmeldeformular sind zu be-

ziehen bei der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 138, Bern 2. Anmeldung bis 31. Juli 1964.

*Symposium über hochenergetische Elektronen.* Vom 7. bis 10. September 1964 findet in Montreux unter dem Patronat der Association Européenne de Radiologie ein «Symposium über hochenergetische Elektronen» statt. Es werden physikalische, biologische und klinisch-therapeutische Fragen erläutert. Interessenten sind gebeten, sich an den Vizepräsidenten des Symposiums, PD Dr. P. L. COVA, Casa di Cura S. Ambrogio, Via Faravalli 16, Milano, zu wenden.

*Kolloquium über die Verwendung von Radioisotopen in der Tierernährung und -physiologie.* Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) organisiert zusammen mit der FAO vom 23. bis 27. November 1964 ein Symposium über die Verwendung von Radioisotopen in der Tierernährung und -physiologie. Die Anmeldung für Referenten (inkl. Résumé) muß bis zum 25. Juli erfolgen, und der Text der Referate sollte bis zum 22. September 1964 eingereicht werden. Die Teilnehmer haben sich bis zum 1. September beim Büro des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Effingerstrasse 55, Bern, anzumelden, wo ausführliche Programme und die notwendigen Unterlagen bezogen werden können.

*Technorama.* Der Verein für ein Schweizerisches Technisches Museum hat für die 700-Jahr-Feier der Stadt Winterthur in und um die Altstadt mit rund zwanzig Maschinen ein Freilicht-Technorama geschaffen. Diese Ausstellung wird bis ungefähr Montag, den 29. Juni 1964, dauern.

*3. Internationaler Kongreß für Wollforschung (CIRTEL).* Das Institut Textile de France veranstaltet diesen Kongreß vom 29. Juni bis 9. Juli 1965 in Paris. Programm und Anmeldeformulare sind zu beziehen beim Institut Textile de France, 59, rue de la Faisanderie, Paris XVI<sup>e</sup>.

*Machevo 1965.* In Utrecht findet vom 13. bis 20. Oktober 1965 die Machevo 1965, Internationale Fachmesse für Maschinen, Apparate und Instrumente für die chemische Nahrungs- und Genußmittelindustrie statt.

*Neues Du-Pont-Folienlaboratorium.* Ein Laboratorium für technischen Beratungsdienst auf dem Gebiet der Industrie- und Verpackungsfolien ist von der Du Pont de Nemours International S. A. in Genf eingerichtet worden. Das Laboratorium steht unter der Leitung von Dr. ALFRED YAZGI. In diesem Labor können Versuche mit den verschiedenen von Du Pont hergestellten Industrie- und Verpackungsfolien durchgeführt werden.

*Zentrale für wissenschaftliche und technische Dokumentation.* In Neuenburg wurde eine Zentrale für wissenschaftliche und technische Dokumentation der Uhrenindustrie in der Form einer Genossenschaft gegründet. Präsident des Verwaltungsrates ist Dr. J. P. POINTET, Professor an der Universität Neuenburg. Die neue Gesellschaft, die ihre Tätigkeit unter der Leitung von J. SCHROBILTGEN, Ingenieur, bereits aufgenommen

hat, verfolgt das Ziel, der Uhrenindustrie und anderen interessierten Kreisen eine möglichst komplette wissenschaftliche und technische Dokumentation zur Verfügung zu stellen.

**CERN.** Der Leiter der Informationsabteilung des CERN macht darauf aufmerksam, daß die Laboratorien dieser Organisation dem Publikum offenstehen und daß insbesondere Gruppen von Studenten stets willkommen sind. Für Besuche ist in erster Linie der Samstag reserviert, und zwar beginnen die Führungen um 9.30 und 14.30 Uhr. Eine Voranmeldung ist notwendig. Ferner kann die monatlich erscheinende Zeitschrift *Courrier CERN* von allen Interessenten gratis bezogen werden. Anfragen sind zu richten an M. ROGER ANTHOINE, Chef de l'Information du Public, CERN, Genève 23, Tel. (022) 342050 oder 320040.

*Der Verlag Chemie Weinheim*, hat ein Gesamtverzeichnis für 1964 seiner Bücher und Zeitschriften herausgegeben. Der Katalog umfaßt 146 Seiten und wird an Interessenten kostenlos abgegeben.

**Lebensmittelbestrahlung in den USA.** Das US Commerce Department hat ein spezielles Büro geschaffen, welches sich ausschließlich mit dem Studium der wirtschaftlichen Auswirkungen der Lebensmittelkonservierung mit Hilfe von radioaktiven Strahlen befaßt. An konkreten Fällen sollen die ökonomischen Vorteile abgeklärt werden, welche die kommerzielle Bestrahlung von Fischen, Speck, Weizen, Kartoffeln, Früchten usw. für Konsumenten und Industrie mit sich bringen. Im weiteren sollen die Auswirkungen der Strahlenkonservierung auf den amerikanischen Nahrungsmittelexport untersucht werden.

Die US Atomic Commission (AEC) wird demnächst den Auftrag für den Bau einer 16 t schweren mobilen Anlage vergeben, welche für die Lebensmittelbestrahlung eingesetzt werden soll. Die vom Brookhaven National Laboratory entworfene Anlage soll entweder auf einem Lastwagen oder einem Schiff installiert werden und 150 Pfund Lebensmittel mit einer 250000-rad-Dosis oder ungefähr 38 Mrad/h bestrahlen können. Ohne das Kobalt-60 wird sie auf ungefähr 25000 bis 30000 Dollar zu stehen kommen. Die AEC hofft, mit den für das Fiskaljahr 1964 bewilligten Mitteln zwei bis drei solcher Lebensmittel-Bestrahlungsanlagen zu bauen. Verschiedene Stellen haben bereits Interesse dafür bekundet, sie zu betreiben.

**Konzentration innerhalb der Zeiß-Gruppe.** Die zur Zeiß-Gruppe gehörende Emil Busch GmbH hat ihren Sitz von Göttingen nach Berlin verlegt und sich mit ihrer dort befindlichen Brillenglasfertigungsstätte, der Clarlux-Optik GmbH, Berlin-Spandau, zusammengeschlossen. Für den Vertrieb ihrer Erzeugnisse bedient sich die Emil Busch GmbH weitgehend der Vertriebsorganisation der Muttergesellschaft Carl Zeiß. Die Zeiß-Aerograph GmbH, München, hat ihren Sitz nun in Ober-

kochen, am Platze der Muttergesellschaft. Im Göttinger Werk der Firma Zeiß ist die Fertigung der Mikroskope und ihrer Nebenapparate konzentriert worden. Die Zeiß Ikon AG schließlich hat die Entwicklung von Kameras und Schmalfilmgeräten in Stuttgart zusammengefaßt. Weitere Maßnahmen zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit innerhalb der Zeiß-Gruppe sind eingeleitet.

**Neues Computer-System.** Die IBM bringt ein vollständig neues Computer-System mit der Bezeichnung System/360, das nicht eine einzelne Maschine, sondern eine ganze Reihe von Maschinen darstellt. Sie reichen stufenlos von einer Anlage mittlerer Leistung bis hinaus über die größten Rechengiganten. Eine neue Technologie mit entsprechenden Fabrikationsmethoden und eine vollständig neue Konzeption der Logik und Arbeitsweise gestattet es, in Zukunft Elektronenrechner mit gut doppelter Leistung, aber gleichem Preis anzubieten. Als elektronische Bauteile werden ganz neuartige Mikrobauelemente verwendet. Es sind miniaturisierte gedruckte Schaltungen, die nur noch 11 × 11 mm messen und auf denen mehrere Transistoren, Dioden und Widerstände Platz finden. Ein Transistor hat dabei noch ungefähr die Größe einer Kugelschreiberkugel. Damit leiten die neuen Systeme schon rein technologisch die dritte Computer-Generation ein (die erste Generation arbeitete mit Vakuumröhren, die zweite mit Transistoren und gedruckten Schaltungen normaler Größe). Es ist auch nicht mehr länger notwendig, für grundsätzlich verschiedene Anwendungen besondere, auf die entsprechende Applikation ausgerichtete Spezialmaschinen zu verwenden. Alle Konfigurationen des IBM-Systems/360 sind außerdem absolut kompatibel. Mit dieser Neuentwicklung wird es möglich werden, viele weitere Gebiete aus allen Bereichen der Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der elektronischen Informationsverarbeitung zugänglich zu machen.

**Festigung von Wüstensand durch Latex.** Eine Gruppe von britischen Forschern hat eine Methode zur Festigung von Wüstensand entwickelt, bei der eine Mischung von Kautschuk-Latex und Mineralöl ausgespritzt wird. Die Mischung trocknet innerhalb von drei Tagen und hinterläßt ein feinmaschiges Netz aus einer Gummischicht, die mindestens acht Monate lang gegen Wind und Regen fest bleibt und keinerlei nachteilige Wirkungen auf die Pflanzenwelt ausübt. Samen von Gras, Erbsen, Bohnen, Salat, Zwiebeln und Rüben keimen ohne Schwierigkeiten unter der Oberfläche, wachsen durch sie hindurch und entwickeln eine gesunde Ernte aus einem Boden, der unter andern Umständen nichts als Flugsand wäre. Das Bespritzen kann von Hubschraubern oder von niedrig fliegenden Flugzeugen aus erfolgen, von Traktoren zu ebener Erde oder mittels eines tragbaren Handgeräts. Die Mischung setzt sich aus neun Teilen Öl und einem Teil Kautschuk zusammen.

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### 3. Symposium über makromolekulare Stoffe

Der Schweizerische Chemiker-Verband führt Freitag und Samstag, den 16. und 17. Oktober 1964, in der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich sein 3. Symposium über makromolekulare Stoffe durch.

Als Arbeitsgebiet der diesjährigen Tagung wurden die *Kunststoffadditive* gewählt (Weichmacher, Polymerisationsbeschleuniger, Polymerisationsinhibitoren, Licht- und Alterungsschutzmittel, Aufhellungsmittel).

Als wissenschaftliche Betreuer der Tagung konnten die Herren Prof. Dr. H. BATZER (Basel), Prof. Dr. H. HOPFF (Zürich),

Prof. Dr. R. SIGNER (Bern) und Dr. H. STUDER (Emmenbrücke) gewonnen werden.

Neben einigen Hauptvorträgen (auf Einladung) können noch eine Anzahl von Kurzvorträgen in das Tagungsprogramm aufgenommen werden (Anmeldung bis 15. Juli 1964).

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhalten diesen Monat eine Voreinladung und voraussichtlich Anfang September die definitive Einladung mit vollständigem Programm auf dem Zirkularwege.

Weitere Interessenten sind gebeten sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, Zürich 8, Telefon (051) 32 90 69, zu melden.

**Economie Wirtschaft Economia**

*Jordanien*

Der jordanische Ministerrat hat kürzlich beschlossen, einen Zusatzzoll von 0,5 % auf allen eingeführten Waren zu erheben. Die Einnahmen aus diesem Zoll sind für den Bau des «König-Hussein-Sportstadions» bestimmt, das am Stadtrand von Amman errichtet werden soll.

*Indonesien*

Die indonesische Regierung hat eine Verordnung über die Schaffung eines «Handelskurses» (Transaction Value) der indonesischen Rupiah erlassen, die am 17. April 1964 in Kraft getreten ist. Dieser neue Kurs wird im Außenhandel auf Ein- und Ausfuhren angewandt. Der Basiskurs von 45 Rupiah je US-Dollar bleibt bestehen. Daneben wird der Handelskurs von 250 Rupiah je Dollar berechnet.

*Pakistan*

Zurzeit bestehen nach einer amtlichen Aufstellung Schutzmaßnahmen für 46 Warengruppen, die von der einheimischen Industrie hergestellt werden. Die Maßnahmen umfassen Einfuhrverbote, Einfuhrbeschränkungen und Schutzzölle. Unter die geschützten Waren fallen u. a.: Ayurvedische Medikamente und Drogen, andere Drogen und Pharmazeutika, fünf Farbstoffe, Plastikwaren, Natriumbichromat, Toilettenseife und Waschseife.

*Algerien*

Wie der algerische Präsident Ben Bella am 10. April 1964 bekanntgab, wird der algerische Neue Franc in Dinar umbenannt. Die Parität zum Franc bleibt dabei unverändert wie auch die Goldparität, von 0,18 g Feingold je Dinar.

**Schweizerische chemische Industrie**

**Gesamtschweizerische Ausfuhr**

*aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1964, kumulativ für Januar und März 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres*

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total I. Quartal 1964	März 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total I. Quartal 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	208 548	23,0	597 892	210 313	23,7	568 874
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	51 239	5,6	150 293	49 935	5,6	140 044
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	38 630	4,2	110 627	38 480	4,3	97 479
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 378	0,5	14 751	5 842	0,7	14 712
Diverse Metalle . . . . .	51 585	5,7	142 379	43 897	5,0	113 572
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	24 310	2,7	75 185	31 204	3,5	78 729
Uhren . . . . .	123 046	13,6	328 840	125 523	14,2	305 825
Chemische Erzeugnisse . . . . .	184 050	20,3	537 940	163 475	18,4	469 964
Textilien* . . . . .	105.755	11,6	318 933	107 462	12,1	295 708
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	116 436	12,8	320 374	110 855	12,5	292 532
<b>Total</b>	<b>907 977</b>	<b>100,0</b>	<b>2 597 214</b>	<b>886 986</b>	<b>100,0</b>	<b>2 377 439</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +2,4% + 9,2%  
 \* Position 5910.01

**Einfuhr**

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	März 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total I. Quartal 1964	März 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total I. Quartal 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	155 745	12,4	426 894	146 662	12,3	385 861
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	52 171	4,1	157 316	47 030	4,0	131 008
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	22 167	1,8	64 513	20 380	1,7	53 974
Diverse Fahrzeuge . . . . .	143 145	11,4	432 395	131 818	11,1	350 572
Diverse Metalle . . . . .	129 437	10,3	395 429	143 019	12,0	390 556
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	35 512	2,8	100 211	37 456	3,2	105 321
Uhren . . . . .	4 445	0,3	13 045	4 037	0,3	10 303
Chemische Erzeugnisse . . . . .	117 319	9,3	346 688	109 576	9,2	292 035
Textilien* . . . . .	130 581	10,4	392 663	122 595	10,3	320 609
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	467 583	37,2	1 424 620	427 437	35,9	1 165 641
<b>Total</b>	<b>1 258 105</b>	<b>100,0</b>	<b>3 753 774</b>	<b>1 190 010</b>	<b>100,0</b>	<b>3 205 880</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 5,7% + 17,1%  
 \* Ohne Position 5910.01

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1964, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	März 1964	Total I. Quartal 1964	März 1963	Total I. Quartal 1963	März 1964	Total I. Quartal 1964	März 1963	Total I. Quartal 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2591	7827	2071	6359	13295	37650	11525	30354
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	55604	162949	46748	145576	34589	107660	33336	92122
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	33190	102802	33289	93094	7100	20528	6242	16802
Düngemittel . . . . .	31a	291	377	169	265	2495	8619	2970	6966
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitten und Tinten . . .	32	50009	148698	41461	124402	9932	27853	6792	18197
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	7719	21314	7008	17716	4669	13010	3833	11025
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4478	12977	4249	12078	3193	8474	2455	7181
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	759	2110	838	2154	1057	3133	973	2647
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	171	608	242	514	285	1046	162	598
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	9	23	18	49	395	1082	321	643
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14694	37226	14532	32161	5981	17514	5901	14520
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	9877	29822	9475	26397	19571	57227	19412	50094
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div. e	4658	11207	3375	9199	14757	42892	15654	40886
<b>Total</b>		<b>184050</b>	<b>537940</b>	<b>163475</b>	<b>469964</b>	<b>117319</b>	<b>346688</b>	<b>109576</b>	<b>292035</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+12,6% +14,5%

+7,1% +18,7%

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 von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*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. - Ein in verschiedener Hinsicht bemerkenswertes Buch! Bereits beim ersten Durchblättern konstatiert man, daß es abgesehen von Formeln und dergleichen - was man erwartet - als Dreingabe sehr bemerkenswerte Maximen enthält. Beispielsweise stellt sich der Kopf des Kapitels 2 so dar: «Equilibrium and the Gibbs Free Energy», darunter (auf Deutsch): «Wenn Mund und Gaumen sich erlaben, muß die Nase auch was haben.» - Beim zweiten Durchsehen stellt man an ausgewählten Stellen fest, daß das Buch verständlich und anregend geschrieben ist, man konsultiert daraufhin die Ankündigung auf dem Schutzumschlag und entnimmt ihr (in freier Übersetzung): «Für den Chemiker ist eines der zentralen aber auch schwierigsten Probleme dasjenige der Vorausberechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten und der Lage von Gleichgewichten. Vorliegendes Buch versucht, dieses Ziel zu erreichen, indem es konsequent die Technik oder die Methode der sogenannten extrathermodynamischen Beziehungen benützt. Sein Aufbau: Nach drei einleitenden Kapiteln, in denen die allgemeinen thermodynamischen und statistisch-mechanischen Grundlagen mitgeteilt werden, folgt ein Kapitel über die Technik der Erfassung von Reaktionsgeschwindigkeiten und eines über die Berechnung der Geschwindigkeiten von

sehr schnellen Reaktionen. Der zweite und Hauptteil des Buches behandelt dann im einzelnen in vier weiteren Kapiteln: Allgemeines und Anwendungen der Technik der extrathermodynamischen Beziehungen ...» - Wenn man dann anschließend das Buch tatsächlich liest, stimmt man durchaus der Anpreisung zu, die im oben nicht wiedergegebenen zweiten Teil der Ankündigung steht. Darüber hinaus möchte man rühmen, daß die Art der Darstellung für den Hauptteil der Leser, nämlich für organische Chemiker, ausgezeichnet und im übrigen die einzig mögliche sein dürfte. Natürlich geht es nicht ohne Physik und etwas Mathematik, aber alles ist von Chemikern assimiliert und für Chemiker dargestellt. Die Technik der extrathermodynamischen Beziehungen als solche (wir erinnern z. B. an die Hammettsche  $\rho\sigma$ -Beziehung) kann hier nicht besprochen werden. Es liegt im Wesen der Methode, daß sie die Fehler ihrer Voraussagen nicht abzuschätzen gestattet. Es ist deshalb möglich, daß die Fachleute die Güte dieser Methode verschieden beurteilen. Ein besonderer Vorzug des Buches dürfte gerade der sein, daß es das Material für eine solche Beurteilung enthält und sie dadurch gestattet. - Der Referent ist sich bewußt, daß dies keine ganz sachliche Besprechung ist, er ist ein bißchen das Opfer seiner Begeisterung geworden, der Begeisterung vor allem darüber, daß hier ein Buch vorliegt, das es dem reinen Chemiker gestattet, von den Bemühungen der Forscher in einer der Nach-

bardisziplinen zu profitieren – wenn er will. Ein besonderes Kränzlein möchte der Referent dem Kapitel 10: «Mechanochemische Phänomene», widmen. Es gehört zwar nicht eigentlich zum Thema des Buches, faßt aber in besonders geschickter Weise neue und interessante Entwicklungen zusammen.

F. Grün

*Schweizerische Chemische Industrie*, Spezial- und Export-Adreßbuch 1963. 34. Ausgabe. 212 Seiten. Verlag Aktien-Buchdruckerei, Zürich 1964. Gebunden Fr. 15.55. – Diese im Verlag Aktien-Buchdruckerei Zürich herausgegebene Publikation erscheint bereits zum 35. Mal. Das Nachschlagewerk enthält mehr als 1600 Stichworte über Chemikalien und Hilfsstoffe sowie Geräte, Apparate und Maschinen. Unter diesen Branchen findet der Leser ein umfangreiches Adressenverzeichnis, alphabetisch und nach Ortschaften geordnet. Ferner enthält das Werk eine Zusammenstellung der Apotheken und Drogerien.

*Tonerde und Aluminium*, Teil I: *Die Tonerde*. Von H. GINSBERG und F. W. WRIGGE. 2., neubearbeitete Auflage. XII + 188 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 30.–. – Nachdem die erste Auflage nach zwölf Jahren vergriffen war, hat es Professor GINSBERG zusammen mit seinem langjährigen Mitarbeiter Dr. F. W. WRIGGE unternommen, eine Neuauflage zu redigieren. Dieser Entschluß ist um so mehr zu begrüßen, als in dem genannten Zeitraum die Verfahrensentwicklung vorangetrieben und neue Erkenntnisse gesammelt wurden. Trotzdem sich das klassische Bayer-Verfahren bis heute gegen jeden neuen Verfahrensvorschlag behauptet hat, sind die Betriebsabläufe in den modernen Erfordernissen bezüglich Arbeitseinsparung und Automatisierung weitgehend angepaßt und in der Neuauflage berücksichtigt worden. – Neben der ausführlichen Behandlung des Bayer-Verfahrens werden in den Kapiteln 6 bis 9 auch die anderen Vorschläge und Verfahren zur Tonerdegewinnung beschrieben. – Kapitel 10 befaßt sich mit der Gewinnung und Verwertung von Nebenprodukten und Abfallstoffen, wie Kristallsoda, Chromoxid, Vanadinsalz, Galliumhydroxid bzw. Gallium, Natriumaluminiumsilicat und Rotschlamm. – In einem besonders Abschnitt (B) werden die Aufschlußverfahren für Aluminiumsilicate behandelt, da neben den Bauxiten die Tone zu den wichtigsten Rohstoffen zur Tonerdegewinnung gehören. – Die Neuauflage dieses Bandes von GINSBERG und WRIGGE ist eine wertvolle Bereicherung der Tonerde-Fachliteratur und vermittelt ein eindrucksvolles Bild über den heutigen Stand der Technik auf diesem Gebiet.

P. Urech

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Fortschritte der Arzneimittelforschung*, Band 6. Herausgegeben von E. JUCKER. 423 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963. Gebunden Fr. 108.–.
- Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*. Von G. E. BACON. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XII + 141 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42 s.
- Advances in Food Research*, Vol. 12. Von C. O. CHICHESTER, E. M. MRAK und C. P. STEWART. X + 433 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00.
- Vitamins and Hormones*. Advances in Research and Applications, Vol. 21. Von R. S. HARRIS, I. WOOL und J. A. LORRAINE. X + 374 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.00.
- Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Vol. 1. Von LE ROY EYRING. 532 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 6.
- Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 2. Von G. PORTER. VIII + 391 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 84 s.
- Trois Plis Cachetés de Louis Pasteur*. Notes et réflexions de M. DELÉPINE, CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et J. WYART. 12 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1964. Broschiert.
- Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. IV: *Starch*. Von R. L. WHISTLER. XVI + 335 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.50.
- The Cyanine Dyes and Related Compounds*. Von F. M. HAMER. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XXXVI + 790 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 340 s.
- Advances in Protein Chemistry*, Vol. 18. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON und J. T. EDSELL. X + 335 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00.
- Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control*. Von S. M. ROBERTS. Mathematics in Science and Engineering, Vol. 12. XIV + 457 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.50.
- Handbuch der Schweizer Produktion*. 10. Auflage. Herausgegeben von der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Zürich/Lausanne 1964. LXXXII + 1415 Seiten. Gebunden Fr. 38.–.
- Determination of Molecular Weights of High Polymers*. Von CH'ÏEN JËN-YÜAN. 156 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. Gebunden \$ 7.00.
- The Monosaccharides*. Von J. STANEK, M. CERNY, J. KOCOUREK und J. PACAK. 1006 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 32.00.
- Experimental Biochemistry*. Von J. M. CLARK jr. 228 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1964. Broschiert 30 s.
- Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressure*. Von M. G. GONIKBERG. 212 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. Gebunden \$ 8.00.
- Crystallization of Polymers*. Von L. MANDELKERN. XIV + 359 Seiten. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden £ 5 8 s.
- Selected Works in Organic Chemistry*. Von A. N. NESMEYANOV. XVI + 1172 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris, und Jerusalem Academic Press, Jerusalem 1963. Gebunden £ 10.
- Advances in Chemical Engineering*, Vol. 4. Von T. B. DREW, J. W. HOOPES und T. VERMEULEN. X + 374 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.00.
- Wandel in der chemischen Technik*. Festschrift für Prof. Dr. K. WINNACKER zum 60. Geburtstag. Herausgegeben von den Farbwerken Hoechst AG. 418 Seiten. Verlag Hanser, München 1964. Gebunden DM 64.–.
- Advances in Heat Transfer*, Vol. 1. Von T. F. IRVINE und J. P. HARTNETT. XII + 460 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 16.00.
- Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*. Von H. R. SCHWEIZER. XII + 542 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 49.60.
- Treatise on Analytical Chemistry*, Part I. Theory and Practice, Vol. 5. Von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XX + 640 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 120 s.
- Les Nucléases*. Purification, propriétés, application à l'étude des acides nucléiques. Von M. PRIVAT DE GARILHE. Chimie des substances naturelles, collection dirigée par E. LEDERER. 281 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1964. Broschiert F 36.
- Determination of pH*. Theory and Practice. Von R. G. BATES. XVI + 435 Seiten. John Wiley & Sons, New York/LONDON/Sydney 1964. Gebunden 100 s.
- Messen und Regeln in der Chemischen Technik*. Herausgegeben von J. HENGSTENBERG, B. STURM und O. WINKLER unter Mitwirkung zahlreicher Fachwissenschaftler. 2., neubearbeitete Auflage. XXIV + 1621 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 198.–.
- Physical Chemistry* Von E. A. MOELWYN-HUGHES. 2., überarbeitete Auflage. VIII + 1334 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 84 s.
- Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren*. Von M. PESTEMER. VIII + 78 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1964. Broschiert DM 7.80.
- Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*. Von G. JANDER und E. BLASIUS. 6., neubearbeitete Auflage. XX + 483 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1964. Gebunden DM 19.80.
- Elastic Liquids*. An Introductory Vector Treatment of Finite-Strain Polymer Rheology. Von A. S. LODGE. XII + 389 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 75 s.
- Standard Methods of Clinical Chemistry*, Vol. 4. Von D. SELIGSON. XIV + 261 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 7.50.
- Amino Acids and Serum Proteins*. Based on the RICHARD J. BLOCK Memorial Symposium sponsored by the Division of Biological Chemistry at the 142nd Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., September 1962. Herausgegeben von J. A. STEKAL. Advances in Chemistry, Series 44. XXIV + 154 Seiten. American Chemical Society, Washington 1964. Gebunden \$ 5.50.
- Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 2, Part 1. Von H. STEPHEN und T. STEPHEN. 944 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 12 10 s.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Elektrische Laboratoriumsheizgeräte Isopad

Bei den durch die Isopad Ltd. fabrizierten Heizgeräten handelt es sich ohne Ausnahme um sogenannte «Dunkelstrahler» unterhalb von 500°C. Die Wärme wird zum Teil durch Strahlung und zum Teil durch Wärmeleitung übertragen. Der prinzipielle Aufbau aller Geräte ist gleich: Die Heizelemente bestehen aus einem starken Glasfasergewebe, in welches die Widerstandsdrähte vollständig isoliert eingebettet sind. Sie widerstehen Temperaturen bis 550°C und lassen die Aufheizung von Flüssigkeiten bis 350°C zu. Bei Flüssigkeitstemperaturen bis 600°C wird ein Quarzgewebe verwendet. Die Geräte zeichnen sich durch ihre Qualität, die robuste Ausführung sowie die Vielfalt in der Ausführung, je nach Bedarf und Verwendungszweck, aus.



Das Fabrikationsprogramm umfaßt: Heizmäntel für Rundkolben, Heizmäntel für Bechergläser, Heizmäntel für Trichter (Büchner + 60°), Laborheizhänder, Extraktions-Reihenheizgeräte, Kjeldahl-Einheiten, Heizplatten, Reglergeräte aller Art.

Mit dem Universalmantel vom Typ MUL können Kolben verschiedener Größen beheizt werden. Für den Bereich von 25 ml bis 20 Liter genügen 4 Geräte. Die Heizoberfläche ist so konstruiert, daß sowohl Flachkolben, Rundkolben wie auch Trichter verschiedener Größen in einem Mantel beheizt werden können. Eine runde Öffnung im Boden vermeidet lokale Überhitzung im unteren Teil des Gefäßes.

Isopad-Laborheizgeräte werden seit drei Jahren durch die Firma Müller & Krempel AG in Zürich verkauft.

### Pretema AG, Abt. Farbmessung, Birmensdorf-Zürich

#### *Automatischer Filterspektrograph Spectromat FS-2*

seit Jahren erprobtes und in den farbstoffherzeugenden und farbstoffverarbeitenden Industrien weitverbreitetes Betriebsfarbmessgerät. Als Neuerung mit digitaler Registriereinrichtung lieferbar, welche zugleich als rasch und mit hoher Genauigkeit arbeitender Farbwert-Integrator (CIE-System) ausgebildet ist.

#### *Digitaler Pretema-Rezepturrechner (Computer)*

zur automatischen Bestimmung von Färberezepturen nach beliebigen Farbvorlagen. Pretema zeigt diesen Computer als erste europäische Firma im Zuge der immer stärker werdenden Entwicklung zur instrumentellen Rezepturvorausbestimmung (IMP).

Beide Geräte interessieren vor allem die Kunststoffindustrie, Farben- und Lackfabriken, Textilveredlungsbetriebe usw. sowie Universitäten, Fachschulen, Materialprüfungs- und Forschungsinstitute.

### Neuheiten der Alfa-Laval AB\*

*Zentrifugal-Extraktor Typ ABE 216.* Die De-Laval-Gegenstrom-Zentrifugal-Extraktoren Typ ABE 216 wurden speziell für Extraktionsprobleme entwickelt, die in der chemischen und pharmazeutischen Industrie auftreten. Die beiden Flüssigkeiten werden im Gegenstrom durch die rotierende Trommel des Extraktors gepumpt. Diese Trommel enthält eine Anzahl von Zylindern mit spiralförmigen Kanälen. Durch diese Konstruktion erreicht man eine totale Kontaktlänge von 23 m, und während des Durchflusses durch die Trommel findet eine intensive Mischung und Trennung statt. Der Zentrifugal-Extraktor Typ ABE weist eine höhere Leistungsfähigkeit und eine größere Anzahl von theoretischen Stufen auf als jeder andere sich im Handel befindliche Extraktor.

\* Generalvertretung für die Schweiz: Wenger & Cie., Zürich.

*Große gasdichte De-Laval-De-Sludgers.* Die De-Laval-De-Sludgers in gasdichter Ausführung werden speziell für die Behandlung von brennbaren Flüssigkeiten oder Suspensionen mit schädlicher Dampfentwicklung hergestellt. Sie sind in drei verschiedenen Größen erhältlich, und zwar Typ NX 210-31 BE, NX 211-31 BE und NX 214-31 BE mit Leistungen von bis zu 20 t/h Flüssigkeit. Gasdichte De-Sludgers werden auch mit viel Erfolg für die Herstellung von Insulin und Uran eingesetzt sowie für die Raffination.



*Expanding Flow Evaporator.* Der neue Expanding-Flow-Eindampfer enthält ein Gefüge von kegelförmigen Tellern, die sogenannten Konen, ähnlich wie im Centri-Therm-Eindampfer. Sie sind jedoch stationär angeordnet. Der Eindampfer ist für die Verdampfung unter Vakuum von hitzeempfindlichen Flüssigkeiten bestimmt. Die Eindampfung erfolgt zwischen den kegelförmigen, beheizten Tellern, über welche die Flüssigkeit und der Primärdampf im Gegenstrom fließen. Diese Konstruktion ermöglicht eine sehr einfache Demontage zur Inspektion. Durch Zufügen oder Entfernen von Konen kann die Leistung den entsprechenden Betriebsverhältnissen angepaßt werden. Der Apparat kann durch Zirkulation einer Reinigungsflüssigkeit sehr schnell gereinigt werden. Durch die Kombination mit einem Wärmeaustauscher kann Sekundärdampf und verbrauchter Primärdampf die zufließende Flüssigkeit erwärmen, wobei der Dampf sich abkühlt und kondensiert. Damit kann viel Dampf und Kühlwasser eingespart werden. Der ganze Prozeß erfolgt sehr rasch, d. h. die totale Durchlaufzeit in einer zweistufigen Anlage beträgt weniger als eine Minute. Infolge der kleinen Flüssigkeitsmenge in der Anlage ist auch die Anlaufzeit sehr kurz. Die Anlagen sind kompakt gebaut und ermöglichen eine rasche und billige Installation an Ort und Stelle.

## Polymeraufbau durch Einschieben von Monomeren\*

Von F. PATAT

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule München

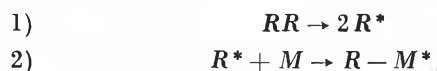
### Zusammenfassung

An drei Polyreaktionen, der fermentativen Dextranbildung aus Saccharose, der Li-Organyl-initiierten Polyisoprenbildung und der basenkatalysierten Epoxydanlagerung, wird gezeigt, daß Polymere auch in homogener Phase dann besonders einheitlich stereoreguliert und substratspezifisch erhalten werden, wenn ihr Aufbau durch Einschieben eines Monomeren in bifunktionaler Verknüpfung geschieht. Die diesem neuen Reaktionstyp entsprechende Kinetik wird aufgezeigt.

### Problemstellung

Die Stereospezifität und die Substratspezifität bei Polyreaktionen galt lange Jahrzehnte als eine Eigenheit fermentativer Prozesse. Von vereinzelt – zur damaligen Zeit unverstandenen – Phänomenen abgesehen<sup>1</sup>, sind stereospezifische und substratspezifische Polyreaktionen erst seit der Anwendung der Ziegler-Katalysatoren<sup>2</sup> durch NATTA<sup>3</sup> und andere bekanntgeworden. Zu dieser Parallele zwischen den scheinbar doch so verschiedenen Systemen Ferment und Substrat einerseits, Monomeres und metallorganischer Katalysator andererseits gesellte sich eine zweite: Bei beiden Systemen ist es unmöglich, eine quantitative Beschreibung der kinetischen Verhältnisse mit Hilfe der gängigen Reaktionsschemata herzustellen<sup>4</sup>.

Nach der gängigen Vorstellung ist eine Polymerisation durch drei Elementarreaktionen gekennzeichnet, nämlich Start, Wachstum und Abbruch. In der sogenannten Startreaktion wird ein Keim gebildet, der die Eigenschaft hat, sich an das bifunktionelle Monomermolekül anzulagern.



\* Nach einem im Kolloquium für Makromolekulare Chemie an der ETH in Zürich am 5. Dezember 1963 gehaltenen Vortrag.

<sup>1</sup> a) A. A. MORTON *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 2876 (siehe dort frühere Arbeiten).

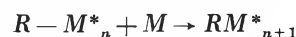
b) C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 2104.

<sup>2</sup> K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL und H. MARTIN, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541.

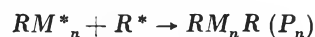
<sup>3</sup> N. G. GAYLORD und H. F. MARK, *Linear and Stereoregulated Addition Polymers*, Interscience Publishers Inc., New York 1959.

<sup>4</sup> F. PATAT, *Mh. Chem.* **88** (1957) 560.

Dabei wird erneut *eine* reaktive Stelle erzeugt, an die weitere Monomermoleküle angelagert werden können:

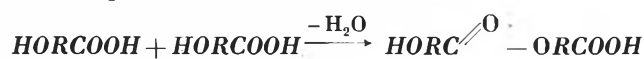


Schließlich wird in der Abbruchsreaktion die reaktive Stelle vernichtet:

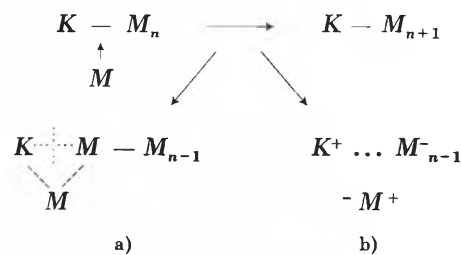


In der Wachstumsreaktion ist typisch die jeweils monofunktionelle Verknüpfung der bifunktionalen Monomermoleküle. Grundsätzlich ist es unerheblich, ob der «Keim» ein Radikal ist (wie bei den meisten technisch durchgeführten Polyreaktionen), oder ob er ionische Natur hat. Die Größe der entstehenden Makromoleküle ist gesetzmäßig mit dem Zusammenhang zwischen Wachstumsreaktion sowie Start- und Abbruchreaktion verknüpft, gleicherweise die Molekulargewichtsverteilung.

Die vielfach als anderer Reaktionstyp angesehene Polykondensation und Polyaddition ist im obigen Schema in Form der Wachstumsreaktion enthalten. Kondensationsfähige bifunktionelle Monomere bedürfen keiner Startreaktion, werden aber beim Wachstum jeweils monofunktionell miteinander verknüpft unter Bildung eines Moleküls, das in seiner Bifunktionalität jedem der beiden soeben miteinander verknüpften Monomermoleküle entspricht.



Als anderer Reaktionstyp zur monofunktionellen Verknüpfung des Monomermoleküls ist aber wohl die bifunktionelle Verknüpfung aufzufassen:



Gleichgültig, ob wir den Ablauf als Mehrzentrenreaktion formulieren oder in Einzelschritte zerlegen, das Monomermolekül wird an einer «Bindung» insertiert. Während beim Keimtyp die reaktive Stelle stets auf das zu-

letzt angelagerte Monomere übertragen wird und die Reaktion schließlich am freien Molekülende erfolgt, ist beim Insertionstyp der Reaktionsort festlegend, ein freies Molekülende mit all seinen Möglichkeiten zu Nebenreaktionen tritt gar nicht auf<sup>5,6</sup>.

Symmetrieelemente des Katalysators bestimmen die Art der Anlagerung des Monomeren, die einer Chemisorption gleicht, und ergeben für die Mehrzentrenreaktion einen stereoregulierten Ablauf als wahrscheinlich<sup>7</sup>.

Dies schließt freilich nicht aus, daß auch bei anderen Verknüpfungen stereoregulierte Polymere entstehen können – mit weit geringerer Wahrscheinlichkeit freilich.

Die räumlichen Verhältnisse bei einer Mehrzentrenreaktion machen darüber hinaus schon bei der einfachsten Modellvorstellung eine Substratspezifität verständlich. Dies ist interessant im Hinblick auf Copolymerisationsversuche, die nicht unbedingt Reaktivitätsauskünfte geben, sondern bei Insertionsreaktionen sehr wohl durch die Substratspezifität beherrscht werden können<sup>8</sup>.

Ich will im folgenden über drei Arbeitsgebiete meines Institutes berichten, die durch die Überlegungen, die ich Ihnen soeben vortrug, ausgelöst wurden und deren Ergebnisse im Lichte dieser Überlegungen quantitativ interpretiert werden konnten.

Ausgangspunkt war in allen Fällen die Tatsache, daß eine quantitative Beschreibung auf der Basis der herkömmlichen einfachen Radikal-, Ionen- oder Kondensationsvorstellung nicht möglich war.

### Kinetik der Dextranbildung

Bei enzymatisch gebildeten Polymeren findet man häufig eine sehr hohe Einheitlichkeit und Stereospezifität. Die wohl am besten untersuchten Reaktionen, die zu solchen hochpolymeren Produkten führen, sind die Synthesen von Lävän und Dextran aus Saccharose mittels bestimmter Enzyme. Das Polyglucosid Dextran hatte bekanntlich das besondere Interesse gefunden, da es als Blutplasma-Ersatzmittel in größerem Maßstab verwendet wurde und zum Teil noch wird. Aus amerikanischen Arbeiten, anfangs der fünfziger Jahre, weiß man, daß im Dextranmolekül alle Glucosebausteine in  $\alpha$ -1,6-Stellung miteinander verknüpft sind<sup>9</sup>; die etwa 5% Nicht-1,6-Verknüpfungen sind Ansatzpunkte von Verzweigungen, die von verschiedener Länge sein können, wobei aber die einzelnen Bausteine selbst wieder 1,6-verknüpft sind<sup>10</sup>. Wei-

ter wurde experimentell gefunden<sup>11</sup>, daß die mittleren Molekulargewichte der Produkte bereits nach sehr geringen Umsätzen ungewöhnlich groß sind – man mißt Teilchengewichte von einigen hundert Millionen –, die sich dann im Verlauf der Reaktion nicht mehr wesentlich vergrößern<sup>11a</sup>. Dieser interessante Befund wurde zunächst so erklärt, daß sogenannte «Primer»-Moleküle in der Reaktionslösung vorhanden seien, die eine hohe Aktivität zum Enzym haben, das aus der Saccharose Glucosylreste auf diese Primer überträgt. Die Zahl der Kettenträger ist also nach dieser Theorie mit der Zahl der Primer gleichzusetzen. Über die Natur dieser Primer fehlte jede Angabe, experimentell konnten sie nie nachgewiesen werden. Zusätze der verschiedensten Zucker und niedermolekularer Dextrane hatten keinen so großen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen, daß man diesen Stoffen eine Primer-Wirkung zuschreiben konnte<sup>12</sup>. Als letzter Ausweg war anzunehmen, daß die Primer mit den Enzympräparationen in die Reaktionslösung eingeschleppt werden. Dagegen aber sprachen Arbeiten über die Reinigung der Enzyme; hochgereinigte Enzympräparationen verloren ihre Aktivität nicht, auch waren die mittleren Molekulargewichte der Produkte aus hochgereinigten Enzympräparationen nicht wesentlich unterschieden, obwohl der Kohlehydratgehalt bei der Reinigungsoperation um den Faktor 3000 erniedrigt werden konnte<sup>12a</sup>. Im Falle der Lävansaccharase gelang es sogar, völlig kohlenhydratfreie Präparationen herzustellen, die die gleiche Aktivität besaßen wie Lösungen, die nach der herkömmlichen Methode hergestellt wurden<sup>13</sup>.

Damit war es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß die Polyreaktion nicht durch Primer gestartet wird. Die Bildung der hohen Molekulargewichte bereits am Beginn der Reaktion kann man nur dann verstehen, wenn man annimmt, daß das Enzym und die wachsende Dextrankette während des gesamten Aufbaus der Kette miteinander in Verbindung bleiben, die Kette also aus dem Enzymmolekül herauswächst<sup>14</sup>. Dieses Modell der Aufbaureaktion verlangt einen Einbau des neuen Kettengliedes durch Insertion zwischen Kette und Enzym, ohne daß diese Bindung dabei gebrochen wird, was nur in einer Mehrzentrenreaktion geschehen kann. Damit die richtige sterische Konfiguration im Reaktionsknäuel vorliegt, muß man annehmen, daß die Kette durch mehrere Haftstellen am Enzym gebunden ist. Innerhalb eines Wachstumszyklus muß sich dann die Kette am Enzym um eine Einheit weiter verschieben. Ein Wachstumszyklus läßt sich so recht einfach formulieren<sup>15</sup>.

<sup>5</sup> F. PATAT und H. SINN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 496.

<sup>6</sup> H. SINN, G. WINTER und W. v. TIRPITZ, *Angew. Chem.* 72 (1960) 522; *Makromol. Chem.* 48 (1961) 59.

<sup>7</sup> F. PATAT, IUPAC-Symposium 1961, Montreal, *Pure Appl. Chem.* 4 (1962) 333.

<sup>8</sup> Habilitationsschrift H. SINN, München 1963.

<sup>9</sup> A. JEANES, W. C. HAYNES und C. A. WILHAM und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5041.

<sup>10</sup> R. W. JEANES, R. J. DIMLER, A. JEANES, C. A. WILHAM und C. E. RIST, *126th Meeting of the American Chemical Society, New York, September 12–17, 1954*, Abstracts of Papers p. 13D.

<sup>11</sup> H. M. TSUCHIYA, N. N. HELLMAN, H. J. KOEPEL und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2412.

<sup>11a</sup> K. H. EBERT, Habilitationsschrift TH München 1964.

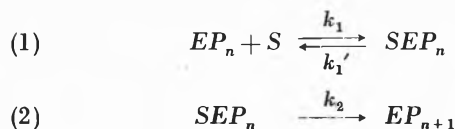
<sup>12</sup> B. C. STRINGER und H. M. TSUCHIYA, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6620.

<sup>12a</sup> K. H. EBERT und G. SCHENK, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 732.

<sup>13</sup> K. H. EBERT und H. STRICKER, *Z. Naturforsch.* 19b (1964) 23.

<sup>14</sup> F. PATAT, *Mh. Chem.* 88 (1957) 560.

<sup>15</sup> K. H. EBERT und F. PATAT, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 738.



In der ersten Reaktion – einer Gleichgewichtsreaktion – bildet sich der Substrat-Enzym-Komplex aus, der dann unter Einbau des Glucosylbausteins aus dem Substrat in die Kette und Abspaltung von Fructose abreagiert. Ein modellmäßiges schematisches Reaktionsbild, wie wir uns den Ablauf denken, zeigt Abb. 1. Es ist natürlich mit allen Vorbehalten, die solchen Darstellungen anhaften, zu diskutieren. Im  $EP_n$ -Komplex, der ganz oben gezeichnet ist, ist die Dextrankette mit dem Enzym über mehrere Haftstellen verbunden. An der Wirkgruppe selbst ist die offene Valenz am C-Atom 1 des letzten Polymerbausteins abgesättigt. Das ergibt sich schon daraus, weil der Brückensauerstoff im Dextran von der Hydroxylgruppe des C-Atoms 6 stammt<sup>16</sup>. Von der Wirkgruppe wird nun in einer sehr spezifischen Reaktion<sup>17</sup> ein Saccharosemolekül absorbiert, und es bildet sich der sogenannte Michaelis- oder Substratkomplex, der mit dem  $EP_n$ -Komplex im Gleichgewicht steht (Gl.1). Das Substratmolekül gibt dabei seinen Hydroxylwasserstoff am C-Atom 6 des Glucoseteils an das Enzym ab, und die Dextrankette wird gegenüber dem Enzym schon etwas nach rechts gerückt. Im nächsten Reaktionsschritt spaltet sich die Saccharose und bezieht den Wasserstoff des Enzyms, dadurch wird die Bindung des Glucosylrests mit dem Dextranmolekül gebildet, die Anknüpfung des neuen Ketten-

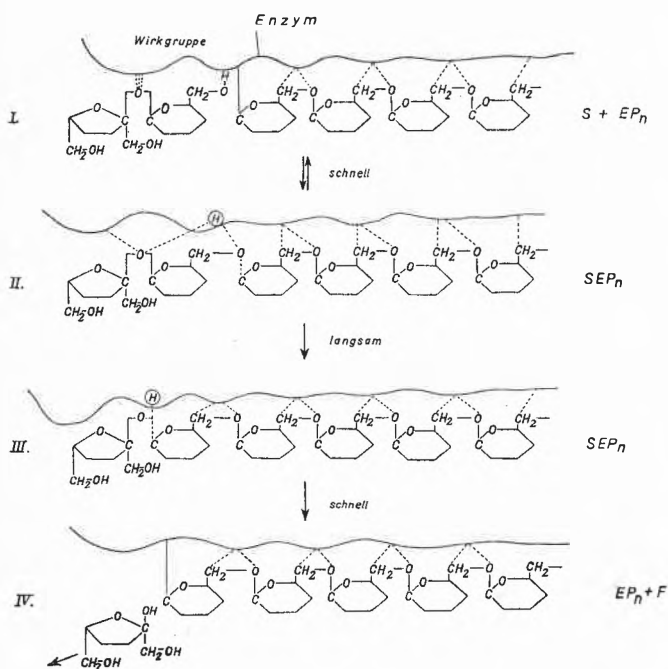


Abb. 1. Reaktionsbild der Aufbaureaktion

gliederes vollendet und die Kette so weit nach rechts weitgeschoben, bis der Ausgangskomplex wiederhergestellt ist, jedoch ist die Kette um einen Baustein gewachsen.

Der erste Schritt des Aufbaus des Polymeren ist die Reaktion von freiem Enzym mit Substrat, wobei sich  $EP_1$  bildet.

Schwierig ist die Frage nach der Begrenzung der Polymerkette. Nach dem vorne Gesagten gibt es zunächst keine Abbruchreaktion, sondern die Polyreaktion der Dextranbildung besteht nur aus der Aufbaureaktion, wie sie Gl. (2) darstellt. Die Zahl der gebildeten Dextranmoleküle sollte also gleich der Zahl der in der Lösung befindlichen Enzymmoleküle sein. Ist diese letzte Zahl bekannt, so kann man auf einfache Weise das mittlere Molekulargewicht dieser Dextrane berechnen. Im Falle der Dextransynthese war uns das möglich, und wir kamen so zu außerordentlich hohen Werten von über 10 Milliarden<sup>15</sup>. Da so hohe Molekulargewichte in den Produktionslösungen sicher nicht vorkommen, muß es also eine Nebenreaktion geben, die zum Abbruch der Dextrankette führt.

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß beim Zusatz gewisser Zucker ( $\alpha$ -Methylglucosid, Maltose, Glucose u. a. m.) zur Reaktionslösung neben dem hochmolekularen Dextran auch Anteile mit Molekulargewichten von kleiner als 100 000 entstehen, und zwar sind diese um so größer und deren Molekulargewichte um so kleiner, je höher die Konzentration dieser Zusätze ist. Den gleichen Effekt findet man auch, wenn man die Saccharosekonzentration in der Reaktionslösung steigert. Mit dem Auftreten der niedermolekularen Dextrane ist im allgemeinen auch eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden<sup>18</sup>.

Über die Rolle dieser Zusätze oder Akzeptoren, wie sie häufig genannt werden, ist viel diskutiert worden<sup>19</sup>. Unsere Meinung ist<sup>15</sup>, daß sie mit dem Enzym-Substrat-Komplex der Aufbaureaktion reagieren, wobei sich der Akzeptor mit der Kette verbindet und diese vom Enzym getrennt wird, das dann eine neue Kette aufbauen kann:

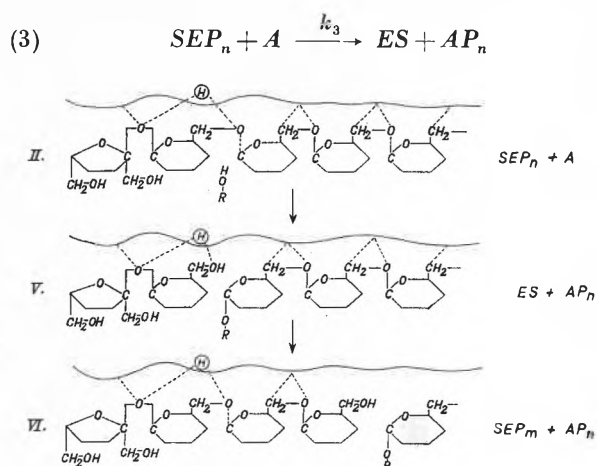


Abb. 2. Reaktionsbild der Akzeptorreaktion

<sup>16</sup> F. EISENBERG und S. HESTRIN, *Bull. Rec. Counc. Israel, Sect. A 11* (1963) 269.

<sup>17</sup> K. H. EBERT, G. RUPPRECHT und G. SCHENK, *Z. Naturforsch. 18b* (1963) 442.

<sup>18</sup> F. PATAT und H. MEYER, *Biochem. Z.* 330 (1958) 209.

<sup>19</sup> E. HEHRE, in *Advances Enzymol.* 11 (1951) 298.

In Abb. 2 ist das Reaktionsbild der Akzeptorreaktion in gleicher Weise wie schon früher bei der Aufbaureaktion dargestellt. Der Akzeptor reagiert mit dem Michaelis-Komplex so, daß eine Verbindung des neuen Bausteins mit der Dextrankette verhindert wird. Das soll dadurch bewirkt werden, daß der Akzeptor an das offene Kettenende gebunden wird. Dieses Polymermolekül fällt dann vom Enzym ab bzw. wird von der nachwachsenden Polymerkette verdrängt, wie das unten im Bild angedeutet ist.

Mit dieser Hypothese kann man die experimentellen Befunde gut erklären, denn es ist einzusehen, daß die Akzeptorreaktion mit steigender Akzeptorkonzentration häufiger vorkommt, und so werden auch die Molekulargewichte kleiner und die Anteile der niedermolekularen Dextrane größer. Für die Reaktion der Bildung von Dextran bei verschiedenen Saccharosekonzentrationen, sozusagen also mit Saccharose als Akzeptor, konnten wir aus den Reaktionsgleichungen (1) bis (4) eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ableiten<sup>15</sup>, die folgende Form hat:

$$v_{Br} = k_2 \cdot \frac{E_0 [S]}{K_m + [S]} \cdot (1 - k_3 \cdot [A])$$

Dabei ist der Faktor  $k_2 \cdot \frac{E_0 [S]}{K_m + [S]}$  die bekannte Michaelis-Menten-Gleichung, die die Geschwindigkeit für die Aufbaureaktion angibt; in der runden Klammer steht der Anteil, um den dieser Wert durch die Akzeptorreaktion vermindert wird. Die Konstanten der Gleichung wurden aus den experimentellen Werten bestimmt. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die theoretische Kurve mit den experimentellen Punkten außerordentlich gut übereinstimmt. Die quantitative Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Zusatz von anderen Akzeptoren, wie  $\alpha$ -Methylglucosid, Glucose oder auch Glycerin, ist sehr viel schwieriger, da man stets die Akzeptorwirkung der Saccharose mit berücksichtigen muß.

Besonders wichtig erscheint die Akzeptorreaktion auch in bezug auf die Bildung von Langkettenverzweigungen, die ja nach dieser Reaktion mit Dextran als Akzeptor gebildet werden können. Die Ergebnisse, die wir mit zugesetzten, radioaktiv markierten, niedermolekularen Dextranen erhalten haben, sind nicht eindeutig, doch

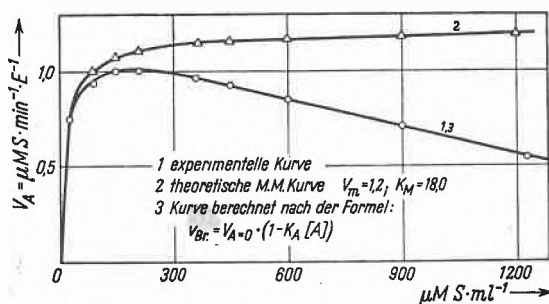


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeit der Dextransynthese bei verschiedenen Saccharose-Konzentrationen und 25 °C

sprechen sie für die Existenz einer solchen Reaktion, wenn diese vielleicht auch nicht die einzige Nebenreaktion ist.

Nach unserem Mechanismus ist die Akzeptorreaktion eine Übertragungsreaktion, wobei das Polymere auf den Akzeptor übertragen wird. Diese findet aber auch durch Saccharose allein statt und sorgt dafür, daß die Dextranketten nicht unendlich lange wachsen.

Wüßte man die Absolutwerte der Konstanten  $k_3$  und  $k_2$ , so könnte man das maximale Molekulargewicht der Dextrane berechnen. Da uns diese Konstanten jedoch nicht direkt zugänglich sind, muß versucht werden, aus den Molekulargewichtsverteilungen der Dextrane, die bei verschiedenen Saccharosekonzentrationen gebildet wurden, zu diesen Konstanten zu kommen.

### Polysisopren

Als nächste Reaktion möchte ich die *Polyreaktion des Isoprens mit Li-Organyl als Katalysator* besprechen.

Besonders einfache Verhältnisse ergeben sich, wenn ein auf Umwegen bereitetes Li-Polyisoprenyl als Katalysator verwendet wird<sup>20</sup>.

Man findet dann eine streng erste Ordnung in bezug auf die Monomerkonzentration (Abb. 4).

Die Untersuchung der Ordnung in bezug auf die Li-Organylkonzentration liefert dagegen eine mit der Katalysatorkonzentration sich ändernde Ordnung (Abb. 5).

Die Tatsache, daß die Li-Organyle hoch assoziiert vorliegen (Assoziationsgrade bis 6) legt es nahe, die sich ändernde Reaktionsordnung mit der Annahme zu erklären, daß lediglich die Monomerformen der Li-Organyle in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit dem

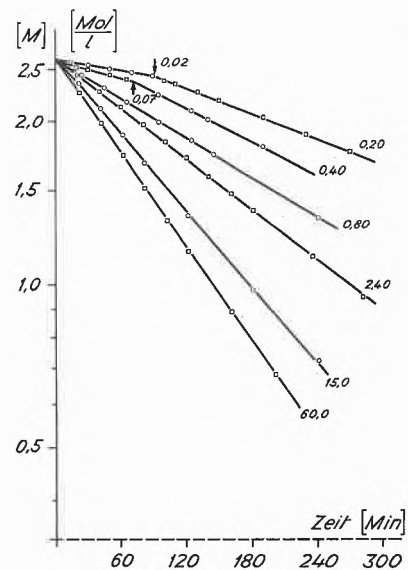


Abb. 4. Dilatometrisch aufgenommene Zeit-Umsatz-Kurven der Polyreaktion des Isoprens mit Lithiumalkenyl als Initiator. Die Zahlen an den Kurven geben die Initiatorkonzentration im mMol/l an

<sup>20</sup> C. LUNDBORG und H. SINN, *Makromol. Chem.* 41 (1960) 242.

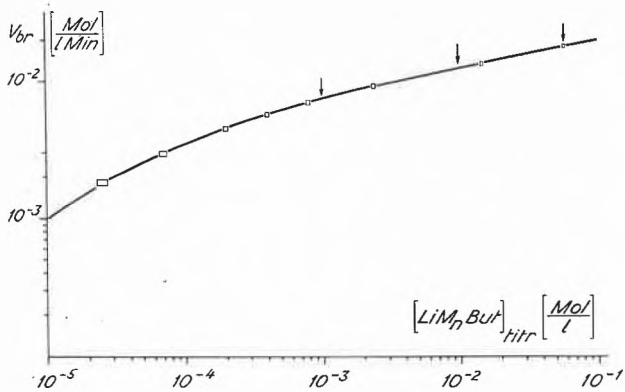


Abb. 5. Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der titrierbaren Organolithiumkonzentration in logarithmischem Maßstab

Monomeren reagieren. Bei steigender Gesamtkonzentration des Katalysators nimmt die Relativkonzentration der Monomerform ab, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nimmt mit steigender Gesamtkonzentration immer weniger zu.

Die quantitative Betrachtung zeigt, daß es zur Interpretation der gefundenen Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten lediglich notwendig ist, im Gleichgewicht mit Monomer-, Trimer- und Hexamerformen zu rechnen.

Wie Abb. 5 zeigt, ist bei etwa  $10^{-5}$  Mol/l Katalysatorkonzentration die Geschwindigkeit einfach proportional der titrierbaren Organolithiumkonzentration geworden\*. Daraus folgt die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zu

$$k_w = 0,65 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Aus zwei weiteren Punkten der Kurve errechneten sich mit Hilfe der Gleichung

$$Li_{\text{titr}} = \frac{V_{Br}}{[M] k_w} + 3 \cdot \frac{1}{K_3} \left( \frac{V_{Br}}{[M] k_w} \right)^3 + 6 \cdot \frac{1}{K_6} \left( \frac{V_{Br}}{[M] k_w} \right)^6$$

die Gleichgewichtskonstanten für Trimer- ( $K_3$ ) und Hexamer ( $K_6$ ) Assoziation zu

$$K_3 = 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^2/\text{l}^2 \quad K_6 = 2,8 \cdot 10^{-21} \text{ Mol}^5/\text{l}^5$$

Die Kenntnis dieser drei Konstanten gestattet die Vorhersage von Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten für alle Isoprenkonzentrationen und Katalysatorkonzentrationen größer als  $10^{-5}$  Mol/l, also über einen Bereich von vier bis fünf Zehnerpotenzen mit einer Genauigkeit, die etwa der Strichdicke in Abb. 5 entspricht.

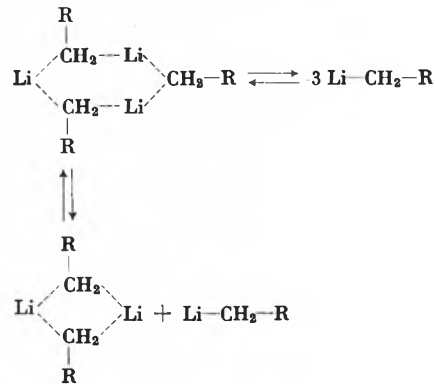
Die ausgezogene Kurve ist gerechnet, die Punkte sind gemessen. Die analoge Betrachtung führt nun für Katalysatorkonzentrationen kleiner als  $10^{-5}$  Mol/l zu der zwingenden Annahme, daß dort im Gebiet praktisch vollständiger Dissoziation der Assoziatformen in die Monomerformen die in sehr geringer Konzentration noch anwesenden Assoziatformen geschwindigkeitsbestimmend werden, da andernfalls die Reaktionsordnung in

\*  $v_{Br} = k_w (LiR) [M]$ .

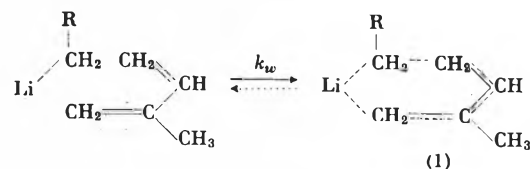
bezug auf die Katalysatorkonzentration den Wert 1 nicht übersteigen könnte. Die Meßwerte der durch Rechtecke gekennzeichneten Punkte sind so gewonnen, daß die Neigung der Kurve allenfalls größer, nicht aber kleiner sein kann, wie im Bild gezeigt.

Alle diese Ergebnisse werden nun durch den folgenden Mechanismus interpretiert<sup>21</sup>:

Beispiel für ein Dissoziationsgleichgewicht



Aktivierung



Abreaktion (mit Dimerem formuliert)

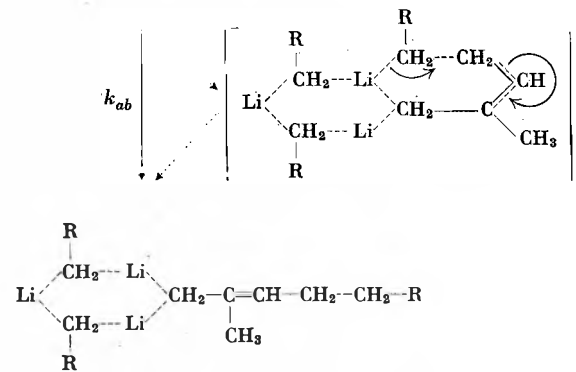
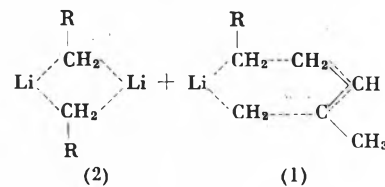


Abb. 6. Mechanismus der Polyisoprenbildung mit Lithiumalkenyl als Initiator

Die Betrachtung findet ihre Bestätigung bei Systemen, die nicht mit Li-Polyisoprenyl, sondern mit Lithiumbutyl gestartet werden. Zunächst fanden wir sehr unübersichtliche Verhältnisse (Abb. 7). Lange Induktions-

<sup>21</sup> H. SINN und O. T. ONSAGER, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 177.

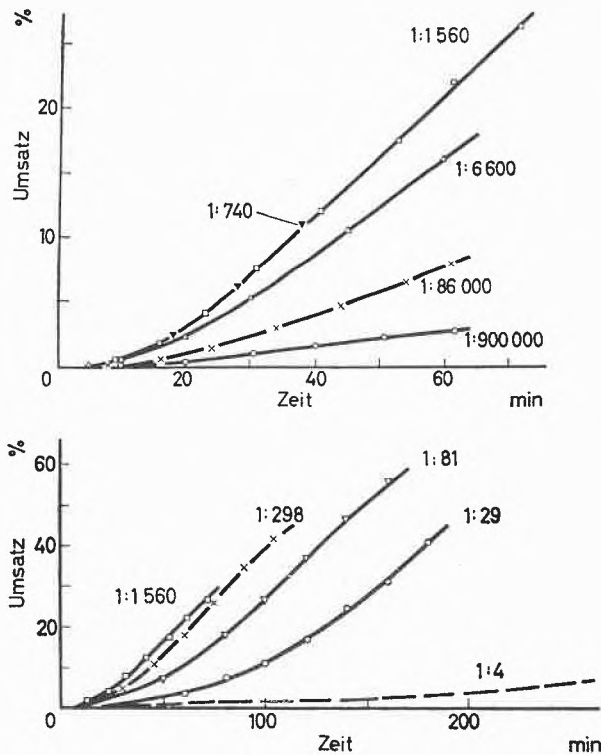
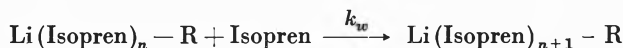


Abb. 7. Zeit-Umsatz-Kurven der Polyreaktion des Isoprens mit Lithiumbutyl als Initiator in *n*-Heptan als Lösungsmittel bei 20°C. Die Zahlen an den Kurven geben das Molverhältnis Initiator/Isopren an

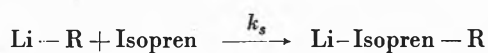
periode, Größerwerden der Induktionsperiode mit steigender Katalysatorkonzentration, in einem anderen Konzentrationsgebiet keine Induktionsperiode und ein sinnige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatorkonzentration. Für metallorganische Systeme ist bekannt, daß sie beliebige Mischassoziate miteinander bilden. Wir nahmen nun an, daß die Lithiumpolyisoprenyle in gleicher Weise assoziieren wie das Lithiumbutyl und daß auch die Assoziation und Dissoziation der Mischassoziate durch die gleichen Gleichgewichtskonstanten beschrieben wird, mit anderen Worten, wir postulierten die Gleichverteilung von Lithiumbutyl und Lithiumpolyisoprenyl sowohl in den Assoziatformen als auch in den Monomerformen. Diese Annahme formuliert lautet:

$$\frac{(\text{LiBut})_{\text{titr.}}}{\text{LiBut}} = \frac{(\text{LiIsopr})_{\text{titr.}}}{\text{LiIsopr}} = \frac{(\text{Li})_{\text{titr.}}}{\text{Li}} = f(c)$$

Zu der Insertion des Isoprens in Lithiumisoprenyl und Bildung höherer Lithiumpolyisoprenyle:



tritt nun noch die Bildung von Lithiumisoprenyl durch Insertion von Isopren in Lithiumbutyl:



Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Summe der beiden Geschwindigkeitsausdrücke

$$v_{Br} = k_w f(c) [\text{Li}(\text{Isopren})_n \text{R}_{\text{titr.}}] [\text{M}] + k_s f(c) [(\text{LiR})_{\text{titr.}}] [\text{M}]$$

Die Integration der vorstehenden Gleichung (sie wurde durch Verfolgung von Li-Butyl, Li-Isoprenyl und Isoprenkonzentration gesichert)<sup>22</sup>, liefert den bemerkenswerten Befund, daß sich Zeit-Umsatz-Kurven von mit verschiedenen Mengen an Lithiumbutyl gestarteten Systemen im Gebiet sehr kleiner Umsätze schneiden sollten. (Abb. 8) zeigt unsere seinerzeitigen gerechneten Kurven und darunter die durch Versuch ermittelten. Nach der qualitativen Bestätigung<sup>23</sup> des ungewöhnlichen Befund-

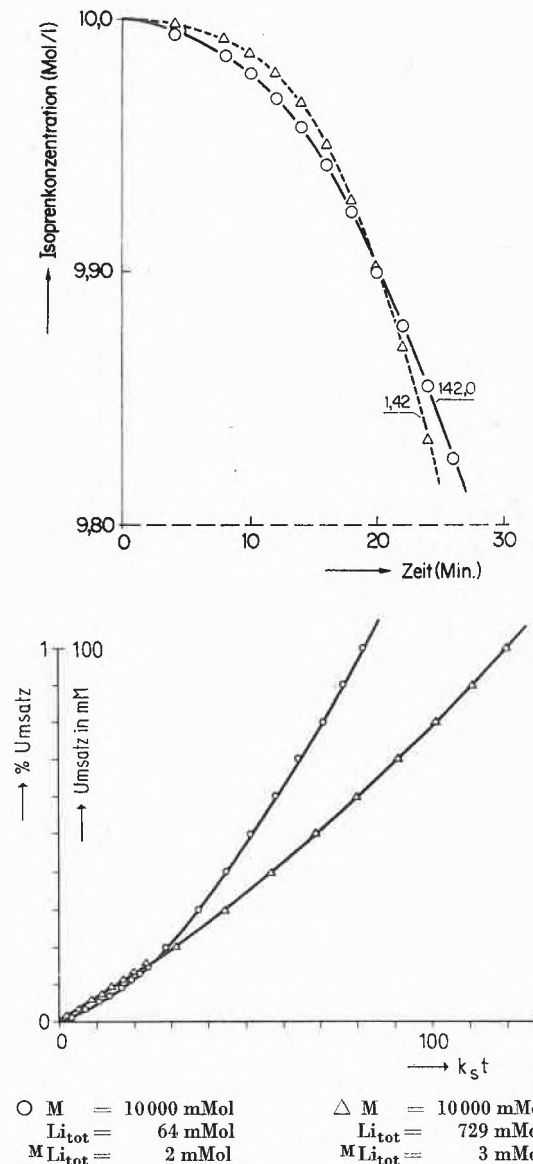


Abb. 8. Oben: Dilatometrisch aufgenommene Zeit-Umsatz-Kurven der Polyreaktion des Isoprens mit Lithiumbutyl als Initiator. Die Zahlen an den Kurven geben die Ausgangskonzentration an Lithiumbutyl in mMol/l an. Ohne Lösungsmittel. - Unten: Gerechnete Zeit-Umsatz-Kurven

<sup>22</sup> H. SINN und W. HOFMANN, *Makromol. Chem.* 56 (1962) 234.

<sup>23</sup> H. SINN und O. T. ONSAGER, *Makromol. Chem.* 52 (1962) 246.

Tabelle 1. Konstanten für die Polyreaktion des Isoprens mit einer Organolithiumverbindung als Initiator

Geschwindigkeitskonstante der Addukt- bildung zwischen Lithiumbutyl und Isopren (Startreaktion)	$k_s = 0,003 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie der Startreaktion	$E_s = 15 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor der Startreaktion	$A_s = 10^{8,28}$
Geschwindigkeitskonstante der Addukt- bildung zwischen Lithiumpolyisoprenyl und Isopren	$k_w = 0,65 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie	$E_w = 19,2 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor	$A_w = 10^{14,2}$
Geschwindigkeitskonstante der Abreak- tion (Addukt mit Assoziatform)	$k_{ab} = 1 \text{ bis } 10 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie der Abreaktion	$E_{ab} = 10 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor der Abreaktion	$A_{ab} = 10^{7,5} \text{ bis } 10^{8,6}$
Gleichgewichtskonstante für das Gleich- gewicht $3 \text{ LiR}' \rightleftharpoons (\text{LiR}')_3$	$K_3 = 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$
Gleichgewichtskonstante für das Gleich- gewicht $6 \text{ LiR}' \rightleftharpoons (\text{LiR}')_6$	$K_6 = 2,8 \cdot 10^{-21} \text{ Mol}^5/\text{l}^5$

des konnte die Geschwindigkeitskonstante der Start-  
reaktion auch numerisch festgelegt werden.

$$k_s = 0,003 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

In Tabelle 1 sind alle bisher ermittelten Konstanten zu-  
sammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind  
für eine Temperatur von 20°C angegeben, alle Angaben  
beziehen sich auf *n*-Heptan als Lösungsmittel.

Die Aktivierung (Adduktbildung) ist nach unserer  
Auffassung mit der Assoziations-Dissoziations-Reaktion  
der Organolithiumverbindung verwandt, ebenso die Ab-  
reaktion mit dem Alkyl austausch, der in allen zur Asso-  
ziation fähigen metallorganischen Systemen mit hoher  
Geschwindigkeit abläuft. Darauf wurde schon in Abb. 6  
durch die Übereinanderstellung dieser Reaktionen hin-  
gewiesen. Die dabei immer wieder benutzte Formulie-  
rung von Sechsringen mit Elektronenmangelbindungen  
ist eine zwar nicht bewiesene, aber nützliche Formulie-  
rung. Sie wird gestützt durch die Tatsache, daß nach  
den kinetischen Untersuchungen Assoziate als Trimere  
und Hexamere vorliegen.

Diskutiert man die Häufigkeitsfaktoren in Tabelle 1,  
so überrascht der große Unterschied zwischen  $A_s$  und  
 $A_w$ , denn für die zugehörigen Reaktionen wird ja der  
gleiche Übergangszustand, das Addukt zwischen einer  
Monomerform von Lithiumalkyl oder Lithiumalkenyl  
und dem Isopren, angenommen. In Abb. 9 werden nun  
Lithiumbutyl (4) und Lithiumpolyisoprenyl (5) mit der  
Sechsring- (6) und Käfigstruktur (7) der Assoziatformen  
verglichen. Während für eine Fixierung der Lithium-  
butyl-Kette in (4) (Entropieverminderung) kein Anlaß  
besteht, bedingt die Wechselwirkung zwischen der 6,7-  
Doppelbindung und der Li-C-Bindung im Lithiumpoly-  
isoprenyl (5) eine Festlegung der C-Kette und damit  
einen Verlust an Freiheitsgraden.

Solche Beziehungen konnten wir kinetisch, vor allem  
aber IR-analytisch nachweisen. CRAUBNER<sup>24</sup> fand eine

<sup>24</sup> J. CRAUBNER, Institut für Technische Chemie, TH München, un-  
veröffentlicht.

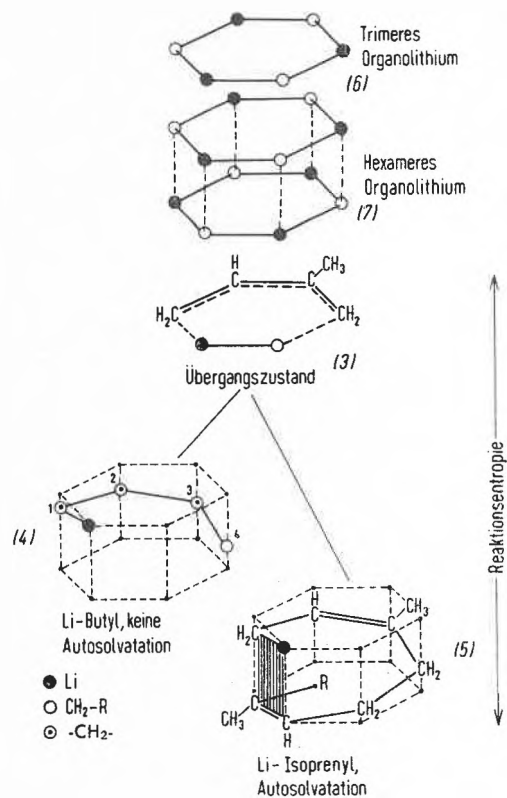


Abb. 9. Zur Diskussion der Häufigkeitsfaktoren: Strukturvorstellun-  
gen für Assoziatformen der Organolithiumverbindungen; das Addukt  
zwischen Lithiumorganyl und Isopren<sup>3</sup>, die Monomerform des Li-  
Butyls<sup>4</sup> und die autosolvatisierte Monomerform des Li-Polyisoprenyls<sup>5</sup>

Aufspaltung der C-C-Doppelbindungsbande von Cyclo-  
hexen in Lithiumbutyl als Lösungsmittel. Tritt nun mit  
einer solchen «autosolvatisierten» Monomerform des  
Lithium-polyisoprenyls Adduktbildung mit Isopren zum  
Übergangszustand (3) ein, so wird die Fixierung der  
Polyisoprenylkette aufgehoben; im Vergleich zur ent-  
sprechenden Reaktion mit Lithiumbutyl werden also  
Freiheitsgrade gewonnen. Damit ist aber die Differenz  
in den Häufigkeitsfaktoren bzw. die Entropiedifferenzen  
zwischen Grund- und Übergangszuständen erklärt.

Alle bisherigen Ausführungen bezogen sich auf *n*-  
Heptan als Lösungsmittel für die Polyreaktion. Es ist  
bekannt, daß polare Substanzen, wie Tetrahydrofuran  
und Äther, den stereoregulierten Ablauf der Reaktion  
verhindern. Unsere kinetischen Messungen in Diäthyl-  
äther sind in Abb. 10 durch die Kurve II dargestellt. Aus  
der Tatsache, daß sich die Kurven I und II schneiden,  
folgt, daß es sich um völlig verschiedene Reaktionen  
handelt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reak-  
tion in Äther ist wesentlich kleiner als für die Reaktion  
in *n*-Heptan. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$v_{Br, \text{Äther}} = 0,03 [(\text{Li R})_{\text{titr.}}] [\text{Isopren}]$$

Bei der Reaktion in Äther spielen offensichtlich Struktur-  
elemente eine sehr viel geringere Rolle als bei der Reak-  
tion in Kohlenwasserstoffen<sup>24a</sup>.

<sup>24a</sup> F. BANDERMANN, Diss. TH München 1964.

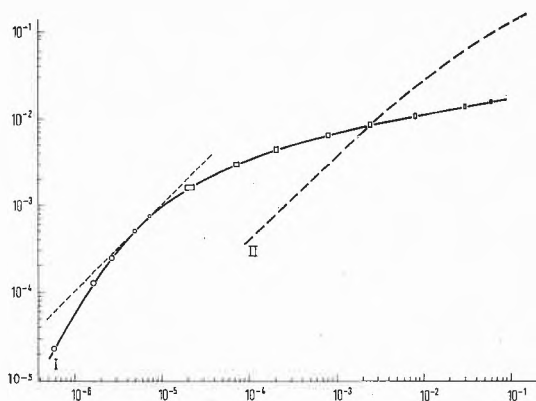


Abb. 10. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polyreaktion des Isoprens (Ordinate) als Funktion der Initiatorkonzentration [(Li R' titr.) (Abszisse). Temperatur: 20°C. Initiator: Li-Alkenyl (Li-Polyisoprenyl) nach Reaktion (e) und (f) bereitet: Gehalt Li-Butyl 1%. Kurve I: n-Heptan als Lösungsmittel. Kurve II: Diäthyläther als Lösungsmittel. Gestrichelt ist eingetragen die Neigung (Reaktionsordnung), die die Kurve schließlich annehmen müßte oder nicht überschreiten dürfte, wenn die nichtassoziierte Form (Monomerform) des Initiators alleiniger Reaktionsträger wäre. Ordinate:  $v_{Br}$  [Mol/l·min]. Abszisse: Initiatorkonzentration [Mol/l].

Besonders bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß nach Messungen von BYWATER<sup>25</sup> auch in diesen polaren Lösungsmitteln nicht Ionen Reaktionsträger sein können, sondern die undissoziierten Monomerformen die Reaktion vermitteln. Wir vermuten hier ein Beispiel einer *nicht* als Mehrzentrenreaktion, sondern in getrennten Schritten verlaufenden Insertion.

**Epoxydanlagerung**

Schließlich möchte ich Ihnen eine Reaktion beschreiben, deren Ablauf besonders überraschend ist, die *basenkatalysierte Epoxydanlagerung*. Da bei der sauren Katalyse kein einheitlicher Reaktionsablauf zu erfassen ist, steht eine mit diesem Mechanismus übereinstimmende kinetische Analyse bis heute noch aus. Seit frühe kinetische Untersuchungen<sup>26</sup> zeigten, daß die nach BOYD und MARLE<sup>27</sup> als einfache bimolekular anionische Umsetzung interpretierte basenkatalysierte Epoxydaddition durch Zusatzannahmen nur angenähert mit einem ionischen Mechanismus in Einklang zu bringen waren, schien es uns erforderlich, diese Reaktion kinetisch genau zu untersuchen<sup>28</sup>.

Diese Untersuchungen erbrachten für den ersten Reaktionsschritt der Addition von Äthylen- und Propylenoxyd an Phenol mit Alkaliphenolaten und tertiären Aminen als Katalysator in Substanz, d.h. in überschüssigem Epoxyd, folgende Ergebnisse:

<sup>25</sup> S. BYWATER, *Pure Appl. Chem.* 4 (1962) 319.  
<sup>26</sup> F. PATAT, E. CREMER und O. BOBLETER; *Mh. Chem.* 83 (1922) 322;  
 F. PATAT, E. CREMER und O. BOBLETER, *J. Polymer. Sci.* 12 (1954) 489.  
<sup>27</sup> D. R. BOYD und E. R. MARLE, *J. Chem. Soc.* 105 (1914) 2177.  
<sup>28</sup> F. PATAT und B. WOJTECH, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 1.

1. Die molare Abnahme von Epoxyd und Phenol ist fast gleich, d.h. die Reaktion bleibt bis zum quantitativen Phenolumsatz auf der ersten Stufe, dem Monophenylmonoäthylenglykoläther bzw. Monophenylmonopropylenglykoläther (kurz Monoäther, MÄ) stehen (Abb. 11).

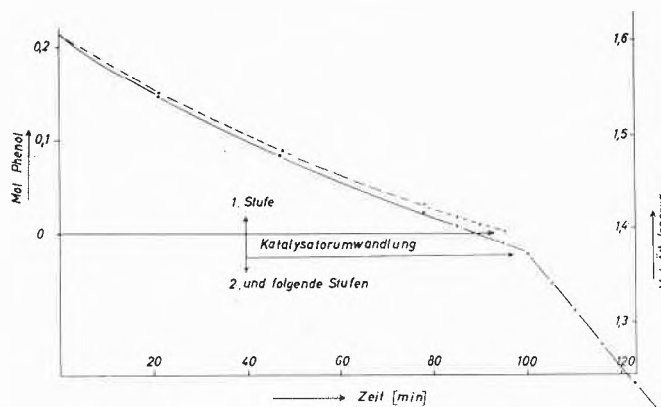


Abb. 11. Molarer Umsatz von Phenol (---) und Äthylenoxyd (—) mit der Zeit bei 80°C; Katalysatorkonzentration 0,0458 [Mol/l]

2. Die Reaktion ist bezüglich der Katalysatorkonzentration eindeutig erster Ordnung (Abb. 12).

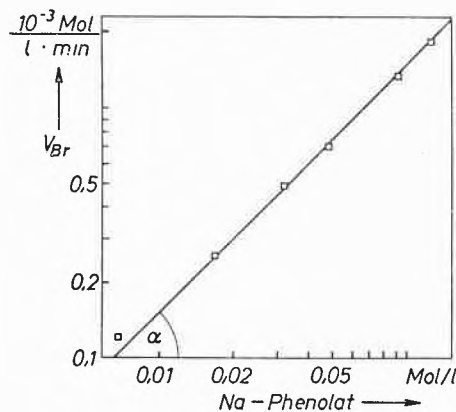


Abb. 12. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung in bezug auf Äthylenoxyd

3. Die Reaktionsordnung in bezug auf Phenol ist nicht konstant, sondern ändert sich mit der Phenolkonzentration, d.h. der Reaktionsverlauf läßt sich nicht durch eine einzige ganzzahlige oder gebrochene Ordnung wiedergeben (Abb. 13).

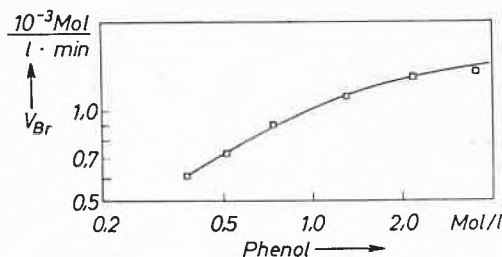
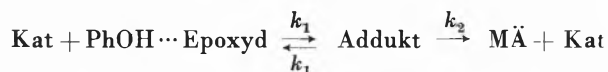


Abb. 13. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung in bezug auf Phenol

Da nach WOJTECH<sup>29</sup> reines Epoxyd ohne Zusatz protonenaktiver Substanzen unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion zeigt, ist der Ablauf der Reaktion nur über einen trimolekularen Übergangszustand zu erklären, dessen Bildung in der Aufeinanderfolge zweier bimolekularer Teilschritte erfolgt. Unter der Voraussetzung, daß alles Phenol in Substanz als Phenol-Epoxyd-Assoziat vorliegt, ist die Reaktion in Analogie zu den nach MICHAELIS-MENTEN beschriebenen Fermentreaktionen folgendermaßen zu formulieren:



Daraus folgt als Zeitgesetz:

$$v_{\text{Br}} = \frac{k_1 k_2 [\text{PhOH}] [\text{Kat}]}{k_1' + k_2 + k_1 [\text{PhOH}]}$$

$$\text{bzw. } \frac{1/n [\text{PhOH}]_0 / [\text{PhOH}]}{k_1 k_2 / (k_1' + k_2)} + \frac{[\text{PhOH}]_0 - [\text{PhOH}]}{k_2} = [\text{Kat}_{\text{ges.}}] \cdot t$$

Berechnet man nun die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und die zu  $K$  zusammengefaßte Größe  $k_1 k_2 / (k_1' + k_2)$  nach dem integralen Zeitgesetz, wie sie Tabelle 2 für Äthylenoxyd bei drei verschiedenen Temperaturen zeigt, so kann man über die Arrhenius-Gleichung Aktivierungsenergie und Aktionskonstante ermitteln. Während dies jedoch für die komplexe Konstante  $K$  nicht sinnvoll ist, ergeben sich für die Komplexzerfallskonstante  $k_2$  die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte, auf die wir noch zurückkommen werden.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Äthylenoxyd und Phenol mit verschiedenen Initiatorsystemen

	60°		70°		80°	
	$K$ l mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	$k_2$ min <sup>-1</sup>	$K$ l mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	$k_2$ min <sup>-1</sup>	$K$ l mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	$k_2$ min <sup>-1</sup>
PhOLi	0,03	0,21	0,04	0,24	0,10	0,34
PhONa	0,23	0,17	0,61	0,35	1,51*	0,67*
PhOK	0,17	0,22	0,43	0,46	1,09	0,88
PhOCs	0,11	0,37	0,30	0,53	0,95	0,97
Dim. Anilin	0,26	0,19	0,70	0,49	1,76	0,88
Triäthylamin			0,97	0,33		
Triprop. amin			0,92	0,23		
Tributylamin			1,15	0,38		
Trihexylamin			1,10	0,22		

\*Die Werte wurden der Arbeit von WOJTECH entnommen.

Zur Bestätigung des auf Grund der formalkinetischen Ergebnisse postulierten, komplizierten Reaktionsablaufs wurden DK-, IR-, Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit der Kinetik der Reaktion und führen zu folgendem Reaktionsbild.

<sup>29</sup> B. WOJTECH und F. PATAT, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 25 (1960) 39.

Tabelle 3. Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten für die Reaktion von Äthylenoxyd und Phenol mit verschiedenen Initiatorsystemen

	$Q_2$ kcal	$A_2$ sec <sup>-1</sup>
PhOLi	6,8	$0,94 \cdot 10^2$
PhONa	16,0	$0,88 \cdot 10^6$
PhOK	16,1	$1,45 \cdot 10^6$
PhOCs	12,9	$0,11 \cdot 10^6$
Dim. Anilin	16,4	$2,22 \cdot 10^6$

Eine Grundstütze des von INGOLD<sup>30</sup> vorgeschlagenen anionischen Mechanismus der basenkatalysierten Ätherspaltung ist deren erste Ordnung in bezug auf die Katalysatorkonzentration. Leitfähigkeitsmessungen zeigen nun, daß in dem Konzentrationsbereich, für den die erste Ordnung in bezug auf den Katalysator gilt, kein linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Ionenkonzentration besteht, wie dies bei einem ionischen Reaktionsverlauf zu erwarten wäre.

Wie DK- und Dampfdruckmessungen im System Phenol-Äthylenoxyd weiter zeigen, liegt in diesem System ein ausgeprägtes Assoziat vor, dessen starke Bildungstendenz auch in den IR-Spektren zum Ausdruck kommt. Obwohl bei Propylenoxyd die größere Elektro-negativität zu erwarten wäre, geben jedoch DK-Messungen keinen Hinweis auf das Vorhandensein eines stabilen Ätherats.

Abgesehen von der Phenol-Äthylenoxyd-Wechselwirkung zeigen auch Phenol und Katalysator eine für den primären Reaktionsschritt ausreichende Assoziations-tendenz. Diese Reaktion des Phenols als Elektronen-acceptor mit dem Alkaliphenolat als Elektronendonator kommt besonders im IR-Spektrum zum Ausdruck, aus dem gleichzeitig eine relativ hohe Gleichgewichtskonzentration des Adduktes folgt.

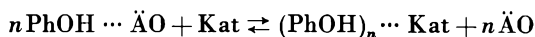
Dampfdruck und IR-spektroskopische Messung am ternären System verweisen auf die Bildung des Phenol-Phenolat-Assoziates bei höheren Katalysatorkonzentrationen, während für die Bildung eines ähnlichen Adduktes im Falle des Amins keine Hinweise vorhanden sind. Quantitative gasvolumetrische Messungen<sup>31</sup> am binären System PhOH-Äo und dem ternären System PhOH-PhONa-Äo bei Epoxydunterschluß zeigten, daß Katalysatorzusatz zu dem System PhOH-Äo die Äo-Absorption um die gleiche, der Katalysatorkonzentration entsprechende Konzentration verkleinert, jedoch in Abhängigkeit zur Äo-Gesamtkonzentration.

Es kommt also im ternären System der Ausgangskomponenten zu einer Reaktion von Phenol als Elektronenakzeptor und dem Epoxyd bzw. dem Katalysator als Elektronendonatoren, in deren Verlauf sich ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht einstellt, dessen

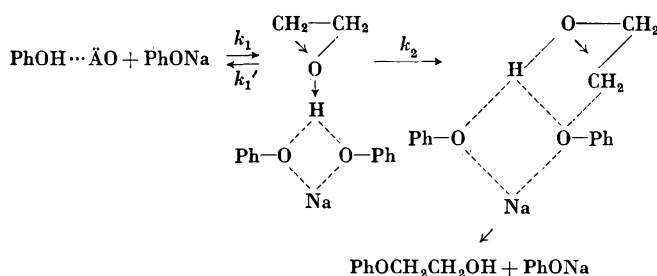
<sup>30</sup> C. K. INGOLD, *Structure and Mechanics in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953.

<sup>31</sup> F. PATAT und E. WITTMANN, *Z. Naturforsch.* 18a (1963) 169; E. WITTMANN, *Ber. dtsh. Bunsenges.* 67 (1963) 817.

Lage durch die relative Basizität des Katalysators gegenüber dem Epoxyd bestimmt wird. Da nun kein Anlaß besteht, für die kinetisch ähnlich ablaufende aminkatalysierte Reaktion einen anderen Mechanismus anzunehmen wie für die phenolkatalysierte, andererseits aber nichts auf das Vorhandensein eines Amin-Phenol-Assoziates hinweist, das über eine einfache Salzbildung hinausgeht, liegt auf Grund der kinetischen Befunde folgende Deutung nahe: In jedem Reaktionssystem existieren zwei Assoziats, deren Gleichgewichte sich wie folgt einstellen:



Bei Alkaliphenolat liegt das Gleichgewicht auf der rechten, bei Aminen auf der linken Seite. Entscheidend für die Reaktion ist in jedem Fall das ternäre Addukt von Epoxyd und Phenol mit dem Katalysator, dessen Wirksamkeit so zu erklären ist, daß die Aktivität des Protons am Phenol durch Einwirkung des Katalysators erhöht wird. Die wesentliche Reaktion ist also die Ausbildung eines Zwischenkörpers mit Oxoniumstruktur, die sicher nicht völlig symmetrisiert ist, da es eine der Wasserstoffbrückenbindung entsprechende Bindung über Alkalimetall nicht gibt. Für diesen Zwischenkörper eröffnen sich nun zwei Reaktionswege, einerseits der Zerfall in die Ausgangskomponenten, andererseits eine für den Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung, mit der eine durch Ladungsverschiebung bedingte Lockerung der Bindefestigkeiten verbunden ist. In einer Zweizentrenreaktion erfolgt dann der Zerfall des Assoziats in die Reaktionsprodukte, wie dies im folgenden formuliert ist:



Dieses Reaktionsschema erklärt in zwangloser Weise alle bisher gefundenen Einzelheiten der basenkatalysierten Addition von Epoxyden an schwach protonenaktive Substanzen, insbesondere die der Äthylen- und Propylenoxydanlagerung in Substanz<sup>31</sup>. Wie gasvolumetrische Messungen bei Äthylenoxydunterschluß ohne und mit Lösungsmittel zeigten<sup>32</sup>, ist der Reaktionsverlauf grundsätzlich der gleiche. Auch hier findet sich eine erste Ordnung in bezug auf den Katalysator und die für diesen Reaktionstyp typischen Zeit-Umsatz-Kurven.

Betrachtet man nun nochmals die Komplexzerfallskonstanten der verschiedenen Katalysatoren, so sieht man, daß die der Alkaliphenolate und Amine etwa gleich

groß sind. In den Aktionskonstanten und Aktivierungsenergien tritt jedoch zwischen Lithiumphenolat und den übrigen Katalysatoren ein sehr großer Sprung auf. Im temperaturabhängigen Glied weicht Lithiumphenolat um den Faktor 10<sup>6</sup> und im temperaturabhängigen um 10 kcal von den anderen Werten ab.

Errechnet man für das temperaturunabhängige Glied unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10<sup>13</sup> sec<sup>-1</sup> die entsprechenden Aktivierungsentropien, so erhält man für alle Versuchsreihen Werte zwischen -22 und -28 Cal. Nur Lithiumphenolat fällt mit -50 Cal stark ab.

Für die Art des Zwischenkörpers, seine Stabilität und katalytische Wirksamkeit läßt sich nun folgende Überlegung anstellen: Wie bereits gezeigt, besteht der Übergangskomplex notwendigerweise aus den drei Ausgangskomponenten. Er entspricht einer Oxoniumstruktur, die durch die Einwirkung des Katalysatorokations stabilisiert wird. Im Falle des Lithiums ist eine echte Brückenbindung in Betracht zu ziehen. Damit symmetrisiert sich der Komplex so weit, daß seine Möglichkeiten zur Abreaktion stark vermindert werden. Es läßt sich so der experimentell gefundene Abfall des Entropiefaktors erklären. Die gleichzeitig starke Abnahme der Aktivierungsenergie gestattet in diesem Fall seine Erfassung.

Dieser Ausgleich des Einflusses des temperaturabhängigen Glieds mit dem temperaturunabhängigen, allgemein als Kompensationseffekt bezeichnet, ist unseres Wissens für einen einfachen Reaktionsablauf in diesem Ausmaß noch nicht beschrieben und nur bei heterogenen Katalysen bekannt. Das Auftreten in homogenen Medien weist darüber hinaus noch darauf hin, daß der Kompensationseffekt bei heterogenen Katalysen nicht unbedingt auf Adsorptions- und Chemisorptionseffekte zurückzuführen sein muß, sondern vielmehr auch dem eigentlichen Reaktionsschritt zukommen kann.

Der vorgeschlagene Mechanismus stellt also eine einfache Erklärung für die kinetischen Befunde der basenkatalysierten Epoxydspaltung dar und den Versuch, die stereoregulierte Polykondensation von asymmetrischen Epoxyden zu verstehen.

Ich habe Ihnen drei Beispiele vorgestellt, deren Kinetik jeweils nur dadurch zu interpretieren war, daß für die Verknüpfungsreaktion eine Insertion angenommen wurde, und deren detaillierte Untersuchung noch zu der Vorstellung führte, daß der eigentlichen Insertion eine Adduktbildung vorausgeht, die einer Chemisorption vergleichbar ist. Diese Adduktbildung sehen wir als den eigentlichen konfigurierenden Schritt an. Eine Adduktbildung dieser Art konnte auch noch - worauf hier nur hingewiesen sei - bei der Äthylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren aufgefunden werden, einmal in meinem Institut nachdem wir sie schon 1958 postuliert hatten<sup>5</sup>, zum anderen von einer fremden Arbeitsgruppe an einem recht verschiedenen, jedoch homogenen Katalysatorsystem<sup>33</sup>.

<sup>32</sup> JOE ITAKURA und F. PATAT, *Makromol. Chem.* 68 (1963) 158.

<sup>33</sup> H. BESTIAN und K. CLAUSS, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1068.

Während die konfigurierende Wirkung von Enzymen ja unbestritten ist, ist die konfigurierende Wirkung der viel weniger geordneten Flüssigkeitsstrukturen, wie sie im zweiten und dritten Beispiel sichtbar wurde, m. E. ein Modell für die enzymatischen Vorgänge mit ganz einfachen Molekülen.

Ein weiteres kommt hinzu. Zumindest die im zweiten Beispiel vorgestellte Reaktion hat bei Temperaturen um 0°C weder Abbruch noch Übertragung. Es entstehen also ebenso viele Makromoleküle, wie reaktive Bindungen im System enthalten sind, Makromoleküle, die von extremer Einheitlichkeit sind. Bei Molgewichten um 500 000 fanden wir Einheitlichkeiten von 1,04 mit einem Fehler von 0,05. Solche Einheitlichkeiten sind auch mit ionischen, wenn nur abbruchfreien Reaktionen denkbar, nicht dagegen mit Polymerisations- oder Polykondensationsmechanismen, die selbst dann Einheitlichkeiten über 1,5 zeigen müssen, wenn sie von Übergangsreaktionen, die immer zu einer Molekulargewichtsverbreiterung führen, frei sind.

Wir haben also drei Tatsachen, die für Fermentreaktionen als typisch gelten, festgestellt.

1. Nur mit abbruchfreien Reaktionen sind hohe Einheitlichkeiten zu erhalten.
2. Läuft die abbruchfreie Reaktion als Mehrzentrenreaktion nach dem Insertionstyp ab, dann ist Stereospezifität zu erwarten.
3. Geht der Insertion die Adduktbildung voraus, dann haben wir den Modellfall der Substratspezifität.

#### Ausblick

Daß in Lösung strukturelle Fragen so entscheidend werden können, erscheint für die Evolutionstheorie in höchstem Maße beachtlich.

Wie der jeweilige Reaktionskomplex auch aussehen mag, er besitzt die Eigenschaft, eine unerwartete und recht selektive Reaktion zu vermitteln. Bleibt nur die Frage, ob man darin tatsächlich schon eine Genesis der Enzymkomplexe sehen darf, deren Aufbaumöglichkeiten aus Makromolekülen und Wirkungsgruppen in Einzelheiten nicht zu übersehen sind.

Ich glaube, diese Frage aus zwei Gründen bejahen zu dürfen. Der Ablauf des geschilderten einfachen Reaktionsgeschehens ist nicht nur formal, sondern tatsächlich dem von Enzymreaktionen analog und weist eine Spezifität im Endprodukt auf, die in gleicher Weise die meisten, aber nicht einmal alle Enzymreaktionen zeigen.

Wichtiger erscheint mir aber ein anderer Zusammenhang, der durch unsere Modellreaktionen aufgezeigt wird – der zwischen Selektion und Ordnung. Die Evolutionstheorie sieht für die «chemische Periode» – und nur sie soll uns hier interessieren – die Bildung komplizierter chemischer Verbindungen aus einfacheren, die ihrerseits wieder durch Licht oder Teilchenstrahlung aus den Elementen gebildet werden können, folgendermaßen gegeben: In einer zufälligen Auswahl von Verbindungen,

die sich ineinander umwandeln können, wird auch rein zufällig eine Verbindung gebildet, die ihre eigene Bildung aus einigen anderen katalysiert. Dadurch werden die anderen aufgezehrt, und es kommt zur gerichteten Bildung = Selektion der sich selbst katalysierenden Verbindung. Man hat diese Ansicht durch einige Stoffreihen belegen können, die von einfachen Verbindungen bis zu Fermenten führen, wobei verständlicherweise Einzelheiten über diese Selektionsprozesse, die sich innerhalb einer Zeitspanne von etwa zwei Milliarden Jahren abwickelten, offen bleiben.

Die geschilderten Reaktionen, insbesondere die des Äthylenoxyds mit Phenol<sup>34</sup> gibt nun ein sehr detailliertes Bild über einen solchen selektiven Aufbau einer komplizierten Molekel aus einfachen. Der Schritt zu einer reiferen Form geht dabei über einen Katalysator, gebildet aus den Vorgängern. Darüber hinaus zeigt diese Katalyse, daß in der oben skizzierten «chemischen Evolutionstheorie» ein wesentlicher Gesichtspunkt außer acht gelassen ist: die Ordnung. Der Katalysator ist nämlich streng geordnet, und nur durch diese Ordnung kommt es zur Selektion des Monoäthers. Wir brauchen also keinesfalls auf komplizierte Eiweißstoffe, wie beispielsweise die spiralförmig aufgerollten Nucleinsäuren, zurückzugreifen, um Vorstufen für die für Lebensvorgänge so charakteristische Wahrung und Erzeugung von Ordnung aufzufinden. Schon unsere simple chemische Reaktion zeigt, daß die dabei auftretende Selektion nur aus Ordnung folgt, und umgekehrt. Mit anderen Worten besteht die als Gegensatz zu biologischen Systemen häufig diskutierte Unordnung, richtiger gesagt, statistische Ordnung der chemischen Materie allgemein gar nicht. Auch wenn wir von fester Materie absehen, besitzen die einfachsten chemischen Systeme Ordnungszustände über kurze Bereiche – wir sprechen von Nahordnungen –, die, wie bei unseren Reaktionen, wohl auch bei anderen selektivierenden Reaktionen entscheidend sein können. Ich zweifle nicht, daß die Einbeziehung dieser Nahordnungserscheinungen in das Reaktionsgeschehen, die erst in den letzten Jahren an Boden gewinnt, weitere Belege für die Wechselbeziehung von Ordnung und Selektion erbringt, die bisher für biologische Systeme als besonderes Charakteristikum angesehen wurde.

Das postulierte Prinzip, daß Selektion immer Ordnung voraussetzt, erklärt auch unmittelbar die Erfahrungstatsache, daß nahezu alle im lebenden Organismus ablaufenden chemischen Prozesse mit Enzymen als Katalysatoren ablaufen. Die Enzyme bilden ausschließlich mit ihren Substraten Komplexe, und aus der Ordnung dieser Komplexe resultiert die Selektion in den Reaktionsprodukten.

Durch diesen Aspekt erscheint mir besonders unsere Auffassung gestützt, daß die von uns aufgefundenen Insertionsreaktionen tatsächlich mit der Genesis von Enzymreaktionen in Zusammenhang stehen.

<sup>34</sup> F. PATAT, *Abh. Akad. Wiss. Lit. Mainz, Math.-Naturw. Klasse 1960*, 279.

# Über den sterischen Bau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe<sup>1</sup>

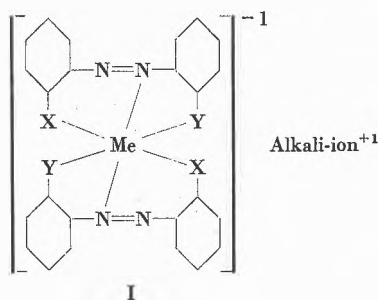
Von G. SCHETTY

Forschungslaboratorien der J. R. GEIGY AG, Farbstoffabteilung, Basel

Stereochemische Fragen spielen eine hervorragende Rolle in der Steroidchemie. Im Farbstoffgebiet sind sie weniger geläufig, obwohl zwar in Intervallen immer wieder Überlegungen über sterische Gegebenheiten und Voraussetzungen auftauchen, die z. B. mit gewissen färberischen Eigenschaften erfüllt sein müssen. Ich erinnere beispielsweise an die Planarität von substantiven Azofarbstoffen aus der Benzidinreihe, die im Zusammenhang mit dem Ziehvermögen auf Baumwolle steht.

Wir wollen heute eine völlig andere stereochemische Frage behandeln, die jüngstens in einer aktuellen Farbstoffklasse, bei den 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, aufgetaucht ist und die experimentell beantwortet werden konnte.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe sind Chrom- oder Kobalt(III)-Komplexe (andere koordinativ 6-wertige Metalle spielen keine praktische Rolle) von über die Azogruppe dicyklisch metallisierenden, in *o,o'*-Stellung mit komplexbildenden Gruppen substituierten Azofarbstoffen, z. B. I.



X und Y = komplexbildende Gruppen, die während der Metallisierung je 1 Proton abgespalten haben  
Me = koordinativ 6-wertiges Metall (Cr, Co)

Charakteristisch sind die zwei an ein Metallatom koordinierten Farbstoffmoleküle, der koordinativ gesättigte Charakter des Metallatoms (es sind alle Koordinationsstellen des dreizähligen Komplexbildners beansprucht) und der anionische Charakter. Sulfonsäure-

gruppenfreie 1:2-Komplexfarbstoffe sind neutral reagierende Salze einer starken, einbasischen Säure<sup>2</sup>.

Wir wollen diskutieren, inwieweit wir heute die sterische Lage der Koordinationsstellen bestimmen können.

Die Valenzstellen von Kobalt und Chrom decken sich nach WERNER mit den Spitzen eines Oktaeders, in dessen Zentrum das Metallatom sitzt.

Planare Anordnung, die Besetzung der Spitzen eines Hexagons muß ausgeschlossen werden. P. PFEIFFER und S. SAURE<sup>3</sup> konnten den räumlichen Bau der 1:2-Komplexe durch Spaltung in zwei optisch aktive Antipoden tatsächlich beweisen.

Grundsätzlich sind zwei Möglichkeiten denkbar, nach welchen die beiden dreizähligen Azofarbstoffe das Valenzoktaeder besetzen können:

1. Die beiden Azofarbstoffe stehen senkrecht zueinander (Abb. 1). Diese Anordnung nennen wir nach den Autoren<sup>4,5</sup>, die sie postuliert haben, DREW-PFITZNER-Anordnung.

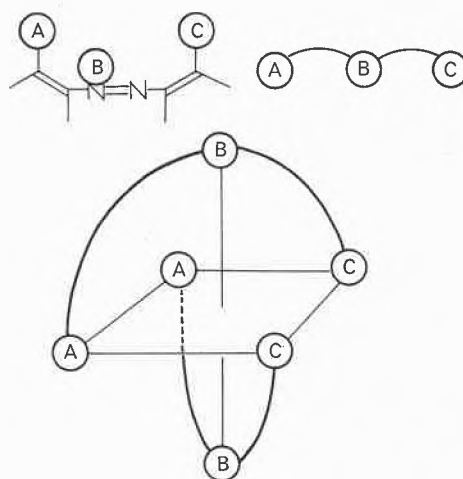


Abb. 1. DREW-PFITZNER-Anordnung von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen (Symbol  $\perp$ )

2. Die beiden Azofarbstoffe stehen parallel zueinander, nach ihrem Autor<sup>3</sup> PFEIFFER-Anordnung oder, da ihre Struktur «sandwichartig» ist, Sandwich-Anordnung genannt (Abb. 2).

<sup>1</sup> Nach einem an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 29. Februar 1964 in Bern gehaltenen Vortrag. Zusammenfassende Darstellung von G. SCHETTY und W. KUSTER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2193. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 809. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1026. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1095. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1473. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1132. F. BEFFA, P. LIENHARD, E. STEINER und G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1369. G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 921.

<sup>2</sup> G. SCHETTY, *J. Soc. Dyers Colour.* 71 (1955) 705.

<sup>3</sup> P. PFEIFFER und S. SAURE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74 (1941) 935.

<sup>4</sup> H. D. K. DREW und R. E. FAIRBAIRN, *J. Chem. Soc.* 1939, I, 829.

<sup>5</sup> H. PFITZNER, *Angew. Chem.* 62 (1950) 244.

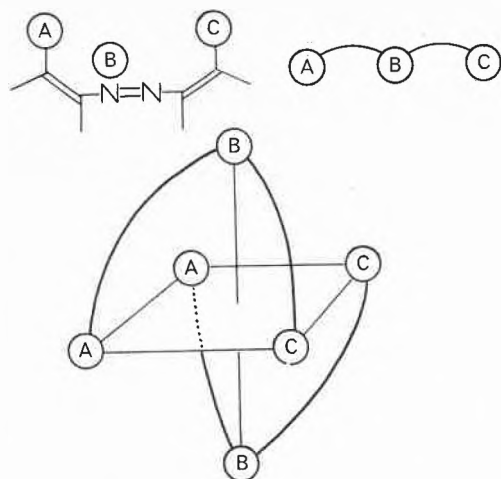


Abb. 2. PFEIFFER- oder Sandwich-Anordnung (Symbol //)

Während die DREW-PFITZNER-Anordnung außer dem Spiegelbildisomeren keine stereomeren Formen zuläßt, entstehen durch Vertauschen der Valenzstellen A, B und C in der Sandwich-Anordnung insgesamt fünf stereomere Formen (Abb. 3).

PFEIFFER hat ausdrücklich betont, daß er keinerlei Beobachtungen gemacht hatte, welche auf die Existenz solcher Stereoisomere hätten hindeuten können. Er läßt dann auch die Frage nach dem sterischen Aufbau der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe vollkommen offen. In der umfangreichen Literatur, die innerhalb der letzten fünfzehn Jahre erschienen ist, also während der Zeitspanne, in welcher diese Farbstoffklasse praktisch Bedeutung erlangt hat, wird ausschließlich die senkrechte, die DREW-PFITZNER-Anordnung der Farbstoffe, als die einzig wahrscheinliche verwendet.

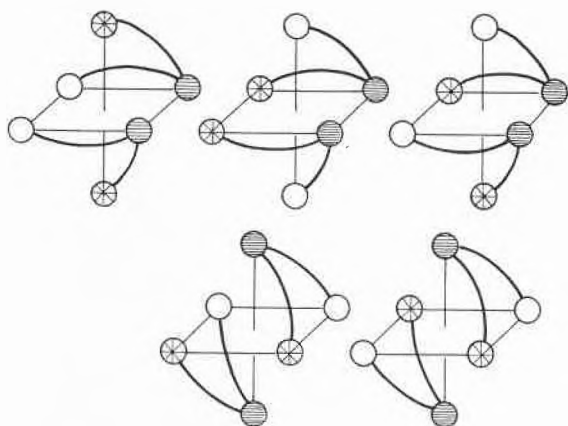
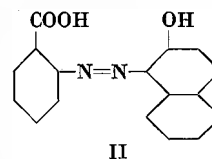


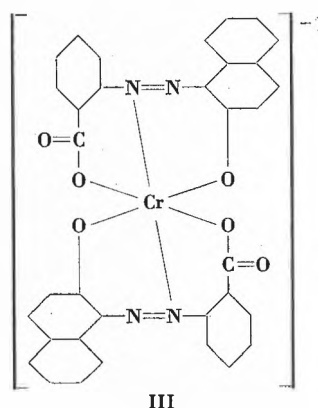
Abb. 3. Die fünf Sandwich-Komplexe Die Koordinationsstellen:

- = A
- = B (N-Atom)
- ⊗ = C

Anläßlich von Chromierstudien am Monoazofarbstoff Anthranilsäure →  $\beta$ -Naphthol (II) konnten wir im Chromatogramm mehrere Zonen beobachten, die sich zum



Teil erheblich durch ihre Farbe unterscheiden und die vorerst unerklärlich blieben. Die auf präparativ chromatographischem Wege isolierten Zonen, es waren deren vier, entsprechen auf Grund ihrer Elementaranalysen dem 1:2-Cr-Komplex der Formel III.



Titrationen, die der eines neutralen Salzes einer starken Säure mit einer starken Base entsprachen, beweisen ihren koordinativ gesättigten Charakter: Partiiell offene Komplexe hätten Hydroxokomplexe ergeben, die ein Puffergebiet hätten erkennen lassen müssen. Jeder einzelne Komplex bildet beim Erhitzen in einem Lösungsmittel, wie Methanol oder Wasser, die anderen wieder aus, wobei jeweils auch der 1:1-Cr-Komplex und der metallfreie Monoazofarbstoff entstehen. Diese Umwandlungen können daher nach dem Schema



- F - Cr - F = 1:2-Cr-Komplex
- F - Cr = 1:1-Cr-Komplex
- F = metallfreier Farbstoff
- Cr = Cr(III)-Ion (in komplexer Form)

verstanden werden.

Aus dem Verhalten dieser bewiesenermaßen isomeren Komplexe schlossen wir auf stereoisomere Sandwich-Formen.

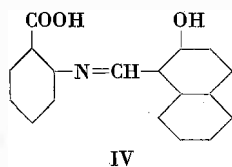
Analoge 1:2-Cr-Komplexe aus der *o,o'*-Dihydroxy-azoreihe, z. B. der 1:2-Cr-Komplex aus diazotiertem 2-Aminophenol →  $\beta$ -Naphthol, schienen im Chromatogramm einheitlich. Wir vermuteten zuerst, die besagten stereochemischen Unterschiede würden in den *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen chromatographisch nicht mehr

manifest, und untersuchten daher eine größere Anzahl von ausgesprochen asymmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen, d.h. solchen Azofarbstoffen, die im Diazorest oder im Rest der Kupplungskomponente größere Reste von polarem Charakter enthalten. Diese Substituenten, am äußeren Ende eines Hebels sitzend, machen die durch die Verschiebung der Valenzstellen am Valenzoktaeder entstehenden Abstandsunterschiede der beiden Azofarbstoffmolekeln in übersetztem Maße mit und sollten dadurch chromatographisch sich auswirkende Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren ergeben. Da wir jedoch in keinem einzigen Falle Isomere feststellen konnten, schließen wir hier auf die DREW-PFITZNER-Anordnung.

Auf Grund unserer an einer großen Zahl von Einzelindividuen durchgeführten Untersuchungen kommen wir vorerst zu folgender Regel:

In Sandwich-Anordnung koordinieren alle diejenigen Diarylazofarbstoffe, die mit dem Metallatom (Cr oder Co) zwei annellierte 6-Ringe ausbilden (Tabelle 1).

Die gleiche Regelmäßigkeit gilt auch für Azomethin-farbstoffe: Beispielsweise bildet der Azomethin-farbstoff IV 3 isomere 1:2-Cr-Komplexe in Sandwich-Anordnung aus.



Schließlich konnten wir diese Regel auch bei den 1:2-Co-Komplexen aus dreizähligen Formazanfarbstoffen nachweisen. Beispielsweise konnten zwei Sandwich-Komplexe der Formel V gefaßt werden.

In der DREW-PFITZNER-Anordnung, die keine stereomeren Formen zuläßt, koordinieren diejenigen Azofarbstoffe, welche annellierte 5- und 6-Ringe ausbilden (Tabelle 2).

Entsprechende Azomethin-1:2-Komplexe verhalten sich gleich.

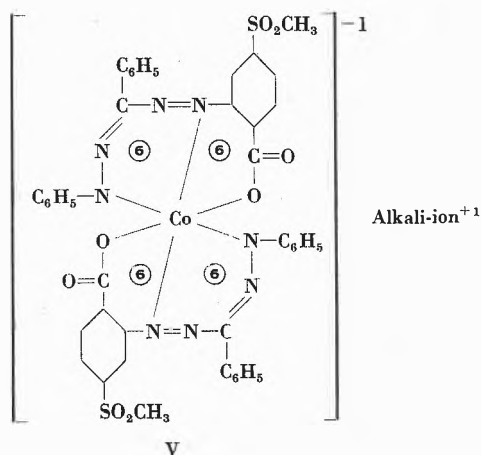


Tabelle 1. Komplexe in Sandwich-Anordnung

X-Y	Z
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$= -\text{O}-$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$= -\text{NH}-$
$\begin{array}{c} -\text{SO}_2-\text{N}- \\   \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	$= -\text{O}-$
$\begin{array}{c} -\text{CO}-\text{N}- \\   \\ \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	$= -\text{O}-$

Liegen diesen Regeln verständliche Gegebenheiten zugrunde?

Das Koordinierungssystem wird dem Farbstoff durch Winkelgrößen zwischen seinen Koordinationsstellen und deren Abstände bestimmt.

Aus idealisierten Modellen der beiden Koordinationsprinzipien wird ersichtlich, daß die drei koordinierenden Atome A, B und C der Farbstoffmolekel ein gleichschenkeliges Dreieck im Falle der  $\perp$ -Anordnung ausbilden (Abb. 4). In den Sandwichen ( $\parallel$ ) dagegen stellen sie die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks vor (Abb. 5).

Mit Werten von Atomabständen und Winkeln aus nächstliegenden Beispielen aus der Literatur haben wir

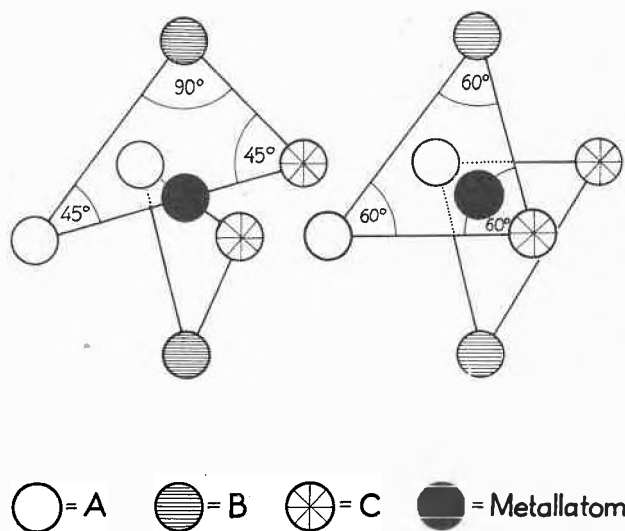
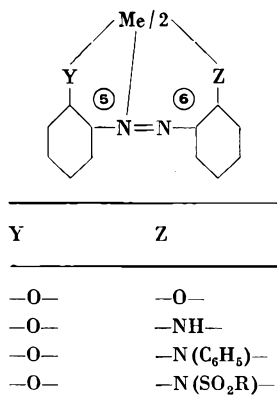


Abb. 4.  $\perp$ -Typus

Abb. 5.  $\parallel$ -Typus

Anordnung der Valenzstellen im Valenzoktaeder (perspektivische Darstellung)

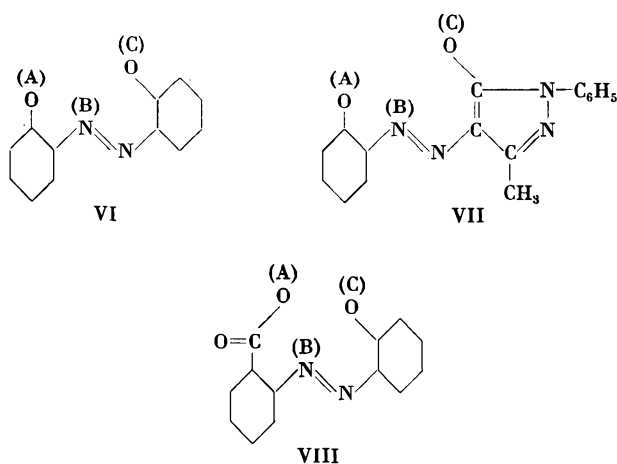
Tabelle 2. Komplexe in DREW-PFITZNER-Anordnung



für drei Farbstoffe auf graphischem Wege die Winkel und Abstände der Koordinationsstellen A, B und C und daraus die Abweichungen von den Werten, wie sie das Idealoktaeder erfordert, ermittelt (Tabelle 3).

Farbstoff VI, ein *o,o'*-Dihydroxydiarylazofarbstoff: Kritisch ist zweifellos der Abstand CA, der für die ⊥-

Tabelle 3



	VI		VII		VIII	
	⊥	//	⊥	//	⊥	//
$\overline{AB}$	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,1 Å	-0,4 Å	-0,4 Å
$\overline{BC}$	-0,3 Å	-0,3 Å	+0,1 Å	+0,1 Å	-0,3 Å	-0,3 Å
$\overline{CA}$	-0,2 Å	+1,0 Å	+0,3 Å	+1,5 Å	-1,3 Å	-0,1 Å
$\sphericalangle CAB$	-5,5°	-20,5°	-1,5°	-16,5°	+12°	+6°
$\sphericalangle ABC$	+2,5°	+32,5°	+4°	+34°	-24°	+6°
$\sphericalangle ACB$	+3°	-12°	-2,5°	-17,5°	+12°	-3°
Total	11°	65°	8°	68°	48°	12°
Beobachtet	+	-	+	-	-	+

Anordnung um 0,2 Å zu klein ist, für die // -Anordnung ist er jedoch um 1,0 Å zu groß. Die kritischen Winkel weichen recht wenig für den Fall der ⊥ -Anordnung, jedoch viel für die // -Anordnung ab. Beobachtet haben wir jeweils nur die ⊥ -Anordnung, was recht gut mit der Geometrie des Azofarbstoffs in Einklang steht.

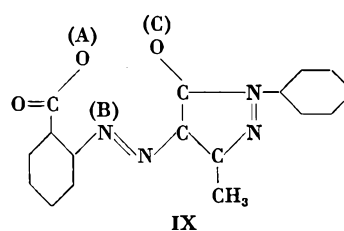
Farbstoff VII, ein *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff aus der Arylazopyrazolonreihe, stimmt geradezu ideal mit der ⊥ -Form überein, während er sehr stark von den Voraussetzungen für die // -Form abweicht. Beobachtet haben wir hier nur die ⊥ -Form.

Farbstoff VIII, ein Carboxy-*o'*-hydroxy-diarylazofarbstofftypus, für den wir die // -Form postuliert haben, stimmt umgekehrt sehr schlecht für die ⊥ -Form und sehr gut für die // -Form.

Damit ist gezeigt, daß die aufgestellten Regeln - «5/6-Ring = ⊥ -Form, 6/6-Ring = // -Form» - auf einfachen geometrischen Gegebenheiten fußen. Sie gelten jedoch, wie ausdrücklich betont, nur für Diarylazofarbstoffe. Ersetzt man hingegen in einem *o*-Carboxy-*o'*-hydroxydiarylazofarbstoff einen Arylrest durch einen 5-Ring, so entstehen neue geometrische Verhältnisse: Der kritische Abstand AC und der Winkel ABC werden größer und nähern sich den für die DREW-PFITZNER-Anordnung passenden Werten. Für den Farbstoff Anthranilsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IX) haben wir folgende Werte ermittelt (Tabelle 4).

Diese auf graphischem Wege ermittelten Atomabstände und Winkel passen weder für das eine noch für das andere System. Charakteristisch sind indessen der zu große Abstand AC für die Sandwich-Anordnung bzw. der zu geringe Abstand für die DREW-PFITZNER-Anordnung.

Tabelle 4



	Abweichungen von	
	⊥	//
$\overline{AB}$	- 0,4 Å	- 0,4 Å
$\overline{BC}$	+ 0,1 Å	+ 0,1 Å
$\overline{CA}$	- 0,9 Å	+ 0,3 Å
$\sphericalangle CAB$	+17,3°	+ 2,5°
$\sphericalangle ABC$	-20,5°	+ 9,5°
$\sphericalangle BCA$	+ 3°	-12°
Total	41°	24°
Beobachtet	+	(+)

Das Farbstoffmolekül muß für die Sandwich-Anordnung in Richtung *A-C* zusammengedrückt, für die DREW-PFITZNER-Anordnung hingegen in der gleichen Richtung auseinandergezogen werden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das zusammengedrückte Molekül spannungsreicher sein muß als das gespreizte. Tatsächlich fanden wir, daß dieses Farbstoffsystem überwiegend in der DREW-PFITZNER-Form koordiniert. Nur in sehr geringen Mengen (weniger als 1%) konnten wir äußerst labile Sandwich-Komplexe nachweisen.

Dieser Farbstofftypus, gewissermaßen auf der Kippe für die eine oder die andere Koordinationsweise, reizte wegen seiner Mittelstellung zu weiteren Versuchen, und wir wandten uns der Untersuchung von im Anthranilsäurerest substituierten 1:2-Cr-Komplexen von diesem Pyrazolonazofarbstofftypus zu und kamen dabei zu einem interessanten Ergebnis.

Sitzt eine Methylgruppe in *o*-Stellung zur Azo- oder zur Carboxylgruppe, so entstehen Sandwich-Komplexe. In allen anderen Stellungen des Farbstoffmoleküls bleibt die Methylgruppe ohne Einfluß, d.h. der Farbstoff koordiniert wie der nichtsubstituierte in der DREW-PFITZNER-Anordnung. Diese Verhältnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die auffallende Beeinflussung der Koordinationsart durch die Methylgruppe kann zwanglos aus einer Veränderung der Atomabstände und der Winkel zwischen dem Phenylkern und der Azo- bzw. Carboxylgruppe durch den nucleophilen Substituenten verstanden werden.

In Einklang dazu steht das Faktum, daß ein elektrophiler Rest, wie z.B. die Nitrogruppe in 3-Stellung des besprochenen Farbstoffs, wieder den DREW-PFITZNER-Komplex ausbilden läßt. Andererseits beeinflussen die Methoxygruppe oder ein Chloratom als Substituenten in 3-Stellung wiederum im Sinne der Bildung von Sandwich-Komplexen.

Tabelle 5. Koordinationsweise der 1:2-Cr-Komplexe

CH <sub>3</sub> in Stellung	Beobachtete Komplexe
	1 //
3	Spuren 2
4	1 Spuren
5	1 Spuren
6	3
4'	1 Spuren

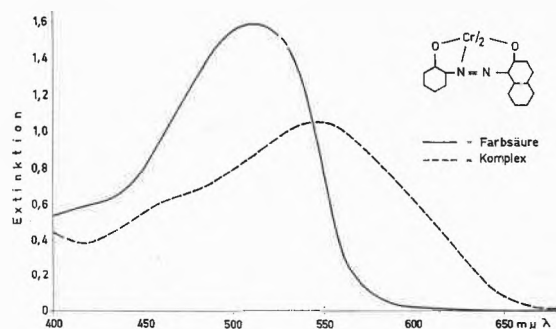


Abb. 6. In Methanol. Konzentration für Farbsäure  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l, für Komplex  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Alle in der Tabelle 5 angeführten 1:2-Cr-Komplexe haben die gleiche Summenformel und stellen einfache Stellungsisomere hinsichtlich der Methylgruppe vor. Als sehr naheliegende Verbindungen ermöglichen sie kritische Vergleiche der Sandwich- mit der DREW-PFITZNER-Form. Alle bisher an chemisch sehr verschiedenen 1:2-Komplexen gemachten Experimente lassen hier bündigere Schlüsse zu. So kann auch hier wieder gezeigt werden, daß die als DREW-PFITZNER-Formen angesprochenen Komplexe auch bei längerem Sieden in Lösungsmitteln einheitlich bleiben und dabei nicht Spuren von 1:1-Cr-Komplexen oder metallfreier Farbstoffe, die sicheren Zeichen der Isomerisation, ausbilden. Andererseits bilden die als Sandwich-Formen angesprochenen Komplexe beim Erhitzen in Lösungsmitteln jeweils wieder Isomere aus und lassen dabei deutlich die Spuren der 1:1-Komplexe bzw. metallfreien Farbstoffe erkennen. Besondere Aussagekraft haben diese Versuche mit den Komplexen aus dem «3-Methyl-2-amino-benzoesäurefarbstoff», der zwei Sandwich-Formen und zusätzlich noch, allerdings nur in Spuren, die DREW-PFITZNER-Form liefert. Aufschlußreich sind die Absorptionsspektren: Die DREW-PFITZNER-Komplexe besitzen im sichtbaren Bereich meistens ein Absorptionsspektrum, das durch einen einfachen, sinusähnlichen Hügel charakterisiert ist (z.B. Absorptionsspektren von 2-Aminophenol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthol bzw. dessen 1:2-Cr-Komplexes, Abb. 6).

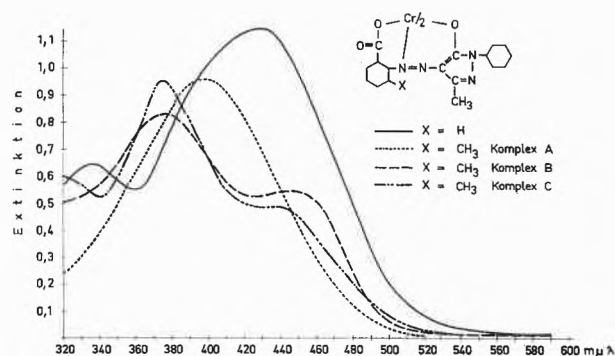


Abb. 7. In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l (für Komplex A unbekannt)

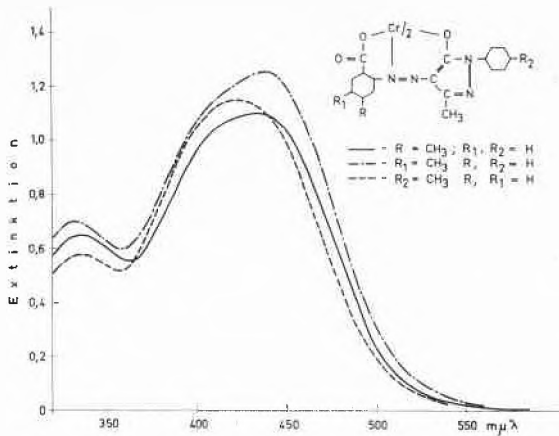


Abb. 8. In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

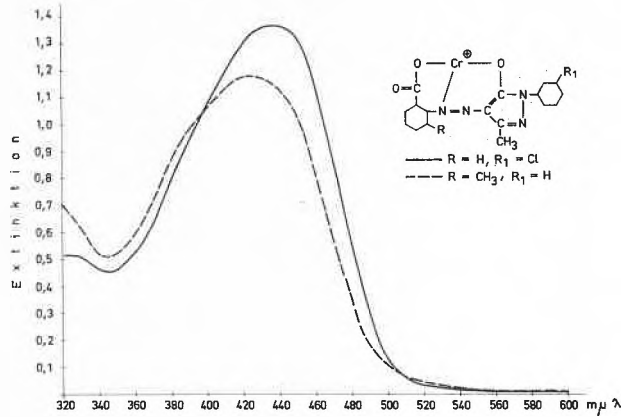


Abb. 10. In Äthanol. Konzentration  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

Charakteristisch sind die Verbreiterung des Absorptionsgebietes und die Verschiebung des Maximums gegenüber dem nichtmetallisierten Farbstoff.

Bei den meisten der als Sandwich-Formen angesprochenen Komplexe konnte dagegen ein anderer Kurvenverlauf beobachtet werden. Das Maximum ist entweder in ein Haupt- und in ein Nebenmaximum aufgespalten, oder es ist von einer Inflexion gefolgt oder auch nur sehr stark verbreitert, so daß in jedem Fall die Ähnlichkeit mit einem Sinus verschwunden oder stark verwischt ist.

In Abb. 7 sind Absorptionsspektren von DREW-PFITZNER-Komplexen ( $X = H$  und  $X = CH_3$ , Komplex A) denen von Sandwich-Komplexen ( $X = CH_3$ , Komplexe B und C) gegenübergestellt, während Abb. 8 die Spektren der in der DREW-PFITZNER-Form koordinierten «4-, 5- und 4'-Methyl-Komplexe» (Tabelle 5) wiedergibt.

Wie können diese markanten Unterschiede zwischen den Absorptionskurven gedeutet werden?

Betrachten wir die Schwingungsrichtung in unseren Azofarbstoffen und definieren sie als parallel zu den Koordinationsstellen A-C verlaufend und zeichnen die Schwingungsrichtungen der beiden Farbstoffe in die Projektion des Oktaeders ein, so erhalten wir die gegenseitige Lage der beiden Schwingungen (Abb. 9).

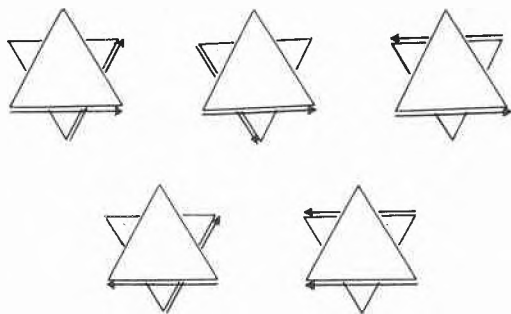


Abb. 9. Die gegenseitige Lage der Schwingungsrichtungen der beiden Azofarbstoffe in Sandwich-1:2-Komplexen

Die parallel verlaufenden, gleichgerichteten Schwingungen können koppeln. Die Folge davon ist ein aufgespaltenes Maximum. Bei den parallel verlaufenden, entgegengesetzt gerichteten Schwingungen tritt keine Kopplung ein. Bei den sich kreuzenden Schwingungen ist schwache Kopplung und damit Beeinflussung des Spektrums möglich. Praktisch werden in keinem Falle parallele, sondern nur annähernd parallele Lagen der Schwingungsebenen und Richtungen vorhanden sein, so daß weder die ideale Kopplung noch der Fall völligen Ausbleibens einer Interferenz der Schwingungen angenommen werden darf. Unsere Darstellungen wollen daher nur als rein qualitative und stark simplifizierende Aussagen verstanden sein.

Nach diesen Feststellungen und Überlegungen drängt sich auf, das Absorptionsspektrum eines 1:1-Chromkomplexes, in welchem die Sandwich-Anordnung des 1:2-Komplexes vorgebildet ist, zu betrachten. Denn,

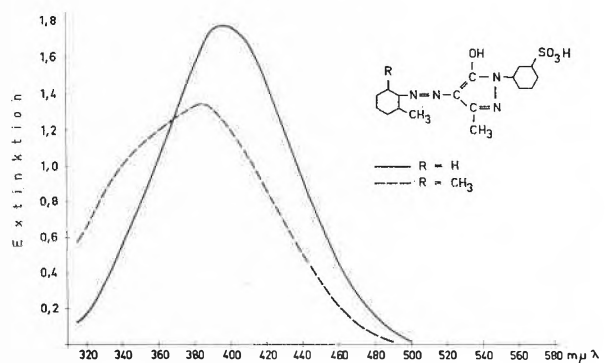
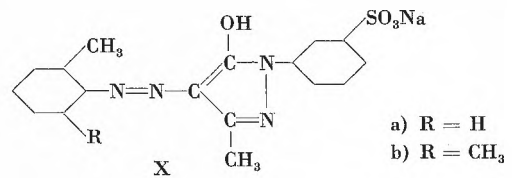


Abb. 11. In Methanol. Konzentration  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

sind unsere Interpretationen richtig, wonach von der Sinusform abweichende Absorptionsspektren durch Kopplung der Schwingungen der beiden Farbstoffmoleküle zustande gekommen sind und damit die Sandwich-Anordnung zu beweisen vermögen, so sollte der 1:1-Cr-Komplex, dem ja naturgemäß das zweite Farbstoffmolekül und damit jegliches Koppeln seiner Schwingung fehlt, in ungestörtem Sinusverlauf absorbieren, was nun auch tatsächlich der Fall ist (Abb. 10). Im Prinzip sind sich die Kurven der 1:1-Cr-Komplexe Anthranilsäure → Phenyl-methyl-pyrazolon (⊥-Form vorgebildet) und 3-Methyl-2-amino-1-benzoesäure → Phenyl-methyl-pyrazolon (// -Form vorgebildet) gleich, und damit ist auch nachgewiesen, daß die beschriebenen Veränderungen der Absorptionskurven auf einer Interferenz zwischen den beiden Farbstoffmolekülen, die nur in der Sandwich-Anordnung möglich ist, beruhen. Die herabgesetzte Extinktion und das gegen den kurzwelligen Bereich verschobene Maximum des Methylantranilsäurefarbstoffs ist Ausdruck einer sterischen Resonanzdämpfung, wie sie in gleicher Weise auch in dem metallfreien Farbstoff Xb gegenüber Xa manifest wird (Abb. 11).

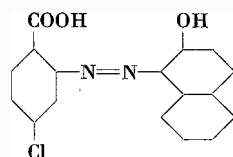
Welche Regeln gelten nun für gemischte Komplexe, d. h. für 1:2-Komplexe aus einem im ⊥- und einem im // -System koordinierenden Farbstoff? Lassen sich durch Anlagern eines metallisierbaren dreizähligen Azofarbstoffs an einen 1:1-Cr-Komplex beliebig gemischte Komplexe in der Sandwich- oder DREW-PFITZNER-Anordnung erzeugen, d. h. wird in jedem Falle die sterische Anordnung des Endproduktes, des 1:2-Komplexes, von der sterischen Anordnung des 1:1-Komplexes diktiert? Unsere Versuche können diese Frage mit folgenden Regeln beantworten:

Tabelle 6

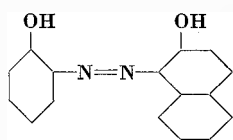
$F^* - Cr + F_1^* = F^* - Cr - F_1^*$	in // -Form
$F^* - Cr + F_1 = F^* - Cr - F_1$	in ⊥ -Form
$F - Cr + F_1 = F - Cr - F_1$	in ⊥ -Form
$F - Cr + F_1^* = F - Cr - F_1^*$	in ⊥ -Form

F\* bzw. F<sub>1</sub>\* = Farbstoffe, die für sich 1:2-Komplexe in // -Form bilden.  
 F bzw. F<sub>1</sub> = Farbstoffe, die für sich 1:2-Komplexe in ⊥ -Form bilden.

Konkrete Beispiele:

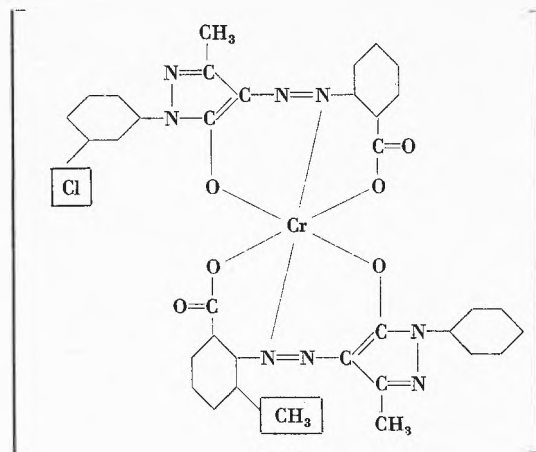


XI = F\* (ergibt symmetrische // -1:2-Komplexe)



XII = F (ergibt einen symmetrischen ⊥ -1:2-Komplex)

- $F^* - Cr + F^* = XI - Cr - XI$  (4 // -Komplexe)
- $F^* - Cr + F = XI - Cr - XII$  (⊥ -Komplex)
- $F - Cr + F^* = XII - Cr - XI$  (⊥ -Komplex)
- $F - Cr + F = XII - Cr - XII$  (⊥ -Komplex)



XIII

stoffs an einen 1:1-Cr-Komplex beliebig gemischte Komplexe in der Sandwich- oder DREW-PFITZNER-Anordnung erzeugen, d. h. wird in jedem Falle die sterische Anordnung des Endproduktes, des 1:2-Komplexes, von der sterischen Anordnung des 1:1-Komplexes diktiert? Unsere Versuche können diese Frage mit folgenden Regeln beantworten:

Allgemein gilt, daß Farbstoffe, welche die DREW-PFITZNER-Form eingehen, sich die Sandwich-Form nicht aufzwingen lassen. Umgekehrt lassen sich Farbstoffe, welche Sandwich-Komplexe bilden, ohne weiteres die DREW-PFITZNER-Form aufzwingen. Die vier Kombinationsmöglichkeiten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Es war nun interessant, den in Sandwichen koordinierenden «3-Methylantranilsäurefarbstoff» mit einem in der DREW-PFITZNER-Form koordinierenden «Anthranilsäure → Pyrazolonfarbstoff» als Mischkomplex XIII in die ⊥ -Anordnung zu bringen und die Adsorptionsspektren

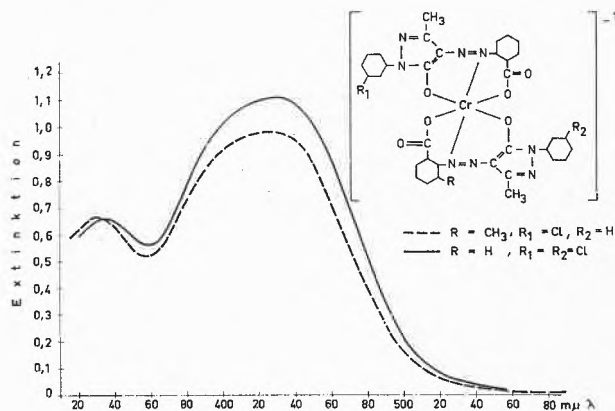


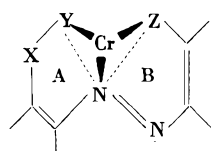
Abb. 12. <sup>6</sup> In Methanol. Konzentration  $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

<sup>6</sup> Die Wahl von 3'-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon (A) anstelle des Phenyl-methyl-pyrazolons (B) geschah aus analytischen Gründen (Markierung des zweiten Farbstoffs). Die Absorptionsspektren der 1:2-Cr-Komplexe aus Anthranilsäure → A bzw. B sind nahezu identisch.

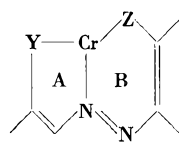
des Mischkomplexes ( $R = CH_3$ ,  $R_1 = Cl$ ,  $R_2 = H$  in Abb.12) mit dem des einheitlichen, symmetrischen DREW-PFITZNER-Komplexes ( $R = H$ ,  $R_1 = R_2 = Cl$  in Abb.12) zu vergleichen: Die beiden Absorptionsspektren unterscheiden sich nur noch unwesentlich voneinander. Eben ist noch der die Resonanz dämpfende Einfluß, wie er vom «Methylantranilsäurefarbstoff» herrührt, erkennbar. Der krasse Unterschied zwischen den Spektren der beiden symmetrischen 1:2-Komplexe, wie er in Abb.7 zum Ausdruck kommt, ist aufgehoben, d.h. die Nebenmaxima des «Methylantranilsäurefarbstoffs» sind verschwunden.

Nach diesem in durchsichtiger Weise die Gültigkeit der Zusammenhänge zwischen sterischer Anordnung und Absorptionsspektren demonstrierenden Beispiel möchten wir kurz die Frage der Komplexstabilität berühren.

Ganz allgemein sind die Sandwich-Komplexe labiler als die DREW-PFITZNER-Komplexe. Ihr Isomerisiervermögen ist u.a. Ausdruck ihrer relativen Labilität, welche wir darauf zurückführen, daß die das Metallatom enthaltenden beiden Heterozyklen A und B (XIV) nicht planar, sondern geknickt sind (Falz in Richtung



XIV



XV

$N \cdots Y$  und  $N \cdots Z$ ), womit diese Ringsysteme ihren aromatischen Charakter eingebüßt haben. Im Gegensatz dazu liegen die entsprechenden Ringsysteme der DREW-PFITZNER-Komplexe (XV) in einer Ebene und sind daher resonanzfähig.

### Zusammenfassung

1. Dreizählige Azo-, Azomethin- und Formazanfarbstoffe können nach zwei verschiedenen Prinzipien zu 1:2-Metallkomplexen koordinieren, und zwar zu Komplexen, in denen die beiden Farbstoffe a) senkrecht zueinanderstehen (= DREW-PFITZNER-Komplexe) b) parallel zueinander liegen (= Sandwich-Komplexe).
2. Die Koordinationsweise wird durch die Geometrie der koordinierenden Farbstoffe bestimmt.
3. Die DREW-PFITZNER-Anordnung läßt nur ein einziges enantiomorphes Paar zu, während die Sandwich-Anordnung deren fünf zuläßt. Solche stereomeren Komplexe unterscheiden sich deutlich durch ihre Farbe, Stabilität, Löslichkeitseigenschaften und chromatographisches Verhalten. – Die Sandwich-Komplexe isomerisieren beim Erhitzen in Lösungsmitteln.
4. Die DREW-PFITZNER-Komplexe ergeben im allgemeinen ein Absorptionsspektrum, das durch einfachen Sinus ähnlichen Verlauf im Sichtbaren gekennzeichnet ist. Im Gegensatz dazu weisen die Sandwich-Komplexe im sichtbaren Bereich ein zweites Maximum oder eine Schulter auf.

### KURZE MITTEILUNGEN

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

## Dosage de submicro-traces par polarographie à redissolution anodique\*

### Introduction

Dans la polarographie classique on réduit une substance en solution sur une goutte de mercure dont le volume est très petit par rapport au volume de la solution. La hauteur du palier limite de diffusion est proportionnelle à la concentration de la substance dans la solution. La polarographie classique est d'autant plus sensible que la substance à déterminer est contenue dans un volume plus petit, ce qui revient à dire que la concentration est plus grande.

Afin d'augmenter la sensibilité de la polarographie KEMULA a proposé de concentrer d'abord le métal dans

la goutte de mercure puis de le redissoudre ce qui permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur de 100. C'est la polarographie par redissolution anodique qui s'effectue en deux temps:

1. On réduit le cation métallique sous forme d'amalgame à la surface du mercure. Le métal est déposé en une couche concentrée à la surface de la goutte. Cette préélectrolyse est effectuée à potentiel contrôlé correspondant au palier de diffusion de l'élément à déposer et pendant une durée convenable d'autant plus longue que l'élément à déposer est plus dilué.
2. On redissout le métal. Pour cela on ramène le potentiel vers des valeurs moins négatives à vitesse constante et l'on enregistre la courbe de la variation de

\* Communication faite devant la Société Chimique de Genève le 8 mai 1964.

l'intensité en fonction du potentiel. L'électrode fonctionne alors en anode. La courbe présente un maximum de courant quand l'arrivée du métal dans la goutte de mercure ne peut plus compenser sa perte par oxydation. Le courant maximum est proportionnel à la concentration du métal dans la goutte de mercure et cette concentration est grande car le volume de la goutte est petit. Le courant maximum est aussi proportionnel à la concentration du cation métallique dans la solution.

### Electrodes

Dans nos essais nous avons travaillé avec une électrode à goutte de mercure posée obtenue au moyen d'un dispositif semblable à celui qui a été défini par KEMULA. Cette électrode à goutte de mercure posée est plus stable que l'électrode à goutte de mercure pendante.

### Résultats

Nous avons travaillé avec des solutions de cadmium dans les conditions suivantes:

- électrolyte de base: chlorure de potassium N/10.
- électrolyse effectuée à  $-1,0$  Volt pendant une durée convenable, la solution étant agitée au moyen d'un agitateur magnétique.
- redissolution anodique: on fait varier le potentiel de  $-1,0$  à  $0$  Volt.
- l'oxygène est éliminé par barbotage d'azote.
- la température ayant une influence importante sur l'intensité maximum du courant de redissolution nous avons travaillé à température constante.

Par cette méthode nous avons pu doser une concentration de cadmium de  $1 \text{ ng/ml}$  ( $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$ ) et détecter une concentration de cadmium de  $0,1 \text{ ng/ml}$ . Les polarogrammes de redissolution anodiques obtenus avec des solutions de cadmium de  $1$  à  $7 \text{ ng/ml}$  sont rassemblés dans le graphique 1. Les maxima du plomb et du zinc sur ces polarogrammes sont dus aux traces de ces éléments contenues dans l'électrolyte de base.

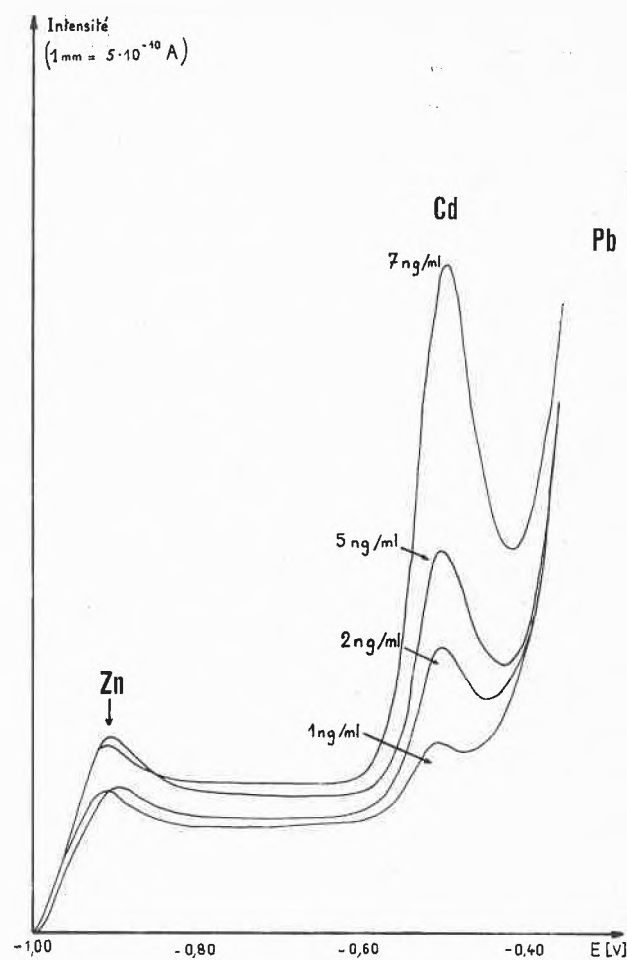


Fig. 1

### Conclusions

La polarographie par redissolution anodique est une méthode très sensible qui possède une certaine sélectivité. L'électrolyse étant effectuée à potentiel contrôlé, un choix des métaux déposés basé sur l'ordre des facilités de réduction est possible.

E. MARTIN, D. MONNIER, W. HAERDI et J. SELZ  
Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université, Ecole de Chimie de Genève

## Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen

### 2. Mitteilung\*

Farbnachweise für Phenylharnstoff-Derivate bestehen im allgemeinen darin, daß nach einer alkalischen Spaltung (1 bis 2 Stunden Kochen am Rückfluß) die entstandenen Aniline in Schiffsche Basen oder Azofarb-

\* Eingegangen am 1. Juni 1964. 1. Mitteilung H. G. HENKEL und W. EBING, *J. Chromatogr.* (Amsterdam) 14 (1964) 283-5.

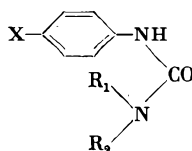
stoffe überführt werden. Diese Spaltung kann, wie LOWEN und BAKER<sup>1</sup> gezeigt haben, auch in verdünnten Säuren vorgenommen werden. So beruhen z. B. die colorimetrischen Bestimmungsmethoden dieser als Herbizide angewendeten Verbindungen auf der Kupplung der diazotierten Aniline mit N-(1-Naphthyl)-äthylendi-

amin<sup>2-7</sup>. Zur Identifizierung auf Papierchromatogrammen verwenden MCKINLEY und MAHON<sup>8</sup> sowie MAJOR<sup>9</sup> dagegen das AgNO<sub>3</sub>-Phenoxyäthanol-Reagens, welches besonders für Cl-haltige Verbindungen Bedeutung hat.

Wir konnten nun feststellen, daß eine zum Anilin führende Spaltung von Phenylharnstoff-Derivaten auf Kieselgel-G-Platten bereits stattfindet, wenn man diese 30 Minuten auf 150° erhitzt. Besprüht man dann mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd\*\*, entstehen gut sichtbare gelbe Flecke. Eine derartige thermische Zersetzung an aktiven Trägermaterialien konnten wir auch bei gaschromatographischen Versuchen mit diesen Verbindungen beobachten. So erhält man von Monuron und Diuron jeweils nur ein relativ schwaches Signal, das mit dem von 4-Chlor- bzw. 3,4-Dichlor-anilin identisch ist. Während hierbei das entstehende Anilin nur zu etwa 5% angezeigt wird, liegt es auf den Dünnschichtplatten zu 40 bis 50% der theoretischen Menge vor. Bei der von BURKE und JOHNSON<sup>10</sup> beschriebenen direkten Gaschromatographie von Monuron, Diuron und Neburon wurden die beobachteten Signale offensichtlich auch von den entsprechenden Anilinen hervorgerufen.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Verbindungen zusammengefaßt. Zur Analyse eines Gemisches durch Trennung der einzelnen Verbindungen kann man ein-

Tabelle 1. Phenylharnstoff-Derivate



Trivialname	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>f</sub> × 100*
Fenuron	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	31
Monuron	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	41
Diuron	3,4-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	53
Monochlorlinuron	4-Cl	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72
Linuron	3,4-Cl <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	79
Neburon	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	77

\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (1:1). Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

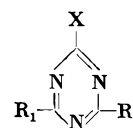
\*\* 1 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ml Äthanol, 3 ml HCl<sup>1,10</sup> und 180 ml 1-Butanol.

- W. K. LOWEN und H. M. BAKER, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1475-9.
- H. Y. YOUNG und W. A. GORTNER, *Anal. Chem.* 25 (1953) 800-2.
- W. E. BLEIDNER, *J. Agr. Food Chem.* 2 (1954) 682-4.
- W. E. BLEIDNER, A. M. BAKER, M. LENITZKY und W. K. LOWEN, *J. Agr. Food Chem.* 2 (1954) 476-9.
- R. L. DALTON und H. L. PEASE, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 377-81.
- H. L. PEASE, *J. Agr. Food Chem.* 10 (1962) 279-81.
- R. BOCK, W. BERNDT und S. GORBACH, *Z. anal. Chem.* 198 (1963) 235-41.
- W. P. MCKINLEY und J. H. MAHON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 42 (1959) 725-34.
- A. MAJOR jr., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 387-90.
- J. BURKE und L. JOHNSON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 348-54.

mal im Fließmittelsystem Chloroform-Nitromethan (1:1) entwickeln und dann nach kurzem Belüften thermisch spalten. Die Erfassungsgrenzen (bezogen auf das Harnstoff-Derivat) liegen bei 1 µg. Andererseits kann man die Substanzen gleich nach dem Auftragen spalten und die entstandenen Aniline in Chloroform-Eisessig (60:1) chromatographieren. Als Sprühreagens wird ebenfalls *p*-Dimethylaminobenzaldehyd verwendet. Nach diesem Verfahren wird die Differenzierungsmöglichkeit zwar eingeschränkt, da die Trennung nur noch nach dem Substituenten am Phenylring erfolgt. Die Nachweisempfindlichkeit ist jedoch auf 0,5 µg erhöht, so daß sich für eine Spurenanalyse die Kombination beider Methoden empfiehlt.

Wir haben in der vorhergegangenen Mitteilung über verschiedene Methoden der Sichtbarmachung von Triazin-Derivaten berichtet. An einer uns jetzt zur Verfügung stehenden größeren Anzahl von Verbindungen dieser Klasse (Tabelle 2) zeigte sich, daß mit dem damals vorgeschlagenen Fließmittelsystem, Chloroform-Diisopropyläther (3:2), keine befriedigende Trennung von Verbindungen mit gleichem X-Substituenten erreicht werden kann. Auch die von STAMMBACH *et al.*<sup>11</sup> angegebenen Systeme führen nur bei Laufstrecken von 12 bis 15 cm mit Laufzeiten von 45 bis 50 Minuten zu einer ausreichenden Trennung. Dagegen lassen sich die OCH<sub>3</sub>- und SCH<sub>3</sub>-substituierten Triazine mit Chloroform-Nitromethan (5:1) gut trennen. Die Flecken wurden wie in früheren Fällen mit Dragendorffschem Reagens bzw. Jodplateat-Lösung sichtbar gemacht. Die Laufzeit beträgt 15 Minuten und die R<sub>f</sub>-Werte sind gut reproduzier-

Tabelle 2. Triazin-Herbizide



Trivialname	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>f</sub> × 100*
Prometon	OCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	42
Atraton	OCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34
Simeton	OCH <sub>3</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26
Prometryn	SCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68
Ametryn	SCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59
Simetryn	SCH <sub>3</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50

R<sub>f</sub> × 100\*\*

Chlorazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80
Ipazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66
Trietazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60
Propazin	Cl	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48
Atrazin	Cl	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37
Simazin	Cl	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28

\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (1:1); Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

\*\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (5:1); Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

<sup>11</sup> K. STAMMBACH, H. KILCHER, K. FRIEDRICH, M. LARSEN und G. SZÉKELY, *Weed Res.* 4 (1964) 64-74.

bar. Das Adsorptionsverhalten innerhalb der Gruppen mit gleichem X-Substituenten ist mit dem bei der Gas-Chromatographie an einer Versamid-900-Kolonne beobachteten identisch<sup>12</sup>.

Für alle Versuche wurden handgegossene, luftgetrocknete Kieselgel-G-Platten, 10 × 20 cm, mit 2 g Kieselgel pro Platte verwendet.

<sup>12</sup> H.G. HENKEL und W. EBING, *J. Gas Chromat.*, im Druck.

Den Firmen Du Pont de Nemours International S. A., Farbwerke Hoechst AG und J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die zur Verfügung gestellten Präparate.

HANNIS G. HENKEL

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung  
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER), Berlin-Dahlem

### Chronique Chronik Cronaca

#### Ehrungen

*Die Priestly-Medaille* der American Chemical Society wurde an Prof. Dr. JOHN C. BAILAR, Universität von Illinois, verliehen. Professor BAILAR ist besonders bekannt durch seine stereochemischen Arbeiten auf dem Gebiete der Komplexverbindungen.

*Der Corday-Morgan-Preis* wurde von der Chemical Society, London, an Prof. Dr. N. BARTLETT, Chemische Abteilung der Universität von Britisch-Kolumbien, verliehen, in Anerkennung seiner Voraussage und Entdeckung der ersten stabilen Verbindung eines Edelgases.

*Der Hanauer-Preis.* Die Hanauer Preisstiftung verlieh einen ersten Preis in der Höhe von 4000 DM und einen zweiten Preis von 2000 DM an Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, für die seit 1954 mit verschiedenen Mitarbeitern seines Instituts veröffentlichten Arbeiten über die Photosynthese von Nitroverbindungen und Oximen und weitere photochemische Arbeiten (eine Übersicht über diese Arbeiten finden sich in *Angew. Chem.* 71 [1959] 229). Damit sollen die für die Praxis wichtigen Ergebnisse des Tübinger Verfahrens zur Caprolactam-Herstellung ausgezeichnet werden.

*Der Nernst-Preis 1964* der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie ist an Dr. H.-D. BECKEY, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Bonn, verliehen worden für seine Untersuchungen über Feldionisation, Desorption, Dissoziation, den Zerfall organischer Moleküle in hohen Feldern und seine Arbeiten zur Weiterentwicklung der Feldionenmikroskopie.

*Die Lavoisier-Medaille.* Anlässlich der Jahreshauptversammlung der Société Chimique de France wurde Dr. W. KLEMM, emeritierter ordentlicher Professor für anorganische Chemie der Universität Münster, mit der Lavoisier-Medaille ausgezeichnet.

*Universität Zürich.* Prof. Dr. ERNST SCHUMACHER tritt auf Ende des Sommersemesters 1964 als Ordinarius für anorganische und analytische Chemie und Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Zürich zurück. Er übernimmt die Leitung des Forschungsdepartementes der Ciba Photochemie in Fribourg-Marly. – PD Dr. A. KRISZTEN wurde zum Titularprofessor für Mathematik befördert.

*Universität Bern.* Prof. Dr. Dr. h.c. PAUL CASPARIS, ehemaliger Ordinarius für Pharmazie und Direktor des Pharmazeutischen Instituts ist im Alter von 75 Jahren gestorben.

*Schweizerisches Krebsforschungsinstitut.* Das 1924 geschaffene westschweizerische Krebsbekämpfungszentrum ist aufgelöst worden, und seine Arbeiten und das Vermögen sind dem neuen «Institut Suisse de Recherches Expérimentales sur le Cancer» übergeben worden. Dieses neue Institut befindet sich im Ge-

bäude der Laboratorien des Kantonsspitals Lausanne und steht unter der Leitung von Professor H. ISLIKER. Bereits haben die Firmen Hoffmann-La Roche, Ciba, Geigy, Kabelwerke Cossonay und Wander AG namhafte Beiträge zugesichert. Die Eidgenossenschaft, die durch Dr. A. SAUTER, Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, im Stiftungsrat vertreten ist, soll um weitere Finanzhilfe angegangen werden. Die schweizerischen Universitäten haben ebenfalls Delegierte ernannt und mehrere Persönlichkeiten der Medizin ihre Mitarbeit zugesichert.

*Technischer Ausschuss für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen.* Als Mitglied der Untergruppe «Lebensmittel» des vom Bundesrat am 14. Februar 1964 geschaffenen technischen Ausschusses für die praktische Anwendung ionisierender Strahlen wurden vom Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement ernannt: Dr. R. FRITZSCHE, Direktor der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil; Dr. R. KÖNZ, Eidgenössisches Veterinäramt, Bern; Oberst H. MESSMER, Stellvertreter des Oberkriegskommissärs, Bern; Dr. A. MISÉREZ, Chemiker, Adjunkt des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Bern; Prof. Dr. H. HOSTETTLER, Universität Bern/Ursina Bern; dipl. Ing. A. KERN, Leiter des Laboratoriums des Schweizerischen Obstverbandes, Zug; Dr. H. R. MÜLLER, Afico S.A., La Tour-de-Peilz; Dr. E. MUNZ, technischer Direktor der Hero Konserven AG, Leuzburg; Dr. H. MÜNDEL, Inrescor AG, Schwerzenbach; O. SCHEITLY, Chef des chemischen Laboratoriums der Firma Suchard Holding S.A., Serrières; PD Dr. H. SOMOGYI, Institut für Ernährungsforschung, Rüslikon; Dr. L. ZOBHIST, Direktor der Firma R. Maag AG, chemische Fabrik, Dielsdorf. Die Ernennung der Mitglieder der Untergruppe «Industrielle Anwendung» wird später erfolgen.

*Eurochemic.* Dr. RUDOLF ROMETSCH (Schweiz) ist als Nachfolger von Dr. ERIC POHLAND (Deutschland) zum Generaldirektor der Eurochemic gewählt worden.

*Grundsteinlegung für eine neue Zementfabrik.* In Cornaux (Neuenburg) ist gegenwärtig die größte Zementfabrik der Schweiz im Entstehen. Die Fabrik, die von der Juracim S.A. gebaut wird, soll im Jahre 1966 dem Betrieb übergeben werden. Die erste Bauetappe sieht eine Produktionskapazität von 200 000 Tonnen Zement im Jahr vor. In einer zweiten Etappe soll die Fabrik auf eine Kapazität von 600 000 Tonnen pro Jahr ausgebaut werden. Die Baukosten betragen über 50 Millionen Franken. Davon werden 4 Millionen für die Installation von Staubreinigungsanlagen verwendet.

† *J. Franck.* Im Alter von 81 Jahren ist Professor J. FRANCK gestorben, der 1925 zusammen mit GUSTAV HERTZ den Nobelpreis für Physik erhielt. Besonders bekannt sind seine grundlegenden Arbeiten über die Anregung und Ionisation von Molekülen durch Elektronenstoß sowie über die Photosynthese.

### Informations Informationen Notizie

Die 144. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft ist auf Freitag, den 9., bis Sonntag den 11. Oktober 1964, festgelegt worden. Sie wird in Zürich in den Räumen der beiden Hochschulen stattfinden. Die Sektions-sitzungen werden am Samstag, den 10. Oktober 1964, abgehalten.

Ein 4. Internationaler Kongreß über chemische Expertisen findet vom 6. bis 12. September 1964 in Athen statt. Nähere Auskunft und die Unterlagen für die Anmeldung sind erhältlich beim Secrétariat du Congrès, Université Technique Nationale d'Athènes, Prof. Dr. G. PARISSAKIS, Patisson 42, Athènes.

Die 6. Industrie-Messe von Charleroi (Belgien) wird vom 18. bis 27. September stattfinden. Folgende Sektoren werden besonders hervorgehoben: Bergbaumaterial, Maschinenbau, Elektrotechnik, Sicherheit im Beruf. Im Rahmen dieser Sonderabteilungen werden Kongresse, Tagungen und Konferenzen abgehalten. Die Organisation besorgt die Société Coopérative de Gestion du Palais des Expositions, Avenue de l'Europe, Charleroi (Belgien).

Internationale Konferenz über Strahlenkonservierung von Lebensmitteln. Die National Academy of Sciences, das National Research Council, das Advisory Board on Military Personnel Supplies und die US Atomic Energy Commission veranstalten vom 27. bis 30. September 1964 eine Internationale Konferenz über die Strahlenkonservierung von Lebensmitteln in Boston (Massachusetts). Interessenten wenden sich an Mr. W. G. PARKS, Executive Director, National Academy of Sciences, National Research Council, 2101 Constitution Avenue, Washington (D. C., USA).

Internationale Ausstellung für Automation und Instrumentierung. In Mailand findet vom 19. bis 25. November 1964 eine internationale Ausstellung für Automation und Instrumentierung statt. Eine im Rahmen dieser Ausstellung vorgesehene Konferenz wird folgende Themen behandeln: Instrumentierung (Transduktoren und Instrumente, Elektronik, ferngesteuerte Messungen, Fernsteuerung, Übermittlungstechnik); Anwendung von automatischen Steuersystemen in der Industrie; Automatische Datenverarbeitung; Neue Techniken in der Automation von chemischen und physikalischen Prozessen; (Kontinuierliche Verfahrenssteuerung, Radioaktive Analyse, Material-Spektrometrie, Gas-Chromatographie, andere Analysenmethoden); Kontrolle der Wirksamkeit industrieller Vorgänge mittels Computers. Näheres ist zu erfahren durch WALTHER von LILIENCRON, Straßburgstraße 15, Zürich.

Reinhaltung der Luft. In Düsseldorf findet vom 5. bis 9. April 1965 ein Kongreß und eine Ausstellung statt, die sich mit dem dringenden Problem der Reinhaltung der Luft befassen. Der Kongreß behandelt in technisch-wissenschaftlichen, fachlich geschlossenen Vortragsreihen den derzeitigen Leistungsstand der Technik und ihre künftigen Aufgaben. Er wird vom Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Kommission «Reinhaltung der Luft» in Zusammenarbeit mit den VDI-Fachgruppen «Staubtechnik» «Heizung und Lüftung» sowie «Haustechnik» vorbereitet. Die Ausstellung wird ein fachlich ausgerichtetes Angebot zeigen und einen Überblick über den internationalen Entwicklungsstand und die Leistungsfähigkeit der für die Luftreinhaltung tätigen Industrie geben. Näheres ist zu erfahren durch den Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, Postfach 10250, 4 Düsseldorf 10.

Internationales Symposium über mikrochemische Techniken. Die Pennsylvania State University wird dieses Symposium vom 22. bis 27. August 1965 in University Park (Pennsylvania, USA), veranstalten. Anfragen betreffend die Anmeldung von Vorträgen und für nähere Auskunft sind zu richten an Mr. HOWARD FRANCIS JR., Vice-Chairman, International Symposium of Microchemical Techniques 1965, c/o Pennsalt Chemicals Corp., 900 First Avenue, King of Prussia (Pennsylvania, USA).

Eine Gesellschaft für Cryobiologie wurde gegründet, um die Forschung auf dem Gebiet der Tieftemperaturbiologie zu fördern und zu verbreiten. Die Gesellschaft möchte Biologen, Physiker, Chemiker und Ingenieure dieses Gebietes zu ihren Mitgliedern zählen, vor allem, wenn sie an Arbeiten wie Gefrieren und Gefriertrocknen von Zellen, Geweben und ganzen Organen Interesse haben. Auskunft erteilt VERNON P. PERRY, Secretary-Treasurer, Society for Cryobiology, 4200 Heathfield Road, Rockville (Maryland, USA).

Die wichtigsten neuen Bücher auf dem Gebiet der Chemie 1963. The Documentation & Supply Centre of Robert Maxwell & Co. Ltd., Oxford (England), und The Documentation & Procurement Centre, Division of Maxwell Scientific International Inc., Long Island City 1 (N.Y., USA), haben ein Verzeichnis von 139 wichtigen Neuerscheinungen auf dem Gebiet der Chemie für das Jahr 1963 zusammengestellt, zum Teil mit Inhaltsangaben und Auszügen aus kritischen Besprechungen. Das Verzeichnis wird auf Anfrage gratis an Interessenten abgegeben.

### Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

#### Photographisches Kolloquium der ETH in Zürich

Sitzung vom 23. Januar 1964

Prof. Dr. H. AMMANN-BRASS (Fribourg), *Bestimmung des Aktivschwefels* (Bericht über die Tätigkeit der Internationalen Arbeitsgemeinschaft zur Normierung der Thiosulfatbestimmung in photographischen Gelatinen)

Anlässlich des letzten Internationalen Kolloquiums über wissenschaftliche Photographie in Zürich (1961) schlug H. BORGINON (Gevaert) vor, einen Vergleich der gebräuchlichen Analysemethoden zur Bestimmung des Thiosulfates in photographischen Gelatinen in die Wege zu leiten und die Organisation der Gemeinschaftsarbeit dem Referenten zu übertragen.

Dieser Anregung folgend, wurde eine Anzahl von Industrielaboratorien, die sich größtenteils über ausgedehnte Erfahrungen auf dem Gebiet der Aktivschwefelanalyse ausweisen konnten, zur Teilnahme eingeladen.

Siebzehn Laboratorien erklärten sich bereit die erforderlichen Analysen durchzuführen. Sechzehn von ihnen haben das Ergebnis der Untersuchungen dem Berichtersteller eingereicht, nämlich: Adox, Agfa, Ansco, Deutsche Gelatine-Fabriken, Ferrania, Forte, Gevaert, Hodgson, Ilford, Kodak-Harrow, Kodak-Vincennes, Polaroid, Rousselot, Simeons, Telko und Ammann.

Den analytischen Laboratorien wurde die Aufgabe gestellt, den Thiosulfatgehalt in vierzehn Gelatinemustern quantitativ zu bestimmen. Die Wahl der Methode blieb freigestellt. Um die erhaltenen Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, er-

hielten alle Teilnehmer *dieselben* Muster zur Untersuchung (Aktivschwefelgehalt zwischen 0 und 20 mg pro Kilo Gelatine).

Insgesamt kamen *sechs* grundsätzlich verschiedene Methoden zur Anwendung: die Polarographie, die chromatographische Trennung, die  $\text{AgNO}_3$ -Digestion, die Methode von REQUARDT, die Feigl-Jodazidreaktion und der praktische Emulsionstest. Als weitere Methode wurde der Trübungstest (AMMANN-BRASS) zur Charakterisierung photographischer Gelatinen gewählt.

1. *Polarographie*. Die polarographischen Analysenverfahren haben auch bei der Untersuchung photographischer Gelatinen Eingang gefunden. Sie verdanken ihre Wertschätzung der Spezifität beim Thiosulfatnachweis. Fünf Laboratorien haben sich des genannten Prinzips bedient. Während zwei davon die Untersuchung an (gelatinfreien) *Extrakten* vornahmen, gaben die übrigen drei der direkten Analyse von *Gelatinelösungen* den Vorzug. Die Gegenüberstellung der Resultate zeigt eindeutig die Nachteile der Prüfung gelatinefreier Extrakte. Die letzteren sind offenbar der Oxydation des Thiosulfates in vermehrtem Maße ausgesetzt. Die Gegenwart von Gelatine stabilisiert das Thiosulfat und entzieht es dadurch dem chemischen Einfluß der Umgebung. Die Polarographie erweist sich bei der Untersuchung der aktiven Komponenten in Photogelatinen als leistungsfähiges Hilfsmittel, jedoch setzt die Ausführung sorgfältig geschultes Personal voraus.

2. *Chromatographische Trennung*. Im Jahre 1959 gaben BASIGNANA, TAGLIAFICO, VALBUSA und POCCHIARI (Ferrania) ein Trennverfahren mit Ionenaustauschern bekannt, welches die Aufmerksamkeit vieler Laboratorien auf sich zog. Auch diese Methode besitzt den Vorteil der Spezifität beim Thiosulfatnachweis. Die Grundlage des Verfahrens ist äußerst einfach. Dagegen stellt die Ausführung hohe Anforderungen an den Experimentator. Der überdurchschnittliche Platzbedarf sowie der erhebliche Zeitaufwand schließen indessen die Anwendung dieser Methode für betriebliche Analysen aus. Hingegen rechtfertigt das einfache und übersichtliche Arbeitsprinzip den Einsatz für Forschungszwecke.

3.  *$\text{AgNO}_3$ -Digestion*. Die Grundlagen der  $\text{AgNO}_3$ -Digestion gehen auf SHEPPARD und HUDSON (Kodak) zurück. Das in der ursprünglichen Form umständliche Verfahren wurde von ABRIBAT (Kodak) modifiziert und schließlich von POURADIER und CHATEAU (Kodak) nochmals überarbeitet. BEERSMANS und BORGINON (Gevaert 1959) bedienen sich desselben Prinzips. Während CHATEAU und POURADIER die Kinetik der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Bildung der Reaktion von  $\text{AgNO}_3$  mit der Gelatine verfolgen, messen BEERSMANS und BORGINON die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Menge nach Verlauf einer vorgegebenen Zeit (ohne Berücksichtigung der Kinetik). Die vorliegenden Methoden wurden von ihren Autoren als spezifisch für Thiosulfat bezeichnet. Die Ergebnisse der Arbeitsgemeinschaft haben jedoch gezeigt, daß die beiden Ausführungsformen der  $\text{AgNO}_3$ -Digestion nach den Vorschlägen von POURADIER-CHATEAU bzw. BEERSMANS-BORGINON zwar überwiegend den Aktivschwefel aus dem Thiosulfat erfassen, daneben aber auch einen nicht zu unterschätzenden Anteil an Aktivschwefel anderen Ursprungs (wahrscheinlich von Cystin in peptidischer Bindung). Die Tatsache, daß die Aktivschwefelwerte um etwa 20 bis 70% höher liegen als die mit anderen Analysenmethoden erhaltenen, bestätigt diese Auffassung. Trotz des erwähnten Nachteiles spielt die  $\text{AgNO}_3$ -Digestion für die Untersuchung des Reifungsmechanismus in photographischen Emulsionen nach wie vor eine eminent wichtige Rolle.

4. *Methode von REQUARDT*. REQUARDT (Adox) berichtet in Liège (1959) über eine neue Methode der Thiosulfatanalyse, die auf der Bildung farbiger Reaktionsprodukte beruht und ebenfalls als spezifisch für Thiosulfat qualifiziert wird. Das neue Verfahren verdient die Beachtung seitens der analytischen Laboratorien, da es mit verhältnismäßig geringem Aufwand durchführbar ist. Es läßt sich im Augenblick noch nicht übersehen, ob schon alle Möglichkeiten des neuen Verfahrens

ausgeschöpft und innerhalb welcher Grenzen die Ergebnisse reproduzierbar sind.

5. *Feigl-Jodazidreaktion*. Die Methode FEIGLS hat in den Laboratorien der Gelatineproduzenten und -abnehmer zur Beurteilung der Aktivität photographischer Gelatinen große Bedeutung erlangt. Erstmals von STEIGMANN zum Nachweis des Aktivschwefels eingeführt (Tropfenmethode), erfuhr die Anwendung der Jodazidreaktion in der Folgezeit einige entscheidende Verbesserungen. Aus dem anfänglich halbquantitativen Verfahren entwickelte sich mit der Zeit eine der leistungsfähigsten Methoden, die uns heute zur Verfügung steht.

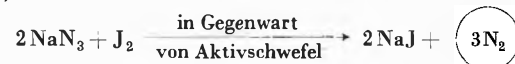
Die Ausarbeitung des nach SCHACHERL benannten Titrationsverfahrens verdient besondere Erwähnung. Vor dem letzten Weltkrieg bei den Deutschen Gelatine-Fabriken (Schweinfurt, Göppingen) eingeführt, fand die Methode *nach* dem Kriege allmählich auch in zahlreichen anderen Betrieben der Photobranche Eingang.

Nicht weniger als sieben Laboratorien der Arbeitsgemeinschaft haben ihren Untersuchungen die Feigl-Jodazidreaktion, allein oder neben anderen Verfahren, zugrunde gelegt. Es fällt daher verhältnismäßig leicht, diese Methode im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit zu beurteilen.

Im Privatlaboratorium des Berichterstatters wird die Feigl-Schacherl-Titration seit 1950 mit gutem Erfolg angewendet. Während bei der Ausführung der Feigl-Reaktion nach der Schacherl-Variante der *Jodverbrauch*



gemessen wird, bestimmt die Steigmann-Pavey-Variante das als Folge der Reaktion entwickelte Gasvolumen (*freier Stickstoff*):



Das von STEIGMANN und PAVEY vorgeschlagene Arbeitsprinzip hat in Japan zahlreiche Anhänger gefunden (Standard der japanischen Photogelatinehersteller und -verbraucher). Auch in den Vereinigten Staaten und Europa begegnen wir dieser Ausführungsform.

Die Ergebnisse der Arbeitsgemeinschaft zeigen, daß dasselbe Rezept in den Händen verschiedener Experimentatoren zu erheblichen Unterschieden führen kann. Die Methoden von FEIGL ist äußerst delikat und erfordert neben peinlicher Exaktheit in der Durchführung eine nicht zu unterschätzende Erfahrung. In den Händen des geübten Experimentators liefert sie zweifellos bemerkenswerte Resultate.

Die Vorteile der Feigl-Schacherl-Analyse liegen in der äußerst einfachen Titrationseinrichtung und dem damit verbundenen geringen Platzbedarf und Zeitaufwand begründet.

Nach AMMANN läßt sich der Aktivschwefelgehalt nach der Methode von FEIGL-SCHACHERL in folgender Annäherung bestimmen:

$$S \text{ gefunden} = S \pm (1 + 0,1 S)$$

Es bedeutet:  $S$  (rechte Seite der Gleichung) effektiver Aktivschwefelgehalt.

Es ist davor zu warnen, dem gefundenen Analysenwert eine höhere Genauigkeit zuzuordnen zu wollen, als sie die oben zitierte Formel zum Ausdruck bringt!

Die Feigl-Jodazidreaktion erfaßt Thiosulfat quantitativ. Im Gegensatz zur Polarographie und zur Chromatographie ist diese Analysenmethode jedoch *nicht spezifisch* für Thiosulfat. Es ist bekannt, daß Thioharnstoff und seine Derivate die Reaktion ebenfalls auslösen. Auch Tri- und Tetrathionate reagieren mit Jodazid. Die Feigl-Reaktion kann nur zum allgemeinen Aktivschwefelnachweis dienen, da sie nicht imstande ist, Schwefel verschiedenen Ursprungs zu unterscheiden. Da jedoch bei der

Analyse von vierzehn Mustern eine recht gute Übereinstimmung mit der polarographischen Methode einerseits und mit der Feigl-Schacherl-Titration andererseits erhalten wurde, sind wir berechtigt, anzunehmen, daß der Aktivschwefel in Photogelatinen weit überwiegend vom Thiosulfat (oder thiosulfat-ähnlichen) Verbindungen herrührt.

6. *Emulsionstest*. Ein Teilnehmer der Arbeitsgemeinschaft wählte den praktischen Emulsionstest (AgCl-Emulsion) zur Thiosulfatbestimmung. Zur Eichung waren Vergleichansätze mit einer (nicht näher beschriebenen) Inertgelatine erforderlich, welcher bekannte Mengen von Thiosulfat durch dosierten Zusatz beigefügt worden sind.

Auch dieses Verfahren kann *nicht* als spezifisch für Thiosulfat angesprochen werden. Beim Emulsionstest macht sich der Einfluß der Hemmkörper geltend, wodurch die quantitative Erfassung des Thiosulfates in hohem Maße erschwert wird.

7. *Trübungstest*. Alle Gelatinemuster für die Internationale Arbeitsgemeinschaft wurden vom Referent auch mit Hilfe des Trübungstestes charakterisiert. Diese Methode gestattet, den Aktivschwefelgehalt von Photogelatinen in sehr guter Annäherung zu bestimmen. Bei bekannter Grundgelatine und vorausgehender Eichung mit Thiosulfat ist mit derselben eine bis heute nicht übertroffene Genauigkeit erreichbar.

Ein Vergleich des nach FEIGL-SCHACHERL bestimmten Aktivschwefels mit den Ergebnissen des Trübungstestes bestätigt die gute Übereinstimmung beider Methoden im Normalfall. Ausnahmen werden verhältnismäßig selten festgestellt.

*Schlußfolgerungen*. Es darf als erfreulicher Erfolg gewertet werden, daß die aufschlußreiche Gemeinschaftsuntersuchung durch Zusammenarbeit zahlreicher Industrie- und Forschungslaboratorien zustande gekommen ist.

Wie zu erwarten war, lassen sich nicht alle Ergebnisse der Arbeitsgemeinschaft zwanglos interpretieren. Zweifellos ermöglichen sie aber die Abklärung mehrerer bisher offen gebliebener Fragen.

Es steht fest, daß der Definition des Begriffes «Aktivschwefel» (= labiler Schwefel) vermehrte Bedeutung beizumessen ist. In dieser Hinsicht bleibt einiges zu tun übrig!

In der gegenwärtigen Situation erscheint eine Normierung der Thiosulfatbestimmung in Photogelatinen noch verfrüht. An Stelle der Wahl eines einzigen Analysenverfahrens (Standard) zur Thiosulfatbestimmung empfiehlt unsere Arbeitsgemeinschaft zunächst die weitere Ausarbeitung der verschiedenen Methoden, um durch Anstreben von Vereinfachungen innerhalb der einzelnen Verfahrensgruppen neue Fortschritte zu erzielen.

Den zahlreichen Kollegen, die entscheidend zum Gelingen der Gemeinschaftsarbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen.

### Bericht über die SEPAWA-Tagung vom 7. März 1964 im Limmathaus in Zürich

Zum erstenmal führte die Sektion Schweiz der Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelfachleute eine Vortrags-tagung durch, zu der nicht nur ihre Mitglieder, sondern auch Vertreter aus industriellen Wäschereien und anderen Abnehmerkreisen, wie auch interessierten Instituten und Verbänden geladen waren. Die außerordentlich gut besuchte Tagung brachte Einblick in vier aktuelle Themen der Wäschereindustrie.

Dr. DÜRIG (Ciba, Basel) sprach über ein durch die Verwendung von synthetischen Fasern heute sehr populäres Phänomen: «Statische Aufladung von Textilien, deren Beeinflussung durch Weichmacher im Spülbad.» Nach einer allgemeinen Übersicht über Entstehung und Auswirkungen der statischen

Elektrizität werden als Arbeitshypothesen zur Verminderung der Aufladung die beiden Methoden:

- Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit und
- Veränderung der Faseroberfläche, so daß sie in ihrem chemischen Verhalten dem Reibungspartner angeglichen wird,

erläutert. Auf diese Prinzipien gestützt, wird der chemische Aufbau antistatisch wirksamer Verbindungen definiert und ein Bild über den Wirkungsmechanismus der als Antistatika brauchbaren grenzflächenaktiven Verbindungen entworfen.

Als Zusätze zu Spülbädern erwiesen sich, wie der Vortragende anhand einer Großzahl von Meßwerten erläutert, insbesondere kationaktive und nichtionogene Textilweichmacher als geeignet, wobei je nach chemischer Konstitution wesentliche Wirksamkeitsunterschiede auftreten. Nachdrücklich wird darauf hingewiesen und mit Bildern untermauert, daß Antistatisch-Ausrüstungen nicht mit Schmutzabweisend-Behandlung gleichgesetzt werden dürfen.

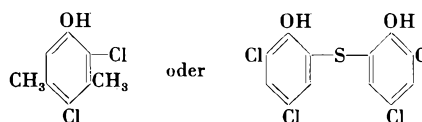
Der Vortrag von Ingenieur OXE (Firma Benckisser in Ludwigshafen) führte in die Problematik des Waschens selbst. Er sprach über: «Welche Einflüsse auf das Waschgut zeigen sich im praktischen Gebrauch von Pyro-Tripoly- und hochpolymere Phosphate im Waschmittel.» Wiewohl die komplexbildende und synergistische Wirkung der Polyphosphate schon vor dem Krieg bekannt war und solche vereinzelt auch damals bereits eingesetzt wurden, dauerte es doch bis ungefähr 1950, um diesen Aufbaustoffen der Waschmittel zum allgemeinen Durchbruch zu verhelfen. Waren es früher insbesondere die Pyrophosphate, die zum Einsatz kamen, so sind es heute vielfach Mischungen mit vorwiegendem Anteil an Tripolyphosphat und nur geringen Mengen Pyrophosphat, eine Entwicklung, die entscheidend von der schweizerischen Waschmittelforschung beeinflusst wurde.

Die polymeren Phosphate, die vielfach an die Stelle der früher verwendeten Bleichsoda (Mischung aus Soda und Silicat) traten, bringen neben der Komplexbildung störender Ca-Salze eine Erhöhung der Waschwirkung synthetischer waschaktiver Substanzen, eine geringere Beladung der Faser mit Fettstoffen sowie geringere Inkrustationen und dadurch angenehmeren Griff und geringeren Textilverschleiß. Daneben erlauben sie auch einen höheren Weißgehalt und ein verbessertes Saugvermögen der gewaschenen Gewebe zu erzielen.

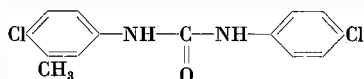
«Über den Einsatz von biologischen Wirkstoffen in Seifen und Waschmitteln» sprach Dr. ZINKERNAGEL (Geigy, Basel). Der Wunsch nach sicherer Desinfektion der Hände beim Waschen mit Seife, wie er insbesondere in Kliniken postuliert wird, aber auch die Verhinderung von unangenehmen Körperausdünstungen durch vorbeugende Desinfektion der Hautoberfläche beim Waschen waren einige der Zielpunkte beim Ausarbeiten biologischer Wirkstoffe für die Seifenindustrie. Ausgehend insbesondere von USA-Arbeiten, wurde das früher übliche Phenol oder Kresol durch die viel wirksameren, praktisch geruchfreien Bakteriostatika G4 und G11 ersetzt (Givaudan).



Abwandlungen dieser Körper, wie z. B.



fanden wegen ihrer Lichtinstabilität, d. h. Vergilbungstendenz, keine weitere Verbreitung. Neben Salicylsäureaniliden (Firmenich, Geigy) wurde insbesondere ein neues Produkt Irgasan CF 3 (Geigy) besprochen, das infolge Fehlens von Oxygruppen am Benzolkern lichtstabil ist.



Die Erläuterung der Prüfungsmethoden solcher Produkte führte die Komplexität der hier auftretenden Probleme eindrücklich vor Augen.

Zum Schluß orientierte Dr. B. MARTE (Shell) über «Rohstoffe für biologisch abbaubare Waschmittel». Das heute im Rahmen der Abwasserfragen so viel diskutierte Problem der Schaffung biologisch abbaubarer Waschrohstoffe wurde anhand der Entwicklungen bei Shell erläutert. Die Schwierigkeiten, die zu den Erfordernissen nach einem genügend schnellen biologischen Abbau waschaktiver Substanzen führten, wurden insbesondere durch das als billiger Seifenersatz dienende Tetrapropylenbenzolsulfonat hervorgerufen. Dieser Waschrohstoff wird in Kläranlagen und in den als natürliche Vorfluter wirkenden Flüssen nur sehr langsam abgebaut und brachte daher überall da Schwierigkeiten, wo Flußwasser wieder zu Trinkwasser aufgearbeitet werden muß.

Insbesondere von den englischen Bedürfnissen ausgehend, hat Shell aus den ihr zur Verfügung stehenden Erdölfractionen in Doban JN und BT neue Produkte geschaffen, die dank ihrer unverzweigten Kohlenstoffkette dem biologischen Abbau leicht zugänglich sind.

Eine kurze Übersicht über die Herstellungsmöglichkeiten waschaktiver Substanzen, über die Prüfmethode des Abbaus nach KOYMANN sowie über den Abbaumechanismus durch Bakterien rundeten den aktuellen Vortrag ab. Dg.

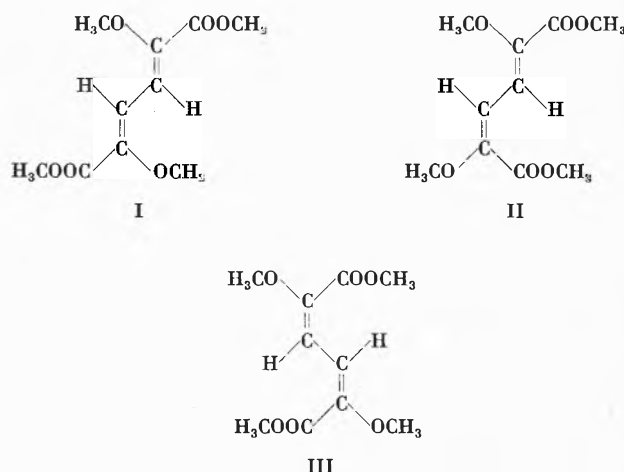
## Société chimique de Genève

Séance du 8 mai 1964

A. GABBAI, A. MELERA, D. JANJIC et TH. POSTERNAK (Laboratoires de chimie biologique et organique spéciale et Laboratoires de chimie physique de l'Université de Genève; Forschungslaboratorium der Varian AG, Zürich), *Sur les esters  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconiques*

Un acide  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconique peut exister sous trois configurations: *trans-trans* (I), *cis-trans* (II) et *cis-cis* (III). Trois stéréoisomères ont effectivement été obtenus sous forme de leurs esters méthyliques. L'un d'eux, de F. 117–118°, a été préparé par méthylation d'un  $\alpha,\alpha'$ -dihydroxy-muconate de méthyle<sup>1</sup> et il a été obtenu d'autre part par traitement du tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle au moyen du méthylate de sodium<sup>2</sup>. Un isomère de F. 140° a été isolé des produits d'action du diazométhane sur la D-mannosaccharo-dilactone<sup>3,4</sup>. Une troisième substance de F. 64° avait été obtenue accidentellement<sup>3</sup>, sans que l'expérience ait pu être reproduite, lors d'un essai de préparation de la substance de F. 140°. Nous

avons préparé ce composé de F. 64° avec un bon rendement et d'une manière reproductible par action de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent, dans la diméthylformamide, sur le glucosaccharate d'argent. Les configurations respectives de ces trois composés étaient inconnues. La possession d'échantillons des trois stéréoisomères nous a permis l'étude comparée de leurs configurations au moyen des spectres de RMN:



La substance de F. 64° donne un spectre asymétrique avec une différence de «chemical shift» de 1,46 p.p.m. pour les deux protons vinyliques; ces derniers sont couplés entre eux avec un J de 11,5 c.p.s., ce qui indique un angle diédral de 0° ou 180°. Cette substance ne peut représenter que la forme *cis-trans* (II).

Les deux stéréoisomères de F. 140° et F. 117–118° ne donnent qu'un seul signal pour leurs protons vinyliques avec resp.  $\vartheta = 7,22$  et 7,00 p.p.m.: ils possèdent donc un axe de symétrie. En se basant sur les travaux de JACKMAN<sup>5</sup>, concernant les esters de l'acide muconique et leurs dérivés, on doit attribuer à la substance de F. 140° la configuration *cis-cis* (III) et à celle de F. 118° la configuration *trans-trans* (I).

Les moments dipolaires des trois substances ont été déterminés en solution benzénique; d'autre part, ils ont été calculés au moyen de modèles comportant un système diénique coplanaire de conformation S-transoïde. La concordance satisfaisante entre les valeurs observées et calculées est une confirmation des configurations attribuées.

Substances	Moments dipolaires (en D)		Configuration
	observés	calculés	
F. 64°	3,07	3,10	<i>cis-trans</i> (II)
F. 118°	2,89	2,89	<i>trans-trans</i> (I)
F. 140°	2,39	2,46	<i>cis-cis</i> (III)

Ajoutons que ces trois esters se comportent de manière très différente lors du traitement par l'ammoniac en solution méthanolique. Alors que l'ester de F. 118° donne une diamide, celui de F. 64° se convertit en monoamide; la substance de F. 140° reste par contre inaltérée. Ces différences de réactivité

<sup>1</sup> F. WILLE, *Liebigs Ann. Chem.* 538 (1939) 237.

<sup>2</sup> L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.* 1949, 1139.

<sup>3</sup> O. T. SCHMIDT et H. KRAFT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74 (1941) 33.

<sup>4</sup> W. N. HAWORTH, D. HESLOP, E. SALT et F. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1944, 221.

<sup>5</sup> L. M. JACKMAN et R. H. WILEY, *J. Chem. Soc.* 1960, 2886.

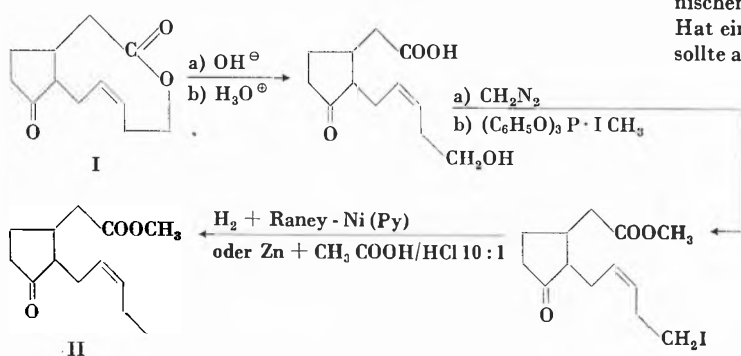
s'expliquent, comme le montrent des modèles, par le fait qu'une configuration *cis* cause un empêchement stérique de l'attaque nucléophile du groupe carbonyle par l'ammoniac.

La formation des esters  $\alpha,\alpha'$ -diméthoxy-muconiques à partir d'esters d'acides tétra-méthoxy-adipiques, résulte probablement d'une élimination E2 comportant une orientation anti-parallèle des liaisons des deux groupes éliminés. Le produit primitivement formé à partir de l'ester tétra-méthyl-gluco-saccharique doit alors être l'ester  $\alpha,\alpha'$ -diméthyl-muconique *cis-trans* de F. 64° que nous obtenons effectivement; nous avons constaté qu'il se transforme sous l'action du méthylate de sodium en ester *trans-trans*, ce qui explique les résultats de WIGGINS<sup>2</sup>. L'obtention de l'ester *cis-cis*, à partir de la manno-saccharo-dilactone, est conforme elle aussi à la représentation d'une élimination E2; il en est de même de la formation de l'ester *trans-trans* que nous avons observée par traitement du tétra-acétyl-mucate de méthyle au moyen du méthylate de sodium puis du diazométhane.

Autoréfé

E. DEMOLE, B. WILLHALM und M. STOLL\* (Firmenich & Cie., Genf; mitgeteilt durch B. WILLHALM), *Isolierung und Strukturbestimmung des Ketolactons C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> aus Jasmin-Essenz (Jasminum grandiflorum L.)*

Das von NAVES und GRAMPOLOFF<sup>1</sup> im Jahre 1942 beschriebene Ketolacton C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> wurde erstmals in reiner Form isoliert und erwies sich als eine völlig geruchlose, kristallisierte Substanz, F. 104°,  $[\alpha]_D^{20} = -260^\circ$ , deren Semicarbazon und 2,4-Dinitrophenylhydrazon sich als identisch mit den von den genannten Autoren<sup>1</sup> gefundenen Derivaten erwiesen. Auf Grund der spektroskopischen Befunde (UV, IR, MS und insbesondere NMR) gelangten wir zur Aufstellung von Formel I als Arbeitshypothese. Deren Richtigkeit wurde durch die Überführung des Ketolactons in den von DEMOLE, LEDERER und MERCIER<sup>2</sup> beschriebenen Jasmonsäure-methylester (II) bewiesen:



Das so gewonnene Methyl-jasmonat war nach der optischen Drehung und allen übrigen Eigenschaften und Spektren völlig identisch mit authentischem II. Damit ist die *cis*-Substitution der Doppelbindung bewiesen, und es erscheint als sehr wahrscheinlich, daß der 10gliedrige Lactonring mit dem Cyclopentanonring *trans*-verknüpft ist. Für weitere stereochemische Einzelheiten sei auf die in den *Helv. Chim. Acta* im Druck befindliche Arbeit verwiesen.

\* Vgl. *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

<sup>1</sup> Y. R. NAVES und A. V. GRAMPOLOFF, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 1500.

<sup>2</sup> E. DEMOLE, E. LEDERER und D. MERCIER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 675.

Autoréferat

## Tagung zur Unfallverhütung industrieller Betriebe

Organisiert von L. und W. HARTMANN aus Winterthur, die man füglich als Pioniere im Kampf gegen den Unfall bezeichnen darf, wurde am 11. Juni 1964 im vollbesetzten Tonhallsaal des Zürcher Kongreßhauses ein sehr eindrücklicher Kurs über Unfallverhütung durchgeführt. Er begann mit einer Vortragsreihe über den *Kampf gegen den Unfall von der Führungsseite her*, vermittelt von den Herren Dr. SCHAUMANN (in Vertretung des verhinderten Generaldirektors P. R. FISCHER, Knorr Nahrungsmittel AG), Direktor Dr. Ing. FREI (Escher Wyß AG), Vize-direktor R. OEHLEER (Schweizerische Aluminium AG) und Direktor M. TRECHSEL (Gebrüder Sulzer AG). Der zweite Teil umfaßte eine *Ausstellung über Unfallereignisse und Unfallereignisse* und im dritten Teil führte Herr HARTMANN *Filme über mechanische und chemische Gefahren sowie über Unfallverhütung* vor.

Unternehmensleitung, Planer und Kader müssen ununterbrochen alles daran setzen, dass jeder Arbeitnehmer weitgehendst vor sicherheitswidrigen Zuständen geschützt wird, und ferner dafür sorgen, dass er kein sicherheitswidriges Verhalten bekundet. Um dies zu verwirklichen, sind grundsätzlich zwei Maßnahmen notwendig:

1. Von der Planungs-, Konstruktions-, Apparatebau- und Installationsseite her sind sicherheitswidrige Zustände entweder zu vermeiden oder durch geeignete Abänderungen auszuschließen.
2. Von der Erziehungsseite her ist für ein arbeitssicheres Verhalten aller Werkstätigen zu sorgen.

Alle Vortragenden bezeugten mit Nachdruck, dass sich diese Probleme nur dann verwirklichen lassen, wenn sich die Geschäftsleitung eines Unternehmens selbst um die Sicherheit bemüht. Dadurch verhilft man den unteren Führungsstufen zum nötigen Durchsetzungsvermögen in bezug auf die anzuordnenden Sicherheitsvorkehrungen und zu wirksamen Kontrollen. Sicherheitsbeauftragte gehören heute meist zum Stab der technischen Führung (auch in der chemischen Industrie – der Ref.). Hat ein Großunternehmen Tochtergesellschaften in aller Welt, sollte aus jedem Werk das Beste an Sicherheit herausgeholt und in alle anderen transponiert werden können. Auch dies verlangt den Einsatz der Unternehmensführung.

Die Bemühungen um Sicherheit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Technische Unfallverhütung durch Vermeidung, Ausschaltung oder wenigstens Verminderung sicherheitswidriger Zustände.
2. Organisatorische Vorkehrungen durch Sicherheitskommissionen, in deren Gremien mögliche Unfallursachen vorbeugend sowie eingetretene Unfälle im Sinne zukünftiger Verhinderung behandelt werden. Sie ernennen auch Sicherheitsbeauftragte für einzelne Fabrikationsbauten oder Räume und sorgen für deren Ausbildung. Ferner organisieren sie periodische und aperiodische Sicherheitskontrollen.
3. Erziehung zum arbeitssicheren Verhalten aller Werkstätigen, wobei insbesondere darauf geachtet werden muß, daß keine Arbeit begonnen oder weitergeführt wird, falls die Sicherheit nicht gewährleistet ist. Zu der Erziehung gehört auch der ununterbrochene Kampf gegen die Betriebsblindheit und spezielle Aufklärungsaktionen auf Grund eingetretener Unfälle. Diese Aufgabe übernehmen: Ausbilder für Lehrlinge, Kader und Akademiker, Sicherheitsbeauftragte, die Mitglieder der Betriebskader sowie alle Arbeitnehmer gegenüber ihren Kameraden (z. B. auf Gefahren oder Unterlassungen aufmerksam machen).

4. Vorschlagswesen. Wer gut brauchbare Verbesserungen bezüglich Sicherheit vorschlägt, soll angemessene Prämien erhalten.

Die Ausstellung über Unfallereignisse und Unfallgefahren zeigte anhand vieler Beispiele aus Transport und Werkstatt, wie leichtsinnig oft gearbeitet wird. Eine Reihe von eindrucklichen Plakaten wies auf die Warnmöglichkeiten hin, die uns zur Verfügung stehen.

Die vorgeführten Filme befassten sich teilweise mit Sicherheitsproblemen mechanischer Werkstätten, wie *Unfallverhütung am Arbeitsplatz*, *Fact Finding Not Fault Finding* und teilweise mit Problemen des Chemielaboratoriums und des Industriebetriebes. Der Referent erlaubt sich, nachstehend diese und einige weitere sehr empfehlenswerte Filme aus demselben Arbeitskreis anzuführen:

1. *Sicherheit im chemischen Laboratorium*, HARTMANN, Winterthur, Tel. (052) 25292.
2. *Chemical Booby Traps* (Chemische Gefahren im Labor), HARTMANN, Winterthur.
3. *Erstickende Gase und Dämpfe*, HARTMANN, Winterthur.
4. *Das Geheimnis des Herrn Barck: Erfolgreiches Vorgehen eines Sicherheitsingenieurs*, HARTMANN, Winterthur.
5. *Vorsicht, Explosionsgefahr!* Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Gaisbergstraße 7, Heidelberg.
6. *Elektrostatische Aufladungen und ihre Gefahren*, Shell-Film, Löwenstraße 1, Zürich, Tel. (051) 25 3670.
7. *Achtung, Augen auf!* Unfallverhütung in chemischen Betrieben, Suva, Luzern, Tel. (041) 26211.

E. Schneiter

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1964, kumulativ für Januar bis April 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1964	April 1963	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-April 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	228 809	23,4	826 701	194 199	24,1	763 073
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	54 042	5,5	204 335	43 593	5,4	183 637
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	41 453	4,2	152 080	33 403	4,1	130 882
Diverse Fahrzeuge . . . . .	5 414	0,6	20 165	5 231	0,6	19 943
Diverse Metalle . . . . .	55 829	5,7	198 208	40 095	5,0	153 667
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	28 461	2,9	103 646	28 280	3,5	107 009
Uhren . . . . .	128 682	13,2	457 522	111 992	13,9	417 817
Chemische Erzeugnisse . . . . .	212 058	21,7	749 998	167 414	20,8	637 378
Textilien* . . . . .	99 807	10,2	418 740	90 097	11,2	385 805
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	123 270	12,6	443 644	91 976	11,4	384 508
<b>Total</b>	<b>977 825</b>	<b>100,0</b>	<b>3 575 039</b>	<b>806 280</b>	<b>100,0</b>	<b>3 183 719</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 21,3%

+ 12,3%

\* Ohne Position 5910.01

#### Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	April 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1964	April 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-April 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	161 564	11,6	588 458	146 706	12,3	532 567
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	53 783	3,9	211 099	46 759	3,9	177 767
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	27 235	1,9	91 748	19 327	1,6	73 301
Diverse Fahrzeuge . . . . .	162 253	11,7	594 648	123 625	10,4	474 197
Diverse Metalle . . . . .	155 710	11,2	551 139	146 089	12,2	536 645
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	33 449	2,4	133 660	29 367	2,5	134 688
Uhren . . . . .	5 024	0,4	18 069	3 610	0,3	13 913
Chemische Erzeugnisse . . . . .	137 213	9,8	483 901	107 622	9,0	399 657
Textilien* . . . . .	137 567	9,9	530 230	111 367	9,3	431 976
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	517 893	37,2	1 942 513	459 719	38,5	1 625 360
<b>Total</b>	<b>1 391 691</b>	<b>100,0</b>	<b>5 145 465</b>	<b>1 194 191</b>	<b>100,0</b>	<b>4 400 071</b>

Zuwachsrates gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 16,5%

+ 16,9%

\* Ohne Position 5910.01

**Export/Import**

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1964, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	April 1964	Total Jan.-April 1964	April 1963	Total Jan.-April 1963	April 1964	Total Jan.-April 1964	April 1963	Total Jan.-April 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	3510	11 337	2005	8364	15 540	53 190	12 342	42 696
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	60 303	223 252	57 253	202 829	41 124	148 784	30 683	122 805
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	43 006	145 808	33 701	126 795	7 515	28 043	6 107	22 909
Düngemittel . . . . .	31a	508	885	94	359	1 501	10 120	2 089	9 055
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . . . .	32	61 151	209 849	40 243	164 645	10 621	38 474	6 531	24 728
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	7 789	29 103	5 793	23 509	4 896	17 906	3 623	14 648
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	5 364	18 341	4 083	16 161	3 459	11 933	3 056	10 237
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	727	2 837	680	2 834	883	4 016	1 267	3 914
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	207	815	148	662	326	1 372	396	994
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	6	29	11	60	514	1 596	365	1 008
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14 910	52 136	10 701	42 862	7 232	24 746	5 669	20 189
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	10 422	40 244	8 833	35 230	23 358	80 585	19 255	69 349
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel .	div. e	4 155	15 362	3 869	13 068	20 244	63 136	16 239	57 125
<b>Total</b>		<b>212 058</b>	<b>749 998</b>	<b>167 414</b>	<b>637 378</b>	<b>137 213</b>	<b>483 901</b>	<b>107 622</b>	<b>399 657</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: +26,7% +17,7% +27,5% +21,1%

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.

**Nigeria**

Nigeria, das seit August 1963 dem Brüsseler Zollrat angehört, wird voraussichtlich mit Wirkung vom 1. Juli 1964 den Zolltarif auf die Brüsseler Nomenklatur umstellen.

**Syrien**

Der Status der Vertreter oder Agenten ausländischer Firmen in Syrien wurde mit Dekret Nr. 33/1964 um weitere zwei Jahre verlängert, d. h. bis zum 9. Februar 1966.

**Ägypten**

Der interministerielle Planungsausschuß setzte für den Einfuhrbedarf des Landes während der drei Monate Mai, Juni und Juli den Devisenbedarf auf 40 Millionen ägyptische £ fest. Die Genehmigung für den Devisentransfer innerhalb der jedem Sektor zugeteilten Quote wird in Zukunft das jeweilige Mini-

sterium oder die für den Sektor zuständige Dachorganisation erteilen, wie z. B. die General Drug Organization für die Einfuhr von Medikamenten, ärztlichen Instrumenten, Krankenhauseinrichtungen und wissenschaftlichen Apparaten.

**Chile**

In Chile erfolgt zurzeit der Transfer von Lizenzgebühren nach Ablauf einer Frist von drei Monaten. Die chilenische Zentralbank benötigt diese Zeitspanne für die Erledigung der Formalitäten. Auf dem Warenssektor sind beträchtliche Zahlungsrückstände registriert. Zurzeit muß man mit einer Transferwartezeit von zehn bis zwölf Monaten rechnen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Fluorine Chemistry*, Vol. 3 und 5. Von J. H. SIMONS. Academic Press, New York/London 1963 und 1964. Vol. 3: XII + 240 Seiten. Gebunden \$ 10.00. Vol. 5: XVI + 505 Seiten. Gebunden \$ 16.50. – Nachdem 1950 Band I und 1954 Band II der *Fluorine Chemistry* erschienen sind (und auch an dieser Stelle besprochen wurden), erscheinen 1964 die Bände III und V als Fortsetzung. – Band III befaßt sich ausschließlich mit der biologischen Wirkung organischer Fluorverbindungen. Die zunehmende Verwendung von organischen Fluorverbindungen als Kunststoffe, Farbstoffe, Aerosoltriebmittel, Feuerlöschflüssigkeiten, versprühen von Insecticiden und für andere ähnliche Zwecke, ließ es wünschenswert erscheinen, die bisherigen Erkenntnisse über die biologischen Eigenschaften dieser Fluorverbindungen zu sammeln und in Form eines Buches besser zugänglich zu machen. Auch auf dem Gebiet der medizinischen Verwendung von organischen Fluorverbindungen wird zusammenfassend berichtet. Interessant ist die Tatsache, daß einige der giftigsten Verbindungen die man kennt fluorhaltige organische Körper sind, gleichzeitig aber gewisse Fluorkohlenstoff-Verbindungen zu den ungiftigsten Substanzen gehören. Zurzeit ist dieses Buch die einzige Sammlung von Literatur dieser Richtung. – Band V befaßt sich mit den allgemein in den letzten zehn Jahren erworbenen Kenntnissen auf dem Gebiet der Fluorchemie, die eine große Aktivität erkennen lassen. – Kapitel 1 gibt eine Übersicht über Fluorverbindungen, inklusive die der actiniden Metalle. Kapitel 2 befaßt sich mit physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fluorkohlenstoff-Verbindungen. – Über radiochemische Forschungsergebnisse und über die Isotopen des Fluors wird im Kapitel 3 berichtet, wobei hervorgeht, daß das Fluor unter den elektronegativen Elementen die wichtigste Rolle spielt. – Kapitel 4 befaßt sich mit den Anwendungen von fluorhaltigen Verbindungen und dem Nützlichkeitsaspekt der Fluorchemie im allgemeinen. – Die besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften von fluorhaltigen Verbindungen sind geeignet, diesen eine zunehmende Anwendungsmöglichkeit auf verschiedenen Gebieten zu eröffnen. – Einmal mehr geht aus diesen neuen, gesammelten Forschungsergebnissen hervor, daß der Fluorchemie eine weitere bedeutende Zukunft bevorsteht.

P. Urech

*Qualitative Analyse*. Von H. HOFMANN und G. JANDER. Sammlung Götschen, Band 247/247a. 2. Auflage. 308 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1963. Broschiert DM 5.80. – Mit diesem Buch wird vor allem dem Studierenden der Chemie eine ausführliche und zudem preiswerte Anleitung zur qualitativen Analyse in die Hand gegeben, die neben Einzelnachweisen und Trennungsgängen für jedes Ion einen kurzen Abschnitt über das allgemeine chemische Verhalten sowie die wichtigsten physikalischen Daten enthält. Für den praktischen Gebrauch der vorliegenden Anleitung sind die zahlreichen Tabellen von besonderem Nutzen, insbesondere die Zusammenstellung der Anionennachweise, die auch die häufigsten Störungen und deren Umgehung einschließt. Im Kationentrennungsgang werden – im Gegensatz zu anderen Anleitungen – auch seltenere Elemente behandelt. Ob sich jedoch die ausführliche Behandlung eines Trennungsganges für Anionen rechtfertigt, bleibe dahingestellt. In der Praxis wird man sich wohl eher auf Einzelreaktionen stützen. Der besondere Vorteil des Buches liegt in seiner Anwendbarkeit sowohl auf die klassische Arbeitsmethodik wie auch auf die immer mehr verbreitete Halbmikrotechnik.

R. Grauer

*Handbuch der Schweizer Produktion*. 10. Auflage. Herausgegeben von der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Zürich/Lausanne 1964. LXXXII + 1415 Seiten. Gebunden Fr. 38.–. – Eine neue Ausgabe dieses detaillierten und zuverlässigen Nachschlagewerkes über die gesamte schweizerische Produktion aus Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft ist soeben erschienen. Das mit Genehmigung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements herausgegebene Werk umfaßt: ein *Warenverzeichnis*, in welchem rund 11000 verschiedene Artikel und deren Hersteller, nach Branchen übersichtlich und zweckmäßig geordnet, aufgeführt sind; ein *Fabrikantenverzeichnis* mit Adressen von etwa 9000 Firmen und Angaben über das Fabrikationsprogramm, Gründungsjahr, Kapital und die Arbeiterzahl einer großen Anzahl Firmen; einen *Handelsteil*, in welchem die bedeutendsten Export- und Transithandelsfirmen sowie diverse Exporthilfsdienste Erwähnung gefunden haben, und ein

*Markenregister* mit rund 3000 Marken. Vor den einzelnen Branchen des Warenverzeichnisses sind *Industriekärtchen* eingeschaltet, die interessante Hinweise über die volkswirtschaftliche Bedeutung und die geographische Verteilung der einzelnen Industrien geben. Den Interessenten für Schweizer Waren im Inland und Ausland wird dieses Adreßbuch, das in gewissen Zeitabständen auch in französischer und englischer Sprache erscheinen wird, wertvolle Dienste leisten.

*Handbuch der Papierchromatographie*, Band III. Herausgegeben von I. M. HAIŠ und K. MACEK. XX + 700 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 40.90. – Vor drei Jahren (*Chimia* 15 [1961] 236) besprachen wir den zweiten Band des Handbuchs, der als Literaturverzeichnis 10290 Zitate aus den Jahren 1943–1956 brachte. Der heute vorliegende 3. Band umfaßt 8292 weitere Titel und dehnt die Bibliographie auf die Jahre 1957–1960 aus. Der Mitarbeiterkreis wurde erweitert, um das Werk möglichst schnell zu vollenden. Die Anordnung ist gleich wie im 2. Band bzw. im kürzlich neu aufgelegten Band I (*Grundlagen und Technik*). Auf Literaturangaben über allgemeine Probleme, Theorie und Methodik folgt ein spezieller Teil, worin die Zitate nach einzelnen Sachgebieten geordnet sind. Neu ist ein Kapitel über organische Peroxyde und eines über metallorganische Verbindungen, das leider im Sachverzeichnis vergessen wurde. – Arbeiten von geringem technischem Interesse werden, wie schon im Band II, nicht berücksichtigt, ebenso nicht verwandte Verfahren, z. B. die Säulenchromatographie und die in letzter Zeit so erfolgreiche Dünnschichtchromatographie. Zur Anknüpfung an das Schrifttum im Band II erscheinen die dortigen entsprechenden Zitatnummern im 3. Band unter den Überschriften der Abschnitte. – Umfangreiche Verzeichnisse der Autoren sowie der chromatographierten Verbindungen, ferner Kreuzhinweise am Schluß der Abschnitte für Arbeiten, die in verschiedene Kapitel eingereiht werden können, sichern dem Benutzer rasche Orientierung. Die bisherigen Leser des Handbuchs sowie neu zu erwerbende Freunde werden gerne zu dieser Bibliographie greifen und hoffen, daß bald ein 4. Band die Schriftumsübersicht weiterführen werde.

Gertrud Bussmann

*Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. II, Parts 1 and 2: *Alkylations and Related Reactions*. Herausgegeben von G. A. OLAH. LVI + 1362 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 378 s. – Der zweite Band des vierbändigen Werkes über Friedel-Crafts-Reaktionen liegt in zwei Teilen vor. In siebzehn Kapiteln behandeln neunzehn Autoren die Alkylierung von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Alkanen, Alkenen, Dienen, Alkylenen, halogenierten Alkanen, Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen sowie Estern von anorganischen und von Sulfosäuren, ferner die Schollische Reaktion, die Isomerisierung von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Friedel-Crafts-Katalysatoren, den Wasserstoffisotopenaustausch in Aromaten sowie die kationische Polymerisation. Der Umfang der ersten beiden Bände dieses Werkes (rund 2400 Seiten) läßt nicht nur die Bedeutung der Friedel-Crafts-Reaktionen erkennen, sondern auch die Breite, mit der die einzelnen Probleme behandelt werden. Doppelspurigkeiten lassen sich deshalb kaum vermeiden. So fällt auf, daß einzelne Autoren die mechanistischen Fragen ihres Kapitels eingehend und autoritativ behandeln: BALABAN und NENITZESCU Diskussion der Scholl-Reaktion und GOLDS Behandlung des Wasserstoffaustausches sind diesbezüglich besonders erwähnenswert. Das Kapitel über aromatische Umlagerungen enthält viele Informationen über  $\sigma$ -Komplexe (die allerdings bereits eingehend im Band I behandelt wurden), aber relativ wenig über die eigentliche Umlagerung, z. B. ist die entscheidende Arbeit von OLAH *et al.* über die Halogenwanderung zu knapp und oberflächlich referiert (S. 1069). Andere Kapitel bestehen im wesentlichen aus langen Aufzählungen von Beispielen aus der Literatur. Eine konsequente Anordnung des enzyklopädischen Wissens in Tabellenform, wie dies in mehreren Kapiteln geschah, wäre auch für manche weitem Abschnitte vorteilhaft gewesen. Ohne den Informationsgehalt des Buches dadurch wesentlich zu verkleinern, wäre es dadurch vielleicht gelungen, den Preis des Buches in so vernünftigen Grenzen zu halten, daß nicht nur Bibliotheken, sondern auch Privatpersonen an seine Anschaffung denken können!

H. Zollinger

*Reaktionsmechanismen der organischen Chemie.* Eine Einführung. Von P. SYKES. XII + 261 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Kartiert DM 16.-. – Dieses Buch ist die deutsche Übersetzung von *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry* (erschienen im Verlag Longmans, Green, London 1963). Es ist als Einführung charakterisiert und als solche kann dieses preiswerte Werk sehr empfohlen werden. In zehn Kapiteln wird eine Übersicht des Stoffgebietes der Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen gegeben. Die gewählte Unterteilung entspricht derjenigen ähnlicher Bücher (z. B. J. HINE, *Physical Organic Chemistry*). – Als kurze Einführung werden im ersten Kapitel die Orbitale des Kohlenstoffes und einige sich davon ableitende elektronische Effekte, welche die Reaktivität beeinflussen, dargestellt. Als Beispiel solcher struktureller Einflüsse werden im zweiten Kapitel die Stärke von Säuren und Basen besprochen. Die nucleophile Substitution erster und zweiter Ordnung am gesättigten Kohlenstoffatom sind Gegenstand des dritten und die nach dem Whitmore-Schema verlaufenden Reaktionstypen Gegenstand des vierten Kapitels. Es folgt im fünften Abschnitt die Übersicht von Substitutionsreaktionen an aromatischen Systemen. Additionsreaktionen an der C=C-Doppelbindung werden im sechsten und analoge Reaktionen an der C=O-Bindung im siebten Kapitel dargestellt. Ein Kapitel über Eliminierungsreaktionen, ein solches über Carbanionen und schließlich eine kurze Einführung in die über freie Radikale verlaufenden Reaktionen beschließen den Band. – Die in den vergangenen fünfundsiebzig Jahren entwickelten Vorstellungen über den elektronischen Verlauf organischer Reaktionen haben die Klassifizierung der Kohlenstoffchemie in einige Reaktionstypen erlaubt. Diesen didaktischen Fortschritt nützt dieses kurze Lehrbuch gut aus.

O. Schindler

*Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 14. Von D. D. ELEY, H. PINES und P. B. WEISZ. XII + 522 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 16.00. – Die enorme Entwicklung, welche die Katalyseforschung in theoretischer und experimenteller Richtung in den letzten Jahren genommen hat, spiegelt sich in den sechs unabhängigen Einzelbeiträgen des 14. Bandes dieses sich jährlich erweiternden, wertvollen Katalysewerkes. Durch die Verschiedenartigkeit der Beiträge kommt andererseits das weite Spektrum der Katalyse als solche zum Ausdruck. – Der erste Abschnitt von M. CALVIN, «Quantum Conversion in Chloroplasts», umfaßt Betrachtungen über den Mechanismus der Umwandlung von elektromagnetischer Energie in chemische Energie in den Chloroplasten, wobei die photophysikalischen Effekte an Modellsystemen bestimmt wurden. Obwohl hiebei nicht von Katalysatoren im üblichen Sinn gesprochen werden kann, wurde dieses Kapitel aufgenommen, da die Definition einer Katalyse auch hierbei erfüllt ist. Zur Erforschung der Grundlagen des Mechanismus an verschiedenen Katalysatoren eignen sich einfache Reaktionen, wie die katalytische Zersetzung der Ameisensäure, die zudem leicht analysierbare Endprodukte liefert. Die zahlreichen Studien an dieser Reaktion wurden von P. MARS, J. J. F. SCHOLTEN und P. ZWIETERING zusammengefaßt und kommentiert. H. P. LEFTIN und M. C. HOBSON vermitteln einen Überblick über die Anwendung der Spektrophotometrie für das Studium von katalytischen Systemen. M. FREIFELDER berichtet über die Hydrierung von Pyridinen und Quinolinen, wobei er bewußt auf eine Vollständigkeit der Literatur verzichtet, dafür noch ungeklärte Fragen aufwirft und auf neue Möglichkeiten der weiteren Erforschung dieses Gebietes hinweist. Die Methoden, die G. EHRLICH im Kapitel «Modern Methods of Surface Kinetics» beschreibt, eröffnen neue Wege zur Erforschung der Gassorptionen an Katalysatoroberflächen. Eine übersichtliche Rezension über Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik der katalytischen Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist von L. YA. MARGOLIS abgefaßt. – Dieser Band des Werkes *Advances in Catalysis* gibt somit einerseits dem Spezialisten auf einem dieser Gebiete eine wertvolle Zusammenfassung der neuesten Arbeiten, andererseits dem Chemiker im allgemeinen einen umfassenden Überblick über die neuesten Wege und Methoden der Katalyseforschung und damit viele wertvolle Anregungen für die eigenen Arbeiten.

P. Guyer

*Handbuch der Papierchromatographie.* Herausgegeben von I. M. HAIS und K. MACEK. Band I: *Grundlagen und Technik*. 2. Auflage. XVI + 1069 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 72.40. – Fünf Jahre nach Erscheinen der ersten deutschen Auflage (vgl. *Chimia* 13 [1959] 207) liegt schon die zweite, überarbeitete Auflage vor, ein Zeichen für die Anerkennung, welche die wissenschaftliche Leistung des tschechischen Autorenkollektivs im In- und Aus-

land gefunden hat, ferner ein Hinweis darauf, daß die Papierchromatographie, der konkurrierenden Dünnschichtchromatographie zum Trotz, anhaltend in Gebrauch und in weiterer Entwicklung begriffen ist. Die bewährte Einteilung der 1. Auflage bleibt erhalten, doch wurde der Text vollkommen überarbeitet und neu gestaltet, besonders im theoretischen Abschnitt. Im speziellen Teil finden wir an neuen Stoffgruppen z. B. organische Peroxyde und Persäuren, und erfreulicherweise einen Abschnitt über Kunststoffe und deren Zwischenprodukte, einschließlich Polyäthylenglykole, Gebiete, die analytisch noch in den Kinderschuhen stecken. Das Farbstoffkapitel wurde erweitert und ergänzt durch einen Abschnitt über Chloroplastenfarbstoffe, die in der ersten Auflage andern Kapiteln angegliedert waren. Auch die «Anleitungen» am Schluß des Bandes (Sprühreagentien, Laufmittel, Behandlung der Ausgangsmaterialien) wurden erweitert. Der Umfang des neuen Bandes hat um 209 Seiten zugenommen. Seine Ausstattung, Druck, Papier usw., lassen nichts zu wünschen übrig, und so wird die Neuauflage gewiß ebenso gut aufgenommen wie seinerzeit die Erstausgabe.

Gertrud Bussmann

*Chemische Laboratoriumstechnik.* Von W. WITTENBERGER. 6., verbesserte Auflage. X + 352 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1963. Gebunden Fr. 30.60. – Der Autor, dessen Bücher, wie *Rechnen in der Chemie*, *Chemische Betriebstechnik* und das vorliegende Werk, alle in mehrfacher Auflage erschienen sind, hat offenbar die glückliche Gabe, den Leser sehr anzusprechen und ihm die Vielfalt des Stoffes klar und verständlich näherzubringen. Das vorliegende Laboratoriumshilfsbuch ist so bekannt, daß über dessen Inhalt kaum mehr Worte zu verlieren sind. Es überstreicht die wichtigsten Zweige der Laboratoriumsschemie wie die analytische, die anorganische und organische präparative Chemie und die Technik verschiedener Betriebslaboratorien. Das Buch wendet sich in erster Linie an den unentbehrlichsten und engsten Mitarbeiter des Chemikers im Laboratorium, den Laboranten. Ihm wird es ein treuer Begleiter sein und dem Nachwuchs ein Lehrbuch. Heute, wo die Chemie in so viele Zweige der Technik eingreift und Fuß faßt, wird der «Wittenberger» auch allen jenen gute Dienste leisten, die nicht vom Fach sind und ein die Chemie berührendes Problem zu bearbeiten haben.

H. Schaltegger

*Techniques for the Use of Radioisotopes in Analysis.* Par D. A. LAMBIE. Spon's General and Industrial Chemistry Series. 135 pages. E. & F. N. Spon Ltd., London 1964. Relié 40 s. – Parmi les utilisations les plus marquantes de la radioactivité figurent les applications des radioisotopes à l'analyse chimique. Depuis bientôt vingt ans, et grâce aux nombreux radioéléments produits dans les réacteurs nucléaires, la méthode des indicateurs radioactifs a subi un essor considérable. Autrefois, strictement réservées aux centres spécialisés, ces applications doivent aujourd'hui être à la portée d'un laboratoire analytique moderne. Or, si l'enseignement théorique et pratique de la radiochimie commence à entrer dans les programmes de nos universités, bon nombre de praticiens n'ont pas eu l'occasion de la recevoir; l'appareillage complexe et nouveau, et surtout le danger des radiations, les ont souvent détourné de ce domaine. Le livre du Dr D. A. LAMBIE, Chef analyste au Centre Radiochimique de l'Autorité Britannique de l'Energie Atomique, a précisément été écrit dans le but d'apporter à l'analyste non spécialisé, les notions pratiques de base dont il a besoin pour entreprendre un travail avec des substances radioactives. L'auteur suppose que le lecteur connaît les principes élémentaires de radioactivité et nous pensons qu'il a bien raison: ils font partie du bagage du scientifique cultivé de la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle et il est bien regrettable qu'ils encombrant encore trop souvent un bon premier tiers de la plupart des ouvrages similaires. –

Ainsi, dans le premier chapitre déjà, l'auteur traite des principes à la base de l'application des radioisotopes à l'analyse chimique, et présente notamment la méthode de dilution isotopique et celle de l'analyse par activation. Le deuxième chapitre est consacré à l'organisation du laboratoire radiochimique et examine successivement les matériaux de construction, la discipline de travail, et enfin les problèmes principaux liés à la radioprotection. Dans le chapitre suivant sont passées en revue les manipulations courantes du laboratoire de radiochimie dans ce qu'elles ont de propre; elles sont notamment examinées sous l'angle des précautions particulières nécessitées par le danger des produits radioactifs. Le quatrième chapitre traite de la mesure de la radioactivité; il parle assez sommairement du principe des détecteurs de radiations, mais décrit par contre avec soin plusieurs des instruments les plus fréquemment utilisés. Avec le cinquième chapitre, l'auteur enseigne la manière dont les valeurs

expérimentales doivent être interprétées, décrit les principales causes d'erreur et la manière d'en tenir compte. Un appendice sur les règlements d'emploi des radioisotopes aux USA et un index termine l'ouvrage. – Bien qu'élémentaire et sans aucun développement mathématique, cet ouvrage donne une impression sérieuse et nous paraît constituer un manuel de base à recommander à tout chimiste débutant en la matière et désireux d'utiliser cette technique nouvelle au laboratoire analytique. P. Lerch

*Progress in Nucleic Acid Research*, Vol. II. Von J. N. DAVIDSON und W. E. COHN. XIV + 346 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 11.00. – Kaum haben wir den ersten Band dieser Serie (*Chimia 18* [1964] 34) besprochen, erscheint dieser zweite Band. Dies ist natürlich eine Folge der raschen Entwicklung der Biochemie der Nucleinsäuren und gleichzeitig ein Zeichen dafür, daß diese Serie von Nutzen ist. – An diesem Band haben mitgewirkt: CAVALIERI und ROSENBERG (Vorschlag neuer Mechanismen bei der Informationsübertragung), HARRIS (Die RNS des Kernes), MARKHAM (Nucleinsäuren der Pflanzenviren), LEHMAN (Die Nucleasen von *E. coli*), KRIEG (Chemische Mutagenese), STAEHELIN (Säulenchromatographie der Oligo- und Polynucleotide), ŠKODA (Azapyrimidine), WITZEL (Reaktionsmechanismus der RNase), BROWN (s-RNS). – Die verschiedenen Beiträge können an dieser Stelle nicht einzeln besprochen werden. Er sei nur gesagt, daß einige (z. B. der erste, der vorletzte) vorwiegend stimulierende Diskussionsbeiträge, die anderen sorgfältige kritische Übersichtsarbeiten sind. Alle sind jedoch gut und die Autoren sind anerkannte Spezialisten der verschiedenen Gebiete. Auch dieser zweite Band der Serie ist deshalb ein unentbehrliches Buch für alle diejenigen Forscher – seien es Biologen oder Biochemiker oder Chemiker –, die an der Biochemie der Nucleinsäuren interessiert sind. G. Semenza

*Organic Chemistry*. Von J. D. CRAM und G. S. HAMMOND. 2. Auflage. X + 846 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden 83/6 s. – In den vier Jahren seit dem Erscheinen der ersten Auflage hat das Lehrbuch von CRAM und HAMMOND weitherum Anerkennung gefunden. Nunmehr liegt es in einer zweiten, veränderten Auflage vor. Die bisherige originelle Organisation wurde beibehalten: in einem ersten Teil wird der Anfänger in die organische Chemie der einfachen funktionellen Gruppen und elementaren Reaktionen eingeführt; dieser Teil ist um drei Kapitel vermehrt worden, die dem Anfänger das Verständnis erleichtern sollen. Der zweite Teil behandelt die organischen Reaktionen nach Mechanismen geordnet; hier wurde eine didaktisch bessere Reihenfolge der Kapitel gewählt und der Text entsprechend geändert. Der dritte, deskriptive Teil, der sich mit speziellen Kapiteln, vor allem Naturstoffen befaßt, wurde um moderne Beispiele erweitert; es wurde ein Kapitel über organische Synthese angefügt und die Farbstoffe ausgelassen. Als typographische Neuheit verdient die Verwendung grüner Farbe zur Hervorhebung von Formelteilen lobende Erwähnung. Das Werk kann wie bisher Studenten der mittleren Semester lebhaft empfohlen werden. H. Dahn

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Essays in Coordination Chemistry*. Dedicated to GEROLD SCHWARZENBACH. Herausgegeben von W. SCHNEIDER, G. ANDEREGG und R. GUT. *Experientia Supplementum IX*. 305 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1964. Gebunden Fr. 48.–.

*The Electronic Structure of Molecules. A New Approach*. Von J. W. LINNETT. VIII + 167 Seiten. Verlag Methuen, London, und John Wiley & Sons, New York, 1964. Gebunden 25 s.

*The Laws and Applications of Thermodynamics*. Von A. D. BUCKINGHAM. X + 208 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/Frankfurt/Paris 1964. Broschiert 21 s.

*The Neomycins and Related Antibiotics*. Von K. L. RINEHART jr. XII + 137 Seiten. John Wiley & Sons, London/New York 1964. Gebunden 40 s.

*Newer Methods of Polymer Characterization*. Von B. KE. *Polymer Reviews*, Vol. 6. XVI + 722 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 185 s.

*Molten Salt Chemistry*. Von M. BLANDER. X + 775 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 188 s.

*Fehler bei chemischen Analysen*. Von K. ECKSCHLAGER. 164 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1964. Gebunden DM 24.50.

*Indolalkaloide in Tabellen*. Von M. HESSE. 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 24.–.

*Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 1. Von T. URBAŃSKI. XVI + 635 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 7.

*Chemie*. Von H. R. CHRISTEN. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben im Auftrag der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer. 512 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1964. Gebunden Fr. 24.30.

*Noble Gases and their Compounds*. Von G. J. MOODY und J. D. R. THOMAS. 62 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 12s 6d.

*Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmer), Vol. 3. Zweite, neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von A. STANDEN. XVI + 927 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 338 s.

*Chimie générale. Thermodynamique chimique*. Von P. SOUCHAY. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. 578 Seiten. Masson, Paris 1964. Gebunden 58 F.

*Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band II: *Organische Verbindungen* (D'Ans-Lax). Dritte, völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von E. LAX und C. SYNOWIETZ. VIII + 1177 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 48.–.

*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*. Generalregister der Bände I bis XX (1938 bis 1962). Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. XVI + 369 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1964. Gebunden Fr. 64.50.

*Symposium on the Chemistry of Organic Sulphur Compounds, Liblice/Prague, June 1964*. Abstracts of Communications. Herausgegeben von C. PÁRKÁNYI. 87 Seiten. Publishing House of Czechoslovak Academy of Science, Prag 1964. Broschiert.

*Atti delle giornate della chimica 1963*. 204 Seiten. Editrice di chimica, Mailand 1964. Broschiert.

Achema 1964. *Chemie-Ingenieur-Technik 36* (1964) Heft 5. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dechema, Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. 164 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Broschiert.

*Ein Torsionsschwingungsgerät zur Bestimmung viskoelastischer Kenngrößen von Anstrichfilmen*. Von U. ZORLL. *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 1361. 41 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1964. Broschiert DM 19.50.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Albegal Cl*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuartiges, anionaktives Egalisiermittel für das Färben mit 1:2-Metallkomplex-Farbstoffen (z. B. ® *Cibalan*-Farbstoffen) in saurem Bad. Es läßt sich beim Färben, Nuancieren, Ausgleichen und teilweisen Abziehen von loser Wolle, Kammzug, Stranggarn, Kreuzspulen, Geweben und Gerirken aus reiner Wolle oder Wollmischungen einsetzen.

Albegal CL bewirkt eine hervorragende Oberflächenegalität und eine sehr gute Durchfärbung. Die Badstabilität ist auch bei geringen Einsatzmengen gut, eine Schaumbildung tritt nicht ein – wodurch bei Wickelkörpern ein «Abmanteln» sicher verhindert wird –, und die Wollfasern verkleben nicht. Das Klarspülen nach dem Färben erfolgt rasch, es tritt keine Verzögerung des Trockenprozesses ein, und das Behandlungsgut läßt sich leicht weiterverarbeiten.

## Polar and Steric Contributions of Saturated Substituents to the Acid-Base Equilibria of Aqueous Amines\*

By GEORGE N. CHREMOS

Department of Chemistry, Case Institute of Technology, Cleveland (Ohio)

and HOWARD K. ZIMMERMAN

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton (California)

### Summary

A simple algebraic technique permits an unambiguous separation of polar and steric contributions of saturated substituents to the modification of the fundamental acidity of substituent ammonium ions. Two assumptions are made: (1) an empirical mathematical relationship between the acidic dissociation constant and the polar and steric factors for the substituents, and (2) the steric effect of a hydrogen atom is constant in all types of amine. Extensive data then show that (a) each substituent group possesses a characteristic polar and steric factor, (b) the polar effects obey a purely additive combination law, and (c) the steric effects of a given substituent are accumulative and consist of the product of a characteristic steric factor and the total number of substituents borne by the nitrogen atom. The substituent factors may be used to compute the acidic ionization constant of any secondary or tertiary ammonium ion for whose substituents the corresponding factors are known. It is to be noted that these factors represent the first system in which polar and steric effects of substituents attached *directly* to a site of reaction have been calculated.

### Introduction

The past three decades have witnessed a tremendous growth of data relating reactivity and chemical structures in the field of carbon chemistry, closely paralleled by intensive efforts to correlate such data into a coherent system of empirical knowledge. The most prolific area for such research has lain in the field of aromatic compounds, where the linear free energy concept<sup>1</sup> has provided a certain degree of theoretical foundation, and in recent years the principal efforts have been in the direction of refining both the data and the methods for their correlation.<sup>2</sup> In addition, extensions have been attempted to include the simultaneous influences of more than one substituent in an aromatic system.<sup>3,4</sup> A second line of development, vigorously prosecuted by INGOLD and his

colleagues,<sup>5</sup> deals with efforts to correlate the inductive effects of substituents on reactivity in the aliphatic system of compounds. This area received important clarification first through the demonstration of the importance of steric substituent effects,<sup>6</sup> and second through correlations of both polar and steric influences with reactivity on a quantitative empirical basis.<sup>7</sup>

More recently, it has become increasingly evident that the broad linear free energy concept is inadequate to account for all the details of structure-reactivity correlations observed in the aromatic series.<sup>8</sup> This has led to a proliferation of specialized attempts at correlation,<sup>9</sup> all of which give clear evidence of efforts to force the linear free energy theory to provide a theoretical fundament beyond its capacity. The most perceptive insight into this problem has been provided by TAFT, who recognized that the dimensions of the question require the separation of substituent influences into three classes,<sup>10</sup> namely polar (*P*), steric (*S*), and resonance (*R*) effects. Since all three effects are inter-related, the problem is extraordinarily difficult, and it appears that *R*-influences remain essentially undetermined. As a result, the *P*- and *S*-influences in aromatic systems necessarily remain very ill-defined. In aliphatic systems, where *R*-effects are frequently small or even negligible, more progress has been possible,<sup>7</sup> but it has heretofore not yet proved feasible to determine the *P*- and *S*-effects insofar as they *directly* influence the

<sup>3</sup> a) C. K. HANCOCK and J. S. WESTMORELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 545.

b) C. K. HANCOCK and C. P. FALLS, *ibid.* 83 (1961) 4214.

<sup>4</sup> S. I. MILLER, *ibid.* 81 (1959) 101.

<sup>5</sup> C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953.

<sup>6</sup> H. C. BROWN, *Record Chem. Progr.* 14 (1953) 83.

<sup>7</sup> R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4231.

<sup>8</sup> D. H. MCDANIEL and H. C. BROWN, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420.

<sup>9</sup> H. C. BROWN, Y. OKAMOTO and T. INUKAI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4964, and following papers.

<sup>10</sup> R. W. TAFT, S. EHRENSON, I. C. LEWIS and R. E. GLICK, *ibid.* 81 (1959) 5352.

\* Received April 13, 1964.

<sup>1</sup> L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1940, p. 194 ff.

<sup>2</sup> H. H. JAFFE, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.

reaction site. Thus, the Taft aliphatic parameters have required one atom of «insulation» between the substituent and the reaction center, and they fail entirely when applied to the alkyl moiety of an aliphatic ester (see however ref. 11).

Our investigations into the basicities of certain alkanolamines<sup>12</sup> directed our attention to the inadequacies of present structure-reactivity correlations when we encountered difficulties in interpreting our data on the basis of structural variations. The most successful prior attempt toward such a correlation was that of HALL<sup>13</sup> based on the Taft  $\alpha^*$ -parameters. It leaves considerable to be desired because of the limitations to those parameters already noted. Hence, we have performed an extensive re-examination of relations between the structures of amines and the dissociation equilibria of their acid conjugates in aqueous solutions which has led to a straightforward separation of *P*- and *S*-contributions to the acidity of a wide variety of ammonium-type ions. Aryl substituents have been omitted for the present, to avoid complexities arising from *R*-effects.

#### Separation of *P*- and *S*-Effects

The acidic dissociation constant of an ammonium-type cation is considered to consist of a product of the polar parameters,  $P_i$  and steric factors,  $S_i$  belonging to the various *N*-substituents in the neutral amine. Thus, in general,

$$\prod_1^3 (P_i S_i) = K_a, \quad (1)$$

and the corresponding expressions for ammonium ion and the primary, secondary and tertiary ammonium ions respectively are

$$\text{Ammonium: } P_H S_H^3 = K_{a,0} \quad (1a)$$

$$\text{Alkylammonium: } P_H^2 S_H^2 P_R S_R = K_{a,1} \quad (1b)$$

$$\text{Dialkylammonium: } P_H S_H P_R S_R P_{R'} S_{R'} = K_{a,2} \quad (1c)$$

$$\text{Trialkylammonium: } P_R S_R P_{R'} S_{R'} P_{R''} S_{R''} = K_{a,3} \quad (1d)$$

With respect to the steric factors, there can be no doubt that, from the standpoint of spatial requirements, hydrogen, the smallest possible substituent, possesses the least steric influence. Therefore, as a point of reference, it seems reasonable to set  $S_H = 1$ . Larger substituents will clearly impart a release of strain in the process of dissociation of the tetrahedral ammonium-type ion to the less crowded trigonal free amine molecule. Therefore, it is expected that the various  $S_R$  will be greater than unity.

<sup>11</sup> R.K. STUMP, H.K. ZIMMERMAN, A.A. SCHLEPPNIK and C.D. GUTSCHE, *Ann. Chem.*, in press.

<sup>12</sup> a) H. WEIDMANN and H.K. ZIMMERMAN, *Texas J. Sci.* 11 (1959) 212.

b) G.N. CHREMOS and H.K. ZIMMERMAN, *ibid.* 467.

c) G.N. CHREMOS, H.K. ZIMMERMANN, W. CANTRELL, R.B. MEYER and E.H. ZAETSCH, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 35 (1962) 9.

<sup>13</sup> H.K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5411.

Now prior experience<sup>6</sup> has shown that the steric influences of a particular type of substituent in a homo-substituted series of amines differ according to the degree of substitution. Thus, for example, the steric influence of two methyl groups in dimethylamine is greater than that of two primary methyl groups, while the effect of three methyl groups in trimethylamine is greater than that of three primary methyl groups. Thus, although it is tenable to regard the polar contributions,  $P_R$ , to be alike in each member of such a series, it is generally accepted that  $S_R^{tert} > S_R^{sec} > S_R^{prim}$ . Heretofore, the relationship among these steric factors has not been clear. However, if one examines several series of homo-substituted amines, it is observed that, to a very good approximation, the effect of each tertiary  $S_R^{tert}$  is the cube of the primary  $S_R^{prim}$ , while the effect of each secondary  $S_R^{sec}$  is the square of the primary  $S_R^{prim}$ . Thus, one finds the following relations:

$$S_R^{prim} = S_R \quad (2a)$$

$$S_R^{sec} = S_R^2 \quad (2b)$$

$$S_R^{tert} = S_R^3 \quad (2c)$$

When the foregoing ideas are introduced into Equations (1a-d), together with the simplified notations that  $p = -\log P$ ,  $x = -\log S$ , and  $pK = -\log K$ , the general expressions for the acidic dissociations become

$$3p_H = pK_{a,0} \quad (3a)$$

$$2p_H + p_R + x_R = pK_{a,1} \quad (3b)$$

$$p_H + p_R + p_{R'} + 2x_R + 2x_{R'} = pK_{a,2} \quad (3c)$$

$$p_R + p_{R'} + p_{R''} + 3x_R + 3x_{R'} + 3x_{R''} = pK_{a,3} \quad (3d)$$

For use in calculating the  $p_R$  and  $x_R$  parameters from experimental data, Equations (3a-d) can be combined in three ways not involving redundancy, namely (3a) with (3b), (3a) with (3b) and (3c), and (3a) with (3c) and (3d). These combinations lead to the following general expressions:

$$pK_{a,1} - \frac{2}{3} pK_{a,0} = p_R + x_R \quad (4a)$$

$$pK_{a,2} - pK_{a,1} + \frac{1}{3} pK_{a,0} = p_{R'} + x_R + 2x_{R'} \quad (4b)$$

$$pK_{a,3} - pK_{a,2} + \frac{1}{3} pK_{a,0} = p_{R''} + x_R + x_{R'} + 3x_{R''} \quad (4c)$$

Their solution in order to determine individual substituent  $p_R$  and  $x_R$  values obviously requires a certain amount of reduction in generality. Two cases have been used in the present work, as follows:

Case I,  $R = R' = R''$ :

The simplest case one can consider is that of a homo-substituted group of amines, wherein Equations (4b) and (4c) reduce to

$$pK_{a,2} - pK_{a,1} + \frac{1}{3} pK_{a,0} = p_R + 3x_R \quad (5a)$$

$$pK_{a,3} - pK_{a,2} + \frac{1}{3} pK_{a,0} = p_R + 5x_R \quad (5b)$$

The combinations, (4a) and (5a), (5a) and (5b), and (4a) and (5b) lead respectively to

$$x_R = \frac{1}{2} (pK_{a,2} + pK_{a,0}) - pK_{a,1} \quad (6a)$$

$$x_R = \frac{1}{2} (pK_{a,3} + pK_{a,1}) - pK_{a,2} \quad (6b)$$

$$x_R = \frac{1}{4} (pK_{a,3} + pK_{a,0} - pK_{a,2} - pK_{a,1}) \quad (6c)$$

by which  $x_R$  may be obtained in three different ways. If the mean value of  $x_R$  so determined is then introduced into Equations (3b - d), taking account of the identities of the substituents, the following three independent expressions for calculating  $p_R$  result.

$$p_R = pK_{a,1} - \frac{2}{3} pK_{a,0} - x_R \quad (7a)$$

$$p_R = \frac{1}{2} (pK_{a,2} - \frac{1}{3} pK_{a,0}) - 2x_R \quad (7b)$$

$$p_R = \frac{1}{3} pK_{a,3} - 3x_R \quad (7c)$$

*Case II,  $R^{prim} = R^{sec} = R^{tert} = R'^{sec} = R'^{tert} = R''^{tert}$ :*

When one has available experimental data for a series of amines,  $RNH_2$ ,  $RNHR'$ ,  $RNR'_2$ , as in the case of ethylamine, ethyl-methylamine and ethyldimethylamine for example, the resulting simplifications of (3c) and (3d), together with their combinations with each other and with (3b), yield the following expressions for  $x_R$ :

$$x_R = pK_{a,3} - pK_{a,2} + \frac{1}{3} pK_{a,0} - p_{R'} - 4x_{R'} \quad (8a)$$

$$x_R = \frac{1}{2} (pK_{a,3} - pK_{a,1}) + \frac{1}{3} pK_{a,0} - p_{R'} - 3x_{R'} \quad (8b)$$

$$x_R = pK_{a,2} - pK_{a,1} + \frac{1}{3} pK_{a,0} - p_{R'} - 2x_{R'} \quad (8c)$$

Again, the values of  $x_R$  (which are now secondary values, since they depend on a previous determination of  $p_{R'}$  and  $x_{R'}$  by the methods of Case I) can be introduced into Equations (3b - d), again taking account of existing identities among substituents, to yield the following expressions which, together with Equations (7a) give the value of  $p_R$ .

$$p_R = pK_{a,2} - \frac{1}{3} pK_{a,0} - p_{R'} - 2x_{R'} - 2x_R \quad (9a)$$

$$p_R = pK_{a,3} - 2p_{R'} - 6x_{R'} - 3x_R \quad (9b)$$

*Case III,  $R = R' \neq R''$ :*

A closely related case of some interest is that involving  $R_2NH$  and  $R_2NR''$ , in which  $R$  is a symmetrical difunctional substituent. An example of such a pair would be ethyleneimine and N-methyl ethyleneimine. In this case, application of Equations (3a), (3c) and (3d), with due regard for identities of substituent,  $R$ , leads to the expression,

$$x_R = \frac{1}{2} (pK_{a,3} - pK_{a,2} + \frac{1}{3} pK_{a,0} - p_{R'} - 3x_{R'}) \quad (10)$$

Introduction of the resulting  $x_R$ -value into Equation (3d) produces the following expression which, together with Equation (7b) can be used to determine  $p_R$ :

$$p_R = \frac{1}{2} pK_{a,3} - \frac{1}{2} (p_{R'} + 3x_{R'}) - 3x_R \quad (11)$$

### Derived Parameters

Table 1 lists the polar and steric parameters which have been deduced from experimental data according to the procedures outlined above. In the cases of the ammonium ion and the cations of the primary and secondary amines, the experimental data have been subjected to statistical corrections to account for the fact that, in these instances, the acidic dissociation measured by the dissociation constant can occur in more than one way. In the cases where three amines were available for analysis, it has been possible to check the precision (i. e., internal consistency) of the  $p$ - and  $x$ -values determined. When only two amines were available, only one equation for the  $x$ -parameter and two for the  $p$ -parameter could be used, with a resulting loss in the confidence which can be attached to the values listed.

When one examines the polar parameters, they appear in a general way to follow the familiar polarity sequence well known to organic chemists, i. e. alkyl groups tend to diminish the acidity as compared to the effect of a proton, while electron-withdrawing groups appear to enhance acidity. However, closer examination reveals that an exact parallelism between these parameters and other so-called polar substituent constants does not occur.

The absence of such a 1-1 correspondence is probably a result of the reflection, in the conventional substituent «constants» of an element traceable to the concurrent steric influence of the various substituents. As the results in Table 1 show, this steric effect reveals numerous unanticipated anomalies when judged in terms of earlier work. Thus, although the shift of  $x$  on going from methyl to ethyl to isopropyl to tertiary butyl substituents is in the expected direction, increasing chain length in a straight-chain substituent produces a minimum in  $x$  before becoming approximately constant for long chains.

Also the much-assumed «tie-back» affect of cyclic imino substituents seems to operate in the opposite direction to that which one would anticipate. Moreover, the steric influence of the supposedly rather small hydroxyl and methoxyl groups turns out to be surprisingly large, in fact on a scale comparable with that of the very bulky trimethylsilylmethyl group. It is thus apparent that a considerable further study of these phenomena (now proceeding in our laboratories) is necessary.

#### Application of Results

The steric and polar parameters given in Table 1 make it clear that the basicity of a particular amine cannot be judged in either polar or steric terms alone, but rather as a composite of these effects as contributed by the various substituents present on the nitrogen atom.

By means of the parameters which have been determined, it is now possible to make estimations of basicity in quantitative terms. This ability will be useful in many areas, particularly in work on reaction kinetics and mechanisms where the factors contributing polar and steric influences are often of paramount importance.

In order to give an idea of the precision with which such quantitative judgements can be made, the parameters of Table 1 have been introduced into Equations (3c) and (3d) to calculate the ionization constants of a variety of secondary and tertiary ammonium ions for which experimental values are known. The comparison of the calculated values with the experimental ones is given in Table 2. From these results it is evident that the steric and polar parameters can reproduce the experimental  $pK_a$  values within one or two tenths of a  $pK$ -unit

Table 1. Polar and Steric Factors Calculated from the  $pK_a$  of Aqueous Ammonium Ions at 25°

R	RNH <sub>2</sub> $pK_{a,1}$ Corr. <sup>b</sup>	R <sub>2</sub> NH $pK_{a,2}$ Corr. <sup>c</sup>	R <sub>3</sub> N $pK_{a,3}$	$\alpha$	$p$
-H			9.848 <sup>a, a</sup>		3.283
-CH <sub>3</sub>	11.102 <sup>β</sup>	11.075 <sup>β</sup>	9.800 <sup>β</sup>	-0.632 ± 0.005 <sup>i</sup>	5.163 ± 0.003 <sup>j</sup>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.11 <sup>γ</sup>	11.28 <sup>δ</sup>	10.65 <sup>e</sup>	-0.47 ± 0.05 <sup>i</sup>	4.98 ± 0.03 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	11.01 <sup>γ</sup>	11.30 <sup>ζ</sup>	10.65 <sup>e</sup>	-0.46 ± 0.01 <sup>i</sup>	4.92 ± 0.02 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	11.07 <sup>γ</sup>	11.55 <sup>ζ</sup>	10.89 <sup>η</sup>	-0.47 ± 0.07 <sup>i</sup>	5.03 ± 0.04 <sup>j</sup>
- <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10.90 <sup>δ</sup>	11.12 <sup>δ</sup>	10.32 <sup>δ</sup>	-0.46 ± 0.03 <sup>i</sup>	4.82 ± 0.02 <sup>j</sup>
-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	9.97 <sup>δ</sup>	9.59 <sup>ζ</sup>	8.31 <sup>ζ</sup>	-0.36 ± 0.07 <sup>i</sup>	3.82 ± 0.04 <sup>j</sup>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9.976 <sup>θ</sup>	9.184 <sup>t</sup>	7.762 <sup>x</sup>	-0.388 ± 0.048 <sup>i</sup>	3.758 ± 0.026 <sup>j</sup>
-CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11.44 <sup>λ</sup>	11.70 <sup>λ</sup>		-0.67 <sup>k</sup>	5.54 <sup>j</sup>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN		5.56 <sup>μ</sup>	1.1 ± 0.1 <sup>μ</sup>	-0.73 <sup>l</sup>	2.58 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	11.12 <sup>δ</sup>	11.48 <sup>δ</sup>		-0.46 <sup>k</sup>	5.01 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	11.12 <sup>ν</sup>	11.31 <sup>ν</sup>		-0.54 <sup>k</sup>	5.10 <sup>j</sup>
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	11.13 <sup>ν</sup>	11.31 <sup>ν</sup>		-0.55 <sup>k</sup>	5.12 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	11.11 <sup>ν</sup>	11.26 <sup>ν</sup>		-0.55 <sup>k</sup>	5.10 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	11.11 <sup>ν</sup>	11.26 <sup>ν</sup>		-0.55 <sup>k</sup>	5.10 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	11.09 <sup>ν</sup>	11.30 <sup>ν</sup>		-0.52 <sup>k</sup>	5.04 <sup>j</sup>
- <i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	11.08 <sup>ν</sup>	11.26 <sup>ν</sup>		-0.54 <sup>k</sup>	5.06 <sup>j</sup>
- <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	11.12 <sup>δ</sup>	11.30 <sup>δ</sup>		-0.55 <sup>k</sup>	5.10 <sup>j</sup>
- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	11.11 <sup>δ</sup>	11.35 <sup>δ</sup>	10.30 <sup>e, e</sup>	-0.43 ± 0.05 <sup>o</sup>	4.97 ± 0.06 <sup>p</sup>
- <i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	11.04 <sup>δ</sup>	11.31 <sup>z</sup>	10.40 <sup>e, e</sup>	-0.35 ± 0.08 <sup>o</sup>	4.80 ± 0.06 <sup>p</sup>
- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10.93 <sup>δ</sup>		10.52 <sup>e, e</sup>	-0.19 <sup>m</sup>	4.55 <sup>n</sup>
-CH <sub>2</sub> CCH	8.63 <sup>ε</sup>		7.05 <sup>e, o</sup>	-0.77 <sup>m</sup>	2.84 <sup>n</sup>
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.82 <sup>θ</sup>		8.93 <sup>e, δ</sup>	-0.43 <sup>m</sup>	3.68 <sup>n</sup>
-OCH <sub>3</sub>	5.08 <sup>σ</sup>	5.05 <sup>d, σ</sup>	3.65 <sup>e, e</sup>	-0.70 ± 0.04 <sup>q</sup>	-0.77 ± 0.03 <sup>r</sup>
-OH	6.45 <sup>σ</sup>	6.26 <sup>d, σ</sup>	5.20 <sup>e, e</sup>	-0.61 ± 0.13 <sup>q</sup>	0.43 ± 0.09 <sup>r</sup>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		8.28 <sup>τ</sup>	7.86 <sup>f, φ</sup>	-0.20 <sup>s</sup>	2.90 <sup>t</sup>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		11.59 <sup>ρ</sup>	10.40 <sup>f, φ</sup>	-0.59 <sup>s</sup>	5.33 <sup>t</sup>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		11.606 <sup>x</sup>	10.46 <sup>f, φ</sup>	-0.56 <sup>s</sup>	5.29 <sup>t</sup>
-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -		11.52 <sup>ρ</sup>	10.08 <sup>f, φ</sup>	-0.73 <sup>s</sup>	5.59 <sup>t</sup>
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> CHCHCH <sub>3</sub>		9.02 <sup>τ</sup>	8.56 <sup>g, τ</sup>	-0.37 <sup>s</sup>	3.62 <sup>t</sup>
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		8.66 <sup>ν</sup>	7.41 <sup>f, ω</sup>	-0.62 <sup>s</sup>	3.91 ± 0.01 <sup>t</sup>
-CH <sub>2</sub> CN	5.82 <sup>μ</sup>	0.50 <sup>μ</sup>	4.55 <sup>g, μ</sup>	-0.73 <sup>o</sup>	0.00 ± 0.04 <sup>j</sup>
-cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	11.12 <sup>δ</sup>		10.70 <sup>h, z</sup>	-0.33 <sup>m</sup>	4.88 <sup>n</sup>

Table 2. Comparison of Calculated and Experimental Acidic Dissociation Constants for Ammonium Ions, RR'R''NH

R	R'	R''	$pK_a^{exp}$	$pK_a^{calc}$ *	Error ( $pK_a^{calc} - pK_a^{exp}$ )
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.58 <sup>g</sup>	9.70	0.12
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.68 <sup>g</sup>	9.84	0.16
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	10.11 <sup>π</sup>	9.98	-0.13
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.99 <sup>e</sup>	10.10	0.11
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9.99 <sup>e</sup>	10.07	0.08
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10.02 <sup>e</sup>	10.15	0.13
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	8.72 <sup>o</sup>	9.27	0.55
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10.29 <sup>e</sup>	10.41	0.12
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	8.79 <sup>π</sup>	8.75	-0.04
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8.52 <sup>x</sup>	8.455	-0.065
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8.92 <sup>y</sup>	8.76	-0.16
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8.89 <sup>y</sup>	8.81	-0.08
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9.09 <sup>y</sup>	8.90	-0.19
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	9.07 <sup>y</sup>	9.16	0.09
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	7.68 <sup>y</sup>	7.58	-0.10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.48 <sup>δ</sup>	9.53	0.05
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	7.65 <sup>μ</sup>	7.53	-0.12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CN	-0.6 ± 0.1 <sup>μ</sup>	-0.81	-0.21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	4.55 <sup>μ</sup>	4.33	-0.22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		7.93 <sup>τ</sup>	8.17	0.24
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10.64 <sup>z</sup>	10.84	0.20
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		9.50 <sup>z</sup>	9.51	0.01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10.40 <sup>δ</sup>	10.37	-0.03
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		9.68 <sup>ω</sup>	9.54	-0.14
CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		4.55 <sup>μ</sup>	4.61	0.06
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		10.48 <sup>δ</sup>	10.42	-0.06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		7.70 <sup>ω</sup>	7.67	-0.03
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		7.05 <sup>ω</sup>	6.84	-0.21

\* The statistical correction for the secondary amines has been removed from the values given in this column.

## Notes to Table 1 and 2:

- a Statistically corrected to  $pK_{a,0} = pK_a^{exp} + \log 4$ .
- b Statistically corrected to  $pK_{a,1} = pK_a^{exp} + \log 3$ .
- c Statistically corrected to  $pK_{a,2} = pK_a^{exp} + \log 2$ .
- d Constants listed are for RNHCH<sub>3</sub>.
- e Constants listed are for RN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- f Constants listed are for RNCH<sub>3</sub>, where R is bifunctional, cyclic.
- g Constants listed are for RNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, where R is bifunctional, cyclic.
- h Constant listed is for RN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.
- i Average of values calculated from Equations (6a-c).
- j Calculated from Equations (7a-c).
- k Calculated from Equation (6a).
- l Calculated from combination of Equations (5b) and (7c):  

$$x = \frac{1}{3} pK_{a,3} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{3} pK_{a,0} - pK_{a,2} \right)$$
- m Calculated from Equation (8b), R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- as required.
- n Calculated from Equations (7a) and (9b).
- o Average of values calculated from Equations (6a), (8b) and (8c).
- p Average of values calculated from Equations (7a), (7b) and (9b).
- q Calculated from Equations (8a-c), R' = CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> as required.
- r Calculated from Equations (7a), (9a) and (9b).
- s Calculated from Equation (10).
- t Calculated from Equations (7b) and (11).
- x K. SCHWABE, W. GRAICHEN and D. SPIETHOFF, *Z. physik. Chem.* (N.F.) 20 (1959) 68.
- y G. N. CHREMOS, H. K. ZIMMERMAN, W. CANTRELL, R. B. MEYER jr. and E. H. ZAETSCH, *Z. physik. Chem.* (N.F.) 35 (1962) 9.
- z L. C. CRAIG and R. M. HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 4370.

- α R. G. BATES and G. D. PINCHING, *ibid.* 72 (1950) 1393.
- β H. C. BROWN and H. BAROLOMAY, *J. Chem. Physics* 11 (1943) 43.
- γ D. H. EVERETT and B. R. W. PINSENT, *Proc. Roy. Soc. (London)* 215 (1952) 426.
- δ N. F. HALL and M. R. SPRINKLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 3469.
- e J. HANSON, *Svensk Kem. Tidskr.* 67 (1955) 256.
- ζ G. GIRAULT-VEXLEARSCHI, *Bull. Soc. Chim. France* 577 (1956) 1710.
- η R. G. PEARSON and F. V. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 258.
- θ R. G. BATES and G. D. PINCHING, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46 (1951) 349.
- ι V. E. BOWER, R. A. ROBINSON and R. C. BATES, *ibid.* 66A (1962) 71.
- κ R. G. BATES and G. F. ALLEN, *ibid.* 64A (1960) 343.
- λ L. H. SOMMER and J. ROCKETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5130.
- μ G. W. STEVENSON and D. WILLIAMSON, *ibid.* 80 (1958) 5944.
- ν C. W. HOERR, M. R. McCORKLE and A. W. RALSTON, *ibid.* 65 (1943) 328.
- ξ L. MAJS, *Zh. Obsch. Khim.* 29 (1959) 561.
- ο K. N. CAMPBELL, F. C. FATORA jr. and B. K. CAMPBELL, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 1141.
- π H. K. HALL jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5443.
- ρ W. H. CAROTHERS, C. F. BICKFORD and G. J. HURWITZ, *ibid.* 49 (1927) 2908.
- σ T. C. BISSOT, R. W. Parry and D. H. CAMPBELL, *ibid.* 79 (1957) 799.
- τ G. J. BUIST and H. J. LUCAS, *ibid.* 79 (1957) 6157.
- φ S. SEARLES, M. TAMRES, F. BLOCK and L. A. QUARTERMANN, *ibid.* 78 (1956) 4917.
- χ H. B. HETZER, R. G. BATES and R. A. ROBINSON, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 1124.
- ψ H. K. HALL jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2570.
- ω H. K. HALL jr., *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 63.

in most cases, and often much more closely. The deviations observed can, in many cases (e.g. the diethanolamine derivatives for which we have personal knowledge of the accuracy of the experimental data) be attributed to moderate errors in the experimental quantities used both in the comparison and in determining

the parameters employed. On this basis one can conclude that the agreement observed is very good. It offers reason to believe that one can, in the cases for which substituent parameters are available, calculate with relatively good accuracy the protolytic equilibrium constant for any secondary or tertiary hetero-substituted amine.

## Synthesis of High Temperature Resistant Polymers\*

By H. F. MARK

Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn (N. Y., U. S. A.)

### Introduction

In order to make a polymeric material useful and serviceable at elevated temperatures say about 300°C several conditions have to be met. First of all, the material must maintain its mechanical properties, such as rigidity, tensile strength and impact strength as a matter of instantaneous response, which means essentially, that it must not *melt* or *drastically soften* in that temperature range. If somewhat longer periods of service are involved it also becomes necessary that the *creep* of the polymer under the influence of the existing external forces, such as shear stress, torques or pressure should be sufficiently *slow* in order to permit its proper functioning. At still longer times chemical phenomena start to interfere, which may concern the polymer alone or which may involve other ingredients such as oxygen, acids, bases, organic reagents and also active radiation from the near ultraviolet to the cosmic rays. These processes may (and do) change radically the chemical structure of the material and, as a consequence, make it lower softening, increase its rate of creep, render it more brittle and reduce its mechanical strength to a very marked degree. In a certain (somewhat oversimplified) way one can, therefore, classify the conditions which are necessary for outstanding polymer stability:

- High melting or softening temperature.
- High resistance against spontaneous pyrolysis.
- High resistance against degradation through the action chemical reagents.

Let us briefly review these factors:

#### a) High Softening Polymers

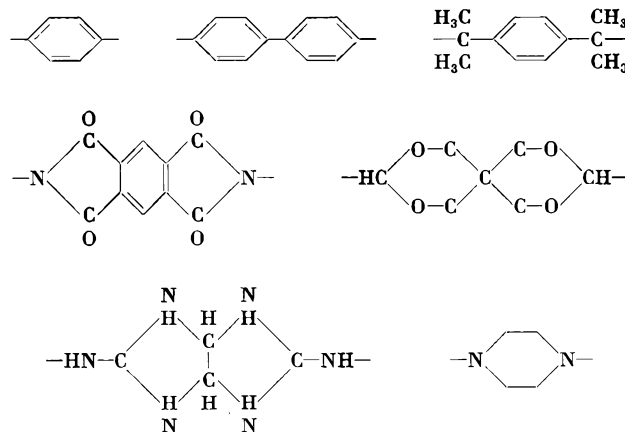
Experience as well as theoretical considerations indicate that there are essentially *two* ways to arrive at high softening systems: *crystallization* and *crosslinking*. The first approach leads to thermoplastic materials, which have a more or less sharp and reversible melting point, the second produces three dimensional, infusible networks which are thermosetting and can support very high temperatures without softening.

\* Lecture given at: Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, April 30, 1964.

High melting crystalline polymers are made from linear macromolecules, which are specifically designed to favor the formation of crystalline areas. The most important conditions are:

- Rigidity of the backbone chain.
- Regularity in the positions of the substituents.
- Strong interchain forces of the Van der Waals or hydrogen bonding type.

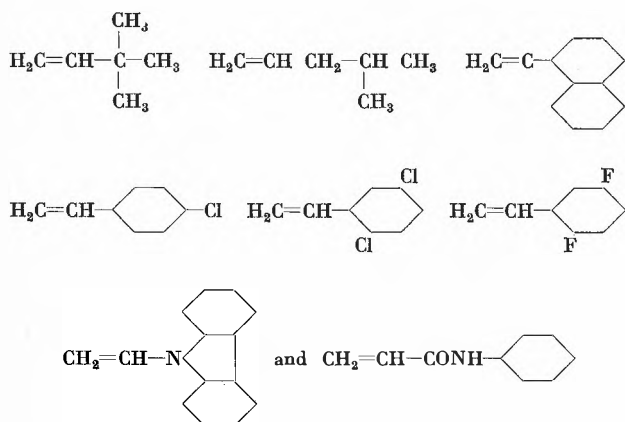
Rigidity of the backbone chain can be produced either by putting inflexible ring systems into the backbone or by affixing to it bulky and voluminous substituents. All present experience indicates that the first method is preferable because the presence of large substituents reduces the rate of crystallization of the macromolecules to such an extent that the materials remain amorphous even through the substituents are stereoregulated and all steps for favorable crystallinity, such as orientation and annealing are taken. A few examples for ring systems which have pronounced chain stiffening character are:



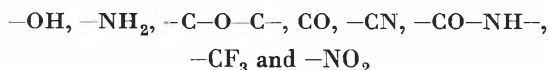
These elements can be incorporated into the macromolecule by addition or condensation and, in the latter case by ester, amide, acetal, anhydride, urethane or ureid bonds. A large number of polymers have been made where one relies essentially on the chain stiffening principle; some of them have melting points up to 400°C, but relatively rapid *creep* sets in at already substantially

lower temperatures and there is also a certain tendency for environmental *stress cracking*.

The principle of stereoregulated substitution with carbon-carbon or carbon-oxygen backbone chains has only been available for the synthesis of polymers since the discoveries of ZIEGLER and NATTA but has already to interesting cases with melting points up to 300°C. Some examples are the stereoregulated species of alpha olefins such as of



The principle of strong intermolecular bonding requires the introduction of polar or hydrogen bridging groups; the most important of them are:



Some of these groups can be either members of the main chain or substituents, others can only appear as substituents pending off the backbone chain. But, in any event, these groups increase the average cohesive energy density of the polymer and raise its melting or softening range. Because of their polar viz. hydrogen bonding character they also affect very profoundly the compatibility of the material with small organic molecules which manifests itself in solubility, plasticizer acceptance and moisture regain.

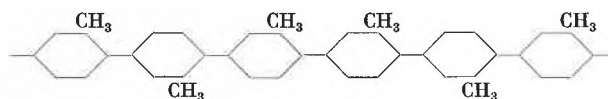
In practice, one does not rely only on *one* of these three possibilities but tries to operate with a superposition of them in such a manner that one does not push any single principle to its extreme but rather attempts to strike a compromise between them, which leads to the best combination of desirable properties.

Thus a polyphenylene



is very crystalline and high melting but even low molecular weight species of this series are so insoluble that nobody has, as yet, succeeded pushing the degree of polymerization high enough so as to obtain reasonable me-

chanical properties. If one introduces  $-\text{CH}_3$  groups at the rings and prepares a polytolylene



the crystallinity and the softening range decrease noticeably but, at the same time, the solubility in hot hydrocarbon solvents increases which permits to maintain the reaction into the range of higher polymerization degrees and allows to prepare filaments and films from solutions of these polymers.

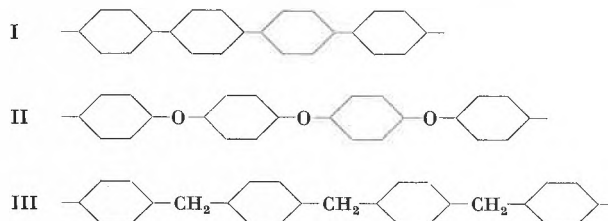
### b) Thermal Stability of Polymers

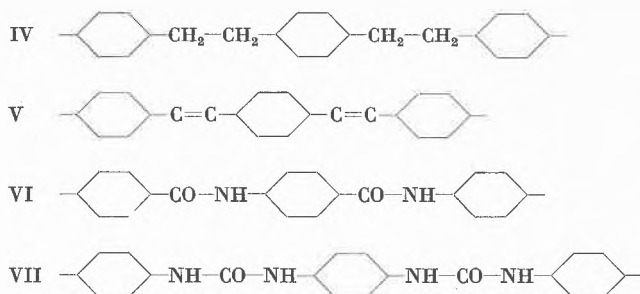
There are two processes which change the mechanical behavior of a polymer if it is exposed to such high temperatures that *chemical* changes are taking place: *degradation* and *crosslinking*. The first process is caused by scission of the chain molecules and, if occurring alone, leads to a progressive reduction of the molecular weight and with it to a loss in strength, elongation and toughness, to a decrease in softening temperature and increase of creep. The second process, if occurring alone, results in the formation of bonds *between* the individual polymer chains, ties them into a more and more rigid network, increases the molecular weight and leads to a very hard and brittle product which can neither be melted nor dissolved.

In many cases both processes occur simultaneously which can have the consequence that they balance each other for a while which may create the impression as if no changes were taking place at all. Sooner or later, however, one of the two reactions starts to prevail and one arrives either at a drastic softening or at a drastic embrittlement of the material.

The primary steps to both processes degradation and crosslinking is the formation of free radicals either by the breaking of a carbon-carbon bond:  $-\text{C}-\text{C}- \rightarrow -\text{C}\cdot-\text{C}-$  or by the formation of  $\text{H}_2$  from two adjacent  $\text{CH}_2-$  groups:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow -\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}- + \text{H}_2$ . Considering the stability of a polymer to pyrolysis it is obvious that one should avoid the presence of any longer sequence of  $-\text{CH}_2-$  groups and to rely on cyclic structures of the aromatic type which are well known to have a superior stability also in the low molecular weight range.

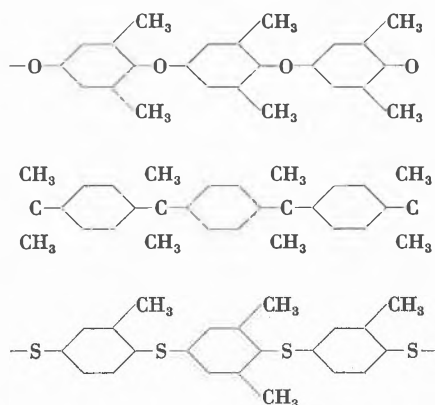
The interest centers therefore on such systems as:





and on derivatives of them. Most of these structures have been obtained in the form of *low molecular weight* species, have exhibited *high resistance* against pyrolysis but *have not shown any useful mechanical properties*. The problem obviously is how to *penetrate into higher molecular weight ranges*. One way appears to be the introduction of substituents such as  $\text{CH}_3$  or  $\text{Cl}$  in the cyclic parts, which increases the *solubility* of the macromolecules and permits the reaction to proceed to higher degrees of polymerization. Another approach is given by the technique of *interfacial polymerization* where very high molecular weight products are formed at an interface even though they are not soluble in either of the liquids. Still another possibility to arrive at high molecular weight species of insoluble and infusible polymers appears to exist in *solid state polymerization*.

A few high molecular weight polymers of this type with good thermal stability which have been produced recently are:

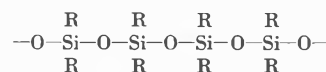


It is reasonable to expect that others will follow and that, eventually, polymers will be prepared which combine high temperature stability with good and even excellent mechanical properties.

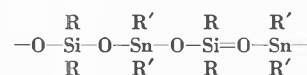
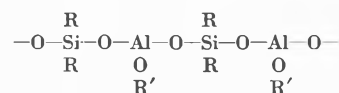
Another principle to improve thermal stability is the replacement of all (or most) hydrogen atoms by fluorine; it has already been carried out with great success in the synthesis of Teflon, Kel-F, Viton and other polymeric fluorocarbons and is particularly effective if lateral bonds between the chains are introduced with the aid of organic or inorganic crosslinking agents.

Still another, very effective and promising way to arrive at macromolecules with increased thermal stability

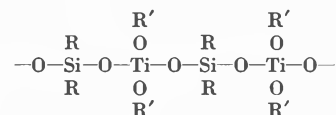
is the introduction of inorganic elements, such as Si, P, Mg, Al, Ti, Sn either in the backbone chains or in the substituents. The first representatives of such systems are the well known silicone polymers or polysiloxanes of the general formula



where R can be  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  or  $\text{CF}_3$ . Although the intrinsic thermal stability of these polymers is very good they suffer under a certain weakness because there exists the tendency of an equilibration of the chains into rings with 8, 10, 12 and 14 members, which increases with increasing temperature and eventually leads to a progressive softening of the material and to a complete loss of toughness, strength and elasticity. This tendency can be reduced by the introduction of other elements into the backbone chain, such as Al, Ti or Sn which leads to polymers of the general form



and

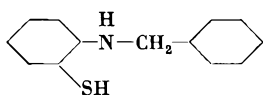


Systems of this type can be crosslinked and represent materials with excellent stability against thermal degradation and deterioration by ring formation, but, here again, the mechanical properties are still unsatisfactory because of insufficient degree of polymerization of the samples.

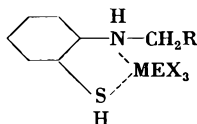
Another method to improve the thermal stability of organic polymers is the introduction of heavy metals in the form of ions into carboxyl or sulfoxyl groups; examples for such cases are the tin salt of polymethacrylic acid and polystyrene parasulfonic acid and corresponding compounds which contain phosphorous, titanium and antimony. In these cases the inorganic elements do not only raise the temperatures of softening and decomposition but they also act as very efficient flame proofing ingredients.

Another interesting application of inorganic elements (specifically heavy metal compounds) in organic polymers is based on the idea to use bifunctional chelating compounds as units in the building up of a macromolecular chain. If aromatic systems are used, one arrives at very high melting and stable combination. Let us give one example for this principle: If one reacts anilin with

toluene and sulfur, there results a condensation product of the formula



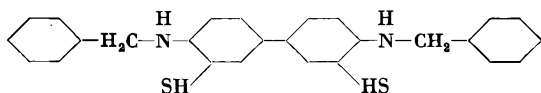
which has been synthesized long ago as an intermediate for certain dyestuffs. Its coloristic properties are based on the fact that many heavy metal salts form a chelate type complex with the NH and SH groups in the *ortho* position



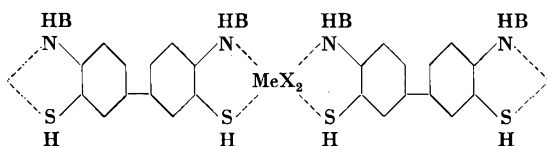
where X can be Cl or any other substituent at the metal.

These compounds are deeply colored, have strong affinity to many fibers and are very stable at elevated temperatures. In fact their lightfastness and heat resistance approaches that of typical pigments such as the metallized quinacridones and phthalocyanines.

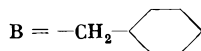
This has stimulated the idea to replace the aniline component by benzidine or *para*-phenylene diamine and to combine chelation with bifunctionality by starting with



This molecule evidently has two chelating positions and can form a linear macromolecule if it is allowed to react with a chelating metal compound. The chain, which results has the following structure



where

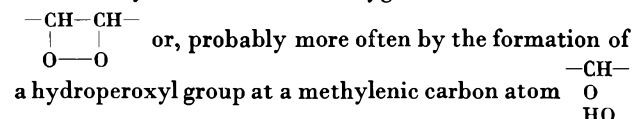


This principle obviously permits many variations concerning the structure of the organic component and the choice of the metal salt. Several recent attempts have shown that «chelate polymerization» does occur, but, at present it has not yet been possible to penetrate into the domain of sufficiently high degrees of polymerization to obtain reasonably good mechanical properties. The thermal stability of the oligomers (DP between 4 and 8) was satisfactory so that it can be hoped to arrive at interesting new polymers as soon as one succeeds to build up sufficiently long chains.

### c) Stability Against Chemical Agents

One important property for many uses of polymeric materials is their stability against hydrolytic changes and degradation either by water or steam alone or by the action of acids and bases. Two different types of such influence can be distinguished. If the hydrolyzable bond is located in the backbone chain, as in the case of a polyester, polyamide or polyurethane, the hydrolytic action consists in a degradative effect which reduces the molecular weight more or less drastically and leads to a progressive deterioration of such important properties as tensile strength, impact strength, extensibility and abrasion resistance. If, on the other hand, the hydrolyzable bond links a substituent to the main chain as it is the case of cellulose-acetate, polyvinylacetate or polymethacrylate, the result of hydrolysis is a more or less pronounced change in the *chemical* character of the material, which is accompanied by changes in solubility, swelling characteristics and chemical reactivity. An ester or an amide is converted into an acid or an alcohol, with the corresponding consequences for the physical and chemical behavior of the system.

Another dangerous reagent causing deterioration of polymers is oxygen and/or ozone particularly at elevated temperatures and in the presence of ionizing radiation. The reaction steps which produce degradation or cross-linking (or both) are essentially of the free radical type, initiated by the addition of oxygen to a double bond



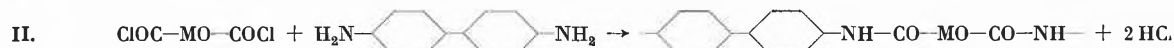
This group in turn decomposes into a hydrogen atom and ROO' or into a hydroxyl radical and RO' whereupon a chain of radical reactions follows, which can lead to chain scission, branching or crosslinking and which, in any event, deteriorate the mechanical properties of the material. In order to reduce the danger of such attacks to a minimum, it is necessary to avoid the presence of any multiple bonds in the system and also the presence of any methylene groups, which are activated by electron density releasing neighbors. This leads again to structures of aromatic rings, which are linked together by short chains in such a manner that there exists a throughgoing or almost throughgoing stabilization by resonance. Thus the conditions for high stability against oxidation are rather similar to those which cause high softening characteristics and which protect the polymer against direct pyrolysis. On top of the choice of a particularly suitable structure one always improves the stability of a polymer against oxidation by the addition of an oxygen scavenger which reacts with it in preference to the polymer and also by the addition of a UV absorber which reduces the effect of ionizing radiation. However, even with the use of all these principles it still must be admitted that the combined influence of oxygen, light and heat is the most dangerous deteriorating influence on all polymers.

In the following paragraphs specific comments and recommendations will be made which are based on the principles presented in this introduction and might help to arrive at some improved compromises of thermal and mechanical properties.

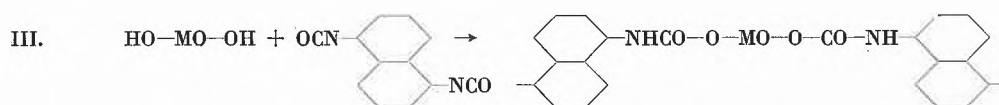
A review of the existing efforts to use Metal organic systems such as phthalocyanin, ferrocene and related materials to build up thermostable polymers with attractive mechanical properties indicates that thermal stability as such can be reached but that the mechanical properties are still far from being satisfactory. In fact, most materials are friable powders or as it has been said they are an expensive type of *brick dust*. Everything indicates that this is due to the *low molecular weight* of these materials, which, in many cases, is apparently around or even below 1000 and only in a few instances reaches such figures as 2000 or 3000. Adequate mechanical properties, however, can only be expected at molecular weights well above 10000. In the continuation of this work, all efforts should therefore be directed towards the synthesis of higher molecular weight species. Specifically the following steps could be taken in this direction:

a) Synthesis of bifunctional derivatives of the metal-organic nucleus which could be used to promote interfacial polymerization. A few examples of such possibilities are given here.

A reactive *dichloro-* or *dibromo-derivative* of the metalorganic nucleus (MO) could be reacted inter-facially with a diamine:



A *hydroxylderivative* of MO could be reacted interfacially with a diisocyanate

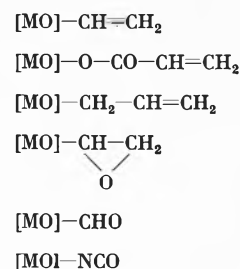


An aminoderivative of MO could be reacted interfacially with a diacylchloride



There exist many other possibilities but I suggest to try out one or two of the most promising (maybe I and IV) to find out whether this method *does give* higher molecular weight polymers.

b) *Solid state polymerization* of polymerizable MO-derivatives initiated either by an *ionic catalyst* (LiH, CaH<sub>2</sub>, BaO or Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>) or by *ionizing radiation*. A few MO-derivatives which could give good results are:



If any of them could be synthesized it would appear that solid state polymerization could lead to a high molecular weight polymer.

### Suggestions for other Approaches

Some of the best existing high temperature stable materials which have, at the same time, remarkable mechanical properties are *two component systems* in which a hard, high temperature resistant fine powder is embedded in a polymeric matrix to form fibers, films, coatings, plates and rods in which thermal and mechanical properties are combined in a very attractive way. In such cases the polymeric matrix is not supposed to act in bulk form but only in very thin surface layers as a *binder* between the particles of the *filler*.

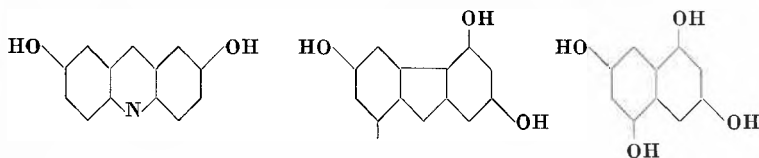
Useful *fillers* for such *two-phase systems* are graphite, other forms of finely divided carbon, SiC, BN and the nitrides of certain heavy metals.

As *binders* are, right now, used condensation products of formaldehyde with phenol, urea and melamine.

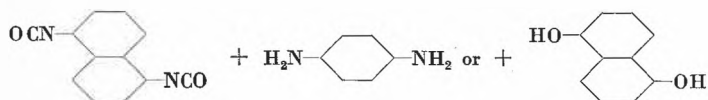
It appears that a systematic study of *polymeric binders* which permit to accommodate a *maximum percentage of fillers* (90 weight percent and more) and still give good mechanical properties should be promising. Its principle would be to entrust the high heat resistance essentially to the filler and use the thin polymeric layers of the binder only for the embodiment of mechanical strength.

Specifically the following filler systems could be recommended for investigation.

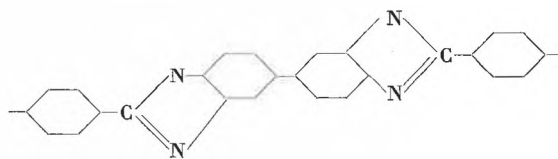
a) Phenolic compounds of higher condensed rings together with formaldehyde



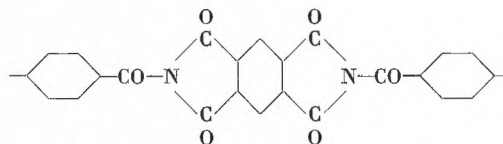
b) Aromatic isocyanates with aromatic amines or hydroxy compounds



- c) Furfuryl alcohol and/or furfuryl aldehyde together with precondensation products of formaldehyde with phenolic materials, urea, melamine and cyanuric acid.  
d) Condensation products of aromatic tetramines with dicarboxylic acids



e) Condensation products of aromatic diimids with dicarboxylic acids



In all these cases the binder need not have a very high molecular weight to produce good mechanical properties of the final two phase-system so that many heat resistant polymers which cannot be used *alone* because of insufficient molecular weight can be successfully used as binders.

## 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

## Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen Bestimmung von kristallinen Phasen\*

Es wurde bewiesen<sup>1</sup>, daß man für ein Gemisch von verschiedenen kristallinen Phasen  $A, B, \dots, N$  die prozentualen Gewichtsteile  $X_A$  usw. aus den Intensitäten  $I_A$  usw. der ausgewählten Reflexionen der betreffenden Phasen durch die folgende einfache Gleichung erhält:

$$X_A \% = 100 \cdot \frac{I_A K_A}{I_A K_A + I_B K_B + \dots + I_N K_N}$$

Man muß nur die Konstanten  $K_A$  usw. für jede Phase experimentell durch Untersuchung von binären Mischungen bestimmen, um die gesuchten Gewichtsspro-

zente mit einer genügenden Genauigkeit zu erhalten. Bei der praktischen Anwendung müssen natürlich Substanzen vorliegen, deren maximale Körnchengröße  $5 \mu$  nicht überschreitet und deren Absorptionskoeffizient nicht sehr hoch ist. Merkwürdigerweise ist  $X_A$  von der Absorption unabhängig.

Wir haben diese Methode, deren Grundgedanke vom einen von uns 1962<sup>2</sup> angegeben wurde, auf die Bestimmung von Mineralien in Tonen und Böden angewandt. Ausgehend von binären Gemischen reiner Mineralien (Quarz, Calcit, Dolomit, Albit, Montmorillonit, Chlorit bzw. Pennin, Illit und Kaolinit), wurden die Konstanten

\* Eingegangen am 27. Juni 1964.

<sup>1</sup> É. PÉTER und A. KÁLMÁN, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, im Druck.

<sup>2</sup> I. NÁRAY-SZABÓ, Vortrag in der Tonmineraliensektion der Ungarischen Geologischen Gesellschaft, 1962.

Tabelle 1. Die Ablenkungswinkel  $2\vartheta$ , Netzebenenabstände und Konstanten der Hauptreflexionen von den wichtigsten Mineralien des Tones (CuK $\alpha$ -Strahlung)

Mineral	$2\vartheta^\circ$	$d \text{ \AA}$	Konstante
Ca-Montmorillonit	5,89	15,00	0,526
Na-Montmorillonit	7,16	12,34	0,421
Illit	8,84	10,00	1,58
Kaolinit	12,40	7,134	1,58
Chlorit (Pennin)	12,54	7,055	1,58
Chlorit	18,50	4,794	—
Quarz	26,66	3,342	0,89
Quarz	20,85	4,257	—
Albit	27,90	3,196	1,47
Calcit	29,41	3,035	1,00
Dolomit	31,03	2,880	1,05

Reflexionen des Chlorits bei  $18,50^\circ$  und des Quarzes bei  $20,85^\circ$  siehe Text.

$K$  bestimmt, wobei die Konstante für Calcit als 1 gesetzt wurde. Die gefundenen Konstanten haben sich erwartungsgemäß auch für ternäre, quaternäre und höhere Gemische bewährt. So sind wir bis zu Gemischen mit acht Phasen gegangen.

Bei jeder Bestimmung einer Phase werden drei Parallelmessungen gemacht und ihr Mittelwert benutzt. Es wurde ein Philips-Müller-Diffraktometer verwendet. Die Abtastgeschwindigkeit war  $\frac{1}{2}^\circ/\text{min}$ , die Papiergeschwindigkeit 800 mm pro Stunde, die Zeitkonstante 8 sec. Tabelle 1 gibt die untersuchten Phasen, ihre ausgewählten Reflexionen und die gefundenen Konstanten  $K$ . Es werden natürlich immer die Flächen (nicht die Höhen) der Reflexionen ausgemessen und mit den Intensitäten gleichgesetzt; etwaige Koinzidenzen können berücksichtigt werden, wenn man die relativen Intensitäten der betreffenden Reflexionen kennt. So koinzidiert z. B. die stärkste Chloritreflexion bei  $12,54^\circ$  (CuK $\alpha$ -Strahlung) mit der stärksten Kaolinitreflexion bei  $12,40^\circ$ . Man wird also die Chloritreflexion bei  $18,50^\circ$  benutzen, die aber die relative Intensität 70 hat; die auf 100 berechnete Intensität dieser Chloritreflexion wird von der gemessenen Fläche der Reflexion bei etwa  $12,40^\circ$  abgezogen, wodurch man die wahre Intensität der Kaolinitreflexion bei  $12,40^\circ$  erhält. Andere ähnliche Fälle können in analoger Weise behandelt werden.

Die Grundlinien der einzelnen Reflexionen müssen folgenderweise gezogen werden: Illit  $7,5$  bis  $9,5^\circ$ ; Montmorillonit  $4,5$  bis  $9,0^\circ$  (horizontal!), die Illit-Grundlinie ist etwas schief und wird durch Verbindung der Punkte bei  $7,5^\circ$  und  $9,5^\circ$  der Diffraktometerkurve erhalten; die Montmorillonit-Grundlinie ist streng horizontal und verläuft teilweise unter der Illit-Grundlinie. Kaolinit hat eine Grundlinie von  $10,5$  bis  $13^\circ$ ; in Anwesenheit von Chlorit muß die oben angegebene Korrektur angewandt werden. Bei Chlorit wird die Grundlinie von  $11,5$  bis  $13,5^\circ$  gezogen; in Anwesenheit von Kaolinit benutzt man aber die Chloritlinie bei  $18,50^\circ$ . Bei Quarz ist die Hauptreflexion

( $26,66^\circ$ ) nur  $1^\circ$  breit; von ihrer Fläche werden 10% der Kaolinit-Hauptreflexion und 70% der Illit-Hauptreflexion abgezogen. Es ist aber zweckmäßig, in solchen Fällen die zweite Quarzreflexion bei  $20,85^\circ$  zu benutzen; die Intensität dieser Reflexion macht 25% der Hauptreflexion aus; es wird aber keine Korrektur benötigt, man muß nur die Fläche mit 4 multiplizieren. Bei Calcit und Dolomit sind keine Korrekturen notwendig. Die Feldspäte machen schon mehr Komplikationen, da es mehrere Arten gibt, deren Hauptreflexionen in Position und Intensität mehr oder weniger verschieden sind. Albit hat die Hauptreflexion bei  $28,02^\circ$ , Anorthit bei  $27,89^\circ$  und Orthoklas bei  $27,50^\circ$ ; man kann also auf dem Diffraktogramm erkennen, welcher von ihnen vorhanden ist. Leider gibt es auch Übergänge, nämlich Andesin, Labradorit und Bytownit, überdies Mikroklin, Adular, Sanidin usw. In Tonen und Böden macht Feldspat nicht mehr als 10 bis 15% aus, meistens aber bedeutend weniger; man wird also die verschiedenen Arten «zusammenfassen», wodurch natürlich ein Fehler begangen wird, welcher aber nicht bedeutend ist. Diese Frage bedarf noch weiterer Bearbeitung.

In 75 verschiedenen, durch uns aus den reinen Mineralien dargestellten künstlichen Gemischen haben wir insgesamt 270 Komponentenbestimmungen gemacht (jede Bestimmung ist ein Mittelwert von wenigstens drei Einzelbestimmungen). Die dreimalige Einzelbestimmung einer Komponente dauert  $3 \times 5$  Minuten lang. Der durchschnittliche Fehler der Einzelbestimmungen beträgt 1,20%; in 92% sämtlicher Messungen war der Fehler unter 3% und nur in 1,1% (3 Fälle) über 4% (alle Fehler sind in absoluten Prozentzahlen angegeben). Herr Dr. GY. BÁRDOSSY hat freundlicherweise vier verschiedene, bis fünfkomponentige, durch uns verfertigte und ihm unbekannte künstliche Mischungen mit dem Philips-Müller-Diffraktometer des Institutes für Geochemie der Universität Budapest untersucht. Seine Befunde weichen im Durchschnitt mit etwas weniger als 1% von der Einwaage ab.

Eine bevorzugte Orientierung hat bei unseren künstlichen Mischungen keine Schwierigkeiten gemacht.

Bei genügend kleiner Absorption oder genügend geringer Teilchengröße kann unsere Methode auf beliebige feste Phasen angewandt werden. Es kann also prinzipiell eine Konstante zu einer ausgewählten Reflexion einer jeden festen Phase angegeben werden, die bei der Ausmessung der entsprechenden Intensität zur diffraktometrischen quantitativen Analyse anwendbar ist. Daraus kann eine Kartei für die quantitative diffraktometrische Pulveranalyse angelegt werden. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von  $250 \text{ cm}^{-1}$  (KCl) ist die Intensitätsvariation bei einer Teilchengröße  $5 \mu$  etwa 2,2%. Die wahre Teilchengröße ist aber immer kleiner als die Größe der Teilchenaggregate. Man kann also die beschriebene quantitative Methode in breitem Kreise benutzen. Sie ist dabei viel einfacher und schneller als die bisher benutzten Verfahren.

Nach Abschluß dieser Arbeit ist uns bekanntgeworden, daß BEZJAK und Mitarbeiter<sup>3</sup> eine ähnliche, aber nicht ganz gleiche Methode für die Bestimmung von vier Mineralien im Bauxit angewandt haben. Sie haben aber nicht ausgesprochen, daß die Konstanten, die für binäre Mischungen bestimmt wurden, auch für beliebig komplizierte Mischungen gültig bleiben.

<sup>3</sup> A. BEZJAK, *Croat. Chim. Acta* 33 (1961) 197; A. BEZJAK, T. FRIŠ-GAČEŠA, V. UZELAC und A. ARAPOVIĆ, ebenda 34 (1962) 51.

Wir haben unser Verfahren zur Phasenanalyse von Tonen angewandt und Resultate erzielt, die in befriedigender Übereinstimmung mit den chemischen Analysen sind. Die ausführliche Arbeit erscheint an anderer Stelle.

I. NÁRAY-SZABÓ und É. PÉTER

Zentralforschungsinstitut für Chemie  
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,  
Budapest II, Pusztaszeri ut 57

### Chronique Chronik Cronaca

**Paul-Karrer-Medaille.** Der diesjährige Träger der Paul-Karrer-Medaille, Prof. Dr. E. LEDERER, Leiter des Institut de Chimie des Substances naturelles du Centre National de la Recherche Scientifique in Paris, gab die 6. Paul-Karrer-Vorlesung und sprach über die Biogenese der Methylgruppen in biologisch wichtigen Naturstoffen wie Vitaminen und Hormonen.

**Die Schöllkopf-Medaille** der American Chemical Society wurde an Dr. W. H. PRAHL, Direktor der Phenolforschungsabteilung der Firma Hooker Chemical (USA), verliehen. Dr. PRAHL ist bekannt durch seine Arbeiten zur Entwicklung eines Phenolherstellungsverfahrens.

**Universität Bern.** Das Institut für Hygiene und Bakteriologie wurde umbenannt in Institut für Hygiene und medizinische Mikrobiologie. – Es haben sich habilitiert: Dr. PETER WILKER für Mathematik, insbesondere Algebra, und Dr. GEORGES CVIJANOVICH für theoretische Physik, insbesondere klassische und Quanten-Elektrodynamik.

**Universität Fribourg.** Dr. ULRICH WINKLER, Lehrbeauftragter für Experimentalphysik, wurde zum Titularprofessor ernannt.

**Universität Zürich.** Prof. Dr. ARMIN THELLUNG, Extraordinarius für theoretische Physik, wurde zum Ordinarius befördert.

**Eidgenössische Technische Hochschule.** Dr. PETER LÄUCHLI ist zum Assistenzprofessor für angewandte Mathematik gewählt worden.

**Marcel Benoist-Stiftung.** Der Bundesrat hat für den Rest der laufenden Amtsdauer als Mitglieder der Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung gewählt: Prof. Dr. OTTO HUBER, Ordinarius für Experimentalphysik, als Vertreter der Universität Fribourg und Prof. Dr. ALBERT FREY-WYSSLING, Ordinarius für allgemeine Botanik und Pflanzenbiologie, als Vertreter der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

### Informations Informationen Notizie

**Die Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker** führt dieses Jahr noch die zwei folgenden Arbeitstagungen durch: 10. September 1964: Wasserverdünnbare Bindemittel und ihre Applikation. 26. November 1964: Diskussionstagung über Aufgaben und Organisation der Laboratorien in den Lackfabriken.

**Einführung in die Methoden der theoretischen Chemie.** In der Zeit vom 14. bis 26. September 1964 findet in Konstanz am Bodensee ein Ferienkurs über theoretische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. HARTMANN, Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main, statt. Dieser Kurs wendet sich vor allem an Doktoranden und fortgeschrittene Studenten. Seminare in kleinen Gruppen sollen dazu dienen, die in den Vorträgen behandelten Gebiete praktisch einzüben. Anmeldungen sind zu richten an: Ferienkurs, Institut für physikalische Chemie, Robert-Mayer-Straße 11, 6 Frankfurt am Main.

**Konferenz über Stereochemie.** Unter den Auspizien des Europarates findet vom 2. bis 8. Mai 1965 auf dem Bürgenstock bei Luzern eine Konferenz über Probleme der Stereochemie statt. Geplant ist eine Veranstaltung nach dem Muster der amerikanischen Gordon-Konferenzen, die Spezialisten dieses Fachgebietes vereinigen und den Kontakt unter den jungen europäischen Forschern fördern soll. Die Teilnehmerzahl ist auf 60 beschränkt. Interessenten für die Teilnahme können sich bis zum 15. November 1964 anmelden bei Prof. Dr. D. ARIGONI, Chemisches Institut der ETH, Zürich.

**Nuxlex 66.** Als erste internationale Fachmesse für die kerntechnische Industrie wird vom 8. bis 14. September 1966 in der Mustermesse in Basel die Nuxlex 66 veranstaltet. Das Ausstellungsprogramm umfaßt neben dem Reaktorbau und allen damit verbundenen maschinellen Anlagen, Materialien und Zubehör auch die Bautechnik, den Strahlenschutz, Laboratoriumseinrichtungen, die Aufbereitung radioaktiver Abfälle, die Anwendung von Radioisotopen und die Bestrahlungstechnik, Teilchenbeschleuniger und Zubehör, Uranprospektion und Uranbergbau sowie den Einsatz elektronischer Großrechenanlagen und anderer Hilfsmittel für Forschung und Ausbildung.

**Immunochemistry.** Seit Beginn dieses Jahres erscheint im Verlag Pergamon Press vierteljährlich die neue Zeitschrift *Immunochemistry*. Sie bringt größere abgeschlossene Originalarbeiten, kurze vorläufige Veröffentlichungen, Buchbesprechungen sowie Referate. Manuskripte können in englischer, deutscher, französischer, spanischer oder russischer Sprache abgefaßt sein und an Prof. Dr. H. ISLIKER, Institut de Biochimie de l'Université de Lausanne, 21, rue du Bugnon, eingereicht werden. Der Bezugspreis beträgt für Privatpersonen 15 \$, für Bibliotheken, Universitäten usw. 40 \$ im Jahr.

**Die Zeitschrift «Chemistry»**, die von der American Chemical Society herausgegeben wird, erscheint seit Januar 1964 in stark erweiterter Form. Sie ist für Schüler höherer Schulen und Studenten gedacht und soll in leicht lesbaren Artikeln die Fortschritte auf chemischem Gebiet bringen. Ein Briefaustausch

unter Lesern ist vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt DM 12.00 zuzüglich Porto.

*Weltadreßbuch der Bibliotheken (International Library Directory).* Zum erstenmal liegt ein Werk vor, das Informationen über alle nennenswerten Bibliotheken in der ganzen Welt gibt. 35 000 Bibliotheken in 149 Ländern sind in diesem Buch klassifiziert und größtenteils nach Charakter, Umfang und Interessengebiet analysiert. Bei allen Bibliotheken, deren Zeitschriftenabteilungen aufgenommen wurde, sind Hinweise über Fachgebiete und Sprachen beigefügt. Das Werk kostet £ 9 15s 6d einschließlich Verpackung und Porto und ist zu bestellen beim Verlag International Library Directory, The A.P. Wales Organization, 18 Charing Cross Road, London W.C.2.

*Broschüre über Tetrahydrofuran.* Die Du Pont Company hat eine 64seitige Broschüre über Tetrahydrofuran (THF) und seine Anwendungen als chemisches Zwischenprodukt herausgegeben. Sie enthält Einzelheiten über Substitutionsreaktionen, Bildung von Moleküladditionsverbindungen, die Ringspaltreaktionen und allgemeine Hinweise für den Gebrauch der Chemikalie. Ein Literaturverzeichnis verweist auf nahezu 300 Bücher und Artikel, in denen THF behandelt wird. Exemplare in englischer Sprache können beim Du Pont Information Service, 81, route de l'Aire, Genf, angefordert werden.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Brandenberger Oscar Firma, Chemikalien und chemisch-pharmazeutische Produkte, Limmatplatz 7, Zürich 5  
Dünner Max, dipl. Chemiker, Im Grund 8, Dübendorf  
Grauer Rolf, dipl. Ing.-Chem. ΕΠΗ, Mittelstraße 56, Bern  
Hofer Arnold Dr., Freidorf 99, Muttenz  
Mannweiler Ulrich, stud. chem., Gryphenhübeliweg 45, Bern  
Radvila Peter, stud. chem., Stöckackerstraße 99a, Bern 18  
Schaich Rolf, dipl. Chemiker, Obere Halde 96, Winterthur  
Schöfberger Georg, dipl. Chemiker, Sarnerstraße 19, Basel  
Schürch Adolf, dipl. Chemiker, Sportplatzweg 14, Kirchberg BE  
Wampetich Matthias J., cand. chem., Monbijoustraße 112, Bern

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 28. April 1964

I. UGI (Vortragender), K. OFFERMANN und H. HERLINGER (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), *α-Eliminierungen und α-Additionen – die Grundprinzipien der Chemie der Isonitrile*

Die gängigen Methoden zur Darstellung von Isonitrilen, nämlich die Carbylamin-Reaktion<sup>1</sup> und die Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamiden mit Hilfe von Acylierungsmitteln, wie Phosgen<sup>2</sup>, Phosphoroxydchlorid<sup>3a</sup> und Sulfonsäurechloriden<sup>4</sup> in Gegenwart von Basen, verlaufen als mehrstufige Reaktionsfolgen, deren letzter Schritt jeweils als *nucleophile α-Eliminierung* eines Protons und eines Säureanions anzusehen ist.

Die große typenmäßige Vielfalt der Isonitrilreaktionen<sup>5</sup> kann aus mechanistischer Sicht einheitlich behandelt werden; die Umsetzungen der Isonitrile, von wenigen Ausnahmen abgesehen, entsprechen allesamt *elektrophilen α-Additionen*, die gegebenenfalls mit *nachfolgenden Sekundärreaktionen* gekoppelt sind<sup>5c,d</sup>.

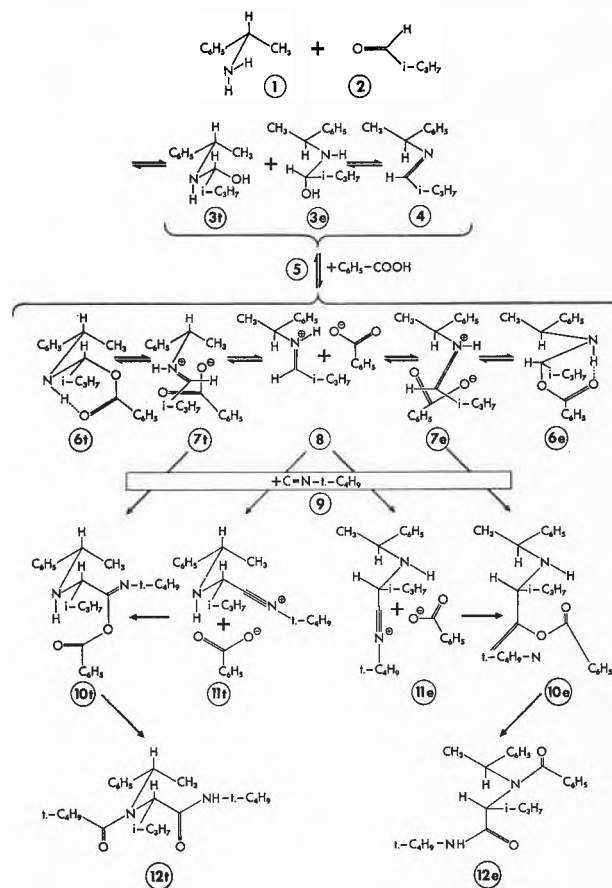
<sup>1</sup> A. W. HOFMANN, *C.R. Hebd. Séances Sci.* 65 (1867) 484; *Liebigs Ann. Chem.* 144 (1867) 114, 146 (1868) 107.

<sup>2</sup> I. UGI, W. BETZ, U. FETZER und K. OFFERMANN, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2814.

<sup>3</sup> I. UGI und R. MEYER, a) *Angew. Chem.* 70 (1958) 702; *Chem. Ber.* 93 (1960) 239; s. a. *O. S.* 41 (1961) 13, 101; b) *Chem. Ber.* 94 (1961) 2229.

<sup>4</sup> J. HAGEDORN und H. TÖNJES, *Pharmazie* 12 (1957) 570; W. R. HERTLER und E. J. COREY, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1221.

<sup>5</sup> Sammelreferate: a) V. MIGRICHIAN, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, S. 393, Reinhold Publ. Corp., New York 1947; b) P. KURTZ in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band 8, S. 351, Verlag Thieme, Stuttgart 1952; c) I. UGI, *Angew. Chem.* 74 (1962) 9; *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 1 (1962) 8; d) K. SJÖBERG, *Svensk Kem. Tidskr.* 75 (1963) 493.



In diesem Zusammenhang seien beispielsweise die Umsetzungen von Isonitrilen mit folgenden Reaktionspartnern ge-

nannt: Wasser<sup>6</sup>, Chlor<sup>7</sup>, Carbonsäurechloride<sup>7,8a</sup>, Stickstoffwasserstoffsäure<sup>9</sup>, Rhodanwasserstoffsäure<sup>10a</sup>, Acyl-isocyanate<sup>11</sup>, Ketene<sup>10b</sup>, Carbonylverbindungen + Stickstoffwasserstoffsäure<sup>3b</sup> oder Carbonsäuren<sup>8b,12</sup>, Diphenylketen + Chloral<sup>13</sup> oder Carbonsäuren<sup>10b</sup>, Tropyliumsalze + Wasser<sup>14</sup> oder Stickstoffwasserstoffsäure<sup>14</sup>, Alkylchinoliniumhalogenide + Carbonsäure Salze<sup>15</sup>, Amine + Carbonylverbindungen + geeignete Säuren<sup>5c,d</sup>.

Die für die gesamte Chemie der Isonitrile wichtige Frage, ob der  $\alpha$ -Additionsschritt solcher Umsetzungen als einstufige Anlagerung je eines elektrophilen und nucleophilen Teilchens (oder einer entsprechenden covalenten Verbindung) oder zweistufig über ein Nitrilium-Ion verläuft, läßt sich durch das Studium des sterischen Ablaufs von Vierkomponentenkondensationen dahingehend beantworten, daß beides möglich ist.

Die Kondensation von (1) + (2) + (5) + (9) zu (12t) und (12e) verläuft gemäß Formelschema<sup>16,17</sup> (Seite 278). Die Abhängigkeit des Diastereomeren-Verhältnisses  $Q = (12t) : (12e)$  von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Lösungsmittel sowie Konzentration, Mengenverhältnis und zeitliche Folge der Vereinigung der Reaktionsteilnehmer, steht in Einklang mit dem angenommenen Chemismus.

Versetzt man die methanolische Lösung äquivalenter Mengen (1), (2) und (5) bei 0° mit (9), so ergibt sich aus der rechnerischen Analyse<sup>17b</sup> des beobachteten Zusammenhanges zwischen  $Q$  und  $c_0$ , der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer, daß (12t) und (12e) nach zwei konkurrierenden, hinsichtlich  $Q$  und der Reaktionsordnung verschiedenen Mechanismen gebildet werden. Durch die in verdünnter Lösung dominierende Reaktion  $R_8$  bilden sich (12t) und (12e) im Verhältnis  $Q_8 = \lim_{c_0 \rightarrow 0} Q = 79\% : 21\% = 3,72$ , während der in konzentrierter Lösung bevorzugte Reaktionsmechanismus  $R_7$  (12t) und (12e) im Mengenverhältnis  $Q_7 = \lim_{c_0 \rightarrow \infty} Q = 13\% : 87\% = 0,15$  liefert.

Zwischen dem Mengenverhältnis  $Q'$  der nach  $R_7$  und  $R_8$  gebildeten Diastereomeregemische und  $Q$  besteht folgende Beziehung<sup>17b</sup>:

$$Q' = (1 + Q_7)(Q_8 - Q) : (1 + Q_8)(Q - Q_7).$$

Bei einer Komponentenkonzentration  $c_0 = 0,01$  [Mol/kg] entstehen 78% (12t) und 22% (12e), und zwar zu 98,6% nach  $R_8$  und 1,4% nach  $R_7$ ; beträgt  $c_0 = 2,41$  [Mol/kg], so werden 42% (12t) und 58% (12e) erhalten, wobei 43% der Gesamtreaktion nach  $R_8$  und 57% nach  $R_7$  ablaufen<sup>21</sup>.

Unter der Annahme, daß die Einstellung der Gleichgewichte (1) + (2)  $\rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons$  (6e) rascher stattfindet als die irreversible

Bildung der  $\alpha$ -Addukte (10t) und (10e), läßt sich der sterische Ablauf der Vierkomponentenkondensation nach dem angegebenen Reaktionsschema mathematisch behandeln<sup>17b</sup>. Aus der Rechnung geht hervor, daß der Reaktionszweig  $R_7$  (siehe oben) der einstufigen  $\alpha$ -Addition der orientierten, durch Lösungsmittelmoleküle nicht getrennten Ionenpaare (7t) und (7e), den reaktiven Formen von (6t) und (6e)<sup>18</sup>, mit  $Q_7 = \exp(F_{\rightarrow 10e}^{\ddagger} - F_{\rightarrow 10t}^{\ddagger}) / RT$  entspricht, während der Reaktionszweig  $R_8$  als zweistufige  $\alpha$ -Addition der solvatisierten Ionen (8) mit  $Q_8 = \exp(F_{\rightarrow 11t}^{\ddagger} - F_{\rightarrow 11e}^{\ddagger}) / RT$  anzusprechen ist<sup>17b,19,20</sup> und daß zwischen  $Q'$  und  $c_0$  lineare Proportionalität besteht, was durch die experimentellen Daten<sup>17b</sup> bestätigt wird.

Auch bei genauer Kenntnis des Reaktionsmechanismus ist es nicht möglich, eine durch anschauliche Modellvorstellungen über den sterischen Ablauf der  $Q_7$ - und  $Q_8$ -bestimmenden Schritte (z. B. auf der Grundlage von «steric control of approach»<sup>19</sup>) begründete Korrelation zwischen der Konfiguration des induzierenden Asymmetriezentrums und der vorzugsweise gebildeten Konfiguration des entstehenden Asymmetriezentrums anzugeben<sup>19</sup>. In offenkettigen Systemen ist nämlich eine große Zahl von stabilen und instabilen Konformationen des Grundzustands hinsichtlich ihres Beitrages zur Gesamtreaktion ihrer Reaktivität gleichwertig; energiearme Konformationen sind zwar häufiger als energiereiche, jedoch wird die niedrige Konzentration energetisch ungünstiger Konformationen durch entsprechend höhere RG-Konstanten kompensiert<sup>19</sup>.

<sup>18</sup> Vgl. die Einschlebung von Isonitrilen in  $\alpha$ -Amino-azide nach G. OPITZ, A. GRIESINGER und H. W. SCHUBERT, *Liebigs. Ann. Chem.* 665 (1963) 91.

<sup>19</sup> Vgl. die Diskussion der Regeln von PRELOG und CRAM sowie des Curtin-Hammett-Prinzips in E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw Hill Book Company, Inc., New York 1962, S. 69, 151 und 237.

<sup>20</sup>  $Q_8$  ist stets ausschließlich kinetisch kontrolliert, während  $Q_7$  auch thermodynamisch kontrolliert sein kann, falls Reaktionsbedingungen gewählt werden, unter denen die Voraussetzungen für die Anwendung des Curtin-Hammett-Prinzips<sup>19</sup> nicht erfüllt sind.

<sup>21</sup> Hierbei wird der Anteil eines bei hoher Konzentration zusätzlich konkurrierenden Reaktionsmechanismus vernachlässigt.

Autoreferat

### Schweizerische Gesellschaft für Biochemie

Sommersitzung vom 30. Mai 1964 in Fribourg gemeinsam mit der Schweizerischen Gesellschaft für Physiologie, physiologische Chemie und Pharmakologie

#### Geschäftlicher Teil

Prof. Dr. M. BRENNER (Basel) erstattete Bericht über den vollzogenen Beitritt der Schweizerischen Biochemischen Gesellschaft zu der am 1. Januar 1964 gegründeten *Federation of European Biochemical Societies*. Die eigentliche Gründungssitzung fand im Rahmen des ersten Federation Meetings im März dieses Jahres in London statt und war von rund 1000 europäischen Biochemikern besucht. Das nächste Meeting findet vom 21. bis 24. April 1965 in Wien statt. Abgesehen von der Organisation der Federation Meetings befaßt sich die Föderation mit dem Austausch von Stipendiaten, der Organisation von Sommerschulen für Biochemie und der Organisation einer Art europäischer Gordon-Konferenzen. Der Informationsaustausch innerhalb der Europäischen Biochemischen Gesellschaften umfaßt insbesondere Voranzeigen über alle biochemisch-wissenschaftlichen Veranstaltungen; jedes Mitglied einer Europäischen Biochemischen Gesellschaft kann an den Sitzungen der andern Gesellschaften aktiv oder passiv teilnehmen. Der Föderation gehören zurzeit Gesellschaften aus folgenden Ländern an: Österreich, Belgien, Bulgarien, Tschechoslowakei, Dänemark, Finnland, Frankreich, Deutschland (DBR und DDR), Großbritannien, Ungarn, Italien, Niederlande, Polen, Norwegen, Portugal, Spanien, Schweden und Schweiz.

<sup>6</sup> A. GAUTIER, *Liebigs Ann. Chem.* 146 (1868) 119; *Ann. Chim.* [4] 17 (1863) 103, 203.

<sup>7</sup> J. U. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* 270 (1882) 267, 280 (1894) 291, 287 (1895) 265.

<sup>8</sup> I. UGI und U. FETZER, a) *Chem. Ber.* 94 (1961) 1116; b) *Liebigs Ann. Chem.* 659 (1962) 184.

<sup>9</sup> E. OLIVERI-MANDALÁ und B. ALAGNA, *Gazz. Chim. Ital.* 40 (1910) 442.

<sup>10</sup> I. UGI und F. K. ROSENDAHL, a) *Angew. Chem.* 73 (1961) 656; *Liebigs Ann. Chem.* 670 (1963) 80; b) *Chem. Ber.* 94 (1961) 2233.

<sup>11</sup> R. NEIDLEIN, *Angew. Chem.* 76 (1964) 500; Vortrag an der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Freiburg am 27. bis 30. April 1964, s. a. J. GOERDELER, *Angew. Chem.* 76 (1964) 654.

<sup>12</sup> M. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 61 (1931) 964 und vorangehende Arbeiten.

<sup>13</sup> F. K. ROSENDAHL, Diss. Univ. München 1962.

<sup>14</sup> U. UGI und W. BETZ, *Chem. Ber.* (im Druck).

<sup>15</sup> I. UGI und E. BÖTTNER, *Liebigs Ann. Chem.* 670 (1963) 74.

<sup>16</sup> Die Formeln sind konfigurationsgetreu und in spannungsarmen Konformationen dargestellt; t und e stehen für threo und erythro.

<sup>17</sup> a) I. UGI und K. OFFERMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 917; *Angew. Chem.* (Int. Ed.) 2 (1963) 624; b) vgl. Vortragsreferat: I. UGI (Vortragender), K. OFFERMANN und H. HERLINGER, *Angew. Chem.* 76 (1964) 613.

## Hauptvortrag

D. ROWLEY (University of Adelaide, zurzeit Gastprofessor an der Universität Lausanne), *Phagocytose und Antikörperbildung*.

## Kürzere Vorträge

M. VEST (Universitätskinderklinik Basel), *Zur Entgiftungsfähigkeit der Leber beim menschlichen Neugeborenen*

Es bestehen mehrere Anzeichen dafür, daß die Leber des Neugeborenen, verglichen mit älteren Individuen, eine beschränkte Fähigkeit hat, gewisse Konjugations- und Entgiftungsreaktionen vorzunehmen. In vielen Fällen kommt es wegen mangelhafter Konjugation zu einer verzögerten Elimination von Medikamenten oder Stoffwechselprodukten aus dem Kreislauf<sup>1</sup>. Dies kann zu toxischen Erscheinungen führen, z. B. bei Chloromycetin, Phenacetin und anderen Stoffen. Wir haben deshalb versucht, *in vivo* Informationen über die Fähigkeit des Neugeborenen, zu acetylieren und Hippursäure zu bilden, zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde *p*-Aminobenzoesäure (PAB) in der Dosis von 100 mg pro kg Körpergewicht intravenös verabreicht und die Konzentration der verschiedenen Stoffwechselprodukte im Blut und im Urin laufend gemessen. Die Bestimmung von *p*-Aminobenzoesäure und *p*-Aminohippursäure (PAH) erfolgte mit der Diazoreaktion, wobei aus Gemischen PAB bzw. Acetyl-PAB durch Extraktion entfernt wurde<sup>2</sup>. Die entsprechenden Acetylverbindungen wurden nach Hydrolyse bestimmt. Der Nachweis von Glucuroniden erfolgte nach DISCHE<sup>3</sup>. Zur Identifizierung der verschiedenen Verbindungen wurde Gegenstromverteilung bzw. Papierchromatographie vorgenommen.

## Ergebnisse

1. *Blut*. Bei größeren Kindern erfolgt ein rascher Abfall des freien PAB, das Hauptkonjugat ist PAH, das nach 1 bis 1½ Std. seinen Gipfel erreicht und dann rasch abfällt. Daneben sind geringere Mengen von Acetyl-PAB und -PAH vorhanden. Diese werden langsamer gebildet und eliminiert als PAH.

<sup>1</sup> M. VEST und R. ROSSIER, Detoxification in the Newborn, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 111 (1963) 183.

<sup>2</sup> W. P. DEISS und P. P. COHEN, Studies in *p*-Aminohippuric Acid Synthesis in the Human, *J. Clin. Invest.* 29 (1950) 1014.

<sup>3</sup> Z. DISCHE, A New Specific Color Reaction of Hexuronic Acids, *J. Biol. Chem.* 167 (1947) 189.

Bei Neugeborenen erfolgt der Abfall des freien PAB wesentlich langsamer, PAH erscheint zuerst, aber seine Konzentration bleibt wesentlich niedriger als bei größeren Kindern, und der Gipfel wird erst nach 2 bis 3 Std. erreicht. Der größte Teil von PAB wird langsam zu Acetyl-PAB acetyliert. Dieses erreicht nach 4 bis 6 Std. Konzentrationen bis zu 0,6 µ Mol pro 1 ml Serum. Daneben finden sich geringere Mengen Acetyl-PAB. Dieses Konjugat erscheint zuletzt, selten vor 3 Std. nach PAB-Injektion. Ein 5 und 8 Wochen alter Säugling nehmen im Hinblick auf die prozentuale Verteilung der Konjugate eine Zwischenstellung ein.

Entsprechend diesen Befunden erfolgt der Abfall im Plasma bei Neugeborenen flach, während er mit 8 Wochen schon so rasch erfolgt wie bei älteren Kindern. Die Halbwertszeiten sind ungefähr 6 Std. für Neugeborene, 3 Std. 40 Min. für den 5 Wochen alten Säugling und 1 Std. 40 Min. für das 8 Wochen alte und die älteren Kinder.

2. *Urin*. Die Ausscheidung im Urin spiegelt die Verhältnisse im Blut wider. Die kumulative Ausscheidung erreicht bei Kindern 70 bis 85% der gegebenen Dosis innerhalb von 4 Std. nach der Injektion von PAB, während in den nächsten 20 Std. nur noch 5 bis 15% ausgeschieden werden. Das Hauptkonjugat ist PAH, das etwa 50% der verabreichten PAB ausmacht. Prozentual an zweiter Stelle folgt PAB. In absteigender Reihe folgen Acetyl-PAB und Acetyl-PAH. Bei Neugeborenen werden, entsprechend der langsamen Bildung, die Konjugate auch langsam im Urin ausgeschieden, so daß nach 4 Std. ungefähr 10% der verabreichten Dosis wiedergefunden wird. PAH erscheint zuerst und wird innerhalb von 8 bis 12 Std. fast vollständig eliminiert. Zur Hauptsache wird das verabreichte PAB aber als Acetyl-PAB ausgeschieden. An zweiter Stelle folgt Acetyl-PAH, während nur sehr wenig freies PAB im Urin erscheint. Dieses und die acetylierten Verbindungen erscheinen entsprechend der langsameren Bildung auch im Urin später als PAH. Die 5 bis 8 Wochen alten Säuglinge nehmen wiederum eine Zwischenstellung ein.

*Glucuronsäurekonjugate*. Ein gewisser Teil von PAB ist anstatt mit Glycin mit Glucuronsäure gekoppelt. Beim älteren Kind findet sich hauptsächlich *p*-Aminobenzoyl-Glucuronid, während beim Neugeborenen wiederum die Acetylverbindung überwiegt und im wesentlichen nur *p*-Acetamidobenzoyl-glucuronid ausgeschieden wird. Die nachfolgende Tabelle zeigt die prozentuale Verteilung der verschiedenen Stoffwechselprodukte im Urin in den verschiedenen Altersgruppen.

Name	Total 24 Std. «recovery» %	PAH %	PAB %	Acetyl-PAH %	Acetyl-PAB %	Glucuronide %
<i>Neugeborene</i>						
M. P.	65,2	12,8	2,5	19,2	30,7	7,9
L. R.	70,6	10,2	5,9	21,1	33,4	6,2
Sch. A.	47,7	14,6	1,4	15,5	16,2	7,7
Durchschnitt	61,1	12,5	3,2	18,6	26,7	7,2
<i>Säuglinge</i>						
F. R.	78,4	16,9	6,0	17,0	38,5	16,9
S. J.	85,6	39,4	1,9	11,7	32,6	21,9
<i>Kinder</i>						
E. J.	88,4	49,8	15,8	11,1	11,7	14,2
P. C.	76,0	42,0	17,0	4,0	13,0	19,4
C. J.	93,6	50,0	7,9	8,9	26,8	17,9
H. B.	90,9	47,1	22,3	8,8	12,7	15,7
Durchschnitt	87,2	47,2	15,7	8,2	16,0	16,8

*Anmerkung*: Der Anteil der Glucuronide wird getrennt aufgeführt, ist aber im 24-Std.-«Recovery» schon enthalten, da die Glucuronide in der Extraktionsmethode mit PAH bzw. Acetyl-PAH mitbestimmt werden.

Autoreferat

R. KELLER (Zürich), *Voraussetzung für das Zustandekommen eines zytolysierenden Effektes durch Phospholipase A* (erscheint in *Helvetica Physiologica Acta*).

C. FAVARGER et P. FAVARGER (Institut de Biochimie Médicale de l'Université de Genève), *Durée de vie des acides gras dans différents tissus chez la souris*

Les cellules du tissu adipeux n'ont pas toutes le même rôle et les préadipocytes ont probablement une activité métabolique beaucoup plus grande<sup>1</sup>. Le tissu adipeux brun interscapulaire qu'on peut facilement isoler chez la souris est particulièrement riche en préadipocytes. Nous avons donc voulu voir si dans ces cellules jeunes, la demi-durée de vie des acides gras était voisine de celle des acides gras hépatiques. Nous l'avons comparée également à celle des acides gras des graisses blanches épiphyseales apparemment pauvres en préadipocytes, ainsi qu'à celle des acides gras de la carcasse dans laquelle adipocytes et préadipocytes sont disséminés.

D'après THOMPSON et BALLOU<sup>2</sup>, la durée de vie d'un composé néoformé est notablement plus courte que celle du même composé dans le même tissu, mais qui s'y trouve déjà depuis un certain temps. Nous avons pensé que ce phénomène devait être particulièrement net pour des substances comme les acides gras qui jouent à la fois un rôle métabolique important et constituent aussi la principale réserve énergétique.

Une première série de souris a reçu progressivement 11  $\mu\text{C}$  d'acétate  $1\text{-}^{14}\text{C}$  en quatre intubations réparties sur un mois. Une seconde série a reçu 10  $\mu\text{C}$  en une seule injection. Puis, les souris furent tuées par groupes au cours des jours suivants et à intervalles choisis arbitrairement.

La radioactivité des acides gras a été mesurée et les résultats sont portés sur le tableau 1.

Nous constatons que pour les acides gras néoformés (série injectée), la diminution de la radioactivité dans le foie et les graisses brunes est à peu près parallèle. Dans la carcasse, on remarque une chute moins rapide surtout pendant le 1<sup>er</sup> jour, ce qui permet de supposer que la radioactivité des graisses brunes et du foie provient non seulement d'une dégradation, mais aussi d'un transport dans d'autres tissus des graisses néoformées.

D'autre part, en comparant la série injectée et la série intubée, nous voyons que la disparition des acides gras néoformés est plus rapide que celle des acides gras devenus constitutifs.

Le comportement des graisses blanches épiphyseales apparaît très différent. Contrairement aux autres tissus, la radioactivité des acides gras croît au moins pendant le 1<sup>er</sup> jour de l'expérience. Ceci nous montre bien que les graisses blanches ont essentiellement un rôle de réserve et reçoivent les acides gras provenant d'autres tissus.

Cette expérience ne contredit pas la conception selon laquelle le tissu adipeux est le siège principal de la lipogenèse; elle met simplement en évidence ses deux fonctions: d'une part, la fonction métabolique remplie surtout par les préadipocytes et apparente au niveau des graisses brunes. D'autre part, le rôle de réserve assuré par les graisses blanches beaucoup plus pauvres en préadipocytes.

Autoréférent

P. LESCH, S. MEIER und K. BERNHARD (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Zur Lipid- und Fettsäurezusammensetzung kindlicher Gehirne*

Bisherige Untersuchungen über die Fettsäurezusammensetzung aus bestimmten Bezirken normaler menschlicher Gehirne isolierter Cerebroside, Lecithine und Sphingomyeline ergaben zwischen den verschiedenen Regionen älterer Gehirne zum Teil signifikante Unterschiede. Durch Verwendung von Sephadex-Kolonnen sind wir jetzt in der Lage, die (Gesamt-) Reinlipide in eine neutrale und eine saure Fraktion zu trennen. Über eine ammoniakalische Silicagel-Kolonnen<sup>1</sup> erhält man aus den Neutrallipiden reines Cholesterin, reine Cerebroside, Colamin-Kephaline und eine Sphingomyelin-Lecithin-Fraktion. Mit Hilfe einer silbernitratthaltigen Silicagel-Kolonnen können wir die Fettsäuren in gesättigte und ungesättigte, bei den Cerebroside auch in unsubstituierte und Hydroxyfettsäuren trennen.

Zwei untersuchte Gehirne von Kindern im Alter bis zu zwei Jahren zeigen deutliche Unterschiede in der Lipid- und Fettsäurekomposition gegenüber den älteren Gehirnen. Während bei den letzteren die Cerebroside mit 15 bis 20% an den Reinlipiden beteiligt sind, liegt ihr Gehalt in denen der Kindergehirne wahrscheinlich immer unter 5%. Dagegen findet man in den Gehirnen der Kinder etwa die doppelte Menge an Lecithinen. Über die Unterschiede der Sphingomyelinanteile lassen sich keine zwingenden Aussagen machen. In den Reinlipiden kindlicher Gehirne scheinen außerdem durchwegs geringere Mengen an Colamin-Kephalinen und ein größerer Prozentsatz an Cholesterin vorzukommen als in älteren Gehirnen.

Tableau 1. Renouvellement des acides gras dans différents tissus

A. T.	Série injectée					Série intubée			
	3 min.	24 h.	3 j.	7 j.	15 j.	0 j.	3 j.	7 j.	15 j.
Carcasses	980 000	922 000	504 000	167 000	45 000	231 000	141 000	69 000	43 000
Foies	83 500	36 900	11 900	4 100	1 030	8 600	2 070	840	600
Gr. brunes interscapulaires	28 200	12 900	8 500	2 000	550	3 920	2 200	610	330
Gr. blanches épiphyseales	7 300	15 300	16 000	8 600	3 900	23 200	19 000	12 800	9 700

Les souris reçoivent soit 10  $\mu\text{C}$  d'acétate  $1\text{-}^{14}\text{C}$  au temps 0, soit quatre intubations successives de 2 et 3  $\mu\text{C}$  pendant les 32 jours qui précèdent le début de l'expérience. La dernière intubation a lieu 9 jours avant le temps 0. Les résultats sont donnés en c.p.m. Les différences sont significatives à  $P < 0,01$  ou  $P < 0,001$ .

<sup>1</sup> G. SIMON, Genève et structure du tissu adipeux chez l'homme, *Acta Anat.* 48 (1962) 232.

<sup>2</sup> R. C. THOMPSON et J. F. BALLOU, Studies of Metabolic Turnover with Tritium as a Tracer. V. The Predominantly non-Dynamic State of Body Constituents in the Rat, *J. Biol. Chem.* 222 (1956) 795.

Bezüglich der Fettsäuren ergibt sich, daß der Gehalt der Fettsäuregemische an kürzerkettigen (C-16 und C-18) und gesättigten Fettsäuren höher liegt als bei den Gehirnen älterer Verstorbener, was ganz besonders für die Sphingomyeline zu-

<sup>1</sup> G. ROUSER, G. KRITCHEVSKY, D. HELLER und E. LIEBER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 425.

trifft (50 bis 70% bei den Altersgehirnen, 90 bis 96% bei den kindlichen Gehirnen). In den Lecithin-Fettsäure-Gemischen befinden sich außerdem mehr Polyfettsäuren der C-20- und C-22-Reihe als in den entsprechenden Altersgehirnen.

#### Autoreferat

M. BRENNER, A. NIEDERWIESER und R. WEBER (Institut für organische Chemie der Universität Basel), *Analytische Untersuchungen am Sehnen-Kollagen*

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>1</sup> über den Aufschluß und die Fraktionierung des Kollagens der Rattenschwanzsehne durch Hitzecontraktion ist es gelungen, den gummielastischen Faden («Elastoid»), der als unlöslicher Anteil anfällt, durch Hydroxylamin-Behandlung in eine lösliche Gelatine-«Hydroxamsäure» (I) und ein unlösliches, nichtkollagenes Lipoid (~15%) und Zucker (~3%)-haltiges Eiweiß (II) aufzuspalten. Auffällig an II (~5% des Sehnenrockengewichtes) ist der hohe Gehalt an sauren und basischen Aminosäuren und der kleine Gehalt an Hydroxyprolin. Die Lipide bestehen zu über 50% aus Cholesterin; im Zuckeranteil sind nach Hydrolyse Arabinose (Spur), Fructose (wenig), Fucose, Galaktose, Glucosamin, Glucose, Mannose und ein noch nicht identifizierter Zucker nachgewiesen worden. Diese Resultate lassen einen

wesentlich differenzierteren Aufbau der Sehne bzw. Kollagenfaser vermuten, als gemeinhin angenommen wird.

Das nach  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Behandlung zurückbleibende II fällt in Form eines unlöslichen hochelastischen Fadens an, der sich in nassem Zustand leicht zu einem «Schleimtropfen» zusammenzieht. Die Autoren sind geneigt, in diesem Material die Grund- oder «Kitt»-Substanz zu sehen, um die sich das kollagene Eiweiß der Sehne gruppiert. Dabei ist ein kollagener Eiweißanteil zu unterscheiden, der mit der Grundsubstanz in chemische Beziehung tritt (und mit ihr bei der Wärmecontraktion das Elastoid liefert), und ein anderer größerer, der mit dem resultierenden Gebilde nur in einem relativ losen Zusammenhang stehen kann (und bei der Wärmecontraktion als Gelatine abgespalten wird). Es liegt nahe, in diesem Unterschied eine Anpassung an die Sehnenfunktion zu sehen, die von ein und derselben Struktur so grundverschiedene Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Querschnittelastizität und Biegsamkeit verlangt. Man ist veranlaßt, an eine Anpassungsmöglichkeit des Sehnenaufbaus an die verschiedenen Arten von momentaner Beanspruchung zu denken. Es ist nicht unbedingt abwegig, die Anpassungsfähigkeit der Sehne mit Phasenumwandlungen (Kristallisation, Schmelzen, Denaturierung, Renaturierung) im schwach gebundenen Anteil des kollagenen Eiweißes in Zusammenhang zu bringen. Für das Auftreten von Phasenumwandlungen sprechen die Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften<sup>2</sup> und der Doppelbrechung<sup>3</sup> von der Zugbeanspruchung und der Temperatur. Zur Aminosäure-Zusammensetzung von I, II und einem typisch kollagenem Eiweiß (Tropokollagen) vgl. Abb. 1.

Es fällt auf, daß II der Zusammensetzung eines partiell unter vorwiegendem Verlust von Pro, Hypro, Gly und Ala abgebauten Tropokollagens entspricht. Eine solche Deutung von II würde zur oben skizzierten Hypothese in einem gewissen Widerspruch stehen. Erst Bilanzversuche, welche die dialysierbaren Hydroxylamin-Reaktionsprodukte einschließen, können hierüber Auskunft geben.

<sup>2</sup> B. J. RIGBY, N. HIRAI, J. D. SPIKES und H. EYRING, *J. General Physiol.* 43 (1959) 265; B. J. RIGBY, *Biochem. Biophys. Acta* 47 (1961) 534-8.

<sup>3</sup> H. ROLLHAUSER, *Morpholog. J.* 92, 1.

#### Autoreferat

M. ROTH et A. REINHARZ (Laboratoire central, Hôpital cantonal de Genève), *Différentiation des inhibiteurs de la trypsine présents dans le sérum humain*

Des essais ont été entrepris en vue de doser sélectivement deux inhibiteurs de la trypsine présents dans le sérum humain, l'inhibiteur I (acido-labile) et l'inhibiteur II (acido-stable). Lors de l'électrophorèse continue sur papier, l'inhibiteur I migre avec les albumines et l'inhibiteur II avec les  $\alpha_2$ -globulines. La séparation obtenue ne fut toutefois pas suffisante pour permettre un dosage individuel de chaque inhibiteur. Une bonne séparation fut obtenue par contre par fractionnement du sérum sur colonne de DEAE-Sephadex A-25 équilibrée avec NaCl 0,1 M, l'élué se faisant par NaCl aux concentrations successives suivantes: 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M et 0,6 M. L'inhibiteur I est élué en premier. Avec du sérum normal, on observe qu'il est responsable d'environ 85% de l'inhibition mesurée sur l'ensemble des fractions I et II.

Une technique a par ailleurs été mise au point pour permettre un dosage différentiel relativement simple chez des patients. Elle consiste à détruire sélectivement l'inhibiteur I par chauffage pendant 1 heure à 50°C et pH 3,0. On dose le pouvoir inhibiteur total du sérum et le pouvoir inhibiteur du même sérum après chauffage à pH 3,0. Dans les deux cas, le pouvoir inhibiteur est mesuré par titration d'une solution de trypsine à 0,31  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Les taux normaux d'inhibiteurs totaux ainsi obtenus correspondent à 136-306 U.i. de trypsine inhibée

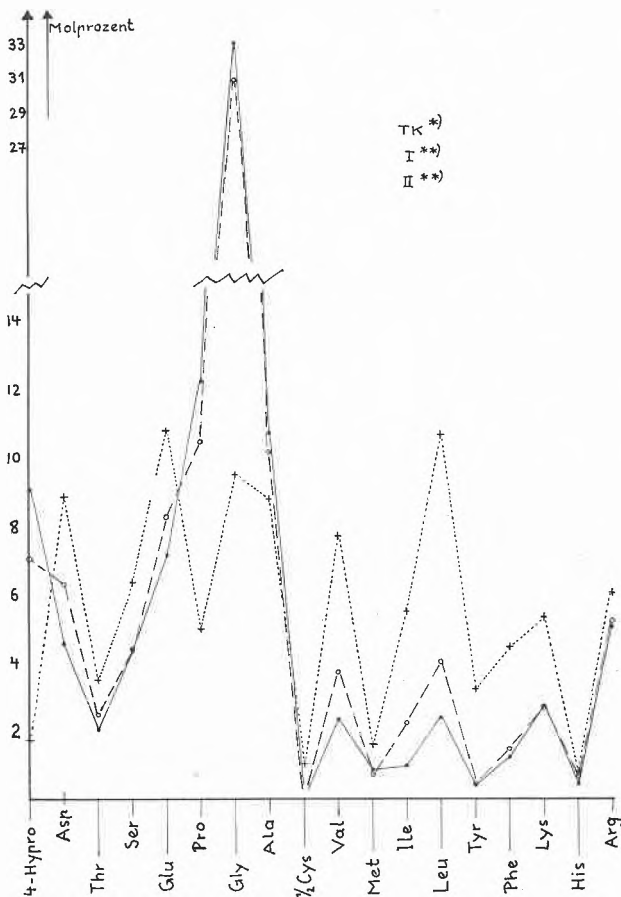


Abb. 1. Molprozentuale Aminosäurezusammensetzung von Tropokollagen aus Rattenschwanzsehne (TK) sowie von I und II

○ --- ○ I  
+ ···· + II 24stündige Analyse mit 6N HCl bei 110°C  
· ···· TK (nach K. A. PIEZ, E. A. EIGNER und M. S. LEWIS, *Biochemistry* 2 (1963) 58.

<sup>1</sup> *Helv. Physiol. Acta* 19 (1961) C116-C119.

par litre de sérum. Après inactivation à pH 3,0, on ne retrouve plus que le 8% du pouvoir inhibiteur initial.

Dans tous ces essais, la trypsine a été dosée par mesure fluorimétrique de l'hydrolyse de la N- $\alpha$ -benzoyl- $\beta$ -naphthylamide<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> M. ROTH, *Clin. Chim. Acta* 8 (1963) 574.

*Autoréfééré*

S. J. H. ASHCROFT, A. VILLANUEVA et J.-P. FELBER (Clinique Médicale Universitaire, Lausanne), *Essai radioimmunologique de détermination de l'ACTH; nouveaux développements*

Plusieurs modifications ont été apportées à l'essai radioimmunologique de l'ACTH depuis la première communication de FELBER (*Experientia* 19 [1963] 227).

Le marquage de l'ACTH à l'I<sup>131</sup> fait précédemment au moyen d'ICI a été remplacé par une modification de la méthode de HUNTER et GREENWOOD (*Nature* 194 [1962] 495). L'avantage de cette modification réside dans sa simplicité et son efficacité. Elle permet d'obtenir une préparation d'ACTH-I<sup>131</sup> pure sur électrophorèse et dont l'activité est d'environ 100 mC/mg.

La séparation du complexe antigène-anticorps, qui était faite par microfiltration sur membranes d'Oxoid, a été remplacée par centrifugation. Cette modification permet d'éviter l'inconvénient de la fixation non-spécifique de l'ACTH marqué aux membranes-filtre.

Le temps de l'essai, qui était de 20 heures, a pu être réduit en raccourcissant la durée de la précipitation. Des essais ont démontré que cette précipitation est presque instantanée.

La spécificité des anticorps a été vérifiée par la production chez le cobaye d'anticorps produits par injection d'ACTH synthétique beta 1-39 (SCHWYZER), d'ACTH synthétique beta 1-24 (SCHWYZER) et d'ACTH naturelle A<sub>1</sub> (Organon). Les anticorps ont été obtenus dans des conditions identiques (FELBER, *Radioactive Isotope*, Vol. 6, sous presse). Les anticorps produits par injection d'ACTH synthétique beta 1-39 se sont montrés légèrement plus puissants que ceux obtenus par injection d'une quantité égale de l'ACTH naturelle. L'ACTH synthétique beta 1-24 s'est montré en revanche très peu antigénique.

Les modifications apportées à l'essai facilitent la mesure du taux d'ACTH dans les plasmas normaux et pathologiques.

*Autoréfééré*

H. DIGGELMANN und H. KOBLET (Institut für Klinische Eiweißforschung und Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, Bern), *Charakteristik eines Aminosäuren inkorporierenden Systems beim Rhesusaffen*

*Fragestellung:* In den hier beschriebenen Experimenten versuchten wir, mit einer gereinigten Ribosomen-Fraktion aus Rhesusaffenleber die zur Aminosäuren-Inkorporation notwendigen Bedingungen zu analysieren. Wir prüften die Haltbarkeit dieser Ribosomen-Fraktion und untersuchten einige ihrer physikalischen Eigenheiten.

#### Methodisches

Die Affenlebern wurden nach einer Methode fraktioniert, wie in ähnlicher Weise von TAKANAMI<sup>1</sup> beschrieben. Die biologische Aktivität wurde mit Hilfe von Inkorporationsversuchen untersucht: Ansätze enthielten in Puffern mit verschiedener MgCl<sub>2</sub>-Konzentration: ATP 2,0  $\mu$ M, CTP 0,1  $\mu$ M, GTP 0,1  $\mu$ M, PEP 20,0  $\mu$ M, Pyruvatkinase 0,1 mg, Glutathion 2,5  $\mu$ M, Glykokoll-1-C<sup>14</sup> 1  $\mu$ M und 8  $\mu$ C, pH-5-Enzyme 2-3 mg, Ribosomen etwa 1 mg in 1 ml.

Die Ansätze wurden verschieden lang, längstens 50 Minuten, bei 37°C im Wasserbad inkubiert. Am Schluß wurde die Reaktion mit

<sup>1</sup> M. TAKANAMI, *Biochim. Biophys. Acta* 39 (1960) 318.

eiskalter Perchlorsäure unterbrochen. Die präzipitierten Eiweiße wurden nach einem speziellen Verfahren<sup>2</sup> weiterverarbeitet und in einem Frießecke-und-Hoepfner-Endfensterzählrohr mit Methan-durchfluß gezählt.

#### Resultate

Die Affenribosomen weisen einen N/P-Quotienten von rund 2,15 und einen RNA/Eiweiß-Quotienten von rund 1 auf. Bei der Ultrazentrifugenuntersuchung erscheint in Wasser und in 0,005 m MgCl<sub>2</sub>-Lösung eine Komponente zu 78 Svedberg-Einheiten (unkorrigiert). Das Extinktionsmaximum liegt bei 260 m $\mu$ , das Minimum bei 235 m $\mu$ . Das Verhältnis der Able-sungen beim Extinktionsmaximum zum Extinktionsminimum beträgt bei der am weitesten gereinigten Fraktion 1,6. Der aus elektronenoptischen Aufnahmen geschätzte Durchmesser der Partikel beträgt 10 bis 20 m $\mu$ .

Eine maximale Inkorporation (100%) von markiertem Glykokoll in mit Säure präzipitierbares Material ergibt sich nur in einem «kompletten» System, das alle im methodischen Teil erwähnten Anteile enthält. Beim Fehlen von PEP sinkt die Größe der Inkorporation auf 40%, beim Fehlen von CTP auf 70%, beim Fehlen von GTP auf rund 30%, beim Fehlen der pH-5-Enzyme gegen 0%. Hingegen findet sich auch beim Fehlen der Ribosomen eine Restaktivität von rund 20% in den präzipitierten Eiweißen.

Bei Verwendung von niedrigen MgCl<sub>2</sub>-Konzentrationen im Puffer (0,005 m) gehen die Einbaukurven nach etwa 30 Minuten in eine Horizontale über, wogegen sie im Puffer mit höherer MgCl<sub>2</sub>-Konzentration (0,05 m) noch weiter annähernd linear ansteigen. Dabei verhalten sich mehr oder weniger stark gereinigte Fraktionen in bezug auf Inkorporationsaktivität und Inkorporationsdauer gleich.

Gefriergetrocknete Ribosomen sind ohne Einbuße der biologischen Aktivität mindestens eine Woche haltbar; tiefgefrorene Ribosomen verlieren hingegen ihre Aktivität in wenigen Tagen ganz oder teilweise, je nach Konzentration des MgCl<sub>2</sub>.

#### Diskussion

Die Restaktivität, die auch bei Fehlen der Ribosomen in den präzipitierten Eiweißen nachgewiesen werden kann, erklärt sich vermutlich durch ribosomale Verunreinigungen der pH-5-Enzyme, die aus dem bei 105000 g ultrazentrifugierten Leber-Homogenat gewonnen werden. Die Rolle des CTP ist unklar. Möglicherweise ist die Tatsache wesentlich, daß die die Aminosäuren in die Ribosomen übertragenden löslichen Ribonucleinsäuren nur dann ihre Überträgerfunktion bewerkstelligen, wenn das eine Kettenende die Endsequenz-CMP-CMP-AMP<sup>3-6</sup> aufweist. Ebenso ist die genaue Funktion des GTP bei der Eiweißsynthese unbekannt. Jedenfalls spielt GTP eine Rolle bei der Einlagerung der Aminosäuren in die Ribosomen<sup>7,8</sup>. Den Befund der verkürzten Inkorporationsdauer in einem Milieu mit niedriger MgCl<sub>2</sub>-Konzentration interpretieren wir folgendermaßen:

Nach dem Messenger-Konzept von JACOB und MONOD<sup>9</sup> werden die eiweißbildenden Zentren, d.h. die Ribosomen, mit einer Matrize, d.h. der m-RNA, ergänzt. Erst dann sind sie zur

<sup>2</sup> H. KOBLET und H. DIGGELMANN, *Schweiz. med. Wschr.* 93 (1963) 1735.

<sup>3</sup> C. HEIDELBERGER, E. HARBERS, K. C. LEIBMAN, Y. TAGAKI und V. R. POTTER, *Biochim. Biophys. Acta* 20 (1956) 445.

<sup>4</sup> E. S. CANELLAKIS, *Biochim. Biophys. Acta* 25 (1957) 217.

<sup>5</sup> L. I. HECHT, P. C. ZAMECNIK, M. L. STEPHENSON und J. F. SCOTT, *J. Biol. Chem.* 233 (1958) 954.

<sup>6</sup> V. G. ALFREY und A. E. MIRSKY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 45 (1959) 1325.

<sup>7</sup> M. B. HOAGLAND, P. C. ZAMECNIK, N. SHARON, F. LIPMAN, M. P. STULBERGER und P. D. BOYER, *Biochim. Biophys. Acta* 26 (1957) 215.

<sup>8</sup> M. B. HOAGLAND, M. L. STEPHENSON, J. F. SCOTT, L. I. HECHT und P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.* 231 (1958) 241.

<sup>9</sup> F. JACOB und J. MONOD, *J. Molec. Biol.* 3 (1961) 318.

Synthese von Eiweiß befähigt. In *niedriger MgCl<sub>2</sub>-Konzentration zerfällt* möglicherweise dieser Komplex r-RNA-m-RNA.

Diese Arbeit wurde durch die Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (2683), der Ciba AG, Basel, und des Schweizerischen Serum- und Impfinstitutes, Bern-Bümpliz, ermöglicht.

Herrn PD Dr. v. TAVEL, Theodor-Kocher-Institut, Bern, danken wir für die Hilfe bei den Ultrazentrifugenanalysen, Herrn Dr. med. B. Roos, Pathologisches Institut der Universität Bern, für die Durchführung der elektronenoptischen Aufnahmen.

#### Verwendete Abkürzungen

ATP	Adenosin-5'-Triphosphat	PEP	Phosphoenolpyruvat
AMP	Adenosin-5'-Monophosphat	RNA	Ribonucleinsäure
CTP	Cytidin-5'-Triphosphat	m-RNA	Messenger-RNA
CMP	Cytidin-5'-Monophosphat	r-RNA	Ribosomen-RNA
GTP	Guanosin-5'-Triphosphat	µC	Mikrocurie

#### Autoreferat

### Photographisches Kolloquium

Sitzung vom 25. Juni 1964

P. KOWALISKI (Laboratoires Kodak-Pathé, Vincennes, France),  
*Méthodes de représentation de reproductions des couleurs*

A l'origine de la photographie en couleurs, il semblait évident d'exiger l'identité de couleur entre la reproduction et l'original. Cette définition rigide de la reproduction correcte des couleurs conduit à des systèmes d'évaluation colorimétriques, ou toute différence entre les valeurs mesurées sur la reproduction et sur l'original correspond alors à une «erreur de reproduction». Dans ce sens, l'objet de toute méthode de représentation des résultats est de mettre en évidence les écarts de reproduction, et de déterminer des tolérances d'acceptation. Cette représentation peut se faire soit algébriquement, ce qui conduit à l'emploi de tableaux numériques, soit graphiquement. Dans les deux cas, le système de représentation doit englober pour la totalité des couleurs réalisables, aussi bien la teinte, que la saturation et la luminosité. L'étude de l'ensemble des couleurs suivant ses trois critères intuitifs a fourni la première loi de GRASSMANN, qui a postulé la trivariance des couleurs. Bien que les égalisations colorimétriques conduisent à utiliser trois autres paramètres fondamentaux, appelés couleurs primaires qui sont un rouge, un vert et un bleu, la trivariance conduit de toute façon à la représentation dans un espace à trois dimensions. On considère en général cet espace tridimensionnel des couleurs comme espace vectoriel, auquel on applique les méthodes habituelles de l'algèbre vectorielle. Un exemple typique de l'emploi d'un tel système d'équations est la démonstration par HARDY et WURZBURG de la «condition de LUTHER», c'est-à-dire de la nécessité d'une relation de proportionnalité entre les courbes de mélanges de l'observateur moyen et les sensibilités spectrales des trois récepteurs photosensibles.

On juge toutefois plus facilement la qualité colorimétrique de reproduction des couleurs à l'aide d'une représentation graphique. Tous les systèmes géométriques représentant les diverses classifications des couleurs conduisent à un solide en forme de fuseau, dont l'extrémité inférieure correspond à l'absence de lumière, c'est-à-dire au noir, et l'extrémité supérieure au blanc de référence du système. La surface du solide porte les couleurs de saturation maximale, réalisables dans chaque plan de luminosité, et l'intérieur contient toutes les autres couleurs moins saturées. Par ailleurs les études colorimétriques sur des instruments de physique conduisent à des systèmes de coordonnées, dont le plus répandu est celui de la Commission Internationale de l'Éclairage de 1931. Ce système a le très grand avantage d'avoir été adopté dans le monde entier, ce qui permet d'exprimer de façon comparative les résultats de toutes les études colorimétriques. L'emploi pratique prolongé du diagramme CIE a toutefois fait paraître quelques désavan-

tages. Ce sont surtout la nonuniformité en ce qui concerne le seuil de différenciation des couleurs, et l'absence de représentation graphique de la luminosité des couleurs.

Pour remédier à ces inconvénients, la CIE a proposé en 1959 l'emploi du diagramme de MACADAM, qui est une transformation projective du diagramme classique. Plus récemment, en 1963, la CIE a encore élargi cette recommandation en proposant l'emploi d'un espace conique ou le diagramme de MACADAM est disposé dans un plan horizontal, et qui permet de porter sur les droites passant par le sommet du cône les luminosités des couleurs.

Bien que le critère initial de qualité de reproduction des couleurs a été, nous l'avons vu, l'égalité entre l'original et la reproduction, l'expérience acquise plus récemment sur le très grand nombre actuel de reproductions colorées a montré que ce principe n'est valable qu'en première approximation. Les sujets reproduits ne sont, dans la grande majorité des cas, pas visibles pendant l'évaluation des reproductions, qui sont en outre presque toujours effectuées dans des conditions d'éclairage très différentes de celles de la prise de vue. L'observateur juge ainsi la reproduction des couleurs en faisant appel à sa mémoire, et choisit ensuite la meilleure reproduction suivant sa préférence subjective. Les couleurs de mémoire, et les couleurs préférées dans une reproduction diffèrent très souvent sensiblement de la couleur originale. La représentation correcte de ces écarts est donc très importante pour l'évaluation de la qualité de la reproduction. Il faut que les écarts entre les couleurs préférées, les couleurs de mémoire et les couleurs réelles ne soient ni exagérés dans certaines parties du diagramme, ni diminués dans d'autres. Or, c'est précisément le cas dans l'ancien diagramme de 1931 de la CIE et les tentatives d'amélioration mentionnées plus haut sont destinées à remédier à cette difficulté.

En ce qui concerne la représentation graphique des luminosités dans les diagrammes de couleurs, le problème géométrique de représentation n'est pas la seule difficulté. Il est en effet très difficile de réaliser des colorimètres ayant une luminosité suffisante et permettant aux observateurs de se trouver au cours des égalisations dans des conditions qui correspondent à une évaluation de reproduction des couleurs dans la vie courante. Le Comité Français de Colorimétrie a récemment entrepris des travaux destinés à résoudre ce problème. Un photo-colorimètre d'une très grande luminosité et à grand champ vient d'être construit et l'étalonnage en luminosité de l'espace des couleurs est en cours. Les résultats de ces mesures, permettront d'étalonner un domaine suffisamment grand de l'espace des couleurs, pour permettre la représentation graphique satisfaisant des études sur la reproduction des couleurs. *Autoréfé*

### Der Stand der Entwicklung im schweizerischen Atomkraftwerkbau

Die Nationale Gesellschaft zur Förderung der industriellen Atomtechnik (NGA) und die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) veranstalteten am 30. Juni 1964 in Fribourg eine Informationstagung für die Schweizer Presse über das Versuchsatomkraftwerk Lucens, mit Referaten von Prof. Dr. B. BAUER (Zürich) über das Werk und seine Bedeutung, Ing. F. GUISSAN (Lausanne) über den Ablauf der Bauarbeiten und Ing. P. KRAFT (Zürich) über den derzeitigen Stand des Baues. Anschließend bot sich die Gelegenheit, die Baustelle in Lucens zu besichtigen.

Die Aufgabe des Versuchsatomkraftwerkes Lucens wird nicht in erster Linie die Energieerzeugung sein, sondern die Erprobung neuer Werkstoffe und Konstruktionen und die Ausbildung von Projektierungsingenieuren und Betriebsleitern für den zukünftigen schweizerischen Atomkraftwerkbau. Ein weiteres Ziel ist die Ertüchtigung unserer Industrie für den Bau von Reaktoren und Zubehör, um von ausländischen Lieferanten möglichst unabhängig zu werden. Mit dem Bau in

Lucens wurde im Juli 1962 begonnen. Heute sind bereits der große, etwa 100 m lange Zugangstollen und die im Berginnern gelegenen, riesigen Kavernen für den Reaktor (Schwerwasserreaktor mit 73 Elementen) und den Maschinenraum ausgehoben und die Ausbetonierungsarbeiten in vollem Gange. Die Fertigstellung der Anlage ist auf das Frühjahr 1966 vorgesehen. Es wird in der Folge eine Zeitspanne von etwa einem Jahr zur Erprobung und Betriebsvorbereitung benötigt, so daß mit der Aufnahme des ordentlichen Betriebes im Laufe des Jahres 1967 gerechnet werden kann. Zur gleichen Zeit dürften, nach den Ausführungen von Professor BAUER, auch die Studien zur Wahl des Reaktors für das erste schweizerische Leistungsatomkraftwerk abgeschlossen sein, so daß mit dessen Bau begonnen werden kann. Das erste Atomkraftwerk größerer Leistung (vielleicht 150 MWe) in der Schweiz dürfte 1972/73 in Betrieb kommen. Parallel und die Planungsarbeiten unterstützend, soll unter Beizug des Versuchsbetriebs Lucens die

Reaktorentwicklung weitergetrieben werden, um damit die Grundlage für die nächstfolgenden, technisch vervollkommenen Leistungskraftwerke schweizerischer Konstruktion zu schaffen. Es besteht die Hoffnung, den schweizerischen Reaktorbau im Verlauf dieser achtjährigen Anlaufperiode zur vollen Wettbewerbsfähigkeit mit den ausländischen Leistungen zu entwickeln.

Über die erforderlichen Mittel wurden folgende Zahlen genannt: Bau des Versuchsatomkraftwerkes Lucens 77 Millionen Franken, Erprobung und Betriebsvorbereitung 7,76 Millionen Franken, Entwicklungs- und Vergleichsstudien 24 Millionen Franken, Verwaltungskosten 1,2 Millionen Franken, Vorleistungen 2,5 Millionen Franken. Bis zur Konkurrenzreife dürfte die Entwicklung schweizerischer Leistungsatomkraftwerke – die vorgenannten Zahlen für Lucens eingerechnet – einen Aufwand von schätzungsweise 346,5 Millionen Franken erfordern.

Th. Buser

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1964, kumulativ für Januar bis Mai 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1964	Mai 1963	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Mai 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	203 448	23,4	1 030 149	233 449	26,0	996 522
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	44 761	5,1	249 096	49 338	5,5	232 975
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37 879	4,4	189 959	38 165	4,2	169 047
Diverse Fahrzeuge . . . . .	6 023	0,7	26 188	4 107	0,5	24 050
Diverse Metalle . . . . .	48 471	5,6	246 679	45 335	5,0	199 002
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	37 031	4,3	140 677	29 607	3,3	136 616
Uhren . . . . .	130 281	15,0	587 803	125 263	13,9	543 080
Chemische Erzeugnisse . . . . .	166 732	19,2	916 730	174 161	19,4	811 539
Textilien* . . . . .	84 974	9,8	503 714	92 229	10,3	478 034
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	108 534	12,5	552 178	107 180	11,9	491 688
<b>Total</b>	<b>868 134</b>	<b>100,0</b>	<b>4 443 173</b>	<b>898 834</b>	<b>100,0</b>	<b>4 082 553</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:  
\* Ohne Position 5910.01

– 3,4%

+ 8,8%

#### Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Mai 1964	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1964	Mai 1963	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan.-Mai 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	144 155	11,9	732 613	148 773	11,7	681 340
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	49 525	4,1	260 624	48 466	3,8	226 233
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	21 442	1,8	113 190	21 382	1,7	94 683
Diverse Fahrzeuge . . . . .	120 562	10,0	715 210	180 060	14,1	654 257
Diverse Metalle . . . . .	129 558	10,7	680 697	137 802	10,8	674 447
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	36 555	3,0	170 215	30 597	2,4	165 285
Uhren . . . . .	4 546	0,4	22 615	4 291	0,3	18 204
Chemische Erzeugnisse . . . . .	124 197	10,2	608 098	114 928	9,0	514 585
Textilien* . . . . .	116 521	9,6	646 751	118 806	9,3	550 782
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	464 264	38,3	2 406 777	471 352	36,9	2 096 712
<b>Total</b>	<b>1 211 325</b>	<b>100,0</b>	<b>6 356 790</b>	<b>1 276 457</b>	<b>100,0</b>	<b>5 676 528</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:  
\* Ohne Position 5910.01

– 5,1%

+ 12,0%

## Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1964, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Mai 1964	Total Jan.-Mai 1964	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963	Mai 1964	Total Jan.-Mai 1964	Mai 1963	Total Jan.-Mai 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	2798	14 135	2838	11 202	12 979	66 169	13 061	55 757
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	46 476	269 728	49 001	251 830	37 359	186 143	31 526	154 331
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	38 738	184 546	39 714	166 509	5 982	34 025	6 452	29 361
Düngemittel . . . . .	31a	242	1 127	247	606	5 934	16 054	3 145	12 200
Gerb- und Farbstoffauszüge: Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kette und Tinten . . . . .	32	43 942	253 791	46 178	210 823	9 424	47 898	7 615	32 343
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	7 814	36 917	7 600	31 109	4 150	22 056	4 826	19 474
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 799	22 140	4 900	21 061	3 013	14 946	2 842	13 079
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	586	3 423	761	3 595	1 321	5 337	1 467	5 381
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	162	977	192	854	430	1 802	248	1 242
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	5	34	28	88	295	1 891	284	1 292
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	9 086	61 222	9 865	52 727	5 938	30 684	5 494	25 683
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	9 663	49 907	9 512	44 742	18 700	99 285	20 492	89 841
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel	div. e	3 421	18 783	3 325	16 393	18 672	81 808	17 476	74 601
<b>Total</b>		<b>166 732</b>	<b>916 730</b>	<b>174 161</b>	<b>811 539</b>	<b>124 197</b>	<b>608 098</b>	<b>114 928</b>	<b>514 585</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: - 4,3% + 13,0% + 8,1% + 18,2%

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.

## Mexiko

Im Rahmen einer allgemeinen Zolltarifreform wurden am 7. Mai 1964 rund 160 neue Zollpositionen geschaffen, die am 12. Mai 1964 in Kraft getreten sind. Dabei handelt es sich ausschließlich um Erzeugnisse der chemischen Industrie, die bisher in Sammelpositionen enthalten waren, von denen 11 gestrichen werden konnten. Im Zuge dieser Tarifreform wurde eine ganze Reihe von Waren mit erheblichen Zollerhöhungen belegt. Gleichzeitig hat die mexikanische Regierung für zahlreiche Erzeugnisse der chemischen Industrie amtliche Zollwerte (*precio oficial*) veröffentlicht.

## Obervolta

Seit einiger Zeit erhebt Obervolta eine sogenannte *Taxe temporaire de développement*, die Warenlieferungen jeden Ursprungs mit einer Nebenabgabe von 10% vom Zollwert (*cif*-Preis) belastet. Auf Grund einer Neufassung der Liste der von dieser Abgabe befreiten Waren können nunmehr u. a. auch Pharmazeutika, Düngemittel und Insektizide ohne Zahlung der Entwicklungsabgabe eingeführt werden.

## Ecuador

Die Regierung von Ecuador hat die Einfuhrdepots, die bei der Erteilung der Einfuhrlizenz zu stellen sind, wie folgt ermäßigt: Warenliste I: 15% auf den *cif*-Wert (früher 25%) - lebensnotwendige Artikel; Warenliste II: 30 bzw. 80% auf den *cif*-Wert (früher 50 bzw. 100%) - Luxuswaren.

## USA

Nach einem Bericht der FDA sanken in den Jahren 1961 bis 1963 die Anträge auf Zulassung neuer Arzneimittel um etwa 30% und die Zulassungen um rund 40%. Es sind dies die Jahre, in denen die KEFAUVER-HARRIS-Novellen zum Heilmittelgesetz beraten und in Kraft gesetzt wurden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

**Chemie.** Von H. R. CHRISTEN. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben im Auftrage der Vereinigung schweizerischer Naturwissenschaftslehrer. 512 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1964. Gebunden Fr. 24.30. – Die erste Auflage dieses Buches, die 1962 erschien, hat seinerzeit durch den Rezensenten der *Chimia* (16 [1962] 277) eine begeisterte Aufnahme gefunden. Die neue Auflage ist beträchtlich erweitert, indem ganze Kapitel (Festkörperverbindungen, Typen organischer Reaktionen, Strukturaufklärung und Synthese) neu aufgenommen und andere wesentlich erweitert worden sind. Damit ist auch der Umfang um fast 130 Seiten angewachsen. Auch in der neuen Form macht das Buch in jeder Beziehung einen ausgezeichneten Eindruck: modern, vielseitig und anregend, aber knapp und klar in der Formulierung. Ein didaktisches Hilfsmittel für den chemischen Einführungsunterricht, das kaum seinesgleichen hat. Hinsichtlich Stoffumfang und Tiefe geht es wohl über das hinaus, was im Mittelschulunterricht in Chemie geboten und bewältigt werden kann, doch wird es interessierten Schülern einen guten Eindruck von der Weite und Vielseitigkeit der heutigen Chemie vermitteln. Studenten, die Chemie als Nebenfach haben, werden in CHRISTENS Buch einen ausgezeichneten Helfer bei der Examenvorbereitung finden.

Red.

**Chemistry in Premixed Flames.** Von C. P. FENIMORE. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. X + 119 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 35 s. – Die vorliegende Monographie ist der 5. Band des Teiles «Gaskinetik» der bekannten *Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*. Das Buch behandelt den Chemismus der in Flammen sich abspielenden Reaktionen. Dabei werden im Prinzip nur die ebenen, stationären Flammen mit vorgebildetem brennbarem Gemisch berücksichtigt, weil sie den einfachsten Typus darstellen und für das Studium der Flammenreaktionen geeigneter sind als z. B. die komplizierteren Diffusionsflammen, bei denen die Komponenten sich erst in dem Maße vermischen, wie sie abbrennen. Die wichtigsten Abschnitte haben zum Gegenstand: die Reaktionen in den heißen Abgasen der Wasserstoffflammen, die Geschwindigkeitskonstanten in den Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen, die Reaktionen in Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Flammen, die Ionisierung in Kohlenwasserstoffflammen, die Ausscheidung fester Partikel, die Inhibition der Verbrennung, einige Flammenberechnungen als Methode zur Untersuchung von Verbrennungsreaktionen, die Zersetzung von NO. – Freie Radikale spielen bei Flammen eine wesentliche Rolle; ihre Entstehung, ihre Konzentration (die oft über dem Gleichgewichtswert liegt) und ihre Umsetzung werden daher eingehend besprochen. Die Aufklärung des Mechanismus von Flammenreaktionen ist ein schwieriges Problem. Bei den Wasserstoffflammen kann man aus den bei tieferen Temperaturen mit Schockwellen erhaltenen Ergebnissen auf die Verhältnisse in der Flamme extrapolieren. Bei den Kohlenwasserstoffflammen ist dies jedoch nicht möglich. Hier müssen die Reaktionen in den Flammen selbst untersucht werden, was hohe Anforderungen an die experimentelle Technik stellt. Das Buch zeigt eindrücklich die großen Fortschritte, welche erheblichen Schwierigkeiten zum Trotz, bei unserem Verständnis der Flammenreaktionen neuerdings erzielt worden sind. Das Literaturverzeichnis (das 283 Zitate umfasst, die fast alle aus dem letzten Jahrzehnt sind) zeugt von dem großen Interesse, das gegenwärtig den Flammenreaktionen entgegengebracht wird. Die Monographie bringt eine gut ausgewogene Übersicht des Gebietes, welche den neuesten Stand der Entwicklung gebührend berücksichtigt.

N. Ibl

**Acylation Reactions. Their Applications and Mechanisms.** By P. F. G. PRAILL. The Commonwealth International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies, Chemistry Division, Vol. 3. VIII + 162 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Paris/Frankfurt 1963. Broschiert 15 s. – Die neue Serie, von der wir hier zum erstmalig berichten, bezweckt, kleine Ausschnitte aus der Chemie, der Technologie und den Ingenieurwissenschaften zu bescheidenem Preis (15 s. der vorliegende broschiierte Band) Studenten, Lehrern und Dozenten zugänglich zu machen. Bis 1967 sollen 1000 solcher Bände publiziert sein – eine nette Perspektive für die Bearbeiter von Rezensionen. Als ehrenamtliche Herausgeber zeichnen

etwa 400 der prominentesten Wissenschaftler und Lehrer im Commonwealth und in Nordamerika unter dem Vorsitz von Sir ROBERT ROBINSON. Das vorliegende Bändchen wurde von P. F. G. PRAILL (University of London, Queen Elizabeth College) zusammengestellt. In einem Vorwort ist der Mechanismus chemischer Reaktionen kurz zusammengefaßt ( $S_N1$ ,  $S_N2$ , Transition State, aromatische Substitution). Es folgt eine Besprechung der Acylierungsmittel, worauf dann in der Reihenfolge O-Acylierung, N-Acylierung, C-Acylierung die Acylierungsreaktionen durchgenommen werden. Eine Überprüfung zeigte uns, daß fast alle Acylierungen, die wir stichprobenweise nachsuchten, wirklich aufgeführt sind bis hinauf zur C-Acylierung von 5-Ring-Heterozyklen. Als Nachteil könnte das völlige Fehlen von genauen Reaktionsbedingungen («only weak catalysts are necessary» ... aber welche z. B. bei der Acylierung von Thiophen?) sowie das Fehlen von Literaturangaben (nach jedem Kapitel sind lediglich «Suggestions for further reading» aufgeführt) hervorgehoben werden. Beides zeigt jedoch, daß die Zielsetzung der Lern- bzw. Lehrmittelpurpose ist, nicht die laboratoriumsmäßige Durchführung. Als Lehrmittel dürfen wir das Buch bedenkenlos empfehlen.

A. Marxer

**Vitamin-Bestimmungen.** Von R. STROHECKER und H. M. HENNING. Herausgeber: E. Merck AG, Darmstadt. 365 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1963, Gebunden DM 42.–. – Die Auswahl der Vitaminbestimmungsmethoden richtet sich vornehmlich nach der Art des Untersuchungsmaterials. Während bei Reinpräparaten oder einfach zusammengesetzten Pharmaka chemische Verfahren leicht zum Ziele führen, ergeben sich bei der Bestimmung in Lebensmitteln oft Schwierigkeiten. Die Verfasser geben in prägnanter Form eine Darstellung der gebräuchlichen und bewährten Verfahren, welche reiche Erfahrung verrät. Neben den bekannten alten Methoden finden auch die neuesten Papier- und Dünnschichtchromatographischen Verfahren bzw. Nachweise eingehend Erwähnung. Auch die mikrobiologischen Verfahren sind weitgehend berücksichtigt. Literaturhinweise erleichtern das Aufsuchen der Originalvorschriften, von denen gelegentlich stark abgewichen wird bzw. die vielfach Modifikationen erfahren haben. Zahlreiche teils farbige Abbildungen erhöhen den Wert des sehr zu empfehlenden Buches, das jedenfalls bei Vitaminbestimmungen in Pharmaka von großem Nutzen ist.

K. Bernhard

**Anorganische Chemie, Vol. 3.** Von I. NÁRAY-SZABÓ. 669 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1963. Gebunden \$ 14.–. Mit dem vorliegenden 3. Band ist das schöne und umfangreiche Werk *Anorganische Chemie* des Budapester Gelehrten NÁRAY-SZABÓ abgeschlossen. Wie wir schon ausführlicher in einer früheren Besprechung (vgl. *Chimia* 1962, p. 278) ausgeführt haben, stellt das Werk ein modernes und zuverlässiges «kleines Handbuch» dar, welches eine ungeahnte Fülle von chemischen und physikalischen Tatsachen enthält und dadurch oft den Gang in die Bibliothek zu umfangreicheren Handbüchern erspart. Der Autor hat sich erfolgreich bemüht, auch neueste Ergebnisse zu berücksichtigen, so z. B. die erst 1962 entdeckten und 1963 weiterbearbeiteten Edelgasverbindungen. – Der 3. Band enthält die Elemente und Verbindungen der Nebengruppen Ib bis IIIb, die Eisen- und Platinmetalle und die Edelgase. Zuletzt werden die wichtigsten chemischen Eigenschaften der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems zusammengefaßt. Den Abschluß bildet ein Kapitel über Geochemie und Kosmochemie. Abschließend darf festgestellt werden, daß das gesamte dreibändige Werk als Hand- und Lehrbuch der anorganischen Chemie besonders allen interessierten Chemikern, Technologen, Mineralogen, Hüttenleuten und weiteren Naturwissenschaftlern und insbesondere auch den Studenten als vorzügliches Orientierungsmittel und Nachschlagewerk empfohlen werden kann.

E. Rey

**Biochemie der Mineral- und Spurenelemente.** Von T. BERSIN. XVI + 695 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1963. Gebunden DM 68.–. – Die Erkenntnis, daß Metalle wesentliche Strukturelemente der aktiven Zentren von Enzymen darstellen können und daß ihnen in vielen Enzymmechanismen wichtige Funktionen zukommen, hat die alte scharfe Trennung zwischen «Organischem» und «Anorganischem» ausgerechnet im Bereiche der Biochemie weitgehend aufgehoben. In der vorliegenden Monographie ist

der Versuch unternommen worden, ein riesiges, von Chemikern, Biologen und Medizinern erarbeitetes Tatsachenmaterial zu sammeln und zu sichten. Von den neueren Theorien der chemischen Bindung in Metallkomplexen, den bekannten Reaktionsmechanismen homogener Metallkatalysen und den fundierten biochemischen Reaktionsfolgen bis zu den unsichersten Vermutungen und Spekulationen über Korrelationen zwischen biologischen Effekten und chemischen Eigenschaften, ist in diesem Buch alles erwähnt, was irgendwie mit Mineralstoffwechsel und Spurenelementwirkung in Zusammenhang steht. – Im ersten einführenden Teil werden die chemischen, biochemischen und biologischen Grundlagen dargelegt. Der Hauptteil enthält sodann eine systematische Beschreibung der biologisch wichtigen Komplexbildner und eine nach Mineralien, akzidentellen und essentiellen Spurenelementen geordneten Übersicht über die verschiedenartigen biochemischen und biologischen Wirkungen. Ein kürzerer dritter Teil schließlich befaßt sich mit den praktischen Anwendungen von Komplexbildnern als Schädlingsbekämpfungsmittel, Fungizide, Chemotherapeutika und Pharmaka aller möglichen Richtungen. Der überaus reiche systematische Teil ist das Resultat einer riesigen, unschätzbaren Sammelarbeit. Die hier aufgezählten experimentellen Tatsachen sind durchwegs mit Hinweisen auf die Originalliteratur versehen. Dieser Teil des Buches stellt daher zweifellos für jeden, der sich mit Fragen der Spurenelementchemie befaßt, eine reiche Fundgrube dar. In den einführenden Kapiteln hätte man sich eine etwas klarere und besser fundierte Behandlung der theoretischen Grundlagen gewünscht. Speziell bei der Darlegung rein chemischer Aspekte, bei Hinweisen auf die Elektronenstruktur der Metalle und der Metallkomplexe und da und dort bei der Formulierung der den experimentellen Beobachtungen zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen ist die Darstellung oft etwas oberflächlich. Die geringen Nachteile wird man jedoch gerne in Kauf nehmen, da das Schwergewicht des Werkes auf der systematischen Zusammenfassung weitverstreuter Einzelbeobachtungen chemischer, biologischer und medizinischer Natur liegt.

S. Fallab

*Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds.* Von H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS. XIII + 271 Seiten. Holden-Day, San Francisco 1964. Gebunden \$ 8.75. – Die Massenspektroskopie als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen hat in den letzten Jahren eine rasch zunehmende Verbreitung erfahren. Gleichzeitig haben systematische Untersuchungen mit markierten Verbindungen und mit hochauflösenden Massenspektrometern das Verständnis der Zerfallsmechanismen organischer Ionen erweitert und vertieft. – Das vorliegende Buch bietet eine ausgezeichnete Zusammenfassung der heutigen chemischen Kenntnisse über den massenspektrometrischen Abbau wichtiger Grundsubstanzen. Es enthält Kapitel über Carbonylverbindungen, Alkohole, Äther, Thioäther und Mercaptane, Amine und Amide, zyklische Amine, Cyanide und Isothiocyanate, Halogenverbindungen, bizyklische Ketone, aromatische Verbindungen und aromatische Heterozyklen. Die Besprechung der Massenspektren von komplizierteren, polyzyklischen Verbindungen wird für einen später erscheinenden, zweiten Band angekündigt. Auf die Erörterung der Meßtechnik und der physikalischen Theorie der Massenspektren wird bewußt verzichtet. – Die Darstellung der Zerfallsmechanismen erfolgt nach einheitlichen Gesichtspunkten und mit konsequent angewandten Elektronenformeln. An zahlreichen Beispielen werden so die möglichen Verallgemeinerungen aufgezeigt, ohne daß die Mannigfaltigkeit der Reaktionen und bestehende Sonderfälle verschwiegen werden. Besondere Sorgfalt wird auf die Begründung der Mechanismen verwendet. – Die großzügige Ausstattung mit Strukturformeln und Massenspektren erleichtert das Verständnis wesentlich. Es sind einige unbedeutende Druckfehler vorhanden, die leicht erkennbar sind. Dank der raschen und dennoch sorgfältigen Drucklegung konnte die neueste Literatur berücksichtigt werden. – Das Buch wird für jeden organischen Chemiker, der die Massenspektroskopie in seiner Arbeit anwenden will, eine sehr wertvolle Hilfe sein. H. Hürzeler

*Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. IV: Starch.* Von R. L. WHISTLER. XVI + 335 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 13.50. – Der vierte Band dieser Reihe enthält 75 Kapitel, die von 61 verschiedenen Autoren stammen: Sie sind in sieben Gruppen zusammengefaßt: Gewinnung von Stärke und Stärkefraktionen, chemische Analysen (Feuchtigkeits-, Asche-, Protein-, Phosphor-, Schwefel-, Fettgehalt-Endgruppenbestimmungen, Chromatographie von Hydrolysaten usw.), physikalische Analysen (Dichte, Quellung, Röntgendiagramme, Viskosität, Drehung, iodometrische Bestimmung usw.), Mikroskopie, Abbaumethoden für Stärke,

Darstellung und Charakterisierung von Stärkederivaten (Ester, Äther und Oxydationsprodukte). Der Aufbau der einzelnen Kapitel folgt den bewährten Prinzipien der ersten Bände: Nach einer kritischen Übersicht folgen genaue, zum Teil besonders für dieses Werk ausgearbeitete oder verbesserte Laboratoriumsvorschriften, die es für den Leser erübrigen, Vor- und Nachteile verschiedener Vorschriften gegeneinander abzuwägen. Auch dieser Band kann deshalb sehr empfohlen werden.

H. Zollinger

*Organoboron Chemistry, Vol. 1: Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds.* Von H. STEINBERG. XXXII + 950 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 248 s. – Die enorme Breitenentwicklung der organischen Chemie in den letzten zwanzig Jahren bringt es mit sich, daß neben Enzyklopädien (z. B. BEILSTEIN), Monographien und Zeitschriften ein vierter Typ an Bedeutung gewinnt: die enzyklopädische Darstellung von Einzelgebieten. Der vorliegende erste Band einer Serie über Organobor-Verbindungen gehört zu dieser Gruppe. Er zeichnet sich im Vergleich zu ähnlichen Werken auf andern Gebieten dadurch aus, daß er von einem einzigen Autor verfaßt wurde – dem allerdings der Literaturdienst und wohl auch Hilfskräfte und Mitarbeiter eines großen Industrieunternehmens zur Verfügung standen. Der Autor erwähnt, daß er die Literatur bis 1962 vollständig erfaßt hat! Das ist um so erstaunlicher, als die Zahl der Veröffentlichungen über Borverbindungen seit 1919 25 mal mehr zugenommen hat als die Gesamtzahl der chemischen Publikationen. Drei Kapitel geben eine Einführung in die bis vor kurzem sehr unsystematische Nomenklatur und die Einteilung der Borverbindungen. Es folgen zehn Kapitel über B-O-Verbindungen mit koordinativ dreiwertigem und sechs Kapitel über diejenigen mit koordinativ vierwertigem Bor, ein Kapitel über B-S-Verbindungen und eine Zusammenfassung der kinetischen Daten über die Hydrolyse der B-O-Bindung. Obschon ein derartiges Werk naturgemäß weitgehend deskriptiv eine riesige Zahl von Verbindungen beschreibt, bemüht sich der Autor erfolgreich, größere Zusammenhänge, Reaktionsmechanismen u. ä. aufzuzeigen. Ein einführendes Kapitel über die Eigenschaften des Elementes Bor, seine Stellung im Periodensystem und seine anorganischen Verbindungen, insbesondere die Borsäuren, fehlt jedoch leider.

H. Zollinger

*Dechema-Werkstofftabellen. 3. Bearbeitung.* Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 12. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». 100 Blatt. – 1. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe». 100 Blatt. Verlag Chemie, Weinheim 1963. – Über Zweck und Ziel der Dechema-Werkstofftabelle wurde anlässlich der Besprechung der 11. Lieferung (*Chimia* 17 [1963] 134) berichtet. Als neueste Folge dieses Tabellenwerkes, welches von bekannten deutschen Fachleuten zusammengetragen wird, liegt die 12. Lieferung der Beständigkeitstabelle vor. Sie enthält wie die 11. Lieferung ausschließlich Angaben über die korrosiven Eigenschaften von *Natriumverbindungen* gegenüber einer Auswahl von Werkstoffen. Allein 35 Blätter sind dem Natriumhydroxyd gewidmet, während Natriumnitrat und Natriumnitrit auf je 6 Blättern behandelt werden. Der Aufbau der Beständigkeitstabelle beruht darauf, daß für jedes angreifende Mittel die Beständigkeit von 100 ausgewählten Werkstoffgruppen angegeben wird, wobei vorerst in einer Schlüsselstabelle eine Übersicht vorangestellt ist. Durch diese wird man mit numerierten Anmerkungen auf das nachfolgende Tatsachenmaterial hingeleitet, das teils in Tabellenform, teils als Text mit zahlreichen Literaturhinweisen vorliegt. – Als Gegenstück zur Beständigkeitstabelle wurde die Tabelle «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe» geschaffen, von welcher die 1. Lieferung erschien. Sie ist in die oben erwähnten 100 Werkstoffgruppen eingeteilt, welche ihrerseits 1 bis 10 einzelne verwandte Werkstoffe umfassen. Diese Werkstoffgruppen reichen von Feinsilber (Gruppe 1) über Aluminiumwerkstoffe (Gruppen 3 bis 10), Niob, Tantal, Titan, Zirkon (Gruppen 53–57) bis zur Oxydkeramik (Gruppe 66), Kautschuk und synthetische Elastomere (Gruppen 77 bis 78) und zu den Kunststoffen (Gruppen 83 bis 92). Die Einzeltabellen enthalten physikalische Daten des betreffenden Werkstoffs sowie technische Kennwerte und Literaturangaben. Der Gebrauch von Handelsnamen, welchen die Herausgeber im Prinzip vermeiden wollten, läßt sich offensichtlich nicht umgehen, und man kann sich fragen, ob in diesen Fällen mit der Nennung geschützter Bezeichnungen nicht auch die Herstellerfirmen angegeben werden sollten. Bei den Literaturangaben über neuere Werkstoffe waren die Herausgeber naturgemäß vielfach auf Firmenschriften und von Firmen inspirierte Übersichtsartikel angewiesen, was dem Benutzer der Tabellen eine

gewisse kritische Einstellung nahelegen wird. Besonders begrüßenswert sind die zahlreichen Hinweise auf Normenblätter und Normenentwürfe sowohl deutscher wie amerikanischer Herkunft. – Trotz der großen Fülle des verarbeiteten Materials wird man sich stets bewußt bleiben müssen, daß beim heutigen Tempo der Entwicklung werkstofftechnische Angaben rasch überholt sein können, daß Werkstoffe dauernd verbessert und durch neuere ersetzt werden und die theoretischen Vorstellungen über wichtige Erscheinungen noch im Flusse sind. Es drängt sich deshalb die Frage auf, ob dieses mit ungeheurem Fleiße gesammelte Material mit noch irgendwie tragbaren und realisierbaren Mitteln laufend ergänzt und auf der Höhe der Entwicklung gehalten werden kann, oder ob ihm wie den meisten breit angelegten Handbüchern bald der Nachteil des ständigen Veraltetseins anhaften wird. Im heutigen Zustande ist das Tabellenwerk zwar noch unvollständig, dafür aber durchaus jung und modern und kommt im geplanten Rahmen einem tatsächlichen Bedürfnis entgegen.

Franz Aebi

*The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons.* Von V. YA. SHTERN. X + 710 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 10. – Das von M. F. MULLINS und B. P. MULLINS aus dem Russischen übertragene Werk behandelt die homogene, partielle Verbrennung einer Vielzahl petrochemischer Basisstoffe im Temperaturbereich zwischen 200 und 600°C. Die dabei anfallenden Produkte stellen eine Kategorie wertvoller Ausgangsstoffe für Synthesen der organischen Großindustrie dar. Obgleich in der Literatur eine große Anzahl von Aufsätzen und Monographien zu einzelnen Fragen dieses Themas vorliegen, wurde das Gebiet noch nie in so allgemeiner, umfassender und zusammenhängender Form behandelt wie in diesem Buch. – V. YA. SHTERN gliedert sein Werk in 11 Abschnitte. In den Kapiteln I bis VI, in welchen die theoretischen Seiten der Gasphasenoxidation behandelt werden, gelingt es dem Autor in augenfälliger Art und Weise, die Hypothese der freien Radikale und das Radikalkettenprinzip sowie die chemischen und kinetischen Aspekte mit experimentellen Befunden in Einklang zu bringen. Kapitel VII befaßt sich ausführlich mit der Oxydation von Methan, wobei unter Berücksichtigung der Einflüsse der Produkte auf den Reaktionsablauf und die Reaktionsordnung ein Oxydationsschema aufgestellt und auf die quantitative Berechnung desselben näher eingetreten wird. Anschließend (im Kapitel VIII) wird der Struktureffekt von Paraffinkohlenwasserstoffen auf die Reaktivität und den Reaktionsablauf mit Einbezug des Gebietes der kalten Flamme und der spontanen Entflammung bezüglich kinetischem Mechanismus behandelt. Es folgen zwei weitere Abschnitte (IX, X) über die Oxydation von Olefinen sowie über diejenige von naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während in den vorangehenden Kapiteln die in den letzten sechzig Jahren veröffentlichten experimentellen und theoretischen Befunde vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus aus diskutiert werden, befaßt sich der Autor im letzten Abschnitt (XI) mit dem Problem der kontrollierten Kohlenwasserstoffoxydation und zeigt Wege zur Erhöhung der Selektivität und Reaktionsbeschleunigung auf, wobei auch die Wirkung homogenkatalysierender Verbindungen besprochen wird. – Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis erhöht den Wert des Werkes; vor allem werden auch schwer zugängliche Publikationen in russischer Sprache ausführlich behandelt. Das Buch eignet sich nicht nur als wertvolles Hilfsmittel für den auf diesem Gebiet tätigen Forschungschemiker und Technologen, sondern wendet sich auch an den Studierenden in höheren Semestern.

G. Gut

*Progress in Chemical Toxicology*, Vol. I. Von A. STOLMAN. XII + 436 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00. – Die Serie «Progress in Chemical Toxicology», deren erster Band hier vorliegt, ist als Ergänzung und Erweiterung des von STEWART und STOLMAN kürzlich herausgegebenen zweibändigen Werkes *Toxicology: Mechanisms and Analytical Methods* zu betrachten. Eine solche Serie ist zu begrüßen, sind doch im erwähnten Werk die neuen analytischen Methoden nur sehr ungenügend zum Worte gekommen, trotzdem die meisten toxikologischen Laboratorien sich heute bemühen, ihre Analytik zu revidieren und zu modernisieren. – Auf zehn Seiten gibt H. C. FREIMUTH einleitend eine knappe Übersicht über neuere Wege zur Isolation von Giftstoffen aus Geweben oder Körperflüssigkeiten. Ein ebenso willkommener Beitrag ist der nachfolgende Artikel von L. R. GOLDBAUM, E. L. SCHLOEGEL und A. M. DOMINGUEZ über die Anwendung der Gaschromatographie in der Toxikologie. Etwas langatmig und weitausholend für einen Fortschrittsbericht erscheint uns hingegen der Artikel von R. N. HARGER und R. B. FORNEY über die aliphatischen Alkohole, welcher

sich selbstverständlich vorwiegend mit dem Äthanol befaßt. A. S. CURRY schreibt wiederum über saure und neutrale Giftstoffe. Aus seinen Ausführungen sowie aus dem besonders willkommenen Kapitel von A. J. MCBAY und E. J. ALGERI über Sedative, welche nicht der Barbiturat-Klasse angehören, und dem kurzen Artikel von F. RIEDERS über die Erfassung von Antiarthritika, Antihistaminika und Thymoleptika ergibt sich die ständig wachsende Bedeutung der Dünnschichtchromatographie und der UV-Spektrophotometrie in der toxikologischen Analytik. Ausführlich wie immer und sehr gut dokumentiert mit chromatographischen Daten, UV- und IR-Spektren sowie Röntgenbeugungsdiagrammen ist der Artikel von C. G. FARMILLO und K. GENEST über Narkotika und verwandte Basen. – Die letzten hundert Seiten des Bandes enthalten zwei Aufsätze von M. FELDSTEIN über Toxizität von Luftverunreinigungen und deren analytische Erfassung sowie Übersichten über giftige Schwämme von V. E. TYLER und über giftige Samen und Früchte von A. E. SCHWARTING. Diese vier Artikel sind weniger Fortschrittsberichte als zusammenfassende Übersichten. Sie sind trotzdem willkommen, behandeln sie doch sehr aktuelle Themen. – Druck und Ausstattung des Buches sind gut. Der Herausgeber hat es verstanden, eine Doppelspurigkeit mit der Serie «Methods in Forensic Sciences» von LUNDQUIST bestmöglich zu umgehen. Kurz: Ein willkommenes Hilfsmittel für den analytisch tätigen Toxikologen.

H. Brandenberger

*Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.* Von R. HAASE. Fortschritte der physikalischen Chemie. Band 8. XII + 552 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1963. Gebunden DM 95.–. – Neben der klassischen Thermodynamik, die sich ja unbeschadet der «Dynamik» in ihrem Namen, mit Gleichgewichtszuständen der Materie befaßt, ist in den letzten Jahren eine neue Disziplin aufgekomen, welche auch Vorgänge oder Prozesse mittels thermodynamischer Begriffe beschreiben will. Immer mehr ist von «generalisierten Strömen und Kräften», von «Onsager-Beziehungen» und «phänomenologischen Ansätzen» die Rede. Es herrscht recht viel Begeisterung, die neue Disziplin fasziniert, hat aber auch ihre Tücken: Erstens ist die TIP nicht «leicht», die bekannte Schwierigkeit, Thermodynamisches zu verstehen und zu assimilieren, tritt hier verstärkt in Erscheinung; neu kommt dazu die Schwierigkeit, Erscheinungen in dreidimensionalen Kontinua zu beschreiben, wofür der Nichtmathematiker schlecht vorbereitet ist. Zweitens sind sachliche Schwierigkeiten da: sie betreffen zwar recht eigentlich die Grundlagen des Ganzen, sie werden aber erstaunlicherweise nur von wenigen ernst genommen. So oder so: Heute existiert ein gewissermaßen offizielles Lehrgebäude der TIP, und es gibt uns zumindest die Mittel, um gewisse Gruppen von Erscheinungen rationell zu beschreiben, sich dadurch mit ihnen zu befassen, sie kennenzulernen und in irgendeinem Sinne zu verstehen. – Das vorliegende Buch von HAASE ist, so viel der Referent weiß, die erste Darstellung dieses «Lehrgebäudes» in deutscher Sprache. Der Autor verdient viel Lob: Enorm viel Material wurde verarbeitet und einheitlich, sorgfältig und gut lesbar dargestellt. Der Neuling wird in den ersten Kapiteln behutsam und geduldig in das Gebiet eingeführt. Derjenige, der schon etwas weiß, kann ohne Schwierigkeit ein beliebiges Kapitel zu lesen beginnen, und er wird korrekt über den derzeitigen Stand der Dinge auf dem betreffenden Gebiet informiert werden. Die Information betrifft dabei, entsprechend dem ganzen Charakter des Buches, vor allem die Ergebnisse, gewissermaßen die praktische Seite der TIP. – Die Leser der *Chimia* sind meist Chemiker, als solche sind sie an ein Denken in materiellen Strukturen gewöhnt, ganz abgesehen von den mathematischen «Sprachproblemen» dürfte im allgemeinen für den Chemiker (und für andere) eine phänomenologische und modellfreie Beschreibung der Natur, wie sie im zu besprechenden Werk gegeben wird, wenig attraktiv sein. Es gibt nun aber in vielen Gebieten Fragestellungen, bei denen eine molekulare Beschreibungsweise unnötig, ja unmöglich, ist. In solchen Fällen ist man für die Methode der TIP dankbar. Das vorliegende Buch kann zur Einführung in diese Methode und als Nachschlagewerk empfohlen werden.

F. Grün

*Crystallization of Polymers.* Von L. MANDELKERN. XIV + 359 Seiten. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden £ 5 8s. – Stimuliert durch die Entdeckung der stereospezifischen Synthese von Polymeren, sind die Untersuchungen über die Kristallinität von Makromolekülen in den letzten Jahren fast lawinenartig angewachsen. Die wohl bedeutendsten Entdeckungen waren wohl einerseits der Nachweis von Einkristallen bei synthetischen Polymeren und der Effekt der Kettenfaltung und andererseits die Helix-Knäuel-Umwandlung von Biopolymeren. Es ist ein Vorzug des Bu-

ches von L. MANDELKERN, daß es die neueren Ergebnisse der Untersuchungen über Kristallisation, Kristallinität und Umwandlungserscheinungen beider Gruppen von Makromolekülen, also ohne Rücksicht auf die etwas künstliche Differenzierung, zusammenfaßt und diskutiert. Dadurch werden die Gemeinsamkeiten zwischen solchen Effekten der Helix-Knäuel-Umwandlung als eindimensionales Schmelzen und dem echten Schmelzen besonders gut deutlich. Im einzelnen werden der Schmelzprozeß von Uni- und Copolymeren und die Helix-Knäuel-Umwandlung als Funktion von Molekulargewicht, Konstitution, Lösungsmittel usw. abgehandelt. Daran schließen sich Abschnitte über die Thermodynamik der Schmelzprozesse, über die Kristallisationskinetik und über die Morphologie kristallisierter Makromoleküle. Der orientierten Kristallisation und der damit verwandten Kontraktion ist ein eigenes, sehr lesenswertes Kapitel gewidmet. Der Text ist durchwegs klar geschrieben. Der mathematische Aufwand hält sich in solchen Grenzen, daß auch der nichtvorbelastete Chemiker das Buch mit Gewinn lesen kann. Kein anderes Buch dürfte zurzeit die weitverstreute Literatur über die Kristallinität von Makromolekülen so autoritativ zusammenfassen. Hervorzuheben ist auch die kritische Darstellung der Befunde der einzelnen Arbeitskreise, der man die langjährige Vertrautheit des Verfassers mit seinem Arbeitsgebiet anmerkt. Seine Bescheidenheit hätte allerdings nicht so weit zu gehen brauchen, daß ausgerechnet sein Name im Autorenregister fehlt. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, der Preis für den Umfang allerdings sehr prohibitiv. *H.-G. Elias*

*Crystal Structures*, Vol. I. Von R. W. G. WYCKOFF. 2. Auflage. 467 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 132 s. – Vor 40 Jahren erschien das Buch *Crystal Structures* desselben Autors. Es enthielt auf etwa 300 Seiten eine Übersicht der damaligen Kenntnisse der gutbekannten Kristallstrukturen. In den folgenden Dezennien wuchs der Stoff derart an, daß das gleichnamige Werk, erschienen 1948 bis 1960, fünf große Bände umfaßte (publiziert in Form von Einzelblättern, in Dossiers vereinigt). Die vorliegende zweite Auflage erscheint wieder in Buchform. Es liegt Band 1, die Elemente, Verbindungen  $RX$  und  $RX_2$  beschreibend, vor. Aufgenommen wurden nur vollständig und ausführlich publizierte Strukturbestimmungen, immer mit Angabe der Atomlagen, einer Figur und Literaturzitat (bis und mit 1961). Sehr zu begrüßen sind die Namen- und Formelregister, welche auch auf spätere Bände der neuen und auf die alte Auflage Bezug nehmen, so daß das Auffinden einer bestimmten Verbindung nun keine Schwierigkeiten mehr bereitet. – Die Darstellung ist überall kritisch und von ausgeglichenem hohen Niveau, eine imponierende Leistung eines einzigen Forschers. Die Ausstattung des Buches ist sehr gut. *W. Nowacki*

*Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*. Von G. E. BACON. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XII + 141 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 42 s. – Neben den Röntgenmethoden und der Beugung von Elektronen hat sich die Beugung von Neutronen am Kristallgitter immer mehr als außerordentlich nützliches Hilfsmittel zur Erforschung der Struktur der Festkörper erwiesen. Es sind besondere Probleme, welche mit Hilfe dieser Methode gelöst werden können: 1. Nachweis der Position von H-Atomen in anorganischen und organischen Verbindungen, 2. Bestimmung der C-, N- und O-Lagen in Verbindungen mit schweren Atomen, 3. Untersuchungen von Verbindungen mit benachbarten Elementen (z. B. Fe, Co); diese Elemente streuen die Röntgenstrahlen praktisch im selben Maße, die Neutronen hingegen eventuell ganz verschieden, und 4. Ermittlung der magnetischen Struktur von Kristallen. – Der Autor gibt in beschränktem Rahmen eine sehr gute Übersicht über all diese Probleme, wobei stets das struktur-chemisch Wichtige im Vordergrund steht und das speziell Methodische nur in einem einleitenden Kapitel behandelt wird. *W. Nowacki*

*Inorganic Complexes*. Von CHR. KLIXBÜLL JØRGENSEN. 220 Seiten. Academic Press, London/New York 1963. Gebunden 42 s. – In seinem Vorwort machte der Autor eine wichtige Feststellung bezüglich der anorganischen Chemie nach 1950: «Ohne einige Kenntnisse von Spektroskopie und Quantenchemie ist der (heutige) Chemiker in Gefahr, am eigentlich interessanten Teil der neueren Entwicklungen vorbeizugehen.» Diese Gefahr bekämpft JØRGENSEN in seinem bisher dritten und neuesten Buch in vitaler Weise: indem er, eine souveräne Kenntnis eines umfassenden Tatsachenmaterials beweisend, dieses im Licht der in den beiden anderen Monographien (*Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, 1962; *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, 1962) dargestellten

Fortschritte betrachtet und durch seine Sicht belebt. – Ein zentraler Gesichtspunkt bei der Besprechung und der Klassifizierung der Komplexe ist der von JØRGENSEN eingeführte Begriff «anorganischer Chromophor». Darunter versteht man die aus Zentralatom und Ligandatom gebildete Atomgruppe, welche das spektroskopische Verhalten diktiert, und deren räumliche Anordnung die für die Theorie relevante Symmetrie festlegt. Bei mehratomigen Liganden modifiziert der «Substituent» am Ligandatom dessen Wirkung innerhalb des Chromophors. Während die Symmetrieverhältnisse qualitativ das Termschema eines Chromophors festlegen, sind die Termabstände Ausdruck der chemischen Eigenheiten der Ligandatome im Absorptionsspektrum. Der Gang solcher Abstände steckt in der spektrochemischen und der nephelauxetischen Reihe, und die von JØRGENSEN eingeführte optische Elektronegativität ist ebenfalls eine aus Termabständen ermittelte Größe. Beim Sichten und Ordnen des chemischen Tatsachenmaterials sind nun die Stellung in den erwähnten Reihen bzw. der Betrag der optischen Elektronegativität äußerst wertvoll, weil in ihnen das Verhalten komplexerer Systeme gleichsam auf ihre Komponenten zurückprojiziert wird. Kenngrößen, die ihrerseits wohl innerhalb eines der quantenmechanischen Theorie entsprungenen Modells definiert sind, werden wieder auf die chemischen Tatsachen gelenkt. – JØRGENSENS Verschmelzung von quantenmechanischer Theorie mit der chemischen Phänomenologie mit Hilfe geeigneter Modelle ist vom unbedingten Willen geprägt, mit geeignetem Werkzeug für die Chemie relevante Prinzipien zu gewinnen, und eben nicht die Chemie einem Ungeheuer im Hilbert-Raum zu verfüttern. In diesem erregenden Spannungsfeld weiß sich JØRGENSEN in einzigartiger Weise zu bewegen. – Die kapitelweise Besprechung von Komplexen des Typs  $MX_n$  ( $X = \text{Halogen}$ ),  $MO_n$ ,  $MN_n$ ,  $MO_n N_m$ ,  $MS_n$ ,  $ML_n$  ( $L = \text{Ligand mit tiefer Elektronegativität}$ ; die eigentlichen metallorganischen Verbindungen werden nicht miteinbezogen) führt im Kapitel 9 bis an die Grenze des erwarteten Tatsachenbereichs, nämlich zu Verbindungen hin, in denen das Konzept lokalisierter Elektronen zugunsten kollektiver Elektronen verlassen werden muß. Es kommt ein ausgedehntes spektroskopisches Tatsachenmaterial zur Sprache, aber auch strukturelle und thermodynamische Daten werden nach Bedarf in die Darstellung eingebaut. Etwa tausend Literaturarbeiten nach 1950 haben sich im Inhalt niedergeschlagen, und eine weitere Zusammenfassung des Inhaltes ist ausgeschlossen. Es seien deshalb einige dem Rezensenten speziell interessant erscheinende Punkte herausgegriffen: Die Kommentare zum A- und B-Charakter von Metallionen (S. 6/7), das Aquoionenbild (S. 22), die Besprechung der Edelgasverbindungen und diesbezügliche Prognosen (S. 32–5), die Diskussion über die relative Bedeutung der  $d$ -Orbitale in Halogenokomplexen (S. 50/1), die Würdigung WERNERS (S. 54–6), die Analyse der Ligandserie  $NO^+$ ,  $NO$ ,  $NO^-$  (S. 125–9), die kompakte Beschreibung der Komplexe von Dithio-Liganden (S. 133–8), die Diskussion der optischen Elektronegativität von P in Phosphinkomplexen (S. 155–8), die Evidenz für lokale Anregung in gewissen binären Verbindungen mit Halbleitereigenschaften (S. 167 ff.). – Es ist durchaus möglich, daß JØRGENSENS Bücher potentiell Chemiker aufzuregen und «reine» Quantenmechaniker zu erzürnen vermögen, die letzteren z. B. der unorthodoxen, scheinbar unsystematischen Darstellung wegen. Der Chemiker wird die allfällige Aufregung in Anregung umwandeln, denn er trifft auf engstem Raum auf einen wissenschaftlichen Frontbericht, der in der modernen Literatur kein Analogon besitzt, und der auf engstem Raume zeigt, wo wir heute stehen. *W. Schneider*

*Einführung in die Korngrößenmeßtechnik*. Von W. BATEL. 2., verbesserte Auflage. XI + 167 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. Gebunden DM 34.–. – Mit der zunehmenden wissenschaftlichen Durchdringung der Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren für pulverförmige Feststoffe gewinnt die Korngrößenmeßtechnik besonders an Bedeutung. Die Zahl der das Gebiet umfassenden Darstellungen ist leider gering. Es ist deshalb zu begrüßen, daß der Autor auf die in kurzer Zeit vergriffene erste Auflage sofort eine verbesserte zweite folgen ließ. – Der Autor hat sich bei der Gliederung und Darstellung des Stoffes zweifellos vom Gedanken leiten lassen, mit dem vorliegenden Buch eine Übersicht über die wichtigsten Methoden der Korngrößenmeßtechnik wie auch eine Anleitung zur Durchführung und Auswertung von Korngrößenmessungen zu geben. Die Teilgebiete der Meßtechnik umfassen die Prüfsiebung in ihren verschiedensten Variationen, das Auftrennen von Teilchenkollektiven nach Fallgeschwindigkeiten mittels Sedimentation und Sichttrennung sowie die mikroskopischen Untersuchungsmethoden. In einem speziellen, seiner Bedeutung nach aber zu kurz gehaltenen Kapitel werden sodann Methoden der Oberflächenbestimmung, wie Gasad-

sorption und Permeation, sowie Methoden zur Dichtebestimmung disperser Feststoffe behandelt. Größere Kapitel sind der schaubildlichen Darstellung und Kennzeichnung von Korngrößenpektren sowie Problemen der Probenahme gewidmet. Der Behandlung von Fragen der Genauigkeit und Aussagesicherheit von Messergebnissen wird gebührend Rechnung getragen. Der behandelte Stoff wird durch einige praktische Anwendungsbeispiele abgerundet. – Es ist verständlich, daß in der bewußt knapp gehaltenen Darstellung einige spezielle Meß- und Auswertmethoden nur gestreift oder überhaupt nicht aufgezeigt werden konnten. Die sich auf das Wesentliche konzentrierende Textabfassung trägt aber viel zur Übersicht bei und erleichtert auch die Suche nach geeigneten Meßmethoden. Ein vertieftes Studium einzelner Teilgebiete kann auf den geschickt ausgewählten Schrifttumshinweisen aufgebaut werden. In seiner Ausstattung läßt das Buch keine Wünsche offen.

B. Böhlen

*Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressure.* Von M. G. GONIKBERG. 212 Seiten. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963. Gebunden \$ 8.00. – Das vorliegende Buch, die englische Übersetzung des entsprechenden russischen Werkes, behandelt auf relativ knappem Raum die Beeinflussung chemischer Umsetzungen durch den Druck. In einem ersten Teil ist die Wirkung des Druckes auf chemische Gleichgewichte besprochen; ein zweiter befaßt sich mit dem Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und in einem dritten Teil wird der Druckeffekt auf Geschwindigkeit und Produktzusammensetzung kompliziert verlaufender Reaktionen dargelegt. – Zu Beginn jedes Kapitels werden die zum Verständnis notwendigen physikalisch-chemischen Gesetze kurz erläutert. Anhand vieler Beispiele, die von der Ammoniaksynthese über die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen bis zur Darstellung von Mineralien reichen, werden sodann die Grenzen der Gültigkeit dieser Gesetze bis zu extrem hohen Drucken und Temperaturen aufgezeigt. Daß es aber auch heute noch in vielen Fällen unmöglich ist, die Druckbeeinflussung chemischer Umsetzungen gesetzmäßig zu erfassen, ergibt sich aus dem dritten Teil des Buches, in dem vornehmlich Polymerisations-, Oxydations- und Alkylierungsreaktionen behandelt werden. – Für jeden Chemiker, der Umsetzungen unter Druck studieren will, stellt das Buch ein wertvolles Hilfsmittel dar. Zwar erhält er vorwiegend Hinweise zur theoretischen Behandlung seines Problems, und zur Beschaffung der entsprechenden Angaben über dessen praktische Durchführung wird er anhand des umfangreichen Literaturverzeichnis auf die Originalliteratur verwiesen. Leider fehlt ein Sachverzeichnis, was die rasche Orientierung über ein bestimmtes Problem etwas erschwert.

H. U. Reich

*Progress in Reaction Kinetics, Vol. 2.* Von G. PORTER. VIII + 391 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 84 s. – Drei Jahre nach dem Erscheinen des ersten Bandes der PORTERSCHEN Serie über Reaktionskinetik (vgl. *Chimia* 16 [1962] 92) liegt nunmehr der zweite vor. Er enthält wiederum Monographien über verschiedenste Aspekte kinetischer Arbeiten in der Chemie, darunter wichtige Zusammenfassungen. Folgende Kapitel werden behandelt: Geschwindigkeitskonstanten von Halogenatomreaktionen (G. C. FETTIS und J. H. KNOX); Quecksilber-photosensibilisierte Reaktionen (R. J. CRETANOVIĆ); Reaktionen von Methylen und einfachen Carbenen (H. M. FREY); Kinetik von *cis-trans*-Isomerisationen (R. B. CUNDALL); Kinetik der Propagation von anionischen Polymerisationen und Copolymerisationen (M. SZWARC und J. SMID); Geschwindigkeit von Reaktionen von einigen Häm-Verbindungen (Q. H. GIBSON). Ein Kapitel von allgemeiner Bedeutung ist: Geschwindigkeitskonstanten von protolytischen Reaktionen in wäßriger Lösung (M. EIGEN, W. KRUSE, G. MAASS und L. DE MAEYER). Während die bisher genannten Kapitel moderne Zusammenfassungen bieten, stellt das letzte Kapitel einen Originalbeitrag dar: Kinetische Behandlung von Konsekutivprozessen (R. M. NOYES). In den meisten Kapiteln wird der quantitative Aspekt, d. h. die eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten, ihr Vergleich und ihre Deutung in den Vordergrund gestellt. Deutungen von Reaktionsmechanismen finden sich überall, bilden aber nicht den Hauptzweck. Voraussichtlich wird sich die Serie vor allem als Sammlung zuverlässiger reaktionskinetischer Daten bewähren.

H. Dahn

*Treatise on Analytical Chemistry.* Par I. M. KOLTHOFF et P. J. ELVING. Part I: *Theory and Practice*, vol. 5. XX + 640 pages. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Relié 120 s. – A remarquer dans cet ouvrage une excellente introduction par E. J. MEEHAN qui a pour objet la classification des méthodes optiques et les caractéristiques de l'énergie

radiante ainsi que les principaux mécanismes responsables de l'émission et de l'absorption (spectres d'atomes et d'ions, structures fines, intensités relatives, effets de la température, etc.). Ce même auteur, dans un second chapitre, intitulé: «Bases fondamentales de la spectrophotométrie», traite des lois, de la sensibilité, des sources d'erreur, de la précision, des analyses simultanées et des titrations spectrophotométriques. Enfin l'appareillage et les mesures font l'objet du chapitre suivant. Cet ensemble forme un tout cohérent, un développement logique et les explications y sont succinctes et remarquablement claires. – C'est à F. W. BILLMEYER qu'a été confiée la rédaction du quatrième chapitre «Dispersion de la lumière» et à D. B. JUDD et I. NIMEROFF celui ayant trait à la «Spécification de couleur». Ces deux sujets ne font pas partie des ouvrages analytiques classiques. On y trouve pourtant d'intéressants développements et des renseignements précieux et inédits pour ceux qui utilisent ces méthodes. – Vient ensuite un chapitre de A. A. SCHILT et B. JASELSKIS sur la spectrophotométrie dans le visible et l'ultraviolet. Une entente plus étroite entre ces auteurs et E. J. MEEHAN aurait pu éviter certaines répétitions (on trouve par exemple le même tableau à la page 2715 et à la page 2952). Nous avons particulièrement apprécié la deuxième partie de cet exposé qui traite des applications analytiques. Nous regrettons que la fluorimétrie n'ait pas été traitée avec plus de détails car il est certain qu'on assistera au cours de ces prochaines années à un développement rapide de la fluorimétrie minérale en milieu non aqueux. – H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER et E. H. WINSLOW présentent les méthodes basées sur l'émission, l'absorption et la diffraction X: origine et propriétés des rayons X. Un résumé fort bien fait sur les instruments utilisés à la mesure de l'intensité des rayons X, l'exposé sur les méthodes analytiques qui en dérivent, sans surcharges inutiles, est un exemple de concision. – L'analyse par microsondes au moyen des rayons X par D. B. WITTRY fait partie de l'avant-dernier chapitre de ce livre. Cette méthode récente aux étonnantes performances, encore peu connue, est très précieuse pour l'investigation de surfaces infiniment petites. De nombreuses solutions et photographies illustrent ce texte. – Enfin J. H. GOLDSTEIN traite de la spectrophotométrie par micro-ondes et F. P. HOCHCESANG fait ressortir l'intérêt des méthodes néphélobométriques et turbidimétriques. – La lecture de ce livre montre l'importance prise par les méthodes optiques dans l'analyse chimique moderne. Il est extrêmement bien documenté, fort bien présenté. On peut évidemment discuter de l'importance relative donnée aux divers chapitres traités. Certains schémas d'appareil ne me semblent pas indispensables mais le lecteur puisera une foule de renseignements et de vues originales qu'on ne trouve pas dans les ouvrages classiques.

D. Monnier

*The Theory of Recycle Processes in Chemical Engineering.* Von M. F. NAGIEW. International Series of Monographs on Chemical Engineering, Vol. 3. XVI + 278 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 5. – Der Titel des Buches verspricht eine umfassende Theorie über Prozesse mit Rückführung. Das Buch selbst aber behandelt nicht alle hierunter fallenden Aspekte. Es beschränkt sich vielmehr auf eine zwar einigermaßen vollständige und bezüglich mathematischer Formulierung recht ins Detail gehende Behandlung der Analyse komplexer chemischer Prozeßabläufe im Hinblick auf vollständige Massenbilanzen und auf das Gebiet des Ausschutts des ökonomisch optimalen Reaktors unter Einbezug der Kinetik der chemischen Reaktion in einfachen Fällen. Die ausgewählten Beispiele beziehen sich etwas einseitig fast ausschließlich auf petro-chemische Fragestellungen. Für denjenigen, der die Aufgabe hat, einen komplexen Prozeßablauf zu analysieren, die entsprechenden Massenströme auseinanderzuhalten und nach einer ökonomischeren Lösung zu suchen, ist das Buch zweifellos ein guter Leitfaden. Man wird es aber nur in beschränktem Umfange gebrauchen können, wenn man sich mit der Entwicklung neuer Prozesse beschäftigt oder nach allgemeineren Zusammenhängen bei Prozessen mit Rückführung sucht. In sprachlicher Hinsicht spürt man eindeutig, daß das Buch im Original nicht englisch, sondern russisch geschrieben wurde.

W. F. Grütter

*Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions.* Technique of Organic Chemistry, Band VIII, Teil II. Herausgegeben von S. L. FRIESS, E. S. LEWIS und A. WEISSBERGER. 2. Auflage. XII + 879 + 21 Seiten. Interscience Publishers, New York 1963. Gebunden 220 s. – Der zweite Band der Neuaufgabe dieses Handbuchs ist vollkommen neu und enthält die Kapitel, welche sich mit raschen und sehr raschen Reaktionen sowie mit nichtkinetischen Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen befassen. ROUGHTON, der 1923 zum erstenmal die Fließmittelmethode für rasche Reaktionen (Halbwerts-

zeiten bis etwa  $10^{-3}$  sec) anwandte, beschreibt die experimentelle Technik eingehend und in einer Weise, die sich zur Anwendung im Laboratorium eignet. In acht Kapiteln werden die sehr raschen Reaktionen (Halbwertszeiten bis  $10^{-11}$  sec) behandelt. M. EIGEN hat dazu nicht nur eine knappe, aber gewichtige Einführung, sondern ein Kapitel über Relaxationsmethoden beigeleitet, das weit mehr enthält, als der Titel vermuten läßt. Es ist ihm und DE MAEYER in selten glücklicher Art gelungen, die Beschreibung der speziellen experimentellen Technik mit grundsätzlichen Aspekten (S. 1031–49) zu kombinieren. Die nichtkinetischen Kapitel befassen sich mit der Auswertung thermodynamischer Daten auf Reaktionsmechanismen (kurzer Abriss der Theorie der Übergangszustände, Beispiele für Schlüsse aus gemessenen Aktivierungsentropien), den Folgerungen, die man aus dem Verhältnis von Reaktionsprodukten und dem Nachweis metastabiler Zwischenprodukte, der Anwendung von Isotopen als Tracer und Beiträgen der Stereochemie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen ziehen kann. Wie der erste Teilband wird auch dieses Werk jedem Forscher auf dem Gebiete der Reaktionsmechanismen sowohl als Einführung wie als Nachschlagewerk sehr nützlich sein.

H. Zollinger

*The Cyanine Dyes and Related Compounds.* Von F. M. HAMER. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XXXVI + 790 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 340 s. – Die Cyaninfarbstoffe haben vor allem als Sensibilisatoren eine große Bedeutung erlangt. Das Gebiet ist in den letzten Jahrzehnten von der präparativen und theoretischen Seite außerordentlich stark bearbeitet worden. Die Autorin des vorliegenden Handbuchs ist seit 1917 an dieser Entwicklung beteiligt gewesen. Man hegt deshalb hohe Erwartungen im Sinne einer umfassenden Darstellung aus hoher Warte. Das Buch erfüllt diese Hoffnung nur zum kleinen Teil: Es besteht im wesentlichen aus einer enzyklopädischen Aufzählung der fast unzähligen Cyanine und ihrer Herstellung. Die spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Cyanine kommen nur kurz und oberflächlich zur Sprache. Die Lektüre wird außerdem durch das konsequente Vermeiden von Forschernamen (die man nur umständlich über die am Schluß der Kapitel zusammengefaßten Fußnoten findet) erschwert. Die Literatur ist nur bis 1959 berücksichtigt. Die Verwendung der Cyanine zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, die seit etwa 1953 zu großer Bedeutung gelangt ist, wird gar nicht erwähnt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Buch als Nachschlagewerk für präparative Fragen nützlich ist, daß es aber das Gesamtgebiet der Cyanine nicht umfaßt.

H. Zollinger

*Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials, Vol. 1.* Von C. TRADO und HARRY SUHL. XX + 688 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 19.00. – Nach dem dritten Band dieser erschöpfenden Behandlung der magnetischen Eigenschaften der Materie ist nun auch der erste Band erschienen. Sein Untertitel «Magnetic Ions in Insulators, Their Interactions Resonances and Optical Properties» deutet die Hauptthemen an, denen er gewidmet ist. Er enthält zwölf Kapitel, von denen jedes von einem oder zwei namhaften Fachgelehrten verfaßt worden ist. In den Kapiteln 1 bis 4 werden die magnetischen Eigenschaften von Isolatoren behandelt. Die theoretische Beschreibung stützt sich auf mehr oder weniger glücklich gewählte theoretische Modelle der mikrophysikalischen Struktur des Festkörpers, wie etwa das Modell der lokalisierten magnetischen Momente, die Kristallfeldtheorie oder die Bändertheorie usw. Je nachdem, welcher Aspekt des experimentellen Sachverhalts getroffen werden soll, muß ein anderes dieser Modelle zur Beschreibung herangezogen werden. Der unvoreingenommene Leser kann sich jedoch des Eindrucks nicht erwehren, daß hier die Grenzen der physikalisch-mathematischen Methode erreicht sind, in dem Sinne, daß man sich diese Theorien nicht aneignen kann, ohne gleichzeitig ein großes Maß an reinen Konventionen zu akzeptieren. Die übrigen Kapitel des vorliegenden Bandes sind der spektroskopischen Untersuchung magnetischer Stoffe gewidmet. Sie teilen sich wie folgt in der Bewältigung dieses sehr reichhaltigen Gebietes: Kapitel 6 bis 8: Spektrum im sichtbaren Gebiet und im Infrarot. Allgemeine Theorie der optischen Anregung eines magnetischen Systems. Kapitel 9 bis 11: Ferro- und antiferromagnetische Resonanz bei schwachen und bei starken Magnetfeldern sowie Relaxationserscheinungen in ferromagnetischen Stoffen. Kapitel 12 behandelt schließlich die Verwendung von ferromagnetischen Materialien in der Mikrowellentechnik und fällt damit in unschöner Weise aus dem Rahmen der Gesamtkonzeption des Bandes heraus. Wieder einmal mehr

hat man hier eine gewisse geistige Geschlossenheit dem Bedürfnis nach Vollständigkeit geopfert. – Der Band, wie überhaupt das ganze Werk, ist jedem zu empfehlen, der sich in umfassender Weise mit den modernen Anschauungen über den Magnetismus auseinandersetzen will.

H. Kummer

### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- La structure des atomes et des molécules.* Par V. N. KONDRATIEV. 466 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Cartonné toile 86 F.
- Chelating Agents and Metal Chelates.* Von F. P. DWYER und D. P. MELLOR. XVI + 530 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12.00.
- Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry. Vol. 1: Alkaloids.* Von H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS. X + 233 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 10.50.
- Chimie organique.* Von D. J. CRAM und G. S. HAMMOND. XX + 758 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1964. Gebunden 60 F.
- Cours de chimie organique.* Par P. ARNAUD. 327 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1964. Geheftet 25 F.
- Cahiers de Synthèse Organique. Méthodes et Tableaux d'Application* Von J. MATHIEU et A. ALLAIS. Vol. XI. 342 Seiten. Masson & Cie, Paris 1964. Gebunden 120 F.
- Mechanismen enzymatischer Reaktionen.* 14. Kolloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie 1963 in Mosbach/Baden. IV + 366 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 54.–.
- Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers IV, 1959–1960.* Ausgearbeitet von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. Imprimerie de la Cour Victor Buck, Luxembourg 1963. Broschiert.
- Infrared Absorption Spectra. Index for 1958–1962.* Von M. HERSHENSON. XX + 153 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12.00.
- Gas Analysis by Gas Chromatography.* Von P. G. JEFFERY und P. J. KIPPING. XII + 213 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 70 s.
- Kinetics of Precipitation.* Von A. E. NIELSEN. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 18. X + 151 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 40 s.
- Präparative Methoden der organischen Chemie, Lieferung IV: Grundverbindungen II.* Von E. POULSEN NAUTRUP, IRMA JÜRGING, D. HOPPE und J. GÖMANN. Standardmethoden der praktischen Chemie, Bestell-Nr. org. präp. IV. VIII + 60 Streifen gelocht für Ordner. Verlag Vieweg, Braunschweig 1964. DM 5.90.
- Die chemische Bindung. Drei Vorlesungen für Chemiker.* Von H. HARTMANN. Zweite, verbesserte Auflage. VI + 109 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 9.80.
- College Chemistry.* Von L. PAULING. Third Edition. XXIV + 832 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1964. Gebunden 50 s.
- Selected Experiments in Organic Chemistry.* Von G. K. HELMKAMP und H. W. JOHNSON jr. 151 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1964. Broschiert 22 s.
- Leichtverständliche Einführung in die Kunststoffchemie.* Von J. BECKE. 159 Seiten. Verlag Hanser, München 1964. Kartoniert DM 14.80.
- Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 1.* Von F. G. A. STONE und R. WEST. XII + 334 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 11.00.
- Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 7.* Von E. JUCKER. 477 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1964. Gebunden Fr. 90.–.

### Errata

Im Versammlungsbericht «Bestimmung des Aktivschwefels» (s. *Chimia* 18 [1964] 256), rechte Spalte unten, ist die Formel nicht vollständig wiedergegeben. Der Satz heißt richtig: Es bedeutet: S (rechte Seite der Gleichung) effektiver Aktivschwefelgehalt in mg pro kg Gelatine.

## Research-Problems in the Field of Fibre-Active Dyes\*

By I. D. RATTEE

Department of Colour Chemistry and Dyeing, University of Leeds (England)

In general lectures on fibre-reactive dyes fall, as do lectures on any other class of dyes, into one of three categories, practical, physicochemical or organo-chemical. Each of these approaches is, of course, valuable and has its important part to play depending on the intentions of the author. This kind of separate approach is in general permissible when dealing with conventional or non-reactive dyes since although the organic chemistry of colour preparation and the physical-chemistry of colouration impinge on one another, the processes of synthesis and dyeing are totally separated. With fibre-reactive dyes on the other hand the chemical synthesis intrudes upon the dyeing process itself. The physical chemistry of the dyeing operation using fibre-reactive dyes is conditioned by the fact of the dye-fibre reaction and the nature of the original dye-synthesis is conditioned by the fact that the dye is more an intermediate than a final product. The presentation of the basic factors involved in fibre-reactive dye research requires, therefore, a unified treatment of their organic and physical chemistry.

In order to establish a basis for discussion it is necessary to discuss briefly the nature of bonds formed between dyes and fibres. The dyeing process depends upon the migration of a dye from a solvent (usually water) into a fibre phase resulting in a concentration change. In short the dyeing process depends upon the formation of some kind of association or bond between the dye and centres in the fibre phase. The stronger the associative forces and the higher the concentration of associating centres, the greater will be the extent of transfer from the aqueous to the fibre phase.

The associating bonds are, in general, individually weak and are of the same order of strengths as those involved in solvation or aggregation. Like such forces, the associating bonds are formed reversibly. They may be of a simple ionic character as in the case of anionic or cationic dyes with amphoteric fibres. They may derive from dispersion, van der Waals' or hydrogen bonding forces or they may arise from electronic interactions such as induced dipole effects or non-localised  $\pi$ -electron-hydrogen atom interactions. In no case is the stability of such forces sufficient to give significant fastness to washing or

other wet treatments. The dye-fibre interactions serve only to bring about absorption of dye molecules from solution into the fibre micellar surfaces.

Fastness to washing is obtained by the colour chemist deliberately imposing limitations on the reversibility of dye-fibre bond formation. Two general methods are employed. The first involves using molecular structures which not only possess a large number of possible bonding positions in relation to the fibre, but also are capable in high concentration of bringing about inter-molecular associations between dye molecules themselves. This results in slow diffusion in the fibre under mild washing conditions so that acceptably small colour bases are experienced. This approach offers only limited possibility of success however except in such cases as exist with fibres which must always be washed under mild conditions for reasons not connected with colour fastness, for example with wool. More generally successful is the approach which imposes virtually complete non-reversibility by some technique of aftertreatment. Typical of this mode of dyeing are the vat dyes which are applied reversibly as the soluble leuco compounds and then fixed *in situ* by oxidation to the insoluble quinone. Of the many variations of this approach, the most recent, and possibly in the long term, the most important, involves the reaction of a group in the dye molecule with a group in the fibre substrate with the formation of a covalent bond, namely the fibre reactive dyes.

The most important developments in this field have been in connection with the dyeing of cellulosic fibres and it is interesting to consider the reasons why it is possible to bring about an efficient reaction between a dye and hydroxyl groups in cellulose in the presence of water. The explanation of this apparent contradiction lies in the existence of affinity effects to which reference has already been made. A good analogy to the situation lies in the field of catalysis. It is well known to employ catalysts in certain reactions which have the capacity of building up on their surface high concentrations of the reagents with a consequent acceleration of the reaction rate. In such cases the reaction products must be readily desorbed in order to maintain the activity of the catalytic surface. In the dye-cellulose reaction also high concentrations of dye are built up on the micellar surface lead-

\* Lecture given at a meeting of the Chemical Society of Basel (Switzerland) on May 28, 1964.

ing to very rapid reaction with the substrate as compared with the reaction rate in the much more dilute aqueous phase. The scale of the concentration differences which are likely to exist is indicated below.

*Dye solution:*

1000 ml containing 1 gm of dye.

In this dyebath is placed 100 gm of cotton and the dye exhausts to the extent of 50%.

*At equilibrium:*

Dye concentration in solution = 0.5 g/l.

Dye concentration in the fibre = 0.5 g/100 g.

The specific volume of cellulose is ca. 0.22 l/kg.

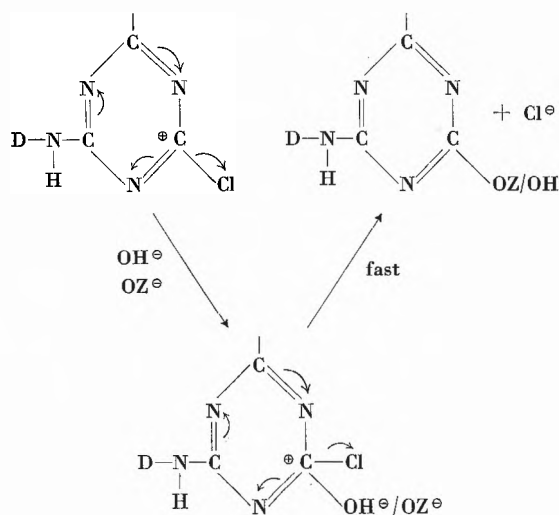
The dye concentration in the fibre =

$$\frac{0.5}{.022} \text{ g/l} = 22.7 \text{ g/l.}$$

The dye concentration in the fibre at equilibrium is 54 times greater than the dye concentration in solution at 50% exhaustion.

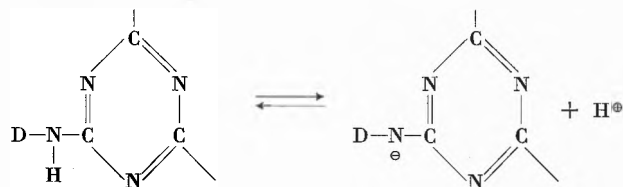
If instead of an insoluble polyhydroxylated substance, a soluble compound is used, no major affinity effects can arise and the dye-cellulose reaction is in a less favourable position relative to the hydrolysis reaction. Nevertheless the formation of a "reaction complex" is still possible and there are in any case differences between the hydroxyl groups in celluloses and in water. These differences will affect the respective reaction rates. One such effect arises from the relatively higher concentration of cellosate ions in cellulose at a given pH than in water. However the major factor arises from the affinity effect irrespective of any others when considering insoluble celluloses.

The reaction mechanism involved between a typical cellulose-reactive dye and cellulose and water involves the reaction between the reactive system and the negatively charged cellosate or hydroxyl ion via a nucleophilic substitution e.g.



The reaction kinetics are pseudo first order, that is the pseudo first order reaction constant is proportional to the concentration of hydroxyl or cellosate ions, all other factors being equal. The reaction is exothermic and increases in rate with temperature. The majority of reactive dyes for cellulose are based on the halogeno triazinyl or halogeno pyrimidinyl group attached to the chromophore via an amino bridge. This is because this mode of attachment is by far the most stable. The imino bridging group does however give rise to an interesting effect which is important in considering the effect of pH on the reactivity of these dyes.

HORRABIN has shown that at about pH 8 in the triazine series the imino bridging group ionises.



The ionisation of the imino group exercises a very strong deactivating influence on the active centres in the heterocyclic ring since the negative charge is not necessarily localised. This cannot occur with dyes containing an N-alkylated bridging group and with dyes based on H-acid, ionisation has little effect on activity presumably due to hydrogen bonding with the nearby hydroxyl group. Three effects are thus to be observed in connection with the effect of pH on reactivity which are best illustrated by studying the relationship between log K' (the logarithm of the pseudo first order hydrolysis constant) and the pH (Fig. 1).

Thus the relationship between log K' and pH is not simple and it is not always possible to be sure that an

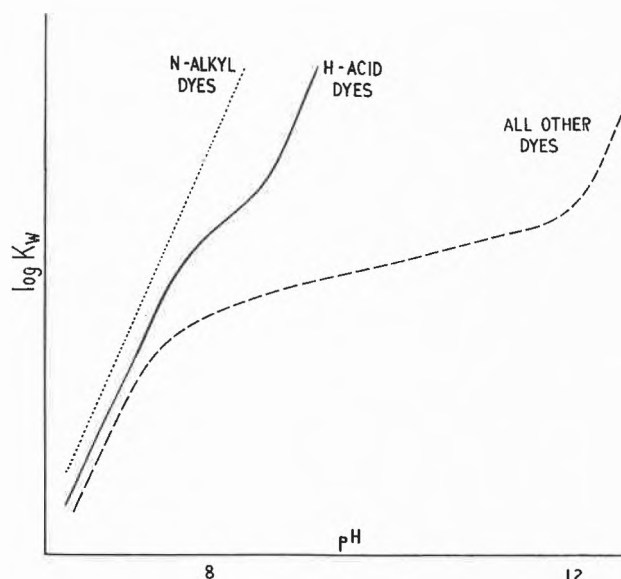


Fig. 1

increase in  $pH$  will have all the effects which a superficial consideration of the problem might cause to be expected especially in view of the possibility that the rate of increase of the cellulose ion with  $pH$  is not necessarily the same as the rate of increase of hydroxyl ion concentration. The effect of  $pH$  is not, therefore, confined to its effect on reaction rate but can also affect the relationship between the reaction rates with cellulose and with water.

It is clear even at this early stage in this discussion that the physical chemistry of the dye-fibre reaction system is an essential part of the general chemical picture.

SUMNER has shown that the reaction between a reactive dye and a textile substrate may be described by a simplified version of the Danckwert's equation describing the diffusion of a reacting substance

$$Q_F = D_F \left[ t + \frac{1}{2K_F} \right] \sqrt{\bar{D} \cdot K_F},$$

in which  $Q_F$  is the quantity of dye reacting in time  $t$ .  $K_F$  is the dye-fibre reaction velocity constant,  $\bar{D}$  is the diffusion coefficient and  $D_F$  is the concentration of dye in the fibre.

Thus the rate of reaction with the fibre is given by

$$\frac{dQ_F}{dt} = D_F \sqrt{\bar{D} \cdot K_F}$$

and the rate of reaction with water is given by

$$\frac{dQ_W}{dt} = D_S \cdot K_W.$$

The efficiency of the reaction in a two phase system where the reactions compete is given by

$$\frac{dQ_F/dt}{dQ_W/dt} \sqrt{\frac{D_F}{D_S} \cdot \frac{\bar{D}}{K_W} \cdot \frac{K_F}{K_W}} = E$$

while the fractional fixation of dye on the fibre is given by

$$F = \frac{E}{1+E}.$$

Both reaction rate and efficiency are  $pH$  dependent. As will be shown later the substantivity ratio and the diffusion coefficient are similarly changed by  $pH$ .

SUMNER has shown for a given dye the ratio of the bimolecular reaction constants for dye-cellulose and dye-water reaction is a constant irrespective of  $pH$ , and the efficiency equation may therefore be rewritten as

$$E = \bar{Z} \cdot \frac{D_F}{D_S} \sqrt{\frac{\bar{D}}{K_W}}$$

where  $\bar{Z}$  is a constant for a given dye at given  $pH$ .

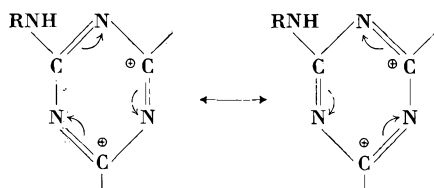
The main point to realise in considering these equations is the fact that the efficiency and rate of reaction are direct functions of dye concentration but are only root functions of the reaction velocity constant and diffusion coefficient. The role of affinity in this system is thus further emphasised.

The primary research problem in reactive dye studies is that of finding a satisfactory organic chemical solution to these equations. In searching for a suitable reactive system and appropriate chromophores to which it can be attached, the research chemist has to bear in mind many things among which not the least important is the fact that the ultimate user requires to fix the dye at a rate acceptable to production demands and with a certain economic level of efficiency. While temperature and to a lesser extent  $pH$  conditions can be varied to accelerate fixation with systems of lower intrinsic reactivity it has to be recognised that both factors will also operate in the reverse direction in that they will reduce the all important substantivity ratio, unless some compensating factor is introduced. The effect of temperature on dyebath exhaustion is well enough known not to need amplification. The effect of increasing the  $pH$  of the system is to increase on the one hand anion competition between hydroxyl ions and dye anions for the fibre and on the other to increase the nett negative charge on the micellar surfaces. The latter effect results in increased repulsion between the micellar surfaces and the dye anions. Both effects bring about a reduction in dye absorption which under most circumstances more than offsets any increase in the reaction velocity constants and can lead to a reduction in reaction rate rather than an increase.

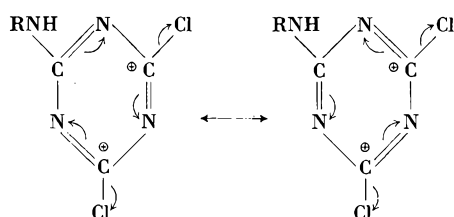
The change from one reactive system to another is not, therefore, a simple matter of organic chemistry. It presents the colour chemist with problems which demand a grasp of dyeing theory for a solution. The fact that a few examples of dyes bearing a reactive system are of little value as dyes indicates very little regarding its suitability in other contexts except, of course, in cases where the strength of the covalent bond formed is insufficient to confer fastness. This last point regarding bond stability is of course one of great importance in this field and must be considered equally with the chemistry of the dye fibre reaction. It is a factor which is a distinctive feature of the reactive system employed and attention may now be turned to a consideration of some of the particular reactive systems which are employed from this and the physico-chemical point of view.

The largest group of reactive dyes for cellulose is that based on the halogeno-s-triazines. Two ranges of dyes of this type are available—the first using the 4:6 dichloro-s-triazin-2-yl amino reactive system and the other using monochloroanalogues in which the other active position is occupied by a non-labile or semi-labile group. These two ranges are rather different from the practical point of view, but from that of their chemistry they may be regarded as a single sub-class.

The triazine heterocycle attached to a chromophore via an amino bridging group has two centres subject to nucleophilic attack by negatively charged agencies as a result of the migration of electrons towards the nitrogen atoms.

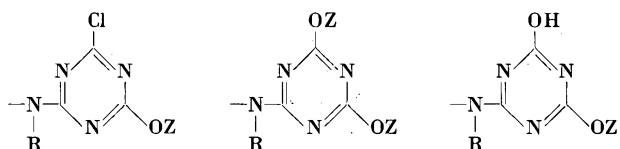


In the halogeno triazinyl system further susceptibility to attack arises from the electronegativity of the chlorine atoms.

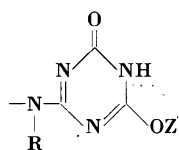


Where two chlorine atoms are present they may be regarded as mutually activating. As a result when one chlorine atom is replaced, the activity of the remaining chlorine atom depends upon the nature of the substituent. Consequently it is possible to regard the mono- and dichloro triazinyl dyes as part of a single series of monochloro triazines bearing substituents of varying electronegativity. At the extremes there will be dyes of very low reactivity and dyes which are so active that they exhibit bi-functionality.

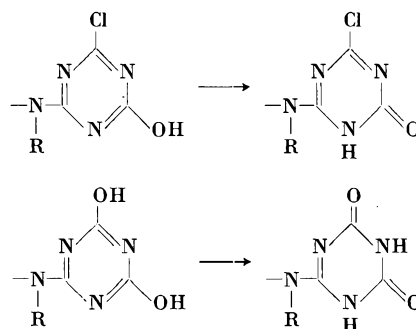
With the dichlorotriazinyl dyes the latter is in fact the case and three primary reaction products with cellulose are formed.



In fact the third form does not exist, rapid ketonisation occurring to yield



These reactions are exactly paralleled by the hydrolysis reactions which yield



The evidence for ketonisation lies in the fact that no evidence of enolisation can be obtained by U.V., I.R., or titration measurements in the case of the hydrolysis products below  $pH$  12.5 when one of the groups in the bi-ketonic form is ionised. The hydrolysis products of monochloromonamino triazines show no enolisation even at  $pH$  14. It is reasonable to suppose therefore that the forms I and III on the fibre are iso ammelide and iso ammeline ethers.

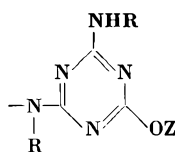
In hydrolysis, the ketonisation destroys much of the activating effect of the conjugated heterocyclic ring, and this leads to an effective deactivation of the residual chlorine atom in the primary hydrolysis product in alkali. In acid on the other hand there is every indication that protonation of the  $-NH-$  group in the heterocyclic ring occurs. This leads to intensive withdrawal of electrons from the adjacent carbon atoms and very rapid hydrolysis.

An exactly similar situation is found with the dye-cellulose reaction products. From a consideration of their molecular structures marked differences would be expected between the conjugated iso ammeline forms I and II and the iso ammelide form and this is in fact found to be the case. Treatment of the monochloro form with mild alkali brings about further reaction to give the doubly linked compound. The chlorine atom in this form is still quite active since the electronegative cellulose group provides some activation. With more severe alkaline treatment two effects occur. Firstly there is nucleophilic attack by hydroxyl ions at both active centres leading on the one hand to the iso ammelide or keto form and on the other to rupture of the carbon-oxygen bond involved in attaching the dye to the cellulose. At the same time any doubly linked compound which is formed will be converted to the iso ammelide form since the two cellulose groups in such compounds provide some mutual activation. The iso ammelide form which results from this chain of events is very stable to alkali and behaves as an ether as very little activating influence persists in this form.

Acid treatment on the other hand will bring about slow hydrolysis of the chlorine in the first of the iso ammeline forms to give the iso ammelide ether. Under these conditions there is evidence that protonation then occurs leading to very rapid rupture of the dye fibre bond. The

doubly linked iso ammeline di ether is on the other hand very stable to acid.

If the monochloro monocondensation product is reacted with an amine, a fourth form is produced.



This form is very stable to acid treatments due to the electropositivity of the new substituent. On the other hand it is less stable to alkaline hydrolysis than is the ketonic iso ammeline ether since the heterocyclic conjugation is preserved. This latter form may be produced, of course, either by the direct use of a monochloromono-amino triazinyl dye or by aftertreatment of a suitably produced dyeing of a dichloro triazinyl dye.

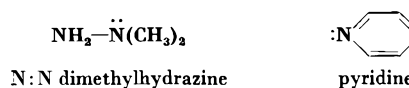
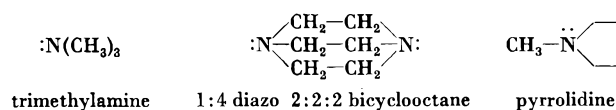
These differences are reflected in both the fastness of dyeings to storage in the atmosphere and in reproducibility factors in the bulk production of dyed materials. Where the iso ammeline ether structure is produced fixation of dye to fibre will increase with time until a point is reached where the alkali lability of the bond expresses itself and fixation falls. Thus careful control of dyeing times is required. On the other hand the problems arising from the iso ammeline ether structure arise after the dyeing operation is completed. The acidity in the atmosphere, particularly in industrial towns, causes the pH of regain moisture in cellulosic fibres to fall to the pH 3–4.5 region. Articles which are stored for long periods without washing are as a result in an acid condition. Articles which are regularly washed are, on the other hand, in a neutral or alkaline condition. Thus under certain circumstances depending on the nature of the article or the habits of the consumer, dyeings in the iso ammeline ether form are liable to suffer acid hydrolysis and show the phenomenon known generally as “bleeding”. Whether this is a problem generally with dichloro triazinyl dyes depends upon the mode of application which conditions the extent to which the iso ammeline ether form is present, the use conditions of the article, whether it is resin finished and so on. It is a defect which is absent in the iso ammeline form whether produced by aftertreatment or directly. There do, however, exist certain unknown factors which require solution.

From one point of view the unknown factors are of special importance from a research point of view since most dichloro triazinyl dyes give dyeings which are adequately stable to acid storage conditions. The question arises as to why the dyes based on dichloro triazinyl H-acid are so much worse than the other dyes, and why certain H-acid derivatives are so much better than others. It is quite clear that the chromophoric system plays an important part in this differentiation and since it is invariably a substituted amine it is clearly a deac-

tivating influence. Secondly dyeings on viscose rayon are generally superior in this regard to dyeings on cotton. There is clearly a great deal to be done to clear up these difficulties in the way of a full explanation and work proceeding in England and in Switzerland may help matters forward.

The main advantage of the triazine system in reactive dyes for cellulose, and this outweighs any of the problems so far discussed, is its versatility from the point of view of reactivity coupled with the affinity conferred on dyes containing it by virtue of the strongly resonating heterocyclic ring with its electron system in a planar structure. The affinity effect enables a wide range of conditions to be employed in dyeing which in turn enables dyes of greatly varying reactivity to be developed for specific end uses. In fact the dyeing conditions with this subclass range in pH from pH 8 upwards and in temperature from 20 to 140°C.

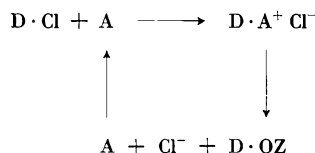
The major shortcoming of the monochloro triazinyl-amino dyes in comparison with their dichloro analogues resides in their lower reactivity. Consequently much effort has been expended in the search for catalysts which will enable fixation rates to be enhanced. The first hint of some success in this direction arose when it was found that certain tertiary amines could be used to quaternise monochloro triazines and that the resultant dye had a high reactivity comparable with that of the dichloro triazinyl dyes. Normally tertiary amines such as triethanolamine, triethylamine, do not react with monochloro compounds except as bases leading to hydrolysis. However where the disposition of the nitrogen valencies and the nature of the substituents on the nitrogen are such that there is little or no steric impediment to approach to the lone electron pair on the nitrogen, quaternisation will take place. Suitable amines of this kind include,



The conditions for the quaternisation vary with the amine used and the kinetics of the reactions depend upon a number of steric and energetic factors. For example the multiple bonding of the nitrogen in pyridine brings about the absorption of the lone pair of electrons into the  $\pi$ -electron system of the pyridine ring. Quaternisation is therefore difficult, requiring a high temperature and fairly prolonged treatment. The quaternary compound once formed is however very reactive. Thus there is no general correlation between the reactivity of the quaternary compound and its ease of formation. The latter depends upon the nature of the amine used as already shown for

pyridine and also upon the steric or electronic distribution factors involved with the dye itself.

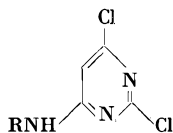
These variables do not present serious difficulties if the object is to prepare a quaternary dye. However if the amines are used as catalysts in a dyeing operation difficulties can soon be encountered. The possibility of using an amine as a catalyst in the fixation of reactive dyes arises of course from the fact that the reaction of a quaternary dye with cellulose results in the liberation of free amine.



By using amines which are able to quaternise at a satisfactory rate the fixation process can be accelerated. However the rules which govern the quaternisation reaction are different from those governing the fixation reaction. When the quaternisation rate is fast compared with the fixation rate, the amine is consumed and after a short period the reaction rate is governed by the fixation rate of the quaternised dye. Where the fixation rate is fast, the rate determining step is quaternisation. DAWSON has recently shown that the effect of this complication is to amplify the differences existing between dyes and to give rise to compatibility and other problems when a standard range of dyes is employed. It is nevertheless true that a range of dyes suitable for use with a particular catalytic system could be specially devised.

As an alternative to the triazine system, the diazine system has also been investigated. For the most part studies have been concentrated on the 1:3 diazine, pyrimidine but more recently a derivative of 1:4 diazine has been employed.

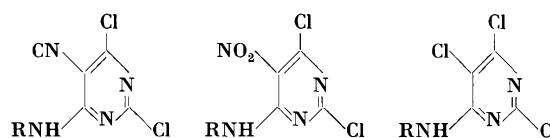
The basic reactive system in the pyrimidinyl series is the 2:4 dichloro pyrimidin-6-yl reactive system.



Basically this system suffers from two disadvantages as compared with the triazine system. The  $\pi$ -electron system of pyrimidine is less developed and the contribution of the reactive system to affinity is slight. Secondly the reactivity of the chlorine atoms is relatively low since the positivity of the 2- and 4-positions is less. The two positions are moreover not equivalent and the chance of reaction favouring collisions is reduced. On the other hand the dye-cellulose bond once formed is extremely stable to acid or alkaline media and the lower affinity makes it more easy to develop dyes which do not stain adjacent white materials in washing. The main problem

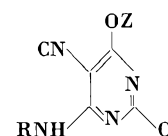
facing the research chemist is that of obtaining rapid reaction under conditions which inevitably lead to poor exhaustions. To some extent it has been possible to raise the affinity level to an acceptable degree by the use of standard devices in chromophore design, but the major problem, that of low reactivity, has remained.

The clearest starting point for an attack on the reactivity question is the modification of the pyrimidine ring structure by substitution in the 5-position with a number of groups e. g.

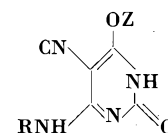


The reactivity of the carbon in the 6-position is considerably affected by the nature of its ortho substituent. Where it is strongly electronegative the chlorine atom becomes extremely labile. Thus the 2:4 dichloro 5-nitro pyrimidinyl dyes are very reactive indeed. Unfortunately the powerful inductive effect of the 5-nitro group persists after fixation rendering the dye fibre bond extremely susceptible to attack by hydroxyl ions. Thus the dye-fibre bond is ruptured at a rate only slightly less than that at which it is formed and even if, by some special means, efficient fixation is achieved the bond is readily ruptured in washing.

The use of a 5-cyano group is more satisfactory. The level of reactivity is sufficient to carry the dyes into the category of the monochloro monomethoxy triazinyl dyes which lie between the dichloro and monochloro mono-amino triazines in this regard. However even here the slight permanent activation is sufficient to cause an undesirable drop in washing fastness. At the end of the dyeing operation the dye-cellulose product takes the form



It is interesting to speculate regarding the possibility of hydrolysing the chlorine atom in the 2-position to give

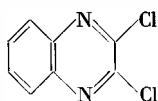


possibly by means of the use of a quaternising amine catalyst. The deactivation resulting from the destruction of the ring conjugation would if this were possible offset the activating influence of the 5-cyano group and give good washing fastness. Some loss of stability to acid

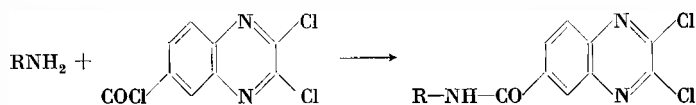
hydrolysis might occur however. As far as is known no attempts have been made to explore this kind of approach.

The use of a 5-chloro substituent has been extensively studied. This provides some activation, sufficient to extend the useful range of dyes which can be made without basically affecting application methods, but does not cause loss of fastness. The steric effect of a chlorine atom is such that free rotation of the heterocyclic ring system is prevented. The reactive system is therefore not  $\omega$ -planar with the chromophoric system and cannot be regarded as entering into the general resonance system of the molecule. Consequently it would be expected on theoretical grounds that the range of reactivity over a series of dyes of this type will be small and that compatibility will be high. How this factor might affect the utility of amine catalysts with that system is not known but it might be expected to be advantageous.

Studies in the 1:4 diazine system have been limited largely to the condensed 2:3 dichloro quinoxaline



While both chlorine atoms in this system might be expected to be labile, the use of one of them to bring about condensation with a chromophore would produce a dye of low reactivity and one which would be considerably sterically hindered in any reaction with cellulose. BAYER who have been most active in work on this system have therefore employed an ingenious variation, the 6-carbonylchloride derivative. This can be readily condensed with an amino dye molecule to give,



A highly active chlorine is thus left in the reactive system to give the Levafix E dyes which can be reacted with cellulose under conditions only a little more severe than required for dichloro triazinyl dyes. The main shortcoming with this system is the general weakness of the dye-fibre bond to acid conditions. In general the bonds which are formed are more readily ruptured by acid hydrolysis than are those of any other commercially available reactive dyes. The reasons for this deficiency are as yet obscure. It would be expected that the bond strength under acid conditions would be similar to that obtained with the iso ammeline form of fixed dichloro triazinyl dyes. However there are important differences, not the least of which may be the powerful permanent activation from the ortho-chlorine in the fixed dye. On the other hand hydrolysis may be occurring at the amidic bridge in the 6-position.

The 2:3 dichloroquinoxaline-6-carbonyl reactive system is particularly interesting from the fundamental point of view. It is the only reactive system which rivals the dichloro triazinyl system in reactivity and exemplifies the use of an essentially monofunctional reactive system attached to a dye by special means. The effectiveness of the reactive system, neglecting for the moment the instability of the bond formed, does not lie necessarily in the reactivity of the chlorine atom alone. With the Levafix E dyes there exists a planar angular structure in which the resonating reactive system is at right angles to the only slightly larger chromophoric system. The dye is therefore capable of attaching itself (prior to reaction) to the cellulose chain in two ways, with either the reactive system or the chromophoric system lying along the cellulose chain length.

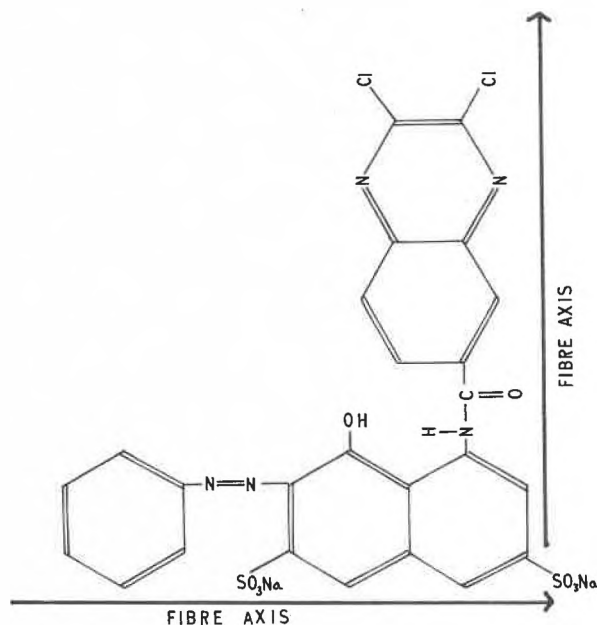


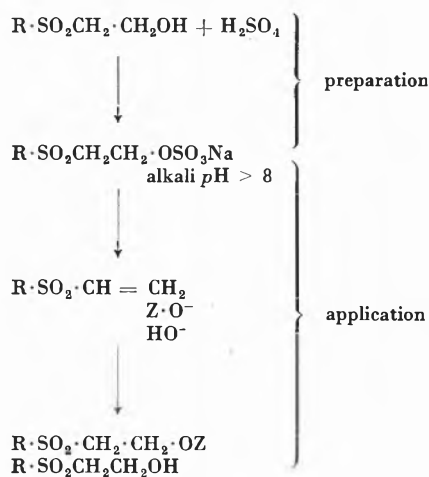
Fig. 2

Under fixation conditions (i.e. alkaline conditions) the cellulose chain largely exists as negatively charged cellosate ions and consequently electronic repulsion forces are likely to favour the second mode of attachment. The extensive  $\pi$ -electron system of the reactive group, coupled with the potential H-bonding capacity of the amide bridging group, is therefore likely to favour very close approach between the reacting species. One might expect therefore a high reactivity ratio and a low activation energy of reaction. Studies of this kind of approach to the reactive dyes have only just begun and it would be premature to conclude that this theoretical treatment gives a complete picture.

So far the products of reaction between dyes and cellulose have fallen into the general class of cellulose esters, the reactive dyes being regarded as being the acid chlorides of the esterifying acids. In some cases stability to acid or alkaline attack comparable with that normally

associated with an ether is obtained but when this is found the application conditions required make the dye unattractive from the application point of view. The formation of a stable cellulose ether, rapidly, under reasonably mild conditions remains therefore an important target in reactive dye chemistry. At one time it did seem that this objective had been achieved with the Remazol dyes of Hoechst but careful consideration suggests that this is not so.

The sequence of reactions with these dyes is as follows:



In this sequence of reactions, it appears that despite the fact that the reaction scheme implies ether formation,  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2-$ , what has actually been formed is the cellulose ester of the hydroxyl ethyl sulphone, which has analogous behaviour to the sulphate ester originally employed. In other words strong alkali should cause a reversal of the fixation reaction to liberate the vinyl sulphone. There is fairly strong indirect evidence that this is a correct interpretation of the Remazol linkage. Whereas a true ether linkage should be resistant to alkaline hydrolysis, the Remazol linkage is not. The dye

which is removed is capable of fixation to adjacent white material to give a permanent stain under unfavourable conditions\* implying that the dye which is removed is reactive.

This undesirable effect is normally avoided in the commercially available dyes by appropriate selection of dyes of low affinity. However the problems cannot be evaded by the colour chemist who is faced with the problem of achieving efficient dyes when the required level of substantivity for the achievement of this objective is barred. A choice has to be made in research between an expensive and difficult search for dyes suitable for dyeing methods where substantivity is a decisive property e.g. in batch production and the less versatile range of dyes designed for use in methods where the conditions of application render substantivity less important in a relative sense e.g. textile printing. It is interesting how an objective appraisal of a reactive system from a purely physical chemical point of view can lead directly to important commercial considerations of this kind.

There remain of course several reactive systems in commercial use which have not been mentioned and many more of practical value described in the patent literature. However to discuss all of them would not introduce any new features and would involve repetition of much of what has been said. In conclusion therefore it is worthwhile to consider how the two branches of colour chemistry, organic and physical, have come together in the subject of reactive dyes in such a way that to neglect one branch or the other is to lead to confusion rather than clarity. It is to be hoped that the lessons of this will not be missed by those who are working in other branches of colour chemistry where the value of such a fusion of disciplines may not be quite as spectacular but is nevertheless likely to be the basis of any major progress.

\* Treatment: 150 min s. at 90°C in 30 g/l sodium chloride and 10 g/l sodium carbonate; re-soaped in neutral detergent at 100°C.

## Zur Bedeutung des Zonenschmelzens in der präparativen Chemie\*

Von A. GÄUMANN

Institut für technische Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Beinahe täglich stoßen wir in der Fachpresse auf Begriffe wie Transistor, Mikroverstärker, Kleinstgleichrichter, Sonnenbatterie, gedruckte Schaltung und Weltraumsonde. Wenn wir dabei bedenken, wie weitgehend die enorme Entwicklung mikroelektronischer Geräte von einem wirtschaftlichen, reproduzierbaren Höchstreinigungsverfahren – der Zonenreinigung – für die benötigten festen Halbleiter abhängt, dann ist es nicht zu ver-

wundern, daß diese in den vergangenen zehn Jahren immer wieder Gegenstand der Forschung gewesen ist. Heute dürfen sowohl die theoretischen Grundlagen wie auch die Leistungsfähigkeit der Zonenreinigung als weitgehend abgeklärt gelten.

Daß es sich bei praktisch all diesen Untersuchungen um eine zweckgerichtete Forschung handelt, geht eindeutig schon daraus hervor, daß als einziges Ziel die Höchstreinigung einer schon weitgehend vorgereinigten Substanz im Mittelpunkt der Arbeiten steht. Selbst die

\* Eingegangen: 12. Juni 1964.

spärlichen Veröffentlichungen über die Zonenreinigung von Verbindungen behandeln meist Substanzen wie  $\text{SiJ}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$  und ähnliche, Stoffe also, die nach ihrer Reduktion ebenfalls zu den bekannten festen Halbleitern führen.

Es gilt nun abzuklären, welche zusätzlichen Möglichkeiten für die anorganische und organische präparative Chemie ein wiederholtes, gerichtetes Schmelzen und Erstarren einer Substanz bietet. Genauer, es soll eine Antwort auf die folgenden drei Fragen gesucht werden:

1. Welche grundsätzlichen Möglichkeiten bietet das Zonenschmelzen außer der Höchstreinigung einer Substanz?
2. Lassen sich die systemeigenen Seigerungsverhältnisse beeinflussen und steuern?
3. Welche Möglichkeiten ergeben sich aus der Kombination der spezifischen Eigenschaften salzartiger Verbindungen mit der Zonenreinigung?

### A. Grundlagen

Die beim Phasenübergang flüssig/kristallin auftretenden Konzentrationsverschiebungen, die Seigerungserscheinungen, bilden die Grundlage der Reinigungseffekte durch Zonenschmelzen<sup>1, 2</sup>. Sie bewirken, daß im allgemeinen der erstarrte Anteil einer mehrkomponentigen Schmelze eine andere Zusammensetzung aufweist als die flüssige Phase.

Diese Konzentrationsänderungen lassen sich aus den Zustandsdiagrammen der betreffenden Systeme ablesen. Das Verhältnis des Gehalts an unterschüssiger Komponente im erstarrten Anteil ( $C_x$ ) zu ihrem Gehalt in der Schmelze ( $C_0$ ) wird als Segregationskonstante ( $k_0$ ) bezeichnet.

$$C_x = C_0 k_0 \text{ (Zustandsdiagramm)}. \quad (\text{I})$$

Aus dem Zustandsdiagramm ergibt sich, daß Zuschläge, die den Schmelzpunkt erhöhen, zu Segregationskonstanten über 1 führen, solche, die eine Schmelzpunktsdepression bewirken,  $k_0$ -Werte unter 1 bedingen.

Bei gerichteter Erstarrung, d.h. beim langsamen, einseitigen Hineinwachsen der Erstarrungsfront in die Schmelze, können die seigerungsbedingten Konzentrationsverschiebungen unter den folgenden vereinfachenden Annahmen berechnet werden<sup>3, 4</sup>:

- a) Die Diffusion in fester Phase soll vernachlässigbar klein sein.
- b) In der flüssigen Phase soll jederzeit eine völlig homogene Verteilung an unterschüssiger Komponente vorliegen.
- c) Die Segregationskonstante sei konzentrationsunabhängig.

<sup>1</sup> H. M. SCHOEN, *New Chemical Engineering Separation Techniques*, New York 1962.

<sup>2</sup> G. W. PFANN, *Zone Melting*, New York 1958.

<sup>3</sup> E. SCHEUER, *Z. Met. kde.* 23 (1931) 237.

<sup>4</sup> R. A. MCFEE, *J. Chem. Physics* 15 (1947) 856.

Die Konzentration an unterschüssiger Komponente ( $C_x$ ) beträgt dann in der Distanz  $x$ , gemessen vom Erstarrungsausgangspunkt an:

$$C_x = C_0 k (1 - x/L)^{k-1} \text{ (gerichtete Erstarrung)}. \quad (\text{II})$$

$L$  bezeichnet die totale Länge des völlig erstarrten Barrens,  $C_0$  die homogene Ausgangskonzentration und  $k$  die Segregationskonstante, die, abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, nur bei sehr langsamem Wachsen mit  $k_0$  identisch wird.

Bei gerichteter Erstarrung gilt, daß sich Stoffe mit Segregationskonstanten über 1 in der kristallinen Phase anreichern, während umgekehrt solche mit  $k$ -Werten unter 1 erst gegen Ende der Erstarrung eingebaut werden.

Die Konzentrationsverschiebungen beim Phasenübergang flüssig/kristallin sind bei der gerichteten Erstarrung und bei der Zonenreinigung völlig identisch. Die einzige, ausschlaggebende Neuerung beim Zonenschmelzen besteht darin, daß nicht die gesamte Stoffmenge erschmolzen und einseitig erstarrt wird, sondern daß nur eine schmale, synchron mit der Erstarrungsfront wandernde Zone flüssig gehalten wird. Dadurch bleibt die bei einem Zonendurchgang erzielte Konzentrationsverschiebung eingefroren und kann durch die folgenden, gleichsinnig bewegten Zonen weiter verstärkt werden. In dieser Wiederholbarkeit der Seigerung ist sowohl die extreme Steigerung der Reinheit des Stoffes wie auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens begründet.

Unter denselben vereinfachenden Voraussetzungen wie bei der gerichteten Erstarrung, lassen sich auch bei der Zonenreinigung die Konzentrationsverschiebungen nach dem Durchgang der ersten Zone mathematisch erfassen. An Stelle der gesamten Barrenlänge ( $L$ ) tritt nun die Zonenbreite ( $b$ ), und es muß berücksichtigt werden, daß eine der erstarrten Stoffmenge äquivalente Stoffmenge der Ausgangskonzentration ( $C_0$ ) neu erschmolzen wird (Ausnahme: letzte Zonenbreite). Der Gehalt an Zuschlag ( $C_x$ ) an irgend einer Stelle des Barrens ( $x$ ) ergibt sich zu:

$$C_x = C_0 [1 - (1 - k) e^{-kx/b}] \text{ (Zonenreinigung)}. \quad (\text{III})$$

Liegt der Wert der Segregationskonstanten über 1, wandert die unterschüssige Komponente gegen die Zonenrichtung ist  $k$  kleiner als 1, findet eine Steigerung parallel zur Zonenbewegung statt.

Allen drei Seigerungsbeziehungen gemeinsam ist die Tatsache, daß außer den experimentell vorgegebenen Größen, wie  $C_0$ ,  $L$ ,  $b$ ,  $x$ , allein die Segregationskonstante die Verteilungsverhältnisse beherrscht. Ihre Bestimmung gehört daher unzweifelhaft zum Problemkreis der Zonenreinigung.

Die geschilderten Gesetzmäßigkeiten sind an metallischen Mehrstoffsystemen immer wieder bestätigt worden. Sie behalten auch bei der Zonenreinigung anorganischer oder organischer Verbindungen ihre volle Gültig-

keit. Es müssen jedoch, wie das vorliegende Versuchsmaterial zeigt, drei bei metallischen Elementen im allgemeinen erfüllte Zusatzbedingungen berücksichtigt werden.

- Die Substanzen müssen ein mehrmaliges Schmelzen und Erstarren ohne Zersetzung aushalten können.
- Der Dampfdruck der Komponenten soll bei der Zonentemperatur vernachlässigbar klein sein.
- Die Stoffe müssen eine genügende Kristallisationsfähigkeit aufweisen.

Sind diese Bedingungen erfüllt, dürfte die Präparation reiner Verbindungen durch Zonenreinigung und die theoretische Behandlung der dabei auftretenden Seigerungserscheinungen keine besonderen Schwierigkeiten bieten.

### B. Segregationskonstante und Vorschub

Aus dem Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm, gerichteter Erstarrung und Zonenreinigung ergeben sich die drei wichtigsten Bestimmungsmöglichkeiten der Segregationskonstanten.

Im allgemeinen interessieren bei der Zonenreinigung nur kleine Fremdstoffgehalte, also nur die Randgebiete der Zustandsdiagramme, und die zur theoretischen Behandlung vorausgesetzte Konzentrationsunabhängigkeit der Segregationskonstanten darf nur in einem kleinen Konzentrationsintervall als erfüllt betrachtet werden. Dies führt nicht nur zu einer Verminderung der benötigten Meßpunkte, sondern auch zu einer Vereinfachung der maßgebenden Zustandsverhältnisse. Wohl jedes Salzpaar weist eine kleine gegenseitige Löslichkeit auf, und das betrachtete Zustandsgebiet zeigt daher meist nur die Erscheinungen, wie sie bei völliger Mischbarkeit über den ganzen Konzentrationsbereich auftreten würden.

Die Bestimmung der Segregationskonstanten durch gerichtete Erstarrung setzt ein genaues, leistungsfähiges Analyseverfahren voraus, da die erzielten Verteilungsverhältnisse durch fraktionierte Analyse über der Barrenlänge bestimmt werden müssen. Die Ergebnisse entsprechen jedoch weitgehend den Werten, wie sie bei der Zonenreinigung erwartet werden können. Hier wie dort kann die durch den mechanischen Vorschub erzwungene Erstarrungsgeschwindigkeit die Seigerungsverhältnisse wesentlich beeinflussen.

Zonenreinigungsversuche ermöglichen nach dem Durchgang der ersten Zone, gestützt auf die analytisch bestimmte Verteilung der Zusatzkomponente, die Bestimmung der Segregationskonstanten. An Stelle einer homogenen Ausgangsprobe läßt sich dazu vorteilhaft ein Barren der reinsten Hauptsatzsubstanz verwenden, dessen erste Zonenbreite durch ein Stück mit definierter Konzentration an Zusatzkomponente ersetzt ist. Die Vorteile dieses Vorgehens liegen in der bedeutend einfacheren Versuchsauswertung, dem Wegfall der sehr zeitraubenden Homogenisierung und in der Beschränkung der analytischen Konzentrationsbestimmung auf die erste Barrenhälfte.

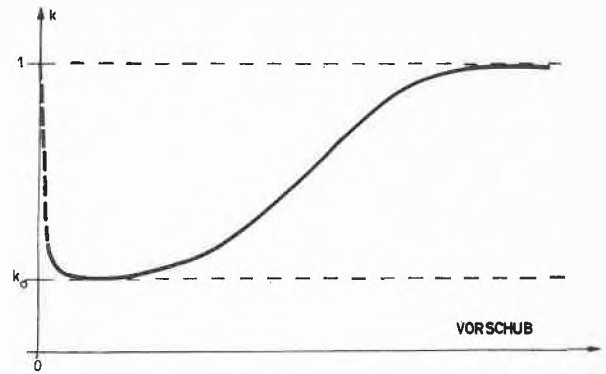


Abb. 1. Abhängigkeit der Segregationskonstanten von der Vorschubgeschwindigkeit

Es wurde schon erwähnt, daß die aus den  $T/C$ -Diagrammen abgeleiteten Segregationskonstanten ( $k_0$ ) Gleichgewichtsgrößen sind und im allgemeinen nicht mit den entsprechenden Seigerungswerten der gerichteten Erstarrung oder der Zonenreinigung übereinstimmen. Aus den Erstarrungsbedingungen binärer Systeme läßt sich herleiten, daß ein zu schnelles Abkühlen – im Extremfall ein Abschrecken – der flüssigen Phase keine Seigerung ermöglicht. Auch eine zu langsame Erstarrung müßte, der nun merklichen Diffusion in fester Phase wegen, im Extremfall zum vollen Konzentrationsausgleich führen und jede Seigerung verunmöglichen. Ganz allgemein muß sich daher eine  $k/V$ -Kurve der folgenden Art ergeben (Abb. 1).

Bei den praktisch benützten Vorschubgeschwindigkeiten von einigen mm bis zu einigen cm/h wird eine Verschlechterung der Segregationswerte durch Rückdiffusion in fester Phase kaum bemerkbar sein. Die Abweichungen werden vielmehr dadurch bedingt, daß die Homogenisierung der flüssigen Phase nicht mehr möglich ist (Grundbedingung b), das Gleichgewicht flüssig/kristallin also gestört wird. Der Stau an Zusatzkomponente vor der Erstarrungsfront führt zu einem erhöhten Einbau im Erstarreten.

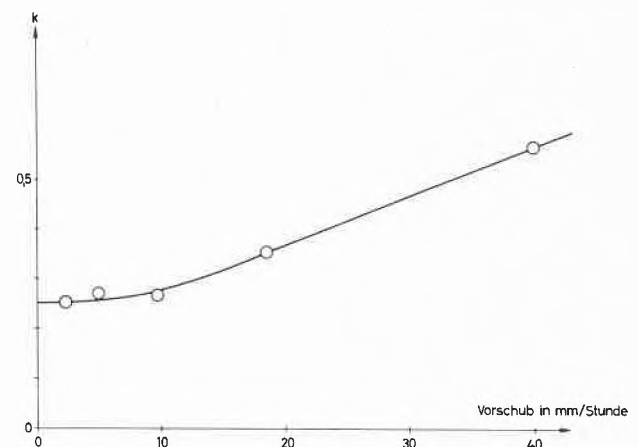


Abb. 2. Seigerung von  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{KNO}_3$  in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit

Am System Kaliumnitrat mit 1<sup>0/00</sup> Natriumnitrat als Zuschlag wurden bei systematischer Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit zwischen 2 und 40 mm/h experimentell die Werte der Abb. 2 gefunden<sup>5</sup>.

Eine einfache mathematische Beziehung zwischen Segregationskonstante und Vorschub existiert nicht, und die zulässigen Grenzwerte dieser wichtigen Größe müssen daher experimentell bestimmt werden. Als Richtlinie scheint sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial abzuzeichnen, daß eine Parallele zwischen Struktur der erstarrten Phase und Geschwindigkeitsempfindlichkeit der Seigerung besteht. Niedrigsymmetrische, offene Gitter bedingen schlechtere Seigerung und langsameren Vorschub.

Die knappe Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen zeigt, daß zur Beurteilung der Seigerungseffekte beim Zonenreinigen der Wert der Segregationskonstanten bekannt sein muß. Ihre Bestimmung aus dem T/C-Diagramm, der gerichteten Erstarrung und der Zonenreinigung ist die Hauptaufgabe bei grundlegenden Untersuchungen über Zonenschmelzen. Langdauernde, mathematisch schwer zugängliche Messungen über mehrere Zonen sind dabei unnötig und dienen nur der Bestätigung oder der Verstärkung der aus den Grundgrößen hergeleiteten Effekte.

### C. Trennung und Anreicherung

Das erste in der Einleitung aufgeworfene Problem, die Frage nach weiteren Möglichkeiten der Zonenreinigung in der präparativen Chemie, läßt sich anhand einer Arbeit über die Zonenreinigung von Silberchlorid diskutieren<sup>6</sup>.

Die Photoeigenschaften von Silberhalogeniden werden durch spurenhafte Verunreinigungen von Eisen, Kupfer u. a. stark verändert. Chemische Methoden ermöglichen nur bei großem Zeit- und Materialaufwand eine genügende Entfernung dieser Begleiter. Durch Zonenreinigung lassen sich dagegen sehr reine Silberhalogenide herstellen.

Abb. 3 zeigt die Verteilung der Verunreinigungen über der Barrenlänge nach 70 Zonen (Ausgangskonzentration etwa 5 p. p. m.). Für Eisen, Kupfer und Blei betragen die Segregationskonstanten etwa 0,5, was zur Anreicherung dieser Metalle am Barrenende führt. Für Nickel dagegen wurde ein *k*-Wert von 1,4 gemessen, und es sammelt sich dementsprechend am Barrenkopf. Bei der üblichen Auswertung derartiger Messungen bedeutet dies, daß der Barrenmittelteil herausgeschnitten und als Reinstoff für die vorgesehenen Messungen verwendet wird.

Betrachten wir jedoch nicht die Hauptkomponente, sondern die verschiedenen Verhältnisse der einzelnen Verunreinigungen, dann wird augenscheinlich, daß die Zonenreinigung nicht nur zur Höchstreinigung der Hauptkomponente, sondern auch zur Trennung der Zusatzkomponenten eingesetzt werden kann. Der Zonen-

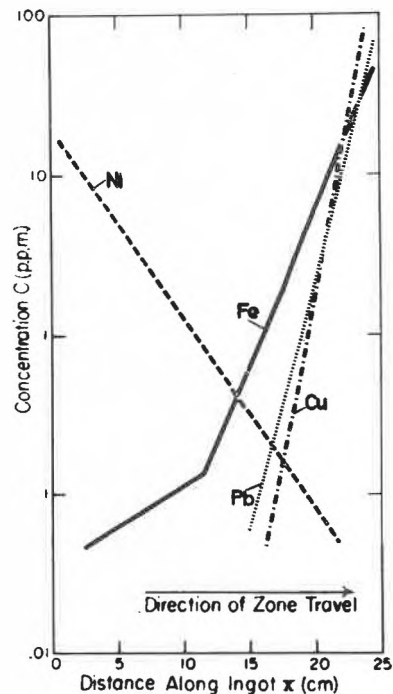


Abb. 3. Verteilung von Ni, Cu, Fe, Pb in Silberchlorid nach 70 Zonen

reinigung eröffnet sich damit eine zweite Möglichkeit: sie kann als *selektives Trennverfahren* eingesetzt werden. Die möglichen Trenneffekte lassen sich aus den Seigerungswerten der einzelnen Komponente in der inerten Muttermelze abschätzen.

Die Aufspaltung einer homogenen Ausgangsprobe bei konstanter Totalmenge in einzelne Komponenten bedingt naturgemäß eine Anreicherung der verschiedenen Bestandteile in den entsprechenden Barrenabschnitten. Darin liegt eine weitere, bei der Präparation seltener Stoffe und bei der Spurenanalyse wichtige Möglichkeit der Zonenreinigung: ihr Einsatz als *spezifische Spurenanreicherungsmethode*.

Unter der Voraussetzung konzentrationsunabhängiger, konstanter Seigerungsverhältnisse in einem bestimmten System lassen sich aus der Analyse des angereicherten Barrenabschnittes Rückschlüsse auf den Gehalt an Spurenbegleiter im verarmten Probestück ziehen. Damit werden halbquantitative Angaben über Fremdstoffgehalte unter der analytischen Erfassungsgrenze möglich.

In Beantwortung der ersten Frage läßt sich feststellen, daß die Zonenreinigung nicht nur ein hervorragendes Höchstreinigungsverfahren ist, sondern sich auch vorteilhaft als spezifisches Trenn- und Anreicherungsverfahren einsetzen läßt. Diese beiden wenig beachteten Möglichkeiten dürften der Zonenreinigung in der anorganisch und organisch präparativen Chemie, bei der Isolation seltener Elemente, bei der Spurenanalyse und bei der Untersuchung und Auftrennung von Naturstoffen ein breites Anwendungsfeld öffnen.

<sup>5</sup> P. SUE, *C. R. Acad. Sci.* 244 (1957) 1212.

<sup>6</sup> F. MOSER, *J. Appl. Physics* 32 (1961) 48.

**D. Chemische Beeinflussung der Seigerung**

Ionenverbindungen liegen in flüssiger Phase weitgehend dissoziiert vor. Bei der Erstarrung scheidet sich die durch die Zustandsverhältnisse und die thermischen Eigenschaften begünstigste Ionenkombination aus. Es muß daher durch chemische Reaktionen in der flüssigen Zone oder durch entsprechende Zusätze möglich sein, die Erstarrungsverhältnisse und dadurch die Seigerung zu beeinflussen.

Werden z. B. zwei Salze mit identischem Kation, aber verschiedenem Anion zonengereinigt, läßt sich analytisch eine reine «Anionenwanderung» feststellen. Umgekehrt ergibt die Zonenreinigung von Stoffmischungen mit identischem Anion und verschiedenem Kation eine reine «Kationenwanderung». Diese für salzartige Verbindungen typische Erscheinung zeigen Messungen mit Kaliumnitrat als Hauptkomponente und Zuschlägen von Kaliumphosphat oder Kaliumsulfat (Abb. 4).

Auffallend sind die großen Unterschiede der Anionenverschiebung und deren ausgezeichnete Seigerungswerte. Entsprechende Versuche zur Kationenwanderung zeigen wesentlich kleinere Unterschiede und schlechtere Seigerungsverhältnisse (Natriumnitratkurve in Abb. 4).

Der starke Anioneneffekt bedeutet jedoch, daß durch Zonenreinigung schwer abtrennbare Kationen durch geeignete Zuschläge, d. h. durch Substanzen mit demselben Kation wie die Hauptkomponente, aber verschiedenem Anion, weggebracht werden können. Maßgebend sind dabei die Phasenverhältnisse der Hauptkomponente mit den verschiedenen Anionenkombinationen der Fremdkomponente.

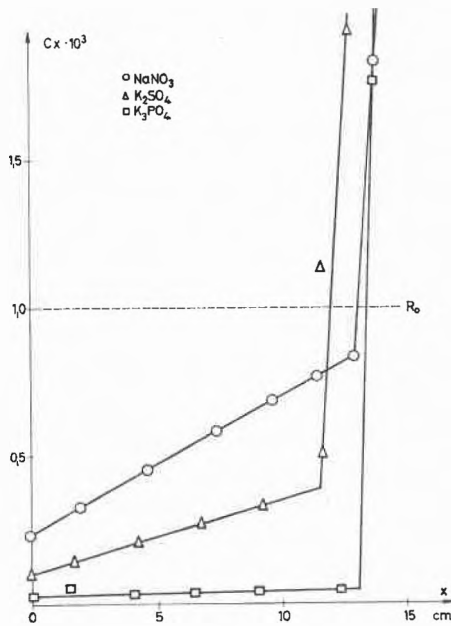


Abb. 4. Anionenseigerung in KNO<sub>3</sub> nach PAULY<sup>7</sup>

<sup>7</sup> J. PAULY, C. R. Acad. Sci. 244 (1957) 1505.

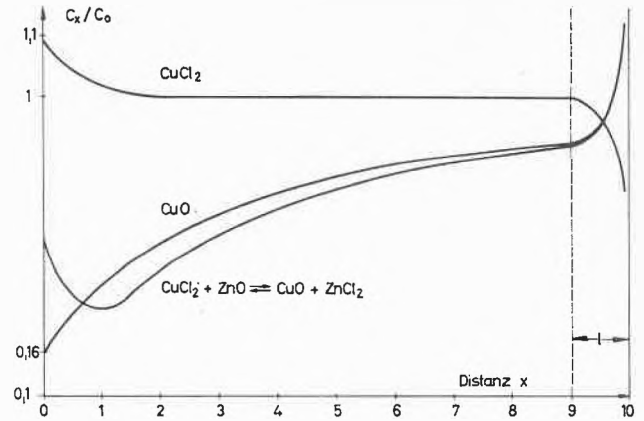


Abb. 5. Beeinflussung der Seigerung durch Schmelzzuschläge

In Abb. 5 sind die Verteilungsverhältnisse von Kupfer in Zinkchlorid als Hauptkomponente für Kupfer-II-chlorid und Kupfer-II-oxyd nach dem Durchgang einer Zone dargestellt. Die unterste Kurve zeigt die analytisch bestimmte Konzentrationsverteilung an Cu<sup>++</sup> im System ZnCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> mit einem der Kupfermenge entsprechenden Zusatz an Zinkoxyd. Die Verteilungsverhältnisse beweisen eindeutig, daß sich bei der Erstarrung das gut seigernde Kupferoxyd ausscheidet, daß also durch chemische Wechselwirkung das maßgebende System und damit die Seigerung beeinflusst wird.

Eine zweite Möglichkeit zur chemischen Veränderung des Systems während der Zonenreinigung ergibt sich aus Umsetzungen zwischen der geschmolzenen Mischung und der Gasphase.

Kupfer-II-chlorid und Kupfer-I-chlorid zeigen in Zinkchlorid unterschiedliche Seigerung (Abb. 6). Redoxreak-

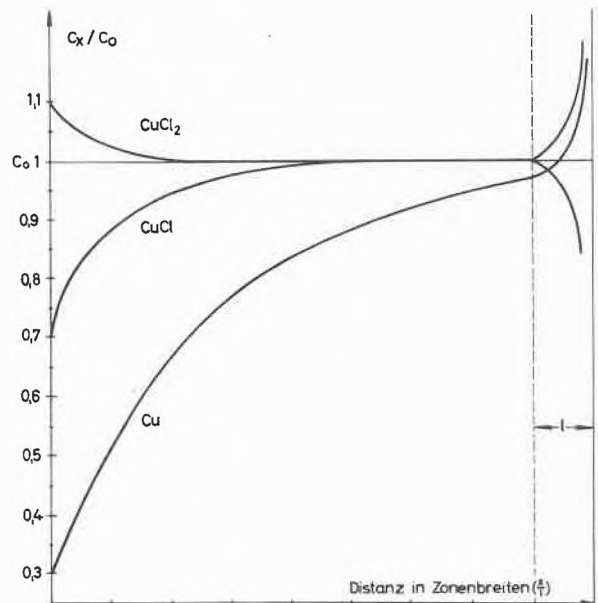


Abb. 6. Beeinflussung der Seigerung durch Reaktion mit der Gasphase

tionen mit der Gasatmosphäre müssen also eine Steuerung der Trennverhältnisse erlauben. Versuche mit Wasserstoff führten wie erwartet zur Reduktion beider Kupfersalze zu metallischem Kupfer in der flüssigen Zone. Die Löslichkeit von Kupfer wird bei einem Gehalt von 1‰ Kupfersalz schon in der flüssigen Phase überschritten, und die «echte Seigerung» wird durch ein mechanisches Wegschieben feinsten Kupferpartikel durch die Wachstumsfront noch verstärkt.

In Beantwortung der zweiten Frage läßt sich feststellen: Durch Reaktionen mit der Atmosphäre oder mit Zuschlägen können die Seigerungsverhältnisse beeinflußt und bewußt gesteuert werden. Die Beurteilung derartiger Effekte setzt die genauen Kenntnisse aller beteiligten Zustandsdiagramme voraus; ein weiterer Hinweis darauf, wie eng die  $T/C$ -Verhältnisse mit der Zonenreinigung verknüpft sind.

### E. Elektrochemie

Die dritte Frage gilt denjenigen Effekten, die sich bei der Zonenreinigung aus spezifischen Eigenschaften der Salze ergeben, mit Metallen also nicht möglich sind. Geschmolzene und feste Verbindungen zeigen z. B. ganz andere elektrische Eigenschaften als Metalle. Salzartige Substanzen sind zudem feste Isolatoren, flüssig ausgezeichnete Ionenleiter. Bei der Zonenreinigung derartiger Stoffe müssen sich daher die Erfahrungen und Erkenntnisse der Elektrochemie geschmolzener Salze mit der Zonenreinigung kombinieren lassen.

Eine längs durch das Zonenreinigungsschiffchen gespannte Meßelektrode zeigt jederzeit den Gehalt an potentialbestimmendem Ion in der flüssigen Zone an, während der wiedererstarre und der noch nicht erschmolzene Anteil der Probe als Isolatoren die Messung nicht beeinflussen. Als Bezugselektrode läßt sich ein zweiter, auf das Hauptkation oder das gemeinsame Anion ansprechender Draht eingießen oder in vielen Fällen direkt ein Schiffchen aus Graphit verwenden.

Eine derartige Anordnung erlaubt durch Potentialmessung die Seigerungsvorgänge während der Zonenreinigung laufend zu verfolgen – eine Möglichkeit, die bei metallischen Leitern nicht denkbar ist.

Neben reinen Potentialmessungen können auch die Möglichkeiten der Schmelzelektrolyse eingesetzt werden. Mit geeigneten Elektroden lassen sich in der flüssigen Zone elektrochemische Reduktionen bis zur galvanischen Abscheidung der Zusatzkomponente als Metall durchführen. Lösliche Anoden dagegen ermöglichen eine bestimmte, programmierbare Dotierung der reinen Hauptkomponente mit Anodenmetallion. Derartige Oxydationen und Reduktionen während des Zonenschmelzens führen zur Veränderung des Systems und damit zu neuen

Seigerungsverhältnissen, wie dies im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde. Wichtig sind diese elektrochemischen Reaktionen vor allem bei der Herstellung homogener Ausgangsmischungen mit sehr kleinen, genau bekannten Gehalten an Zusatzkomponente.

Die Ausnützung der elektrochemischen Eigenschaften von Salzen beim Zonenschmelzen erlaubt es also primär, coulometrisch bestimmte Zusatzelemente in gewünschter Konzentration und Verteilung einzubringen und anschließend deren Seigerung durch Potentialmessungen laufend zu verfolgen. Welche Bedeutung wissenschaftlich und technisch der elektrochemischen Beeinflussung der Seigerung und der Dotierung zukommt und welche Rückschlüsse sich aus der laufenden Messung der Seigerungsvorgänge ergeben, läßt sich bei dem spärlichen vorliegenden Tatsachenmaterial heute wohl kaum sagen.

In Beantwortung der dritten Frage kann gesagt werden, daß sich aus den spezifischen Eigenschaften von Salzen – z. B. aus ihren elektrochemischen Eigenschaften – in Kombination mit der Zonenreinigung neue, interessante Meß- und Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

Das Bedürfnis nach reinsten, kristallographisch einwandfreien Stoffen hat der anorganisch-präparativen Chemie zu einer kaum erwarteten Wiedergeburt verholfen. Unter all den neuen Hochreinigungsverfahren hat wohl keine Methode derartige Erfolge aufzuweisen wie die Zonenreinigung.

Wird jedoch Zonenschmelzen nur als bewährte Möglichkeit zur Herstellung reiner Substanzen betrachtet, so bietet seine Anwendung auf Verbindungen außer der Erweiterung unserer Kenntnisse über Salzsysteme und deren Seigerungsverhalten wenig Neues.

Stellt man jedoch das verschiedene Verhalten verschiedener Zusatzkomponenten in derselben Hauptkomponente in den Mittelpunkt der Betrachtungen, erweist sich die Zonenreinigung als hochspezifisches Trenn- und Anreicherungsverfahren, dessen Einsatz in der präparativen und analytischen Chemie vermehrte Aufmerksamkeit verdient. Die Trenneffekte können dabei durch Reaktionen mit Schutzgas, Zuschlägen oder durch elektrochemische Umsetzungen in weiten Grenzen verändert und gesteuert werden.

Der einfache Phasenwechsel flüssig/kristallin wird zum Ausgangspunkt eines vielseitigen, verästelten Arbeitsgebiets, das neben einer reichen Fülle wissenschaftlicher Erkenntnisse sicher auch zu interessanten technischen Anwendungen führen wird.

Die vorliegende Arbeit, und der Bau der benötigten Versuchsanlagen wurde uns durch Mittel der Stiftung Seltene Metalle, des Instituts für technische Physik der ETH und des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

## 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

## Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent\*

Les théories de la formation et du développement d'une image latente photographique font souvent intervenir la diffusion des ions argent interstitiels.

Bien que des mesures directes du coefficient de diffusion aient été faites à des températures élevées (140 à 410 °C) par différents chercheurs<sup>1, 2</sup>, il ne semble pas que le coefficient de diffusion à température ordinaire soit connu exactement sur la base de mesures autres que des mesures de conductivité qui n'ont donné que des valeurs très approximatives des coefficients de diffusion<sup>3</sup>.

Nous avons effectué une série de mesures du coefficient de diffusion et de la conductivité électrique sur différents macrocristaux de bromure d'argent pur à température ambiante (20 ± 1 °C), ce qui permet de tirer des conclusions concernant le mécanisme de migration des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent.

### Théorie

En résolvant la deuxième loi de FICK<sup>5</sup> pour une diffusion linéaire dans un cylindre semi-infini quelconque dont une section est recouverte d'une couche radioactive infiniment mince, on obtient l'équation suivante:

$$(1) \quad c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt)$$

où  $c_0$  est la concentration de la section active,  $c(x, t)$  la concentration en ions argent radioactifs en fonction de la distance  $x$ , comptée à partir de la section activée, et du temps  $t$ , et  $D$  le coefficient de diffusion.

En portant sur un graphique de logarithme de l'activité ( $\log A$ ) en fonction du carré de l'épaisseur totale de AgBr dissout ( $x^2$ ), on devrait ainsi trouver une droite dont le coefficient angulaire serait de  $-1/4Dt$ .

La conductivité  $\sigma$  est donnée par

$$(2) \quad \sigma = \frac{d}{RS}$$

où  $d$  est l'épaisseur du cristal et  $S$  la surface des électrodes en contact avec le cristal.

La relation entre le coefficient de diffusion et la conductivité électrique dans un cristal ionique est donnée par l'équation d'EINSTEIN

$$(3) \quad \frac{D_{cond.}}{\sigma} = \frac{kT}{Ne^2}$$

$N$  = nombre de sites d'ions  $Ag^+$  dans le réseau de AgBr,  $e$  = charge des porteurs de charge,  $D_{cond.}$  = coefficient de diffusion calculé à partir des valeurs de la conductivité électrique.

Comme il a été montré par différents auteurs<sup>1, 2, 6</sup>, le coefficient de diffusion observé  $D_{obs.}$  lors des expériences avec des traceurs radioactifs est généralement plus faible que celui que l'on calcule à partir de la conductivité et de (3).

Ceci est dû au fait que :

1. L'ion marqué ne parcourt pas forcément la même distance par saut élémentaire que les vacances et les ions interstitiels (les défauts de FRENKEL sont seuls présents dans AgBr à température ambiante<sup>1, 7, 8, 9</sup>).
2. L'observation portant uniquement sur les ions marqués (Ag-110 m), on peut prévoir une certaine *corrélation directionnelle*, alors que ce n'est pas le cas pour l'ensemble des ions qui interviennent dans les mesures de conductivité électrique (pour un saut collinéaire<sup>1</sup>, par exemple, le déplacement de charge vaut deux fois le déplacement de chacun des ions participant au saut ; la relation entre la conductivité et la diffusion est donc affectée).

On doit ainsi introduire un *facteur de corrélation*  $f$  dans la relation d'EINSTEIN qui devient alors:

$$(4) \quad \frac{D_{obs.}}{\sigma} = f \frac{kT}{Ne^2}$$

avec

$$(5) \quad f = D_{obs.}/D_{cond.} < 1.$$

Le coefficient de diffusion, calculé à partir des valeurs de la conductivité, est dû d'une part à la migration des vacances d'ions argent et d'autre part à celle des ions argent interstitiels qui ont les deux la même concentration dans AgBr pur :

$$n_V = n_i.$$

Définissant par

$$(6) \quad \Phi = \mu_i/\mu_V$$

le quotient des mobilités respectives des deux porteurs de charge, ayant

\* Reçu le 24 juillet 1964.

$$(7) \quad D_{cond.} = \left(\frac{n_V}{N}\right) D_V + \left(\frac{n_i}{N}\right) D_i$$

et, se souvenant de (5),

$$(8) \quad D_{obs.} = f_V \left(\frac{n_V}{N}\right) D_V + f_i \left(\frac{n_i}{N}\right) D_i.$$

D'autre part, pour la conductivité on aura

$$(9) \quad \sigma = en_V \mu_V + en_i \mu_i,$$

et l'on tire de (4), (5), (6), (7), (8) et (9) une autre expression du facteur de corrélation  $f$ , soit

$$(10) \quad f = \frac{f_V + \Phi f_i}{1 + \Phi}.$$

Pour  $f_V$ , facteur de corrélation se rapportant aux vacances, plusieurs chercheurs<sup>1, 10, 11</sup> ont trouvé la valeur expérimentale de 0,79.

En introduisant cette valeur ainsi que

$$\Phi^{20^\circ\text{C}} = \mu_i / \mu_V = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-6}} \cong 1,4 \cdot 10^2$$

(calculée d'après les données expérimentales les plus récentes<sup>14, 15</sup>) dans l'équation (10), on constate que la contribution du facteur  $f_V$  est négligeable.

Différents types de sauts doivent être considérés :

- a) Le saut *direct* d'un ion argent interstitiel dans une nouvelle position interstitielle. Le facteur de corrélation serait de 1,00 si tous les sauts étaient de cette nature. Il a été démontré<sup>12</sup> que l'énergie d'activation de tels sauts est grande et, par conséquent, qu'ils sont peu probables.
- b) Le saut *collinéaire* : un ion argent interstitiel déplace un ion argent immédiatement voisin de sa position normale dans le réseau dans la position interstitielle qui se trouve sur la même droite (en d'autres termes, dans une maille élémentaire ayant un *sommet* commun avec la maille élémentaire qu'occupait l'ion argent interstitiel original).
- c) Un saut *non collinéaire*, différent du précédent en ce sens que le deuxième saut ne se fait pas dans la même direction que le premier (la nouvelle position interstitielle se trouve dans une maille élémentaire ayant une *arrête* commune avec celle qui contenait l'ion argent interstitiel original).
- d) Un quatrième type de saut possible, mais il est peu probable à température ordinaire, c'est le passage d'un ion argent normal en position interstitielle, formation d'un défaut de FRENKEL (énergie de formation : 1,27 eV<sup>14</sup>).

Les sauts ioniques des types *b* et *c* ont été décrits pour la première fois par SEITZ<sup>13</sup> qui les a appelés « mécanismes interstitiels » (*interstitialcy mechanisms*).

Les valeurs suivantes ont été calculées<sup>11</sup> pour les facteurs de corrélation des différents types de sauts :

$$\begin{aligned} f_a &= 1,00 \\ f_b &= 0,333 & f_{b+c} &= \frac{f_b + f_c}{2} = 0,527. \\ f_c &= 0,727 \end{aligned}$$

### Procédés expérimentaux

Le bromure d'argent utilisé a été précipité à partir de nitrate d'argent et de bromure de potassium pur\*, et des macrocristaux de AgBr mono- et polycristallins ont été préparés par la méthode de KYROPOULOS<sup>4</sup>. Ces cristaux ont été tournés en disques de 1 à 2 cm d'épaisseur et de 2 à 3 cm de diamètre, et polis sur du velours de soie imprégné d'une solution de cyanure de potassium 1*n* jusqu'à l'obtention de faces parallèles parfaitement lisses.

La *conductivité électrique* a été déterminée en serrant la plaque cristalline de AgBr entre deux plaques de graphite vissées à des plaques de laiton. Les faces parallèles polies du cristal avaient été préalablement couvertes d'une mince couche de graphite. Pour améliorer le contact électrique, nous avons chauffé tout le dispositif pendant environ une heure à 80°C avant de faire les mesures. La conductivité a été mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone avec des fréquences de 50 et 1000 c/sec.

Les mesures de *diffusion* ont été effectuées comme suit :

Un anneau de verre rodé d'un diamètre extérieur inférieur à celui de la plaque cristalline de AgBr a été appliqué fermement contre la surface polie et sèche du cristal. À l'aide d'une pipette, on a introduit ensuite une quantité de AgNO<sub>3</sub> radioactif (Ag-110 m,  $t_{1/2} = 253$  d, émetteur  $\beta$  et  $\gamma$ ) suffisante pour couvrir la surface du cristal à l'intérieur de l'anneau de verre. L'étanchéité du joint cristal-anneau a été contrôlée en plaçant tout le dispositif dans un cristallisateur contenant du NaCl en solution saturée.

La solution de nitrate d'argent radioactif a été laissée en contact avec le cristal pendant environ 24 heures, période pendant laquelle le cristal échangeait suffisamment d'ions argent-110 m avec le nitrate pour avoir des taux d'activité acceptables (10<sup>4</sup> à 2 · 10<sup>4</sup> coups/min).

Après avoir abandonné le cristal de AgBr radioactif pendant plusieurs heures ou jours à température ambiante, son activité a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation. La distribution de l'activité dans le cristal a été déterminée en dissolvant des couches minces successives de AgBr en frottant le cristal sur du velours de soie imprégné d'une solution de KCN 0,1 *n*, et en mesurant chaque fois l'activité résiduelle du cristal.

L'épaisseur des couches enlevées successives (qui était de l'ordre de 1 à 5 microns) a été déterminée par pesée et planimétrie d'une photographie de la surface activée du cristal (erreur maximum : 1 à 2%), tandis que les activités ont été mesurées à géométrie constante avec une erreur statistique de 1% au maximum. Nous n'avons pas constaté de réactivation du cristal par frottement sur le velours. Toutes les mesures ont été faites en absence de lumière actinique.

La méthode d'activation et de dissolution choisie est très commode, car elle permet la mesure de coefficients de

\* AgNO<sub>3</sub> puriss. métaux précieux, Neuchâtel, et KBr pur Siegfried S.A., qualité Ph. H. V.

diffusion très faibles dans des intervalles de temps relativement courts. Ceci est surtout dû au fait que par cette méthode il est possible de sectionner des couches successives extrêmement minces (d'un micron par exemple) avec une erreur faible, tout en ne détériorant pas la surface comme c'est souvent le cas lorsque le sectionnement est fait au moyen d'un microtome.

Nos mesures ont porté sur trois échantillons correspondant à trois précipitations différentes :

- Polycristal de AgBr contenant 7 cristaux d'orientation différente.
- Polycristal de AgBr contenant 20 cristaux d'orientation différente.
- Monocristal de AgBr d'orientation (011).

Tableau 1. Mesures

Cristal AgBr	t (heures)* (± 1%)	$D_{obs.}(cm^2/sec) \times 10^{-12}$	$D_{cond.}(cm^2/sec) \times 10^{-12}$	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ ) $\times 10^{-7}$	f ± 6%
a	25	2,12			
a	76	3,88			
a	90	3,17			
a	259	2,26			
a	soit en moyenne	$2,88 \pm 2\%$	$4,70 \pm 5\%$	6,2	0,61
b	96	$3,32 \pm 3\%$	$5,53 \pm 5\%$	7,3	0,60
c	97	$1,0 \pm 6\%$	—	—	—

\* temps compris entre le début de l'échange radioactif et le comptage.

Nous avons constaté une anomalie systématique dans la forme des courbes de diffusion (fig. 1 et 2).

En effet, d'après l'équation (1), le logarithme de l'activité devrait varier linéairement en fonction de  $x^2$ . Or, nous avons constaté pour chacun de nos essais une dé-

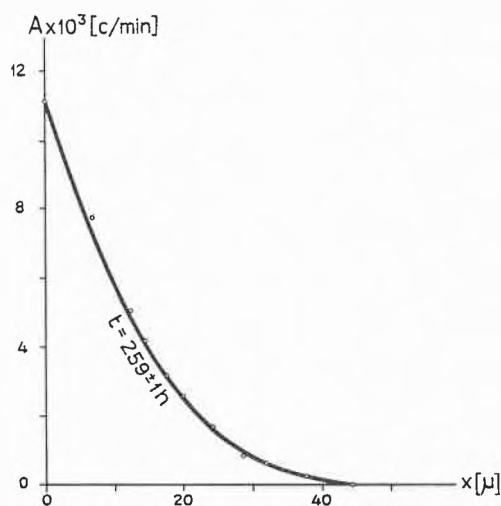


Fig. 1 représentant la variation de l'activité A du polycristal de AgBr (a) en fonction de la distance  $x$ , comptée à partir de la section activée (temps de diffusion : 259 heures)

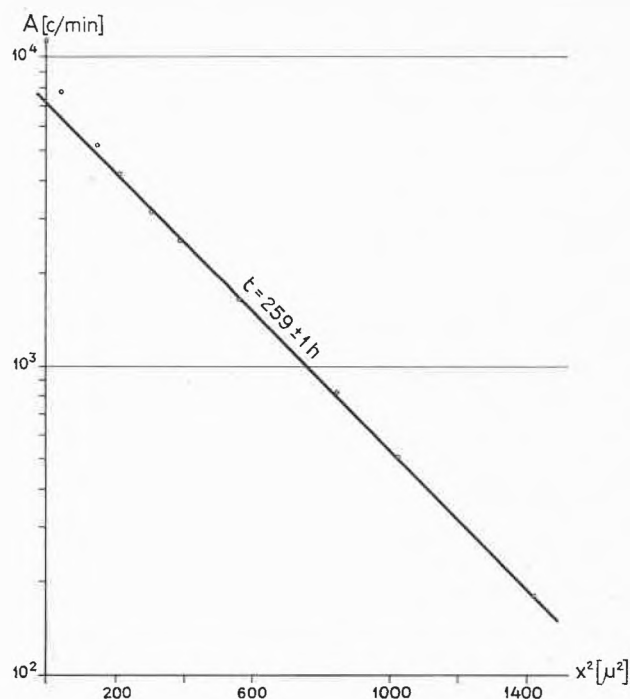


Fig. 2. Variation du logarithme de l'activité en fonction du carré de la distance pour la diffusion d'ions Ag-110 m dans le polycristal de AgBr (a). Temps de diffusion : 259 heures

viation pour les petites valeurs de  $x$ . Ceci provient probablement du fait qu'on ne se trouve dans les conditions où l'équation (1) est applicable que pour des valeurs de  $x$  supérieures à 10 microns environ, car cette équation est seulement valable pour une source infiniment mince alors que nous avons employé une solution de nitrate d'argent radioactif d'une épaisseur de quelques millimètres, ce qui peut entraîner une certaine retrodiffusion (problème de diffusion dans deux phases).

#### Interprétation des résultats et conclusions

La comparaison de notre valeur expérimentale du facteur de corrélation  $f = 0,60$  avec les valeurs théoriques données plus haut montre qu'à température ambiante, la diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent est due surtout au *mécanisme interstitiel*.

Bien que notre méthode d'activation ait l'inconvénient cité plus haut, il nous semble pourtant, vu les résultats reproductibles des coefficients de diffusion (calculées d'après la partie exponentielle de la courbe), qu'elle puisse conduire à des conclusions intéressantes concernant le mécanisme de diffusion.

Le fait que l'accord des coefficients de diffusion se présente pour différents cristaux préparés indépendamment nous montre que, contrairement à ce que l'on pense généralement, le coefficient de diffusion des macrocristaux de AgBr pur à température ordinaire est peu influencé par des différences structurales et le taux d'impuretés.

## Abstract

Measurements of diffusion coefficients and conductivity at room temperature have been made on three different macro-crystals of pure silver bromide by the radioactive tracer and sectioning method.

The values of the correlation factors obtained by comparison of the observed diffusion coefficients with those calculated from the conductivity show that interstitial migration seems to be predominant at room temperature in large crystals of pure AgBr.

An average value of  $D = 2.7 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec and a correlation factor of about 0.60 have been found on three different samples of AgBr crystals showing that the observed diffusion mechanism does not seem to be very structure sensitive at room temperature.

Nous remercions M. le Prof. CH. G. BOISSONNAS pour les conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> R. J. FRIAUF, *Physic. Rev.* 105 (1957) 843.  
R. J. FRIAUF, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2380.

- <sup>2</sup> A. S. MILLER et R. J. MAURER, *J. Physic. Chem. Solids* 4 (1958) 196.  
<sup>3</sup> K. E. ZIMEN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 23 A (1947) 1; K. E. ZIMEN, *Photographic Sensitivity*, Symposium Bristol 1950, Butterworth, London 1951, p. 53.  
<sup>4</sup> S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308.  
<sup>5</sup> W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York 1960.  
<sup>6</sup> J. BARDEEN et C. HERRING, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley & Sons, New York 1952, p. 281.  
<sup>7</sup> S. W. KURNICK, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 218.  
<sup>8</sup> H. KANZAKI, *Sci. Ind. Phot.* 25 (1954) 265.  
<sup>9</sup> G. EVERETT, A. W. LAWSON et G. E. SMITH, *Physic. Rev.* 123 (1961) 1589.  
<sup>10</sup> Même référence que (6), mais en introduisant un facteur de correction 2 suivant propositions contenues dans (13).  
<sup>11</sup> K. COMPAAN et Y. HAVEN, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 786; *idem* 54 (1958) 1498.  
<sup>12</sup> J. HOVE, *Physic. Rev.* 102 (1956) 915.  
<sup>13</sup> F. SEITZ, *Acta Crystallogr.* 2 (1950) 355.  
<sup>14</sup> J. EBERT et J. TELTOW, *Ann. Physik* 15 (1955) 268.  
<sup>15</sup> F. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Co., 1964, p. 434.

ROLF STEIGER

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

## Chronique Chronik Cronaca

## Ehrungen

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hat an ihrer Festsitzung anlässlich des Europäischen Treffens für Chemische Technik folgende Preise verliehen:

*Die A. W. von Hofman-Denkmünze* an Prof. Dr. EDGAR LEDERER, Direktor des Institut de Chimie des Substances Naturelles (Centre National de la Recherche Scientifique), Gif-sur-Yvette (Seine et Oise, Frankreich), in Anerkennung seiner Verdienste um die Erforschung zahlreicher Naturstoffe des Tier- und Pflanzenreiches sowie der Mikroorganismen.

*Die Liebig-Denkmünze* an Dr. GÜNTER SCHEIBE, Professor Emeritus und ehemaliger Direktor des Physikalisch-Chemischen und Elektrochemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München, in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Absorptions- und Emissionsspektroskopie.

*Den Alfred-Stock-Gedächtnispreis* an Prof. Dr.-Ing. WERNER FISCHER, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, in Anerkennung seiner Leistungen auf verschiedenen Gebieten der anorganischen und analytischen Chemie, insbesondere die Entwicklung von neuen Methoden zur Trennung von Elementen.

*Niels-Bohr-Medaille*. Dem russischen Atomwissenschaftler Professor PETER KAPITZA, Direktor des Instituts für physikalische Probleme in Moskau, wurde die Niels-Bohr-Medaille zugesprochen.

*Universität Bern*. Dr. PETER EBERHARDT, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut, wurde zum Privatdozenten für Experimentalphysik, insbesondere Massenspektrometrie, ernannt.

*Universität Genf*. Prof. Dr. PAUL ROSSIER, außerordentlicher Professor für Mathematik, tritt auf den 15. Oktober 1964 zurück. – Dr. EDITH MULLER wurde zum Extraordinarius für astronomische Spektroskopie ernannt.

*Universität Lausanne*. Dr. JEAN-CLAUDE ETTER wurde zum außerordentlichen Professor für galenische Pharmazie ernannt und Dr. LEO RINDERER zum Extraordinarius für Physik.

*Universität Neuenburg*. Dr. JEAN-PIERRE BARGETZI, Extraordinarius für Biochemie, und Dr. WERNER SØRENSEN, Extra-

ordinarius für Mathematik, wurden zu ordentlichen Professoren befördert.

*Universität Zürich*. Als Ordinarius für physikalische Chemie und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts und somit als Nachfolger von Professor CLUSIUS wurde Prof. Dr. HEINRICH LABHART, Extraordinarius für Quantentheorie und ihre Anwendung auf die Chemie an der Universität Basel, gewählt. – Prof. Dr. EDGAR HEILBRONNER wurde zum ordentlichen Professor für theoretische organische Chemie befördert. – Dr. GUIDO KARRER hat sich für das Gebiet der Mathematik habilitiert.

*Eidgenössische Technische Hochschule*. Das amerikanische Landwirtschaftsdepartement hat der ETH den Betrag von 64 901 Dollar gespendet, der innerhalb von fünf Jahren in Schweizer Franken ausgerichtet wird. Die Spende dient zur Finanzierung von Studien über die Verbindung von Formaldehyd mit Cellulose in Baumwollgeweben, die mit Formaldehyd behandelt werden.

† *alt Direktor Dr. G. Alfthan*. In Basel starb im 81. Lebensjahr alt Direktor Dr. GUNNAR ALFTHAN. Der Verstorbene war Finnländer und kam als junger Student in die Schweiz, wo er an der ETH als dipl. Chemiker-Ingenieur abschloß. Anschließend erwarb er sich an der Universität Genf die Würde eines Docteur ès sc. 1909 trat Dr. ALFTHAN in die Dienste der Lonza AG, Werk Visp, ein. Erst 29jährig, wurde er zum Direktor des Werkes Visp ernannt. 1916 wurde ihm die Direktion des in Spremberg (Ostdeutschland) neubauten Lonza-Werkes übertragen, und in den zwanziger Jahren übernahm er die Direktion der Lonza-Werke in Waldshut (Baden).

*Schweizerische Gesellschaft für Strahlenbiologie*. Zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der Strahlenbiologie und des Strahlenschutzes ist eine Schweizerische Gesellschaft für Strahlenbiologie gegründet worden. Die unter dem Vorsitz von Frau Prof. Dr. HEDI FRITZ-NIGGLI stehende Gesellschaft verfolgt insbesondere den Zweck, den Zusammenschluß und den Gedankenaustausch der schweizerischen Forscher, die auf diesem Gebiete tätig sind, zu fördern und mit in- und ausländischen Gesellschaften Kontakt zu pflegen.

**Informations Informationen Notizie**

*Jahrestreffen 1964 der Verfahrens-Ingenieure in Basel.* Vom 4. bis 7. Oktober 1964 findet in Basel das Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure statt als 56. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Interessenten erhalten das Tagungsprogramm von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI, 4 Düsseldorf 10, Postfach 10250.

*Moderne Methoden der anorganischen Analyse.* Eine Vortragstagung zu diesem Thema veranstaltet die GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie» in Zusammenarbeit mit den Chemikerausschüssen der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, des Steinkohlenbergbauvereins und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sowie dem Deutschen Arbeitskreis für Spektroskopie und der Arbeitsgruppe Massenspektrometrie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Die Tagung findet vom 5. bis 7. Oktober 1964 in Düsseldorf statt. Auskunft erhält man bei der GDCh-Geschäftsstelle, 6 Frankfurt am Main, Postfach 9075.

*16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie.* Diese findet vom 7. bis 10. Oktober 1964 in Köln statt. Das Programmheft und die Unterlagen für die Anmeldung können angefordert werden bei der Geschäftsstelle der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V., 2 Hamburg 1, Steinstraße 7.

*Internationales Symposium über Laser-Physik.* Das Institut für angewandte Physik der Universität Bern und die Schweizerische Kommission für Optik organisieren vom 12. bis 14. Oktober 1964 in Bern ein Internationales Symposium über Laser-Physik und Laser-Anwendungen. Zweck des Symposiums ist, einen Überblick über die Entwicklung auf dem Gebiete der Laser sowie deren Anwendungsmöglichkeiten in Wissenschaft und Technik zu geben. Adresse: R. DAENDLIKER, Institut für angewandte Physik der Universität, Sidlerstraße 5, 3000 Bern.

*Ein Internationales Symposium über Probleme der Isothiocyanate* findet vom 15. bis 17. Oktober 1964 in Smolenice (Westslowakei) statt. Die Adresse des Organisationskomitees lautet: Doz. K. AUTOS C.Sc., Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, Palackého 32, Bratislava (Tschechoslowakei).

*Abwasserbiologischer Frühjahrskurs.* Unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN findet vom 1. bis 5. März 1965 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, München 22, ein abwasserbiologischer Einführungskurs statt.

*Die Interplas 65,* europäische Ausstellung für Kunststoffe, findet vom 16. bis 26. Juni 1965 in London statt. Auskunft erteilt Interplas, Dorset House, Stamford Street, London, S. E. 1.

*IUPAC-Kongreß.* Der 20. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie findet vom 12. bis 18. Juli 1965 in Moskau statt. Das wissenschaftliche Programm umfaßt die folgenden Gebiete: Physikalische Chemie der Grenzflächenerscheinungen und disperse Systeme. Strahlenchemie. Kosmische Chemie. Anorganische Chemie. Analytische Chemie. Theoretische Grundlagen der chemischen Technologie. Vortragsanmeldungen müssen dem Organisationskomitee bis spätestens am 1. Oktober 1964 vorliegen; Vortragskurzreferate (höchstens 250 Worte) müssen in englischer Sprache eingereicht werden. Adresse: Organisationskomitee des IUPAC-Kongresses, Institut für chemische Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Worobjewskoje chaussée 2-b, Moskau V-334 (UDSSR).

*3. Internationales Fluorsymposium.* Das 3. Internationale Fluorsymposium findet vom 30. August bis 2. September 1965

in München statt. Anmeldeformulare für die Teilnahme und zur Vorankündigung von Diskussionsvorträgen können bis zum 30. September 1964 bei der GDCh-Geschäftsstelle, 6000 Frankfurt am Main, Postfach 9075, angefordert werden.

*2. Internationaler Kongreß für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnik.* Unter der Leitung des Internationalen Komitees für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmitteltechnik findet dieser Kongreß vom 22. bis 27. August 1966 in Warschau statt. Anfragen sind zu richten an den Generalsekretär des polnischen Exekutiv-Komitees: A. BORYS, Director, Instytut Przemysłu Miesnego, Rakowiecka 36, Warszawa 12 (Poland).

*2. Internationales Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik».* Diese Tagung findet in der Zeit vom 28. September bis 2. Oktober 1965 in Dresden statt. Nähere Auskunft erteilt die Chemische Gesellschaft in der DDR, Berlin W 8, Unter den Linden 68.

*Konferenzen über Produktionsmethoden.* Immer mehr werden die von der Production Engineering Research Association of Great Britain (PERA) veranstalteten Konferenzen zum internationalen Forum, wo führende Spezialisten des In- und Auslandes ihre Ansichten über Kostensenkung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit in der Industrie äußern und mit leitenden Persönlichkeiten der Industrie besprechen können. Die PERA wünscht mit ausländischen Spezialisten auf den Gebieten der Technologie, der Produktion und der industriellen Führung Kontakt aufzunehmen, die daran interessiert sind, auf den Konferenzen des nächsten Jahres zu sprechen. Adresse: Production Engineering Research Association of Great Britain, Melton Mowbray (Leics, England).

*Bestrahlungskatalog der deutschen, österreichischen und schweizerischen Forschungsreaktoren.* Mit der wachsenden Anzahl kritisch gewordener Reaktoren in Deutschland sind auch die Bestrahlungsmöglichkeiten in einem solchen Ausmaß gestiegen, daß es den im Arbeitsausschuß der Deutschen Reaktorstationen vertretenen Reaktorbetreibern wünschenswert erschien, diese in einem Katalog zusammenzufassen. Als Gäste des Arbeitsausschusses haben das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, und die österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH, Wien, an der Aufstellung des Kataloges mitgewirkt, so daß dieser neben den deutschen Forschungsreaktoren auch über die Bestrahlungsdaten der Reaktoren Diorit, Saphir und Astra Auskunft gibt. Der Katalog, der zur Orientierung dient und Unterlagen über die Vorplanung von Bestrahlungen in die Hand gibt, kann beim ETR in Würenlingen bezogen werden.

*Dokumentations-Schnelldienst Chemie-Ingenieur-Wesen.* Eine monatliche Berichterstattung über Veröffentlichungen auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens, wird auf Veranlassung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, bearbeitet und herausgegeben unter Mitwirkung der Mitgliedervereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen in Frankreich, Großbritannien, den Niederlanden und den nordischen Ländern. Dieser Dokumentations-Schnelldienst soll keine kritischen Referate bringen, sondern lediglich kurze Hinweise auf neue Veröffentlichungen. Eine Druckschrift über den Dokumentations-Schnelldienst ist in deutscher, englischer und französischer Sprache kostenlos erhältlich bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746.

*Der Jahresbericht 1963 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen (Teil I und II)* ist als Vervielfältigungsdruck im Umfang von etwa 270 Seiten erschienen. Er ist in deutscher, englischer und französischer Sprache auf Anforderung erhältlich beim Büro Frankfurt am Main des Generalsekretariates der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Der Kostenbeitrag beträgt für Mitglieder der angeschlossenen Vereine DM 25.—, für Nichtmitglieder DM 50.—.

*Alusuisse.* Die Schweizerische Aluminium AG (Alusuisse) hat in Gunzgen im Bezirk Olten eine größere Landparzelle gekauft, um einen Industriebetrieb anzusiedeln. Über die Art der Produktion ist noch nichts bekannt, doch dürfte es sich um eine Weiterverarbeitung handeln.

*J. R. Geigy AG.* Die Gemeinde St-Aubin im Broyetall stimmt dem Verkauf eines Geländes von ungefähr einer Million Quadratmetern an die Firma J. R. Geigy AG in Basel zu. Diese beabsichtigt, auf dem erworbenen Grundstück eine Versuchsfarm mit Labors und Probekulturen zu schaffen.

*Studententagung über Erfahrungen bei Planung, Bau und Betrieb von Kernkraftwerken.* Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie führt am 27./28. November 1964 am Institut für exakte Wissenschaften der Universität Bern eine Studententagung über Erfahrungen bei Planung, Bau und Betrieb von Kernkraftwerken durch. Diese hat zum Ziel, die Kader der Energiewirtschaft und Industrie sowie der Behörden über die praktischen Probleme der Kernkraftwerke zu orientieren. Für Auskunft und Anmeldeformulare wende man sich an die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 138, 3001 Bern.

MAC 64. Vom 26. November bis 4. Dezember 1964 findet in Mailand die IV. Ausstellung chemischer Apparaturen (Mostra delle Apparecchiature Chimiche) statt, organisiert von der Unione Nazionale Chimici Italiani. Besonders hervorgehoben wird diesmal der Sektor über Malerei und Lacke. Für das Programm und weitere Angaben wende man sich an das Generalsekretariat IV<sup>a</sup> Mostra delle Apparecchiature Chimiche, Milano, Via Desiderio da Settignano 13.

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

### 3. Symposium über makromolekulare Stoffe

#### Arbeitsgebiet: Kunststoffadditive

Freitag und Samstag, den 16. und 17. Oktober 1964, im Hörsaal 22 c des Physikalischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, Gloriastraße 35.

#### Programm

##### Freitag, 16. Oktober 1964, 9.00 Uhr :

*Hauptvorträge:* Prof. Dr. H. HOPFF und Dr. E. KLEINER, ETH, Zürich: *Über Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren*  
Dr. R. SCHMID, CIBA Aktiengesellschaft, Basel: *Über den Einfluß von Füllstoffen und Additiven auf die Eigenschaften gehärteter Epoxydharze*

*Kurzvorträge:* Prof. Dr. J. W. BREITENBACH, Universität Wien: *Die Bildung mikroorientierter Polymerer*  
Dr. H. HARTEL, Dynamit Nobel AG, Troisdorf: *Inhibitoren für die Styrolpolymerisation*  
Dr. H. W. SCHNECKO, Universität Mainz: *Polymerisation von Acrylnitril mit Silbernitrat*

##### Freitag, 16. Oktober, 15.00 Uhr :

*Hauptvortrag:* Prof. Dr. H. KÄMMERER, Universität Mainz: *Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Strukturklärung synthetischer makromolekularer Stoffe*

*Kurzvorträge:* J. M. MARTINY, Minoc, Paris, Rohm & Haas Comp., Philadelphia: *Emploi des modifiants acryliques pour la transformation des PVC de poids moléculaires moyens ou élevés*

Dr. A. RENNER, CIBA Aktiengesellschaft, Basel: *Neue Bisdienadditionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxydharze*

Dr. R. ZIMMERMANN, Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich: *Modifizierung ungesättigter Polyester mit Dicyclopentadien*

Dr. H. JANSSEN, Chemische Werke Witten: *Die Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester*

Samstag, 17. Oktober 1964, 9.00 Uhr :

- Hauptvortrag:** Dr. L. DULOG, Universität Mainz: *Der Primärschritt der Autoxydation*
- Kurzvorträge:** Dr. H. D. HERMANN, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst: *Über den Einfluß von Reglern auf die Trioxan-Polymerisation*
- Dr. G. M. VAN DER WANT, Organisch-Chemisches Institut T.N.O. Utrecht: *Organobleiverbindungen als Katalysatoren bei der Polyurethanschaumbildung*
- Dr. A. KRIEGER, Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke: *Über das Verhalten von Kupferverbindungen in Polyamid 6*
- Dr. K. ELBEL, Feldmühle AG, Wesseling: *Füllstoffe und spezielle Kunststoffe, ihr Einsatz als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlen*
- Dr. J. LANTER, CIBA Aktiengesellschaft, Basel: *Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in Kunststoffen*

Samstag, 17. Oktober 1964, 15.00 Uhr :

- Hauptvortrag:** Prof. Dr. R. C. SCHULZ, Universität Mainz: *Über die ionische Polymerisation von Acrolein*
- Kurzvorträge:** Prof. Dr. K. THINIUS, Institut für chemische Technologie der Plaste der deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin, Leipzig: *Zur Thermodynamik des Systems Polyvinylchlorid und Weichmacher*
- PD Dr. D. BRAUN, Deutsches Kunststoffinstitut Darmstadt: *Analyse von Weichmachern mittels Dünnschichtchromatographie*
- Dr. O. HAGGER, Contraves AG, Zürich: *Die Solvation von Hochpolymeren*
- Dr. H. REBLIN, Lonza AG, Basel: *Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für Polyvinylchlorid*

**Bankett:** Freitag, den 16. Oktober 1964, 20.00 Uhr, findet im «Zunftthaus zur Meisen», Münsterhof 20, Zürich, ein gemeinsames Nachtessen statt. Preis: Fr. 15.–, einschließlich Service, ohne Getränke.

**Unterkunft:** Für eine allfällig benötigte Unterkunft wende man sich direkt an das Reisebüro Kuoni AG, Bahnhofplatz 7, 8001 Zürich, Telephon (051) 29 34 11.

**Kostenbeitrag:** Fr. 20.– für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bzw. Fr. 40.– für Nichtmitglieder, einschließlich Tagungsheft. Für Studenten gilt das Tagungsheft zum Preise von Fr. 2.– als Eintrittsausweis.

**Anmeldung:** Die Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten wollen sich bitte beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Tel. (051) 32 90 69, melden.

### Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi

#### Bernser Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. Mai 1964

W. KERN (Organisch-Chemisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz), *Untersuchungen an linearen und gewinkelten Oligophenylenen\**

Lineare Moleküle mit Einfachbindungen, zu denen die meisten Makromoleküle gehören, besitzen wegen der Drehbarkeit um diese Einfachbindungen komplizierte und veränderliche Molekülgestalt. Als Beitrag zu dieser Konformationsfrage werden Untersuchungen an linearen und an einfach bzw. zweifach *m*-gewinkelten Oligophenylenen einheitlicher Molekülgröße mitgeteilt. Zur Erhöhung der Löslichkeit werden insbesondere Methylgruppen als Substituenten angewandt.

Die Oligophenylene werden nach zwei Methoden hergestellt: die metallorganische Synthese nach MAYER und SCHIFFNER und die Ullmannreaktion; beide Methoden, insbesondere die Ull-

mannreaktion, sind sehr variationsfähig und wurden entsprechend ausgebaut. Die metallorganische Synthese bedient sich zyklischer Bisketone, insbesondere des Biscyclohexyl-4,4'-dions und lithiumorganischer aromatischer Verbindungen; die Oligophenylene werden über Dirole durch Wasserabspaltung und Dehydrierung der partiell ungesättigten Ringe erhalten. Die Ullmannreaktion ist einfacher und erfolgt meist sehr glatt, wenn sie mit metallischem Quecksilber katalysiert wird. Es gelang, definierte, lineare und gewinkelte Oligophenylene ausreichender Löslichkeit mit bis zu 14 aromatischen Ringen im Molekül herzustellen.

Löslichkeit, Schmelzpunkte und UV-Spektren werden in Abhängigkeit von der Molekülgestalt und der Substitution diskutiert. Besonderes Interesse verdienen die viskosimetrischen Untersuchungen. Sie zeigen, daß zweifach *m*-gewinkelte Oligophenylene, die wegen der beiden *m*-Winkel in Lösung verschiedene Molekülgestalt annehmen könnten, sich so verhalten, als ob sie die «Sesselform» bevorzugen, also gestreckte Molekülgestalt besitzen. Die Ergebnisse werden mit Berechnungen von W. KUHN verglichen.

*Autoreferat*

\* Vgl. H. O. WIRTH, W. KERN und E. SCHMITZ, *Makromol. Chem.* 68 (1963) 69; dort weitere Literatur.

## Economie Wirtschaft Economia

### Brasilien

Gemäß einer neuesten Verfügung der brasilianischen Bankaufsichtsbehörde dürfen Importfrachten nur noch auf der Basis c. & f. bzw. cif abgewickelt werden. Somit sind Zahlungen für Seefrachten in Brasilien nicht mehr erlaubt. Bereits erteilte fob-Lizenzen müssen auf c. & f.-Basis umgestellt werden.

### Jordanien

Mit Wirkung vom 11. Juni 1964 wurde neben den bisherigen Nebenabgaben bei der Einfuhr von Waren eine neue Sonderabgabe (*special tax*) von 3% eingeführt, die rein fiskalischen Charakter hat. Somit werden nunmehr folgende Nebenabgaben erhoben: 1% Kontrollabgabe (*examination tax*), 2% Zusatzabgabe (*additional tax*), ½% Sozialabgabe (*social affairs' tax*), 2% Luftfahrtabgabe (*air force tax*), ½% Stadionbauabgabe (*stadion tax*), 3% Sonderabgabe (*special tax*).

Auf verschiedenen Waren werden noch weitere Einfuhrnebenabgaben, wie Banderolensteuer, Verbrauchssteuer, Veterinärsteuer usw., erhoben.

### Algerien

Algerien hat den Namen seiner Währung von Franc auf Dinar abgeändert. Die Parität bleibt unverändert, ebenso die Goldparität von 0,18 g Feingold je Dinar.

### Indien

Das neue Haushaltsjahr (April 1964 bis Februar 1965) sieht weiterhin eine restriktive Einfuhrpolitik vor. Erhöht wurden die Quoten u. a. für Drogen und pharmazeutische Erzeugnisse, wie z. B. Penicillin und Penicillin-Präparate, wasserfreie Dextrose und homöopathische Heilmittel.

### Uruguay

Für die Befreiung von Zöllen und Zusatzgebühren sowie von Gebühren auf Auslandsüberweisungen ist für Medikamente und Rohstoffe zu deren Herstellung eine Fristverlängerung bis zum 30. September 1964 verfügt worden. Bedingung ist, daß die betreffenden Waren ohne Depotstellung und ohne Einfuhrzuschlagsbelastung von mehr als 20% eingeführt werden dürfen.

## Schweizerische chemische Industrie

### Export/Import

*Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1964, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:*

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juni 1964	Total Jan.-Juni 1964	Juni 1963	Total Jan.-Juni 1963	Juni 1964	Total I. Semester 1964	Juni 1963	Total I. Semester 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	3563	17698	2353	13555	12918	79087	12049	67806
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	62875	332603	57802	309632	40357	226500	28167	182498
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	43602	228149	40013	206522	7533	41558	6443	35804
Düngemittel .....	31a	313	1440	121	727	5933	21986	4046	16246
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten .....	32	55620	309265	46535	257358	10930	58828	6647	38990
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	9689	46606	8497	39606	5457	27513	3355	22828
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4540	26680	4162	25224	3701	18647	2264	15343
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	706	4129	693	4287	1307	6643	1171	6552
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36b	208	1185	169	1023	246	2048	283	1525
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37c	32	66	16	104	367	2258	272	1564
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10796	72018	9034	61762	7103	37788	4780	30463
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39d	10266	60173	9449	54191	22424	121708	18332	108173
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3838	22621	3312	19705	19633	101441	16799	91400
Total		206048	1122633	182156	993696	137909	746005	104608	619192

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres:

+ 13,1% + 13,0%

+ 31,8% + 20,5%

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.



*The Physiology and Biochemistry of Herbicides.* Herausgegeben von L. J. AUDUS. XX + 555 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 110 s. – In der Schweiz reichte die landwirtschaftliche Produktion von einer Hektare aus für die Ernährung von 2,9 Personen in der Periode 1946/50 und für 3,9 Personen in der Periode 1960/61. Diese enorme Produktionssteigerung ist zu einem guten Teil dem Erfolg des Pflanzenschutzes im weitgefaßten Sinne des Wortes zu verdanken. Dazu zählt auch die Unkrautbekämpfung. Sie nahm in der genannten Zeitspanne eine Entwicklung, die als «Wunderbare» grenzt. Wo man vor Jahrzehnten z. B. durch wochenlanges mühsames Graben und Auflesen die Entwicklung der Quecke zu meistern suchte, geschieht es heute durch eine einmalige Behandlung des Ackers, dem gleichzeitig Mais als Kultur anvertraut wird. Auf dem gleichen Prinzip beruhend erfolgt neuerdings der Anbau der Zuckerrüben. Darin liegt eine ganz neue Art der Arbeitsteilung. Der Bauer braucht für das Hacken der Kulturen, um das Unkraut unter Druck zu halten, weniger Arbeit aufzuwenden. Ein großer Teil der Unkrautbekämpfung wird durch die Fabriken durch Herstellung selektiv wirksamer Mittel durchgeführt. – Die Entwicklung selektiver Unkrautbekämpfungsmittel nahm ihren Anfang mit der Entdeckung des hormonähnlichen Charakters der 2,4-D-Mittel und ihrer Verwandten. Nach anfänglich empirischem, setzte in den fünfziger Jahren das systematische Suchen nach neuen Mitteln ähnlicher Wirkung ein. Die Basis hierzu bildeten neue Erkenntnisse über die Chemie der Mittel, ihre Wirkung auf die Pflanzen im allgemeinen, insbesondere aber auf deren Stoffwechsel sowie das Verhalten der Mittel in der Pflanze und im Boden. – Das vorliegende Buch umfaßt siebzehn Kapitel, die von Spezialisten der betreffenden Fachfragen bearbeitet sind. Nach einem knappen geschichtlichen Überblick folgt eine Klassifikation der Herbizide mit Angabe der Strukturformeln; sodann findet der Analytiker und Kontrollbeamte wertvolle Hinweise für den Nachweis und die Bestimmung der Unkrautbekämpfungsmittel und ihrer Metaboliten, unter Berücksichtigung der Spektrophotometrie, der Spektrophotofluorimetrie und der Gaschromatographie. Der Pflanzenphysiologe und der präparativ arbeitende, neue Produkte entwickelnde Forscher finden in drei Hauptabschnitten mit mehreren Kapiteln neue Erkenntnisse mitgeteilt über das Verhalten der angewandten Herbizide und der behandelten Pflanzen sowie die gegenseitige Beeinflussung mit Bezug auf die Wirkung und die Selektivität. Ausführlich wird sodann die Empfindlichkeit der Pflanzen nach verschiedenen Umständen, wie Alter und Ernährung, behandelt, normales Wachstum der Wurzeln und Wurzelfrüchte, der Triebe, Blätter und Früchte beschrieben. Auch werden Rückschläge, die durch Aneignung von Immunität eintreten können, nicht verschwiegen, und das Problem der Rückstandsbildung wird nicht übergangen. – Wenn auch übersichtliche Tabellen über die Empfindlichkeit der einzelnen Pflanzenarten auf die verschiedenen Herbizidtypen ausführlich orientieren, so sucht der Pflanzvergebl nach rezeptartigen Angaben über die Art der Anwendung der Mittel. – Das Buch wendet sich, wie aus dem Titel zu ersehen ist, in erster Linie an die wissenschaftlichen Fachleute, für die es den heutigen Stand der Forschung so wiedergibt, daß darauf weiteraufgebaut werden kann. Dadurch wird das viel Zeit fordernde Nachschlagen von Originalberichten erspart, deren Anzahl lawinenartig anschwillt. Indessen erleichtern die jedem Kapitel folgenden Literaturhinweise das Nachschlagen von Originalarbeiten. Jeder, der in engeren wissenschaftlichen Kontakt mit Problemen der modernen Unkrautbekämpfung kommt, wird das Werk mit großem Gewinn befragen.

L. Gisiger

*Newer Methods of Polymer Characterization.* Von B. KÉ. Polymer Reviews, Vol. 6. XVI + 722 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 185 s. – Die rasche Entwicklung neuer Polymerer und die Verbesserung der Eigenschaften bestehender Polymertypen wäre kaum ohne die Hilfe geeigneter Analysemethoden möglich gewesen. Im vorliegenden Buch versuchen siebzehn Autoren in sechzehn Kapiteln, eine Übersicht über Arbeitsweise und Aussagemöglichkeiten neuerer physikalischer Methoden in der Polymerchemie zu geben. Auf ein kurzes Einleitungskapitel (32 S.) über «Mikrotaktizität» folgt ein sehr gründlicher Abschnitt über «Infrarotspektren: Deuterierung und Polarisation» (70 S.). Daran schließen sich ein Aufsatz über «Optische Rotationsdispersion» (51 S.) und ein Kapitel über «Optische Methoden» (51 S.) an, das einen kritischen Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Orientierung durch Messungen der Röntgenbeugung, des Infrarotdichroismus, der Doppelbrechung und der Lichtstreuung von kompakten Körpern enthält. Ein kurzer Aufsatz behandelt «Fluoreszenztechniken» (23 S.), ein etwas längerer «Röntgenkleinwinkelstreuung» (47 S.). Weitere Artikel befaßen sich mit

«Elektronenbeugung» (41 S.), «Hochauflösende Kernresonanz» (25 S.), «Differentialthermoanalyse» (73 S.), «Differentialthermoanalyse bei mechanischer Verformung» (26 S.), «Kolonnenfraktionierung» (23 S.), «Charakterisierung in Lösung» (53 S.), «Dichtegradientenzentrifugation» (37 S.), «Strömungsdoppelbrechung» (102 S.), «Elasto-Osmometrie» (9 S.) und «Monomolekulare Filme» (29 S.). – Im großen und ganzen sind die einzelnen Kapitel von hohem Niveau, die Literatur ist in der Regel gut erfaßt. Entschieden zu kurz und teilweise auch unzutreffend dargestellt ist die Entwicklung bei den Methoden zur Charakterisierung in Lösung. Auch das Kapitel über Fraktionierung hätte vielleicht etwas ausführlicher sein dürfen. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß es gut und wichtig ist, daß diese Übersichtsartikel geschrieben wurden. Ob es jedoch nötig war, aus einer Sammlung solcher Abhandlungen ein Buch zu machen, ist bei dem Überangebot an Büchern doch sehr fraglich. Für derartige Artikel erscheint eine Veröffentlichung in auf Übersichtsaufsätze spezialisierteren Periodika sinnvoller. Ausstattung und Druck sind hervorragend – kein Wunder: bei dem Preis!  
H.-G. Elias

*Advances in Protein Chemistry*, Vol. 18. Von C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON und J. T. EDSALL. X + 335 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00. – Die jährlich erscheinenden *Advances in Protein Chemistry* enthalten zusammenfassende Aufsätze über bewährte Methoden, Ergebnisse und ausgewählte Probleme der Proteinchemie. Sie sind von kompetenten Autoren verfaßt. Die Herausgeber, selbst bekannte Proteinforscher, haben den «Advances» den Charakter eines umfassenden und kritisch sichtenden Standardwerkes verliehen. In diesem Band vermißt man Dr. KENNETH BAILEY unter den Redaktoren, der leider letztes Jahr verschieden ist. Vom ersten Band an hat er an den «Advances» mitgearbeitet, vom fünften an als Redaktor. Mit seiner Erfahrung und seinem Sinn für gute wissenschaftliche Publikation hat er viel zum hohen Niveau des Werkes beigetragen. – Der vorliegende 18. Band enthält vier Artikel, die sich alle mit Strukturproblemen befassen. Zwei befassen sich mit Tabakmosaikvirus (TMV) und je einer mit der Dissoziation-Assoziation von Proteinen und der Aminosäurezusammensetzung gereinigter Eiweißverbindungen. – TMV ist das chemisch bestuntersuchte Virus. Es besteht aus einer Ribonucleinsäure (RNS), welche für die biologische Aktivität verantwortlich ist, und einem Proteinmantel, der sie umgibt und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Teilchens bestimmt. F. A. ANDERER vom Max-Planck-Institut für Virusforschung (Tübingen) faßt die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen zusammen. Das Virusprotein besteht aus gleichartigen Untereinheiten, deren Aminosäuresequenz nun völlig geklärt ist. Die zahlreichen Mutanten des Virus unterscheiden sich in der Aminosäuresequenz. Die Untersuchung der RNS ist noch nicht weit fortgeschritten, doch lassen sich auch Unterschiede zwischen Mutanten erkennen. Interessant ist die Herstellung von Mutanten, indem einzelne Basen der RNA ohne Aktivitätsverlust chemisch verändert werden. Ihre Auswirkungen auf die Proteinstruktur gibt Anhaltspunkte über die Biosynthese des Virusproteins. – H. L. D. CASPAR (Harvard Medical School, Boston) befaßt sich mit der Zusammensetzung und Stabilität des TMV. Während ANDERER die chemischen Aspekte der Struktur diskutiert, schildert CASPAR die Ergebnisse der physiko-chemischen Untersuchungen, Molekulargewicht, Röntgenanalysen sowie Größe, Zahl und Bindung der Untereinheiten. Die Morphologie des Virus hat sehr genau ermittelt werden können, so daß TMV die am besten bekannte biologische Struktur im molekularen Dimensionsbereich darstellt. Schließlich werden die Zusammenhänge zwischen Stabilität und Struktur erörtert. – Im dritten Artikel behandelt F. J. REITHEL (Universität Oregon [USA]) die Dissoziation und Assoziation von Proteinstrukturen. Seit SVEDBERG vor dreißig bis vierzig Jahren die Monodispersität der Proteine und ihren Aufbau aus definierten Untereinheiten nachgewiesen hat, sind eine große Zahl von Assoziationen und Dissoziationen von Proteinen beobachtet worden. REITHEL stellt die Beobachtungen an etwa fünfzig Proteinen zusammen. Einzelne Kapitel befaßen sich mit besonderen Aspekten der Dissoziation-Assoziation: ihre Untersuchungsmethoden, Beeinflussung ihres Gleichgewichts, ihre Beziehung zur biologischen Aktivität u. a. Die Publikation gibt einen guten Überblick über dieses vielschichtige und weitläufige Gebiet, das die Grundlage zur Klärung der Sekundär- und Tertiärstruktur der Proteine bildet. – Der letzte Artikel von G. R. TRISTRAM (St. Andrews University, Schottland) und R. H. SMITH (London) befaßt sich mit der Aminosäurezusammensetzung einiger gereinigter Proteine. Seit der chromatographischen Aminosäureanalyse nach STEIN und MOOR ist die Aminosäurezusammensetzung einer großen Zahl von Eiweißverbindungen ermittelt worden. Die Resultate von rund siebzig Proteinen sind in Tabellen zusammen-

gestellt. Die Ionenaustauschmethoden der Aminosäurebestimmung werden, ohne sie im einzelnen zu beschreiben, auf Zuverlässigkeit und Fehlerquellen geprüft. Die Arbeit ist durch einige Aminosäuresequenzen ergänzt, die bis heute vollständig aufgeklärt worden sind. – Der Band bildet ein neues wertvolles Glied der *Advances in Protein Chemistry*. Er wird hauptsächlich denjenigen wertvolle Dienste leisten, die sich mit der Abklärung von Proteinstrukturen befassen.

P. v. Tavel

*Chemical Engineering*, Vol. I. Von J. M. COULSON und J. F. RICHARDSON. 2., neubearbeitete Auflage. XII + 492 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 50 s. – Der kürzlich erschienene erste Band der zweiten Auflage hat durch seine Neubearbeitung eine bemerkenswerte Bereicherung erfahren. Die Grundprinzipien von Transportvorgängen, welchen der Hauptteil dieses Bandes gewidmet ist, sind nach den neuesten Erkenntnissen bearbeitet worden. Eine glückliche Synthese von theoretischen Grundlagen und praktischen Anwendungsbeispielen geben dem Werk einen angesehenen Platz unter den lehrreichen Lehrbüchern auf diesem Gebiet. Die beigefügten Literaturverzeichnisse reichen bis in die neuere Zeit, berücksichtigen aber etwas allzu stark nur die angelsächsischen Veröffentlichungen. Ein Anhang mit verschiedenen Zahlentafeln physikalischer Daten sowie eine Sammlung von Rechenaufgaben werden von manchem Leser als nützlich empfunden werden.

A. Guyer jr.

*The Monosaccharides*. Von J. STANEK, M. CERNY, J. KOCOUREK und J. PACAK. 1006 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 32.00. – Diese Monographie über das recht komplexe Gebiet der Monosaccharide wird in vielen Laboratorien sicher rasch als Nachschlagewerk Eingang finden. Mit über 9300 Literaturzitate ist das Schrifttum bis Mitte 1961 sehr weitgehend berücksichtigt, in Anmerkungen finden sich sogar Literaturhinweise bis Anfang 1963. Besonderer Wert wurde auf die Nennung von Übersichtsartikeln gelegt. In über 60 Tabellen im Text sind zahlreiche Verbindungen mit Schmelzpunkten und polarimetrischen Daten nebst Literaturnachweis aufgeführt. – Im instruktiv geschriebenen Kapitel «Struktur der Monosaccharide» hätte man sich im Abschnitt «Spektren» eine kurze Besprechung der gerade auch auf dem Kohlenhydratgebiet so wertvollen Protonenresonanzspektroskopie gewünscht. In anderen Abschnitten findet man zwar einige Hinweise darauf, doch fehlt die Angabe der grundlegenden Arbeiten. Überhaupt kann nicht unerwähnt bleiben, daß das Niveau der einzelnen Kapitel nicht überall gleich hoch ist; als Beispiel sei die recht oberflächliche Behandlung der Amadori-Umlagerung genannt. Bei den Methylierungsmethoden vermißt man die leistungsfähigste, nämlich die von R. KUHN eingeführte Methylierung von Zuckern in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Fragmentarisch bleibt auch die Behandlung der Möglichkeiten zur Herstellung von Heterozyklen aus Monosaccharidderivaten. Ein ganzes Kapitel ist z. B. den Polyhydroxyalkylbenzimidazolen gewidmet, während die von G. HUBER beschriebenen Polyhydroxyimidazole unerwähnt bleiben. Das Kapitel «Synthesen und Umwandlungen von Zuckern in lebenden Systemen» bietet mit seinen 325 Literaturzitate einen guten Überblick über dieses Gebiet. – Alle, die nur gelegentlich mit Zuckern zu tun haben, werden besonders auch das letzte Kapitel schätzen, das ausführlich die Methoden der Zuckeranalyse behandelt. (Für den qualitativen Nachweis werden sogar Vorschriften für die Herstellung der Reagentien und die Durchführung der Tests gegeben.) Fast 1300 Literaturhinweise machen dieses Kapitel besonders wertvoll. Zusammenfassend kann man sagen, daß trotz einiger Unzulänglichkeiten *The Monosaccharides* eine sehr willkommene Bereicherung der Zuckerliteratur darstellen. D. Beck

*Wandel in der chemischen Technik*. Festschrift für Prof. Dr. K. WINNACKER zum 60. Geburtstag. Herausgegeben von den Farbwerken Hoechst AG. 418 Seiten. Verlag Hanser, München 1964. Gebunden DM 64. – In einem generellen Referat führt L. KÜCHLER den Leser in das Thema dieser Festschrift ein, indem er in übersichtlicher Weise die wichtigsten heute zu beobachtenden Entwicklungslinien der chemischen Technik schildert. Anschließend folgen detaillierte Abhandlungen und Originalarbeiten über eine Reihe neuerer Gebiete und Arbeitsmethoden der Chemie, wie Einsatz des Analogrechners, moderne Methoden der Meßwertfassung und -verarbeitung mit Hilfe von digitalen Rechenmaschinen, sowie Entwicklung moderner Meß- und Zählverfahren in der experimentellen Medizin. Es folgen ferner u. a. Beiträge aus dem Gebiet der Kernstrahlung, Korrosion, Petrochemie, Chemiefasern und Strukturuntersuchungen von

makromolekularen Stoffen. – Geradezu als Vorteil soll die Tatsache gewertet werden, daß sämtliche Autoren Angehörige der Farbwerke Hoechst sind. Der Leser erhält damit ein lebendiges und einheitliches Bild über die chemischen Zusammenhänge und die Vielgestalt von Aufgaben aus der Sicht eines großen chemischen Werkes. Die Mischung von Übersichtsreferaten mit dazu passenden Originalarbeiten gibt dem Chemiker wie jedem in Chemie interessierten Leser einen ausgezeichneten Überblick über die Fülle von Problemen, die heute in einem fortschrittlichen chemischen Unternehmen zu meistern sind.

P. Guyer

*Tenside – Textilhilfsmittel – Waschröhstoffe*. Zwei Bände. Von K. LINDNER. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 2089 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Beide Bände zusammen DM 358.–. – Dieses Werk spiegelt die enorme Entwicklung der Textilhilfsmittel und Rohstoffe im letzten Jahrzehnt wider, gelang es doch dem Autor im Jahre 1954, in einem Band von knapp 1000 Seiten den damaligen Stand zu erfassen. Die erste Auflage erschien damals unter dem Titel *Textilhilfsmittel und Waschröhstoffe*. Nach seinen eigenen Angaben mußte der Autor den Plan eines Ergänzungsbandes infolge der stürmischen Entwicklung falllassen, und er übernahm die äußerst mühevollen Aufgabe, eine ganz neue, stark erweiterte Auflage in zwei Bänden zu schaffen. Selbst während des Druckes wurden die jüngsten Erkenntnisse noch mit einbezogen, so daß von einer Gesamtübersicht bis zum Jahre 1963 gesprochen werden darf. Es muß dem Autor zugestanden werden, daß es ihm und seinem großen Mitarbeiterstab mit dieser zweiten Auflage hervorragend gelungen ist, das gesamte Gebiet der Tenside, Textilhilfsmittel und Waschröhstoffe umfassend und doch übersichtlich darzustellen. Besonders hervorzuheben ist die Ausführung und Besprechung der umfangreichen Patent- und sonstigen Literatur mit rund 5000 Zitaten. – Als Einführung in das Verständnis des Chemismus werden im ersten Teil des ersten Bandes ausführlich Vorprodukte und Nichttenside, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und stickstoffhaltige Produkte, besprochen. In kurzen Zügen werden die wichtigsten technischen Synthesemethoden, erläutert an anschaulichen Fließbildern und schematischen Darstellungen, beschrieben. Die Besprechung der Eigenschaften ist auf die Bedeutung in der Textil- und Waschchemie ausgerichtet. Im zweiten Teil dieses Bandes befaßt sich der Autor mit der Herstellung und den Eigenschaften der Tenside. Eine Einführung in die Systematik und Terminologie der grenzflächenaktiven Stoffe erleichtert in willkommener Weise die Besprechung der Tensidgruppen. Die Frage «Seifen oder Synthetika?» scheint durch den Autor doch etwas zu diplomatisch gelöst worden zu sein, wenn er hinsichtlich dieser beiden Gruppen waschaktiver Substanzen von einem mehr oder minder friedlichen Dasein nebeneinander noch auf längere Sicht spricht, nachdem er eindeutig und klar Vor- und Nachteile herausgestellt hat. In einem Anhang zum ersten Band wird die technische Ausführung der kontinuierlichen Sulfurierung ausführlich besprochen. – Im zweiten Band werden zunächst Herstellung, Eigenschaften, Verwendung und teilweise Analytik der Carboxymethylcellulosen, Silicone und Phosphate ausführlich beschrieben. Anschließend befaßt sich der Autor mit der Physikochemie des Waschens, den ausgesprochenen Textilhilfsmitteln und den Fasern. Die Beiträge der verschiedenen Autoren lassen eindeutig erkennen, daß nicht in allen Fragen Einstimmigkeit herrscht und dieselben Probleme ganz verschieden gedeutet werden. Solange keine exakte mathematische Erfassung gelingt, wird das immer der Fall sein. Ein letzter Teil ist der Gebrauchswertprüfung und Analytik der Nichttenside, Tenside und Textilien gewidmet. – Leider müssen hier der Vollständigkeit halber überholte Methoden, die aber da und dort immer noch im Gebrauch sind, mitgeschleppt werden, so daß die neuesten Erkenntnisse etwas zu kurz kommen. Der Anhang des zweiten Bandes mit Angaben über Hersteller und Produktnamen von Textilhilfsmitteln aus dem deutschsprachigen Gebiet sowie von kondensierten Phosphaten unter Einbezug des englischen und amerikanischen Marktes bietet dem Praktiker und Kaufmann wertvolle Arbeitsunterlagen. – Durch diese neue Auflage wird sich der Interessentenkreis an LINDNERS Werk noch bedeutend erweitern. Nicht nur die Industrie der Wasch-, Reinigungs- und Textilhilfsmittel, sondern auch die Textilindustrie selbst wird sich mit dem Werk befassen, das in jeder Hinsicht eine wahre Fundgrube darstellt. E. Jaag

*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band XXI. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. VII + 362 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1963. Gebunden DM 76.–. – Drei Kapitel des 21. Bandes der «Fortschritte», der wieder in der gewohnten sorgfältigen Ausstattung

herausgekommen ist, sind dem Gebiete der Stoffwechselprodukte aus Mikroorganismen gewidmet. Die Kompetenz der Verfasser bürgt für ihre hohe Qualität. W. OROSHNIK und A. D. MEBANE befassen sich mit den antifungisch wirksamen Polyen-Antibiotika. Mit Recht legen sie großes Gewicht auf die UV-Spektroskopie dieser Verbindungen, denn mit ihrer Hilfe läßt sich sofort die Zahl der konjugierten Doppelbindungen erkennen. Sehr wertvoll sind die Tabellen, welche die spektralen Charakteristika sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Polyene enthalten. – H. MUXFELDT und R. BANGERT fassen die Strukturaufklärung und die chemischen Reaktionen der Tetracycline, die zu zahlreichen Abwandlungsprodukten der natürlichen Antibiotika geführt haben, in präziser Weise zusammen. Etwas knapp werden die totalsynthetischen Versuche beschrieben, obwohl MUXFELDT an ihnen maßgebend beteiligt ist. Diese Arbeiten sind eben alle noch in vollem Fluß. – Unter dem Titel «Anthracyclinone und Anthracycline» verbergen sich die Rhodomycine, Iso-rhodomycinone und Pyrromycinone, eine Gruppe von gelbroten bis roten Farbstoffen aus *Streptomyces*-Arten, denen ein Anthrachinon-Gerüst gemeinsam ist. Die Antibiotika liegen häufig als Glykoside vor (Anthracycline). Der Name Anthracyclinone umfaßt die Aglykone. H. BROCKMANN behandelt erschöpfend Isolierung und Konstitutionsermittlung dieser interessanten Verbindungen, zu denen er selbst neben W. D. OLLIS und V. PRELOC maßgebend beigetragen hat. Die Nomenklatur dieser Metabolite – für die Präfixe wird das ganze griechische Alphabet benützt – ist für den Außenstehenden etwas schwer zu übersehen. – Knapp und klar, mit Hinweisen auf die ungelösten Probleme, wird von J. BONNER die Biosynthese des Kautschuks abgehandelt. – In ein komplexes Gebiet der Vitamine und Enzymologie führt der Artikel von L. JAENICKE und C. KUTZBACH über «Folsäure und Folat-Enzyme». Neben der Chemie der Folsäure wird eingehend ihre biologische Bedeutung als Einkohlenstofflieferant unterstrichen. – Das klar abgefaßte Kapitel von L. CROMBIE über Rotenon und verwandte Stoffe, die aus tropischen Leguminose-Arten stammen und als Insektizide und Fischgifte bekanntgeworden sind, schließt den Band ab. Er ist mit einem Namen- und Sachverzeichnis versehen. – Angesichts der steigenden Druckkosten kann man sich fragen, ob nicht Einsparungen durch das Weglassen der Titel der zitierten Originalarbeiten im Literaturverzeichnis erzielt werden können. Der Rezensent hält sie für überflüssig. Dem Autor erwächst zusätzliche Arbeit. Ferner wäre zu überlegen, ob nicht jeweils der gesamte Band dem gleichen Thema, z. B. Antibiotika, isoprenoide Verbindungen, Alkaloide usw., gewidmet werden könnte, um so eine noch weitere Verbreitung der qualitativ so hochstehenden «Fortschritte» zu ermöglichen.

Ch. Tamm

*Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application.* Vol. XI. Par J. MATHIEU, A. ALLAIS et J. VALLS. 344 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Relié 120 F. – Le présent volume de cette intéressante collection s'occupe des «hétérocyclisations bimoléculaires mixtes». Les auteurs entendent par là la formation d'hétérocycles par l'union de deux tronçons de chaînes (deux molécules), sans isolement d'un intermédiaire ouvert, par établissement à la fois d'une liaison entre carbonés et d'une liaison entre carbone et hétéroatome. Le volume IX de la série (voir *Chimia* 16 [1962] 170) traitait des hétérocyclisations monomoléculaires, c.-à-d. de cyclisations par fermeture de chaînes sur elles-mêmes et le volume X (voir *Chimia* 17 [1963] 285) d'hétérocyclisations bimoléculaires pures, soit de cyclisations par union entre carbone et hétéroatome ou entre hétéroatomes. Le système adopté est le même qu'auparavant. Il classe les réactions en cinq types principaux, de A à E, qui se subdivisent en un plus ou moins grand nombre de types secondaires suivant la nature des fonctions réactives. Un exemple, choisi à dessin parmi les plus simples, en illustre le principe : on trouve la formation du cycle isoquinoléinique dans quatre sections différentes, suivant le type de cyclisation, et, par contre, sous un type déterminé, B<sub>g</sub>, la formation des cycles de l'isoquinoléine, de l'isochromane, de la  $\beta$ -carboline et de la quinoline. Une telle présentation a l'avantage de suggérer au lecteur des analogies et des rapprochements et de l'inviter à des applications nouvelles. La codification est d'ailleurs claire et ne demande qu'un petit effort d'adaptation. Après l'énumération, sur 41 pages, des types de cyclisation et un bref commentaire de chacun, suivent, en 120 pages, l'exposé d'exemples bien choisis et leur formulation concrète. Viennent ensuite, occupant 177 pages, soit la moitié du volume, les tableaux : un tableau des réactions – plus de 850 – classées dans l'ordre de codification des types, où l'on trouve pour chacune le cycle formé, les produits de départ et les réactifs, le produit obtenu, le rendement et la référence bibliographique ; un répertoire complet des cycles créés, avec ou sans hétéroatome : systèmes mono-, bi-, tri-,

tétra- et polycycliques, cycles spiro, endo, ansa et cycles-cages, avec renvois au code et aux volumes antérieurs. Le présent volume XI de cette série constitue un nouvel et important enrichissement de la bibliothèque du chimiste organicien. Comme pour les précédents volumes, la présentation formelle en est irréprochable.

L. Chardonnens

*Standardmethoden der praktischen Chemie.* Hauptgruppe: *Präparative Methoden der organischen Chemie*, Lieferung III: *Derivate* I, VIII + 50 Seiten, und Lieferung IV: *Grundverbindungen* II, VIII + 60 Seiten, gelocht für Ordner. Von E. POULSEN NAURUP, IRMA JÜRGING, D. HOPPE und J. GÖMANN. Verlag Vieweg, Braunschweig 1964. In Streifband je DM 5.90. – (Lieferung 1a und 2 vgl. *Chimia* 18 [1964] 117 und 192.) Lieferung 3 mit einer Gesamtgliederung und Griffregister und Lieferung 4 liegen zur Besprechung vor. Es muß eingangs gleich festgehalten werden, daß nach Einordnen der bis jetzt erschienenen Lieferungen (etwa ein Drittel der *Präparativen Methoden der organischen Chemie*) an Hand einer Art Dezimalklassifikation des Griffregisters das Werk allmählich Gestalt annimmt und ein bedeutendes Lehrmittel zu werden verspricht. Die Anordnung und Einteilung ist sehr sinnvoll, wie man sich bei der Kontrolle der Systematik der organischen Verbindungen überzeugen kann. Organisation und Anlage des Werkes zeugen von weitsichtiger Vorausplanung. Ferner gewinnt man aus der ganzen Anlage und Darstellung der einzelnen Arbeitsvorschriften immer mehr den Eindruck, daß die Bearbeiter aus einer großen synthetischen Erfahrung heraus schöpfen. Besonderer Dank gebührt den Autoren für die ständigen Hinweise und Angaben über die Prüfung des Fortschreitens bzw. des Endes einer chemischen Umsetzung (z. B. 314.1, 421.1, 443.1, 483.2, 512.1, 515.1, 515.2). Damit wird ein Hauptübel im organischen Praktikum beseitigt, nämlich, daß die in den üblichen Praktikumsbüchern und Originalabhandlungen angegebenen Reaktionszeiten vom Praktikanten als unverrückbare und fixe Daten angesehen werden. Darum stellt die Erziehung zur Reaktionskontrolle und Reaktionsüberwachung, wie sie die Autoren anstreben, ein wesentliches Element zur Förderung der jungen Chemiker auf dem langen Weg zur «synthetischen Reife» dar. Eine Würdigung zahlreicher sachlicher Besonderheiten muß auf eine Besprechung der nächsten Lieferungen verschoben werden. Ausstattung, wie Bilder, Druck und Auslieferung, für die der Verlag zeichnet, sind wie stets vorzüglich.

H. Schaltegger

*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.* Generalregister der Bände I bis XX (1938 bis 1962). Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. XVI + 369 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1964. Gebunden Fr. 64.50. – Von 1938 bis 1962 sind zwanzig Bände der «Fortschritte» herausgekommen, die alle von L. ZECHMEISTER redigiert worden sind. Eine wahrhaft hervorragende Leistung! ZECHMEISTER hat es verstanden, führende Autoren aller Gebiete der Naturstoffchemie zu gewinnen, so daß sich die gesamte Entwicklung der Naturstoffchemie in den «Fortschritten» widerspiegelt. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß das kleine Jubiläum Anlaß gegeben hat, ein Generalregister für die 151 in dieser Zeitspanne erschienenen Übersichtsartikel zu publizieren. Es enthält über 27 000 Stichwörter über Vorkommen, Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften der wichtigsten pflanzlichen und tierischen Naturstoffe. Das Generalregister wird sich deshalb als ein sehr willkommenes Hilfsmittel und Nachschlagewerk für alle interessierten Kreise erweisen.

Ch. Tamm

*Indolalkaloide in Tabellen.* Von M. HESSE. 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 24.–. – Die vorliegende Kompilation umfaßt alle natürlichen, d. h. insgesamt 511 Indolalkaloide. Diese Zahl ist in der Tat beeindruckend! Die Struktur von 304 Verbindungen ist bekannt; bei 207 ist sie noch nicht aufgeklärt. Der Katalog basiert auf dem reichen Erfahrungsschatz des Laboratoriums von Professor H. SCHMID der Universität Zürich, was seine Zuverlässigkeit garantiert. Für jede Verbindung sind die Strukturformel, sofern bekannt, Vorkommen, Schmelzpunkt, optische Drehung, UV-Absorptionsmaxima,  $pK_a$ -Werte sowie Literaturhinweise für die IR-, Massen- und NMR-Spektren und die eventuelle Synthese gegeben. 1269 Literaturzitate sind enthalten. – Die bekannten Indolalkaloide sind auf Grund der Struktur in Gruppen unterteilt. Ein Summenformelregister, Pflanzenverzeichnis und Sachregister schließen das Werk ab. M. HESSE hat damit eine riesige, sehr sorgfältige Arbeit geleistet, die in Zukunft allen, die sich mit Indolalkaloiden beschäftigen, das zeitraubende Nachschlagen und Irrtümer ersparen wird.

Ch. Tamm

*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. – Der neueste Band enthält nur einen kürzeren Beitrag, welcher anorganische Chemie im engeren Sinne betrifft. I. B. BEATTIE gibt eine kritische Zusammenfassung der physikochemischen Daten über  $N_2O_3$ . Nur wenige chemische Reaktionen werden erwähnt, weil selten die Effekte der Dissoziationsprodukte von  $N_2O_3$  auf den Verlauf studiert worden sind (bzw. überhaupt separierbar sind). – Ein imposantes Material bespricht L. MAIER im fast zweihundertseitigen Abschnitt «Darstellung und Eigenschaften von primären, sekundären und tertiären Phosphinen». Die geeigneten präparativen Methoden erfahren eingehende Berücksichtigung, wurden sie doch mehrheitlich in der Zeit nach 1950 entwickelt, während bis dahin knapp hundert Phosphine bekannt waren. Etwa gleiches Gewicht erhalten die Reaktionen der Phosphine; die physikalischen Daten sind tabelliert. Es ist richtig, daß auf die Phosphinkomplexe wohl hingewiesen, auf eine ausgedehnte Beschreibung jedoch verzichtet wird, und ebenso war es richtig, bindungstheoretische Spekulationen von der Review auszuschließen. – A. A. VLČEK setzte sich zum Ziel, eine instruktive Orientierung über das «Polarographische Benehmen von Koordinationsverbindungen» zu schreiben. Im Hinblick auf den Komplexchemiker, der nicht vom primär elektrochemischen Interesse aus zur polarographischen Methode greift, wird vorerst die Morphologie polarographischer Wellen besprochen. Die eigentlichen Elektrodenreaktionen und ihr Zusammenspiel mit dem gesamten System in homogener Phase müssen verstanden werden, wenn die polarographische Methode in jenem Problembereich benützt werden soll, der den Autor selbst am meisten beschäftigt: die Beziehung zwischen Struktur und Verhalten der Komplexe an der Elektrode. Die Theorie der Polarographie wird natürlich nicht entwickelt; ihre Beziehungen werden aber herangezogen, und es wird klar, daß diese subtile Methode recht anspruchsvoll ist, wenn sie nicht nur als analytisches Hilfsmittel eingesetzt wird. – A. D. LIEHRS dritter Teil der Serie «Die Kopplung von Vibrationen und Elektronenbewegung in entarteten und nichtentarteten Elektronenzuständen in anorganischen und organischen Molekeln» behandelt nichtentartete Elektronenzustände. Nach den Worten des Autors ist es eine diskutierbare Frage, ob diese «complete geographical specification of the nuclear-electronic potential surface of polyatomic molecular systems ...» den Schlüssel zu künftigem Fortschritt enthält. Ohne Anstrengung zur Traversierung der Barriere zwischen Chemiker und «hartem» Theoretiker versteht man die Bemerkung, das VB-Prinzip der gerichteten Hybridorbitale hätte im wesentlichen als eine Zwangsjacke gewirkt, was die Vorstellungen über stereochemische Probleme anbetrifft.

W. Schneider

*Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions.* Von A. RINGBOM. Chemical Analysis Series, Vol. 16. X + 395 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1963. Gebunden 113 s. – Im Vorwort weist der Autor darauf hin, der Wert des modernen analytischen Chemikers sei im wesentlichen in seiner Fähigkeit begründet, eine kritische Auswahl der Methoden vornehmen zu können. Die optimale Verwertung komplexchemischer Vorgänge in der quantitativen Analyse erfordert eine Beherrschung des Tatsachenmaterials der messenden Komplexchemie, insbesondere von kombinierten Lösungsgleichgewichten. Das vorliegende Buch ist ein ausgezeichnete Leitfadens, der die Voraussetzungen gründlich zu vermitteln vermag, unter denen z. B. die in der demnächst erscheinenden Monographie *Die komplexometrische Titration* von FLASCHKA und SCHWARZENBACH beschriebenen Titrationmethoden sachgemäß verstanden und durchgeführt werden können. Nach einer einleitenden Übersicht über die Aspekte und die Systematik komplexchemischen Verhaltens werden Komplexgleichgewichte besprochen, d. h. die notwendigen Begriffe, Größen und Beziehungen werden festgelegt, insbesondere der praktisch wichtige Begriff «conditional constant», und die geeigneten Diagramme zur Darstellung von Partikelverteilungen in Funktion relevanter Variablen werden erläutert. Der Begriff «Maskieren» ist dann folgerichtig zu verstehen. Im Abschnitt «Komplexometrische Titration» wird richtigerweise großes Gewicht auf Berechnung bzw. Abschätzung des Titrationsfehlers gelegt, und es wird gezeigt, wie für bestimmte Titrationmethoden Nomogramme hergeleitet werden können, aus welchen der Titrationsfehler direkt entnommen werden kann. Die Kombination und Auswertung dieser grundlegenden Zusammenhänge wird dann für das Gebiet der Säure-Base-Titrationen, der Komplexbildung in Kombination mit Ionenaustauschgleichgewichten an Harzen, Extraktionsgleichgewichte, sowie bei elektrochemischen

und photometrischen Analysen aufgezeigt. Im Anhang ist ein ausreichendes Zahlenmaterial über Stabilitätskonstanten und interessierende Koeffizienten tabelliert. In didaktisch geschickter Manier wird der Leser stets konkret an vielen Beispielen geschult und auf eine selbständige Handhabung hin erzogen. Das Buch ist dem sich in die Lösungsschemie einarbeitenden Studenten ebenso warm zu empfehlen wie dem praktizierenden Analytiker, der von praktischen Aufgaben her mit der Lösungskomplexchemie in Berührung kommt.

W. Schneider

*Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds.* Von W. A. WATERS. Methuen's Monographs on Chemical Subjects. 152 Seiten. Methuen, London, und John Wiley & Sons, New York 1964. Gebunden 25 s. – Betrachtet man heute das Gebiet der heterolytischen Substitutionsreaktionen bei Metallkomplexbildungen, in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe (ausgenommen vielleicht die elektrophile aliphatische Substitution) sowie die Additions- und Eliminierungsreaktionen an C=C- bzw. C-C-Bindungen, so erkennt man deutlich, welche Klärung und Vereinfachung der grundsätzlichen Aspekte durch die Arbeiten der physikalisch-organischen Chemie, angefangen bei C. K. INGOLD, gebracht haben. Diese Gedanken ergeben sich unwillkürlich beim Studium von WATERS' Monographie über organische Oxydationen. WATERS bemüht sich, diese Reaktionen ebenfalls zu systematisieren. Es gelingt ihm dies nur teilweise; es ist schwer, den Grund festzustellen. Es ist noch nicht klar, ob die Oxydationsreaktionen tatsächlich so vielfältig-komplex sind oder ob ihre Untersuchung noch zu wenig entwickelt ist, um eine systematische Darstellung zu ermöglichen. Auf jeden Fall scheint es, daß die Besprechung der für organische Oxydationen so wichtigen Grundlagen aus der allgemeinen Chemie zu knapp behandelt werden (z. B. ist der Begriff des Redoxpotentials nirgends definiert, auch wäre eine Tabelle der Redoxpotentiale der wichtigsten Metallionen nützlich). Auf der andern Seite wirken manche Hinweise auf Zusammenhänge zwischen wissenschaftlichen Grundlagen und praktischen Problemen (z. B. S. 10–11, Photokatalyse der Autoxydation) sehr anregend. An manchen Stellen möchte man sich mehr Originalliteraturzitate wünschen. Zusammenfassend möchten wir diese Monographie als nützliche Ergänzung der chemischen Literatur bezeichnen und den Mut des Autors anerkennen, ein so komplexes Gebiet im Überblick dargestellt zu haben.

H. Zollinger

*Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control.* Von S. M. ROBERTS. Mathematics in Science and Engineering, Vol. 12. XIV + 457 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.50. – Die rechnerische Behandlung von mehrstufigen Entscheidungsprozessen ist besonders für die Chemie-Ingenieur-Technik von eminenter Bedeutung. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel ist hierfür die von R. BELLMANN ursprünglich für Zwecke der Verfahrenforschung eingeführte Methode der dynamischen Programmierung. Das Buch von ROBERTS schließt nun in sehr klarer Art, und sehr gut aufgebaut, eine empfindliche Lücke: Es macht es auch dem mit dieser speziellen Technik noch nicht Vertrauten möglich, den Schritt von der dynamischen Programmierung als rein mathematischer Disziplin zur dynamischen Programmierung als Hilfsmittel für den Praktiker zu tun. Es richtet sich dabei, seinem Titel gerecht werdend, vor allem an den Chemie-Ingenieur, an denjenigen, der es mit der Entwicklung, der Planung, der Kontrolle, der Beherrschung oder der Rationalisierung chemisch-technischer Anlagen zu tun hat. – Ein erstes Kapitel enthält eine Reihe sehr klarer und nützlicher Definitionen, legt die Terminologie fest und gibt eine solide Grundlage. Dann werden in zwei Kapiteln Probleme optimaler «Ersatz-Politik» und Verteilungsprobleme behandelt. Kapitel 4 bringt einen äußerst instruktiven Vergleich mit der Variationsrechnung, und Kapitel 5 behandelt die sehr wichtigen rechentechnischen Aspekte. Es folgen Anwendungen in den speziellen Gebieten der Prozeßregelung und der Lagerhaltung (Kapitel 6 bis 8). Das neunte und letzte Kapitel schneidet in der Art eines faszinierenden Ausblicks das weite Feld der stochastischen Probleme an. Allen Kapiteln, ausgenommen dem ersten, folgt eine Sammlung numerischer Probleme, die thematisch und didaktisch sehr geschickt zusammengestellt sind. Das Buch kann bestens empfohlen werden.

W. F. Grütter

*Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions.* Von H. C. VAN NESS. VIII + 166 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden 40 s. – «To the engineer, thermodynamics has two faces. First is its application to the solution of practical problems from data at hand, and second is the calculation of the requisite data from experimental measurements» (aus dem Vorwort). Das vor-

liegende Buch befaßt sich ausschließlich mit dem zweiten Punkt und setzt dabei die Kenntnis der Grundlagen und eine gewisse Vertrautheit mit den spezifischen mathematischen Formulierungen der chemischen Thermodynamik voraus. – In den ersten zwei Kapiteln werden die Grundbegriffe kurz repetiert und die thermodynamischen Variablen und Funktionen mit ihren Ableitungen und Verknüpfungen zusammengestellt, wobei das Gewicht weniger auf den mathematischen Formalismus als vielmehr auf die praktische Bedeutung der auftretenden Größen gelegt wird. In den folgenden Kapiteln wird das Verhalten von Flüssigkeiten konstanter und veränderlicher Zusammensetzung behandelt und als Anwendung das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht eingehend diskutiert. Rein theoretische Fragen wie auch experimentelle Methoden werden nur angetönt, was sehr zur Geschlossenheit der ganzen Darstellung beiträgt. – Der Verfasser versteht es ausgezeichnet, berechnete Funktionen anhand von Diagrammen zu erklären, mit gemessenen Werten zu vergleichen und die wichtigsten Resultate zusammenzufassen, um so dem interessierten Leser über den behandelten Stoff hinaus Anregungen zu geben für die Lösung weiterer Probleme.

A. Huber

*Fortschritte der Arzneimittelforschung.* Herausgegeben von E. JUCKER. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963 und 1964. Band 6: 423 Seiten, gebunden Fr. 108.–; Band 7: 477 Seiten, gebunden Fr. 90.–. – Schon verschiedentlich ist an dieser Stelle die von E. JUCKER (Sandoz AG) herausgegebene Folge über Arzneimittelforschung erwähnt und zu Vergleichen herangezogen worden. In den letzten Jahren hat sich die Reihe zu einem Standardwerk entwickelt. Zurzeit liegen die Bände 6 und 7 zur Besprechung vor. Wir müssen uns dabei mit wenigen Angaben zum Inhalt begnügen. – *Band 6:* «Metabolism of Drugs and other Foreign Compounds by Enzymatic Mechanisms» (J. R. GILLETTE, National Heart Institute, Bethesda) bringt eine gründliche Zusammenstellung der bekanntgewordenen enzymatischen Eingriffe an Grundtypen organischer Stoffe und bei einigen Heilmitteln. «Recent Studies in the Field of Indole Compounds» (R. V. HEINZELMAN und J. SZMUSZKOWICZ, Upjohn Co., Kalamazoo). Nachdem in früheren Bänden bereits zweimal über Indolderivate berichtet worden ist, legt die vorliegende Arbeit in ausführlicher Art die Chemie und Biologie der synthetischen Produkte rund um das Tryptamin und das  $\beta$ -Carbolin dar, mit einem eingehenden Kapitel über die bei Upjohn entwickelten Pyrrolidindolide, die zum Teil starke Tranquillizer-Wirkung zeigen. Ein riesiges Gebiet ist im Rahmen der «Physico Chemical Methods in Pharmaceutical Chemistry» angeschnitten und das Teilgebiet der «Spectrofluorometrie» behandelt worden (H. G. LEEMANN, K. STICH und M. THOMAS). Ausführliche Tabellen (100 Seiten!) belegen die gemessenen Fluoreszenzen. Ein weiteres Kapitel hat die «Biological Activity of the Terpenoids and their Derivatives» (M. MARTIN-SMITH und T. KHATOON, University of Glasgow) zum Gegenstand. Man wird bei der Lektüre desselben nicht so ganz froh, stellen doch die Terpene einfach ein Bauprinzip dar, nach dem die Natur sehr verschiedenartige Stoffe herstellt, so daß kaum zu erwarten war, hier einige gemeinsame Linien herausarbeiten zu können. Einige wenige wirksame Verbindungen konnten herausgeschält werden. Von aktuellem Interesse ist das in jedem Band erscheinende Kapitel «Über neue Arzneimittel» (W. KUNZ, Sanol AG, Monheim), nebenbei das einzige in diesem Band in deutscher Sprache. – *Band 7:* Der Band beginnt mit einer Diskussion um «Basic Mechanism of Drug Action» (R. D. H. GOURLEY, Department of Pharmacology, University of Virginia, Charlottesville). Es ist wichtig, daß der aktuelle Stand auf diesem Gebiet von Zeit zu Zeit aufgezeigt wird. Der Leser muß sich freilich klar sein, daß die Erkenntnisse vielfach noch spekulativ sind und Änderungen erfahren werden. Wiederum ein Gebiet pharmazeutischer Grundlagenforschung bringt das nächste Kapitel, «Die Anwendung radioaktiver Isotope in der pharmazeutischen Forschung» (K. E. SCHULTE und I. MLEINEK, Wilhelms-Universität, Münster). Die Abhandlung befaßt sich jedoch nicht mit dem Metabolismus von Arzneimitteln, sondern geht pharmazeutisch technologischen und analytischen Problemen nach und dürfte hauptsächlich dem Galeniker Interesse bieten. – Ein hochaktuelles Problem wird mit dem Kapitel «The Development of Antifertility Substances» angeschnitten (H. JACKSON, Christie Hospital and Holt Radium Institute, Manchester). Das nächste Kapitel, geschrieben von F. TRENDELENBURG (Sanatorium Wolfgang-Davos) bringt einen vom medizinischen wie vom chemotherapeutischen Standpunkt interessanten und gründlichen Beitrag über «Antibakterielle Chemotherapie der Tuberkulose». H. R. INC (Oxford University) ist der Autor des Beitrages «The Pharmacology of Homologous Series». Es werden darin nur einige wenige Aspekte gebracht, so hauptsächlich Untersuchungen in der mono- und bisquaternären Ammoniumsalzreihe (curarisierende Ef-

fekte), in denen der Autor besonders verwurzelt ist. Ein ganz neues, mehr medizinisch orientiertes Gebiet beschreibt U. C. DUBACH (Universität Basel) mit dem Beitrag «Aminonucleosid-Nephrose», worin er das durch Aminonucleoside erzeugte nephrotische Syndrom an der Ratte im Hinblick auf analoge Krankheitsbilder (nephrotisches Syndrom) am Menschen darlegt.

A. Marxer

*Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTTMER). Vol. 3. Zweite, neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von A. STANDEN. XVI + 927 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 338 s. – In dem vorliegenden dritten Band der *Encyclopedia of Chemical Technology* werden die Titel «Bacterial infections» bis zu «Calcium and calcium alloys» in der üblichen alphabetischen Reihenfolge behandelt. Die Verfasser der einzelnen Kapitel, die zum größten Teil bedeutenden Firmen der chemischen Industrie und Universitäten angehören, sind durchwegs Spezialisten auf den behandelten Gebieten, so daß für sachverständige Behandlung des Stoffes Sorge getragen wurde. Gewisse Überschneidungen sind bei der alphabetischen Anordnung des Stoffes natürlich nicht zu vermeiden. So erscheinen die im zweiten Band bereits behandelten «Antibiotics» auch unter dem Titel «Bacterial infections» usw. Besonders eingehend wird das Kapitel «Batteries» beschrieben, das allein 170 Seiten umfaßt. Eine ausführliche Behandlung erfährt auch das Bier und das große Gebiet des Benzols und seiner Derivate. Auch der Begriff «Bioassay» (Bestimmung der relativen Wirkungsstärke einer Substanz durch Vergleich der Wirkung auf einen Testorganismus mit einer Standardsubstanz) wird sehr eingehend erläutert, sowie die Borchemie und die Butanderivate, vor allem das Butadien. – Der vorliegende dritte Band reiht sich würdig an die bereits erschienenen Bände an und stellt ein ausführliches Werk über den behandelten Stoff dar. In keiner größeren Bibliothek sollte diese Neuauflage der *Kirk-Othmer-Enzyklopädie* fehlen.

H. Hopff

*Les Nucléases.* Purification, propriétés, application à l'étude des acides nucléiques. Von M. PRIVAT DE GARILHE. Chimie des substances naturelles, collection dirigée par E. LEDERER. 281 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1964. Broschiert F 36. – Das vorliegende Werk stellt sich die Aufgabe, eine Gesamtdarstellung der bis anhin bekannten experimentellen Daten über Präparation und Eigenschaften der nucleinsäurespezifischen Enzyme zu geben. Dies geschieht in den Kapiteln V bis VIII (Umfang rund 80 Seiten), während die Kapitel I bis IV sich ausschließlich mit Struktur, Darstellung und Eigenschaften der Nucleinsäuren befassen (Umfang rund 140 Seiten). Über die im Titel ebenfalls angekündigte Behandlung der Anwendung der Nucleasen zum Studium der Nucleinsäurestruktur sind im kurzen IX. Kapitel (7 Seiten) einige allgemeine Bemerkungen enthalten. Während die ausführliche und gründliche Behandlung aller bekannten Präparate von Endo- und Exonucleasen wohl zum erstenmal eine vollständige Übersicht über diese Enzymgruppe gibt, erscheint die diesem zweiten Teil des Werkes vorangehende detaillierte Behandlung von Präparation, physikalischen Eigenschaften und biologischen Funktionen der Nucleinsäuren nicht ganz dem Titel und dem Rahmen des Themas zu entsprechen, denn die hier zusammengestellten Angaben sind genauso und ausführlicher in den neuesten Handbüchern über Nucleinsäuren zu finden. Besonders fraglich erscheint der Wert der Abschnitte über die Funktion der Nucleinsäuren bei der Protein-synthese. Bei diesen fällt auf, daß die neuesten Literaturzitate von 1962 stammen, also gerade aus der Zeit, da die Entwicklung auf dem Gebiet des genetischen Code in stürmischer Bewegung war. Dies bedingt, daß das hier Gesagte heute zum Teil schon überholt ist. Die uneinheitliche Verwendung der Abkürzungen RNA – ARN und DNA – ADN auf der gleichen Seite (z. B. S. 31) wirkt störend. Im allgemeinen zeichnet sich das Werk durch klare Darstellungen, reichhaltige Tabellen und ein ausführliches Literaturverzeichnis aus.

H. P. von Hahn

*Standard Methods of Clinical Chemistry*, Vol. 4. Von D. SELIGSON. XIV + 261 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 7.50. – Nach mehrjährigem Unterbruch ist nun der vierte Band der *Standard Methods of Clinical Chemistry* erschienen. Die folgenden Methoden sind darin ausführlich dargestellt: Aminosäuren in Plasma und Urin durch gasometrische Ninhydrin-CO<sub>2</sub>-Methode (E. G. FRAME), turbidimetrische Bestimmung der Amylase (A. G. WARE, C. B. WALBERG und R. E. STERLING), Identifizierung von Nierensteinen durch Infrarot-Spektroskopie (B. KLEIN), spektrophotometrische Bestimmung von CO im Blut (J. S. AMENTA), Bestimmung des Serum-Caeruloplasmins (E. W. RICE), der Serum-Cholinesterase (H. J. WETSTONE und G. N. BOWERS), des Serum-Kupfers (E. W. RICE), der

Östrogene (R. HOBKIRK und A. METCALFE-GIBSON), der Ester-Fettsäuren und der Triglyceride im Serum (J. G. REINHOLD, V. L. YONAN und E. R. GERSHMAN), der Glucose, enzymatisch (F. W. FALES), der freien und konjugierten 17-Hydroxycorticosteroide im Urin (R. H. SILBER), der 5-Hydroxyindoleessigsäure im Urin (H. WEISSBACH), des Eiweiß gebundenen Serum-Jods (O. P. FOSS), des Serum-Eisens und der Eisenbindungs-Kapazität (T. J. GIOVANNIELLO und T. PETERS), der 17-Ketosteroide im Urin (R. E. PETERSON), der Lactat-Dehydrogenase (G. N. BOWERS), der Gesamt-Lipide in Blut und Serum (W. M. SPERRY), der Sauerstoff-Sättigung des Blutes (G. W. JOHNSTON), des anorganischen Phosphors (R. L. DRYER und J. I. ROUTH), des Serotonins (H. WEISSBACH), und schließlich die Bestimmung der Harnsäure (W. T. CARAWAY). Von besonderem Interesse ist auch ein kurzer Abschnitt über die Anwendung statistischer Methoden in der Klinischen Chemie (R. J. HENRY und R. L. DRYER). Wie schon die früheren Bände dieser Reihe füllt auch das vorliegende Buch eine Lücke im klinisch-chemischen Schrifttum. Die Anschaffung des Bandes ist für alle jene unerlässlich, die sich mit biochemischen Analysen in biologischem Material beschäftigen.

R. Richterich

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- An Introduction to Crystal Chemistry.* Von R. C. EVANS. Second Edition. XII + 410 Seiten. Cambridge University Press, London 1964. Gebunden 52 s. 6 d.
- Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1.* Von E. CLAR und R. SCHOENTAL. XXVIII + 488 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, und Academic Press, London/New York 1964. Gebunden DM 70.-.
- Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products.* Von A. I. SCOTT. International Series of Monographs on Organic Chemistry, Vol. 7. X + 443 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 84 s.
- Synthetic Fibers in Papermaking.* Von O. A. BATTISTA. X + 340 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 105 s.
- Crystalline Olefin Polymers.* Von R. A. V. RAFF und K. W. DOAK. *High Polymers*, Vol. XX, Part II. XIV + 675 Seiten. Interscience

- Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 169 s.
- Stöchiometrische Aufgabensammlung.* Von W. BAHRDT und R. SCHEER. Sammlung Göschen, Band 452. 8. Auflage. 119 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Broschiert DM 3.60.
- Règlements officiels existant dans les pays membres pour l'échantillonnage des engrais.* 55 Seiten. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 1964. Geheftet.
- Copolymerization.* Von G. E. HAM. *High Polymers, a series of Monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances*, Vol. XVIII. XVI + 939 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 207 s.
- Spectra-Structure Correlation.* Von J. P. PHILLIPS. X + 172 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 6.00.
- Fused Salts.* Herausgegeben von B. R. SUNDHEIM. McGraw Hill Series in Advanced Chemistry. X + 435 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York/San Francisco/Toronto/London 1964. Gebunden £ 7 8s. 6d.
- Recent Progress in Surface Science, Vol 1.* Herausgegeben von J. F. DANIELLI, K. G. A. PANKHURST und A. C. RIDDIFORD. XII + 414 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$16.00.
- Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology. A Tribute to R. S. MULLIKEN.* Herausgegeben von P.-O. LÖWDIN und B. PULLMAN. XIV + 578 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 22.00.
- Electronic Aspects of Biochemistry.* Proceedings of the International Symposium held at Ravello, Italy, September 1963. Herausgegeben von B. PULLMAN. XIV + 582 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$20.00.
- Organische Chemie.* Ein Lehrbuch für Naturwissenschaftler, Mediziner und Techniker. Von F. NERDEL. Zweite, völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 209 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Gebunden DM 18.-.
- Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives.* Von G. ZWEIF. Academic Press, New York/London 1964. Vol. II: *Insecticides*. XVIII + 619 Seiten. Gebunden \$ 23.00.-. Vol. III: *Fungicides, Nematocides and Soil Fumigants, Rodenticides and Food and Feed Additives*. XII + 237 Seiten. Gebunden \$ 12.00.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

**Musterkarte 3190:** ® *Cibalan- und Cibalanbrillant-Farbstoffe in der Wollfärberei.* In dieser neuen Dokumentation über Cibalan- und Cibalanbrillant-Farbstoffe ist das Färben von Wollkammzug, -garn und -stück zusammengefaßt. Sie ersetzt damit frühere Musterkarten, welche den einzelnen Verarbeitungsstadien der Wolle gewidmet waren. – Der Text befaßt sich vor allem mit den verschiedenen Färbeverfahren, wobei besonders auf das neue interessante ® *Albegal-CL-Verfahren* hingewiesen wird. – Der Illustrationsteil enthält Färbungen auf Kammzug, Garn und Stück in mehreren Abstufungen, hergestellt nach verschiedenen Färbeverfahren. Außerdem wird anhand eines Reservebandes das Reservierungsvermögen der einzelnen Farbstoffe auf 14 verschiedenen Substraten gezeigt. Eine ausführliche Echtheitstabelle sowie Kurven über das Ausziehverhalten und das Ausgleichsvermögen orientieren über alles Wissenswerte der einzelnen Farbstoffe. – Der Größe des Farbstoffsortimentes entsprechend, besteht die Musterkarte aus zwei Bänden, wovon Band I auch den Text enthält.

® *Uvitex CF flüssig und Uvitex CF konz. flüssig* stellen neue Handelsformen des bekannten optischen Aufhellers Uvitex CF konz. dar. Die neue Form gewährleistet eine einfachere Dosierung und erleichtert namentlich das Nachsetzen des Aufhellers auf Continue-Anlagen. Die beiden neuen Marken haben die gleichen Anwendungsgebiete und verhalten sich gleich wie Uvitex CF konz.: sie werden zum Aufhellen von Cellulose- und Polyamidfaserstoffen sowie von Wolle empfohlen und zeichnen sich durch kräftige, reine Nuancen, gute Lichtechtheit und sehr gute Waschechtheit aus. Bei der Anwendung ist zu beachten, daß Uvitex CF konz. flüssig doppelt so stark ist wie Uvitex CF flüssig.

® Registrierte Marke.

® *Arigal PMP*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein aktives Konservierungsmittel gegen oberflächlichen Schimmelbewuchs in verrottungssechten Ausrüstungen mit Arigal C. Das Produkt liegt in nichtstäubender, flüssiger Form vor. Es ist sehr wirksam und daher ökonomisch im Gebrauch. Bei der Anwendung wird es durch Arigal C hervorragend fixiert.

® *Phobotex FTN*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine sehr ausgiebige Phobotex-Marke, die auf Geweben aus Cellulose- und synthetischen Faserstoffen sehr gut waschechte Hydrophobiereffekte ergibt. Appreturen mit Phobotex FTN weisen einen angenehm weichen bis fülligen Griff auf. Phobotex FTN kann mit Kunstharzen und Fluorchemikalien kombiniert werden und dient ebenfalls als permanenter Weichmacher und permanente Griffkomponente.

® *Terasilbrillantblau 3RL mikrodispers Granulat* ist eine einheitliche, reine Blaumarke für die Färbung und den Druck von Polyesterfasern und deren Mischungen mit Baumwolle oder Wolle. Für Acetat- und Triacetatkunstseide ist der Farbstoff nur im Druck einsetzbar. Die Vorteile von Terasilbrillantblau 3RL mikrodispers Granulat liegen vor allem in der brillanten Nuance, in der hohen Lichtechtheit, im hohen Rendement, und – beim Färben von Wollmischungen – in der guten Wollreserve. Für den Druck auf Acetat- und Triacetatkunstseide ist die gute Abgasechtheit von Interesse. – Die Applikation erfolgt in der Färberei nach dem Hochtemperatur- oder dem Carrier-Verfahren, im Druck auf Polyesterfasern nach dem Dämpf- oder Thermofixier-Verfahren. Auf Acetat- und Triacetatkunstseide läßt sich der Farbstoff im Druck nach dem Dämpf-Verfahren, auf Triacetatkunstseide gegebenenfalls auch nach dem Thermofixier-Verfahren fixieren.

## Methods for the Isolation, Purification and Analysis of Glycoproteins—a Brief Review\*

By KARL SCHMID

Department of Biochemistry, Boston University School of Medicine, Boston University Medical Center, Boston (Mass.)

The glycoproteins, a very large group of conjugated proteins, which are widely distributed in nature, have recently become a focus of study in biochemical research (<sup>1-30</sup> refer to review articles on this subject). Glycoproteins are defined in this review as proteins that carry covalently-bound sugars. It is the convention to exclude

the nucleoproteins from this group of macromolecules.<sup>31</sup> The sugars often found in glycoproteins are galactose, mannose, fucose, glucose, glucosamine, galactosamine and sialic acids. Bacteria and plants contain in addition neuramic acid and many others sugars.<sup>32, 32a-f</sup> The amino group of glucosamine and galactosamine is generally acetylated, whereas sialic acid possesses one or more acetyl and/or glycolyl residues. Sialic acid is usually terminally located and often linked to galactose\*\*. The carboxylic group of sialic acid, whose average *pK* is 2.6,<sup>33</sup> is free and contributes greatly to the acidic nature of glycoproteins. The *pK* value of this acidic residue may vary greatly.<sup>34</sup> It should be realized that certain sugar-containing proteins are devoid of fucose (fetuin,<sup>35</sup> fibrinogen,<sup>36</sup>), while others are free of sialic acid (Gc-components<sup>37</sup>) and still others are lacking galactosamine ( $\alpha_1$ -acid glycoprotein<sup>38</sup>). Hexuronic acids are generally not found in this class of proteins, unless the mucopolysaccharide-protein complexes are considered as a special subgroup of the glycoproteins. The polypeptide moiety is composed of the known amino acids of proteins. Further, the collagens contain, in addition, hydroxyproline and hydroxylysine.

\*\* It is not yet known whether the linkage to this penultimate sugar is of the  $\alpha$ - or  $\beta$ -type.

\* Based on a lecture given at the Symposium on Structural Aspects of the Carbohydrate in Glycoproteins, 147th Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia (Pennsylvania), April 5-10, 1964.

<sup>1</sup> P. A. LEVENE, *Hexosamines and Mucoproteins*, Longmans, Green, London 1925.

<sup>2</sup> A. GRAVENSTUCK, *Ergeb. Physiol.* 28 (1929) 1.

<sup>3</sup> K. MEYER, *Advances Protein Chem.* 2 (1945) 249.

<sup>4</sup> K. MEYER, *Some Conjugated Proteins* (A Symposium), p. 64, Rutgers University Press, Rutgers (N. J.) 1953.

<sup>5</sup> D. AMINOFF, *Bull. Res. Council Israel* 4 (1954) 225.

<sup>6</sup> E. M. GREENSPAN, *Advances Internal Med.* 7 (1955) 101.

<sup>7</sup> M. F. JAYLE and G. BOUSSIER, *Exposés Ann. Biochim. Med.* 17 (1955) 157.

<sup>8</sup> P. W. KENT and M. W. WHITEHOUSE, *Biochemistry of the Amino-sugars*, Butterworth Scientific Publications, London 1955.

<sup>9</sup> J. SONNET, *Les glycoprotéines sériques a l'état normal et pathologique*, Editions Arscia, Bruxelles 1956.

<sup>10</sup> G. BISERTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 39 (1957) 93.

<sup>11</sup> J. MONTREUIL, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 39, Suppl. III (1957) 3.

<sup>12</sup> H. E. SCHULTZE, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 10 (Suppl.) (1958) 31, 135.

<sup>13</sup> Z. STARY, *Clin. Chem.* 3 (1957) 557.

<sup>14</sup> F. R. BETTELHEIM-JEVONS, *Advances Protein Chem.* 13 (1958) 35.

<sup>15</sup> T. C. LAURENT and B. BLOMBÄCK, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1875.

<sup>16</sup> M. SCHRÖNENBERGER, R. SCHMIDTBERGER and H. E. SCHULTZE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 741.

<sup>17</sup> R. J. WINZLER, *Ciba Foundation Symposium: Chemistry and Biology of Mucopolysaccharides* (WOHLSTENHOLME and O'CONNOR, eds.), p. 245, Little Brown & Co., Boston 1958.

<sup>18</sup> R. J. WINZLER, in *The Plasma Proteins* (F. W. PUTNAM, ed.), Vol. 1, p. 309, Academic Press, New York 1960.

<sup>19</sup> F. W. PUTNAM, in *The Plasma Proteins* (F. W. PUTNAM, ed.), Vol. 2, p. 345, Academic Press, New York 1960.

<sup>20</sup> H. E. SCHULTZE, K. HEIDE and H. HAUPT, *Naturwiss.* 48 (1961) 719.

<sup>21</sup> H. E. SCHULTZE, *Schweiz. Akad. Med. Wiss.* 17 (1961) 77.

<sup>22</sup> G. BASHANG, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 20 (1962) 202.

<sup>23</sup> G. EASTHAM, *J. Amer. Geriatric Soc.* 10 (1962) 633.

<sup>24</sup> C. D. WEST and R. HONG, *J. Pediatrics* 60 (1962) 430

<sup>25</sup> K. SCHMID, in *The Hexosamines* (R. W. JEANLOZ and E. A. BALAZS, eds.), Academic Press, in press.

<sup>26</sup> W. H. HITZIG, *Die Plasmaproteine in der Klinischen Medizin*, Academic Press, New York 1963.

<sup>27</sup> R. B. SPIRO, *New Eng. J. Med.* 269 (1963) 566.

<sup>28</sup> A. GOTTSCHALK, in *Comprehensive Biochemistry* (M. FLORKIN and E. H. STOTZ, eds.), p. 17, Elsevier Publishing Company, Inc., 1963.

<sup>29</sup> A. GOTTSCHALK, *Chemistry and Biology of Sialic Acids and Related Substances*, Cambridge University Press, 1960.

<sup>30</sup> R. W. JEANLOZ, *Advances Enzymol.* 25 (1963) 433.

<sup>31</sup> Joint Recommendations of the Physiological and Biochemical Committees on Protein Nomenclature, *J. Biol. Chem.* 4 (1908) XLVIII-LI.

<sup>32</sup> T. REICHSTEIN, *Advances Carbohydrate Chem.* 17 (1962) 65.

<sup>32a</sup> M. BURGER, *Bacterial Polysaccharides*, Charles C. Thomas, Springfield (Illinois) 1950.

<sup>32b</sup> Symposium, *Bacterial Endotoxins*, Institute of Microbiology, Rutgers-The State University, New Brunswick (New Jersey) September 4-6, 1963.

<sup>32c</sup> M. R. J. SALTON, *Microbial Cell Wall* (Ciba Lectures) John Wiley & Sons, New York 1961.

<sup>32d</sup> R. M. KRAUSE, *Antigenic and Biochemical Composition of Hemolytic Streptococcal Cell Walls*, *Bacteriol. Rev.* 27 (1963) 369.

<sup>32e</sup> O. WESTPHAL and O. LUDERITZ, *Angew. Chem.* 72 (1960) 881.

<sup>32f</sup> S. ROSEMAN, *Metabolism of Sialic Acids and D-Mannosamine*, *Federation Proc.* 21 (1962) 1075.

<sup>33</sup> L. SVENNERHOLM, in *Methods in Enzymology* (S. P. COLOWICK and N. O. KAPLAN, eds.), Vol. VI, p. 453, Academic Press, New York 1963.

<sup>34</sup> A. BETTELHEIM, private communication (1964).

<sup>35</sup> R. G. SPIRO, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 2860.

<sup>36</sup> K. SCHMID, in *Blood and Other Body Fluids* (P. L. ALTMAN and D. S. DITTMER, eds.), p. 55, Federation of American Societies for Experimental Biology, Washington (D. C.) 1961.

<sup>37</sup> H. CLEVE, J. H. PRUNIER and A. G. BEARN, *J. Exper. Med.* 118 (1963) 711.

<sup>38</sup> K. SCHMID, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 60.

With regard to the percentage of the carbohydrate moiety of glycoproteins, there exists a very wide range indeed (Table 1). In fact the percentage of carbohydrate covers essentially the entire spectrum from 0 to 100%. For instance, insulin is devoid of sugars and glycogen is free of amino acids. The blood group substances and acid mucopolysaccharides possess polypeptide chains that account for only a small percentage of the total weight and should not be classified as glycoproteins. Thus, the question arises which of these macromolecules should be termed glycoproteins and which polysaccharides or mucocompounds.<sup>38a</sup> In order to qualify some of these macromolecules as glycoproteins, two further criteria ought to be applied.

- (1) The typical properties of a protein must be retained and are not depressed or practically eliminated by the carbohydrate moiety.
- (2) The carbohydrate moiety of glycoproteins does not contain uronic acids, except the protein "complexes" of acid mucopolysaccharides, as mentioned above, or sulfate. However, the polypeptide moiety may contain sulfate or phosphate esters in its tyrosyl residues, such as the fibrinogens.<sup>39-41</sup>

Table 1. Carbohydrate Content of Glycoproteins

0	(Hemoglobin, Lysozyme, Insulin) Collagens
10	19 S $\gamma$ -Globulins
20	3 S $\alpha_2$ -Glycoproteins
30	$\alpha_1$ -Acid Glycoproteins
40	
50	
60	Neuramino-Glycoprotein Protein-Acid Mucopolysaccharide complexes
70	
80	Carbohydrate-rich $\alpha_1$ -Glycoprotein Blood group substances
90	
100	Acid Mucopolysaccharides (Glycogen)

### Isolation

Progress in any field of research depends upon several factors, one of which is the development of new methods. The aim of this brief review is not to discuss all techniques employed for the isolation of and the methods utilized for the measurement of the constituents of glycoproteins, but to indicate some general guide lines as to how the problem of isolating and characterizing glycoproteins should be solved. Important handbooks and chapters on isolation and characterization of these macromolecules are listed as references.<sup>1, 8, 42-70</sup>

<sup>38a</sup> H. E. SCHULTZE, in *Protides of the Biological Fluids*, (H. PEETERS, ed.), Elsevier, Amsterdam 1964, p. 289.

<sup>39</sup> B. BLOMBÄCK and A. HENSCHEN, *Klin. Wschr.* 41 (1963) 78.

<sup>40</sup> R. F. DOOLITTLE, L. LORRAND and A. JACOBSEN, *Biochim. Biophys. Acta* 69 (1963) 163.

<sup>41</sup> P. FANTL and H. A. WARD, *Biochim. Biophys. Acta* 65 (1962) 568.

If the human plasma proteins are studied, almost all of which appear to be glycoproteins except, for instance, albumin, 3S  $\gamma$ -globulins<sup>71</sup> and insulin, the starting material contains all proteins in the soluble state. However, if other tissues are investigated whose proteins are often in part in the insoluble state, the investigator must apply or invent conditions under which some or all proteins are rendered soluble.<sup>42</sup> Moreover, for the study of proteins it is a prerequisite to avoid conditions which might lead to denaturation of these macromolecules. Such conditions are heat, relatively extreme acidity or alkalinity, organic

<sup>42</sup> *Methods in Enzymology* (S. P. COLOWICK and N. O. KAPLAN, eds.), Academic Press, New York 1957.

<sup>43</sup> *Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse* (K. LANG and E. SWARTZ, eds.), Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963/1964.

<sup>44</sup> M. DIXON and E. C. WEBB, *Advances Protein Chem.* 16 (1961) 197.

<sup>45</sup> J. T. EDSALL, *Advances Protein Chem.* 3 (1947) 383.

<sup>46</sup> W. L. HUGHES, in *The Proteins* (H. NEURATH and K. BAILEY, eds.), Vol. IIB, p. 663, Academic Press, New York 1954.

<sup>47</sup> J. L. ONCLEY, in *Hormones in Human Plasma* (H. N. ANTONIADES, ed.), p. 3, Little Brown & Company, Boston 1960.

<sup>48</sup> *Advances in Protein Chemistry* (C. B. ANFINSEN, M. L. ANSON, J. T. EDSALL and F. RICHARDS, eds.), Academic Press, New York.

<sup>49</sup> *A Laboratory Manual of Analytical Methods of Protein Chemistry* (P. ALEXANDER and R. J. BLOCK, eds.), Pergamon Press, New York 1961.

<sup>50</sup> R. J. WINZLER, in *Methods in Biochemical Analysis* (D. GLICK, ed.), Vol. 2, p. 279, Interscience Publishers, Inc., New York 1955.

<sup>51</sup> *Methods in Carbohydrate Chemistry* (R. W. WISTLER and M. L. WOLFRAM, eds.), Academic Press, New York 1962.

<sup>52</sup> *Advances in Carbohydrate Chemistry* (M. L. WOLFRAM and R. S. TIPSON, eds.), Academic Press, Inc., New York.

<sup>53</sup> Z. DISCHE, in *Methods in Biochemical Analysis* (D. GLICK, ed.), Vol. 2, p. 313, Interscience Publishers, Inc., New York 1955.

<sup>54</sup> H. FRAENKEL-CONRAT, J. I. HARRIS and A. L. LEVY, in *Methods in Biochemical Analysis* (D. GLICK, ed.), Vol. 2, p. 359, Interscience Publishers, Inc., New York 1955.

<sup>55</sup> *The Plasma Proteins* (F. W. PUTNAM, ed.), Academic Press, New York 1960.

<sup>56</sup> *Comprehensive Biochemistry* (M. FLORKIN and E. H. STOTZ, eds.), Vol. 7 and 8, Elsevier Publishing Company, New York 1963.

<sup>57</sup> *The Proteins* (H. NEURATH, ed.), Academic Press, New York 1963.

<sup>58</sup> *The Proteins* (H. NEURATH and K. BAILEY, eds.), Academic Press, New York 1953.

<sup>59</sup> *Chemistry of Proteins* (S. AKABORI and S. MIZUSHIMA, eds.), Vol. 3, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo 1955.

<sup>60</sup> *Protides of Biological Fluids* (H. PEETERS ed.), Elsevier Publishing Company, New York 1958-1963.

<sup>61</sup> E. A. KABAT and M. M. MAYER, *Experimental Immunochemistry* (CHARLES C. THOMAS, Publisher), Springfield (Illinois) 1961.

<sup>62</sup> J. MONTREUIL and G. SPIK, *Microdosage de Glucides*, University of Lille (France) 1964.

<sup>63</sup> E. J. COHN and J. T. EDSALL, *Proteins, Amino Acids and Peptides*, Reinhold Publishing Corp., New York 1943.

<sup>64</sup> J. T. EDSALL and J. WYMAN, *Biophysical Chemistry*, Academic Press, New York 1958.

<sup>65</sup> J. L. BAILEY, *Techniques in Protein Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York 1963.

<sup>66</sup> H. A. SCHERAGA, *Protein Structure*, Academic Press, New York 1961.

<sup>67</sup> C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

<sup>68</sup> J. E. EASTOE and A. COURTIS, *Practical Analytical Methods for Connective Tissue Proteins* (Charles C. Thomas, Publisher), Springfield (Illinois) 1964.

<sup>69</sup> A. A. GREEN and W. L. HUGHES, in *Methods in Enzymology* (S. P. COLOWICK and N. O. KAPLAN, eds.), Vol. 1, p. 67, Academic Press, New York 1955.

<sup>70</sup> R. B. PENNELL, in *The Plasma Proteins* (F. W. PUTNAM, ed.), p. 9, Academic Press, New York 1960.

<sup>71</sup> S. TAKAHASHI and K. SCHMID, *Biochim. Biophys. Acta* 63 (1962) 343.

solvents, light, or detergents, to mention the most important ones. The glycoproteins should be preserved in their natural state. They should not be altered in their primary and secondary structure or, in the extreme case, grossly denatured.

It should be pointed out that, in contrast to certain beliefs, the carbohydrate moiety (units) of the glycoproteins does not render these proteins stable or prevent their denaturation. Glycoproteins are not sturdier than any other proteins just because some of them are not rendered insoluble when their aqueous solutions are brought to a boil! Also the solubility of these macromolecules is not increased by the carbohydrate units as compared with non-conjugated proteins of comparable molecular weights and composition. It is true, however, that many glycoproteins are very soluble at neutral pH's. The reason for this is that they carry a relatively large number of sialic acid residues which provide a high electrostatic net charge at neutrality. It is also true that some of these proteins are soluble, even if they are grossly denatured.  $\alpha_1$ -Acid glycoprotein denatured in a water-ethanol-ether mixture (1:1 v/v) remains soluble in this solvent.<sup>72</sup>

The problem of solubilizing certain extracellular proteins<sup>42</sup> may be illustrated by the following examples. To render collagens and keratins soluble, general rules derived from the study of the physical chemical properties of proteins are considered. The collagen of the skin of a growing normal animal is present in four different forms. Physiological NaCl solution will remove the most recently produced collagen. Slightly matured collagen can be brought in solution by increasing the ionic strength ( $I/2$ ) of the extracting solvent to about 0.5. (Globulins are rendered soluble by addition of salt, "salting-in"! ) A further part of the still insoluble collagen can be solubilized by changing the pH from 7 to 3.5 effecting a great increase in the electrostatic net charge. It is noted that the change in pH is more effective than the increase of  $I/2$  of the solvent. The remaining collagen is solubilized subsequently by its transformation to gelatin<sup>73-76</sup>. Keratin can be dissolved on either side of its isoelectric point but, because of its special properties, solution takes place only below pH 2.5 and above 12. As secondary reactions may occur at pH 12 the extraction is best carried out near pH 2.5.<sup>77, 78</sup>

A different problem is posed by bone and teeth.<sup>79</sup> Apatite must be removed first in order to make the

<sup>72</sup> K. SCHMID, unpublished data.

<sup>73</sup> J. GROSS, in *Connective Tissue* (Intercellular Macromolecules), p. 63, Little Brown & Company, Boston 1964.

<sup>74</sup> J. GROSS, in *Comparative Biochemistry* (A Comprehensive Treatise) (M. FLORKIN and H. S. MASON, eds.), p. 307, Academic Press, New York 1963.

<sup>75</sup> P. M. GALLOP, in *Connective Tissue* (Intercellular Macromolecules), p. 79, Little Brown & Company, Boston 1964.

<sup>76</sup> W. GRASSMANN, K. HANNIG and J. ENCEL, *Z. physiol. Chem.* 324 (1961) 284.

<sup>77</sup> A. G. MATOLTSY, *Nature* 201 (1964) 1130.

<sup>78</sup> A. G. MATOLTSY, in *Proceedings of Biology of the Skin and Hair Growth* (ANGUS and ROBERTSON), Sydney (Australia), in press.

matrix accessible for further study. Since the introduction of EDTA by SCHWARZENBACH, apatite can be dissolved to the largest extent at neutrality. Under such conditions the proteins are thought to be preserved in their natural state. Collagen is isolated subsequently as indicated above.

Cells and tissues require a different approach for the study of their constituents. Bacteria and yeast are known to have cell walls that are difficult to rupture. Besides various grinding techniques, treatment with ultrasonic vibrators and homogenizers, extrusion under high pressure appears to be most effective for this purpose.<sup>42</sup> Animal and plant tissues can be homogenized much easier than bacteria and yeast. For large-scale preparations it is best to use the pressure technique. In general, insoluble cell wall particles and the cell contents are obtained after separation by centrifugation.<sup>42, 43</sup> The cell wall fractions can be further degraded, chemically or enzymatically, to solubilize its constituents and make them accessible to further chemical studies. The cell contents consist of organelles (nuclei, mitochondria, microsomes, ribosomes, lysosomes and others) and the cytoplasmic soluble proteins. The use of density gradient in the separation of these particulates from each other proved to be particularly useful.

### Fractionation

The fractionation serves to separate glycoproteins or groups of similar glycoproteins from each other. The fractionation or separation of proteins is based on the difference in one of their properties of which the most important ones are solubility, isoelectric point, electrostatic net charge, size, sedimentation coefficient, density and adsorption. The most frequently utilized fractionation techniques, classical or modern, are matched with these properties in Table 2. Two points of general interest are worth mentioning: (1) The most effective separation of

Table 2. Fractionation of Proteins

Difference in property on which procedure is based	Fractionation Procedure
Solubility	Salting-out (precipitation) Salting-in (extraction) COHN'S Methods
Isoelectric point	Isoelectric precipitation Zone electrophoresis
Electrostatic net charge	Zone electrophoresis
Size	Gel filtration (Sephadex)
Sedimentation coefficient	Ultracentrifugation
Density	Flotation
Adsorption	Adsorption-Elution

<sup>79</sup> M. J. GLIMCHER, in *Biophysical Science* (A Study Program) (J. L. ONCLEY, ed.), p. 359, John Wiley & Sons, New York 1959.

proteins from each other and, therefore, the most effective purification is obtained if a combination of procedures is employed that is based on different principles. For instance: the initial separation by fractional precipitation with  $\text{AmSO}_4$  may be followed by ion exchange chromatography on DEAE-cellulose and then by gel filtration on Sephadex or by zone electrophoresis. (2) No method exists which permits the separation of glycoproteins from each other on the basis of differences in their carbohydrate content. Therefore, the preparative methods used in fractionating glycoproteins are those employed in protein chemistry in general.

Some of the classical procedures which were introduced fifty to sixty years ago are still in use. It is of great importance that only reagents may be added to a protein solution that can be removed subsequently without harming the protein. For instance, it has been known for many years that heavy metal ions form insoluble complexes with proteins, but because these metal ions could not be separated from the protein precipitate, one did not know whether or not the proteins had been denatured. Only through the relatively recent introduction of chelating agents, such as EDTA and ion exchange resins, has it become possible to remove such ions and to study further the precipitated proteins.

Fractional precipitation by high concentration of neutral salts such as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and phosphates, referred to as "salting-out," is often used with significant success, particularly as an initial fractionation. Nevertheless, it should be mentioned that the final purification of myoglobin by recrystallization, for instance, was achieved in high ionic strength pH 6 phosphate.<sup>80</sup> The pitfalls of the "high salt" methods have recently been discussed by DIXON and WEBB.<sup>44</sup> Mention should be made that dialysis against water often utilized for the removal of salt occasionally leads to denaturation. Dialysis should be carried out against very dilute salt solutions, for instance against 0.001 M NaCl. Glycine appears to be another stabilizer for certain proteins.<sup>81</sup> Lyophilization may also lead to denaturation which may be prevented by addition of stabilizing agents such as dextran-10<sup>81a</sup> or must be replaced, if possible, by concentration by negative pressure dialysis.

A much better separation generally results if the fractionation, that is to say precipitation or extraction, is carried out at low  $I/2$  in contrast to the relatively gross separation obtained by precipitation at high  $I/2$ . This was realized by COHN and coworkers and by KECKWICK whose procedures have been discussed in detail by EDSALL,<sup>45</sup> HUGHES,<sup>46</sup> ONCLEY<sup>47</sup> and PENNELL.<sup>70</sup> The solubility of a protein, like its electrostatic net charge, was found to be a function of pH, ionic strength, temperature, dielectric constant of the solvent, the presence

of organic solvent and of specific ions. Since the possibility exists that in presence of ethanol, even at low temperature, certain proteins might be altered, COHN eliminated ethanol completely in Method 12<sup>82</sup> and replaced it by heavy metal ions such as those of  $\text{Zn}(\text{Ala})_2$  and  $\text{Hg}(\text{Ala})_2$ . Ions of heavy metals form relatively insoluble complexes with proteins at concentrations between 10–20 mM, and often a surprisingly high specificity is observed. For instance, the low molecular weight, 3 S human plasma  $\alpha_2$ -glycoproteins could be separated from each other with the aid of  $\text{Ba}^{++}$ -ions (in presence of 25% ethanol at pH 6 and  $-5^\circ\text{C}$  to reduce the solubility).<sup>83</sup> At concentrations below 1 mM and above 30 mM these heavy metal ions effect salting-in of the protein.<sup>81</sup>

Instead of heavy metal ions, increasing concentrations of O-polyphosphate<sup>84</sup> or rivanol<sup>85</sup> have also been used successfully for the fractionation and isolation of proteins. Another group of procedures, very frequently employed in enzymology, is based on adsorption, especially on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca-phosphates and  $\text{BaSO}_4$ .

Perchloric acid precipitation has been used widely for special purposes in the study of blood. The seromuroid fraction comprises the serum proteins that are soluble in perchloric acid and are precipitated with phosphotungstic acid.<sup>50</sup> The major component of this fraction is  $\alpha_1$ -acid glycoprotein,<sup>86</sup> the minor components include haptoglobins, 3S  $\alpha_2$ -glycoproteins and many other proteins.<sup>86</sup> Because of the ease in preparing this protein fraction, the blood level of the seromuroid fraction has been determined in a very large number of disease states. It could be demonstrated that the changes in the blood concentration of this protein mixture are not of diagnostic value. For the sake of completeness, mention should be made that the term "glycoprotein" is occasionally used to refer to unknown serum proteins.

The modern methods are much more sophisticated. They are based to a large extent on the relatively detailed knowledge of proteins. Of the modern techniques, ion exchange chromatography on modified celluloses, which largely takes advantage of differences in the electrostatic net charge and was introduced by SOBER,<sup>87</sup> and gel filtration through Sephadex which takes advantage of differences in size of proteins and was introduced by PORATH and FLODIN,<sup>88, 89</sup> are probably the most important ones. The advantages of these well known procedures, such as high capacity, mild conditions, suitability

<sup>80</sup> J. KEILIN and K. SCHMID, *Nature* 162 (1948) 496.

<sup>81</sup> J. PORATH and N. UI, private communication (1964).

<sup>81a</sup> *Brochure on Dextran, Dextranulfates and DEAE-Dextran for Laboratory Use*, Pharmacia Fine Chemicals, Inc., New York 1964.

<sup>82</sup> D. M. SURGENOR, R. B. PENNELL, E. L. ALAMERI, W. H. BATCHELOR, R. K. BROWN, M. J. HUNTER and V. L. MANNICK, *Vox Sang.* 5 (1960) 272.

<sup>83</sup> K. SCHMID, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 742.

<sup>84</sup> H. NITSCHMANN, E. RICKLI and P. KISTLER, *Vox Sang.* 5 (1960) 231.

<sup>85</sup> E. W. BOETTCHER, P. KISTLER and H. NITSCHMANN, *Nature* 181 (1958) 490.

<sup>86</sup> H. E. SCHULTZE, K. HEIDE and H. HAUPT, *Clin. Chim. Acta* 7 (1962) 854.

<sup>87</sup> E. A. PETERSON and H. A. SOBER, in *Methods in Enzymology* (S. P. COLOWICK and N. O. KAPLAN, eds.), Vol. 5, p. 3, Academic Press, New York 1962.

<sup>88</sup> J. PORATH and P. FLODIN, *Nature* 183 (1959) 1657.

<sup>89</sup> J. PORATH, *Advances Protein Chem.* 17 (1962) 209.

for any scale, have been discussed extensively. Chromatography on Amberlite IRC-50 is often used with excellent results,<sup>90</sup> although the capacity of this resin to retain protein is far below that of DEAE-cellulose. Amberlite IRC-50 is particularly useful for the chromatography of relatively low molecular weight proteins (independent of their isoelectric points).<sup>91, 92</sup> By selecting the conditions of chromatography so that the protein to be purified is not retained and the proteinaceous impurities are adsorbed, the recovery may be as high as 95%.<sup>90</sup> Zone electrophoresis, a separation procedure which is also based on differences in electrostatic net charge of the proteins, is widely employed for preparative purposes in small and medium scale operations.<sup>92</sup> As supporting media paper powder, starch granules, agar and polyvinyl chloride, etc. are used. Precaution must be taken that the protein derived from starch or the amino acids from paper are not analyzed! Paper electropherograms used for analytical purposes may be stained for the polypeptide moiety, preferably with amidoblack 10B (because the color of this dye is independent of pH), for the carbohydrate moiety, namely its sialic acid residues, by the periodic acid-Schiff stain<sup>93</sup> and for lipids with oil red or Sudan black. Electrophoresis in gels, such as starch gel and cyanogum, are also utilized primarily for analytical purposes, although attempts to employ these procedures for preparative purposes have been described.<sup>93a</sup> The resolution of these methods is so high that genetically determined variants<sup>93b, 93c</sup> such as those of isoenzymes,<sup>94</sup>  $\alpha_1$ -acid glycoproteins<sup>94a</sup> and haptoglobins<sup>95</sup>, can be separated from each other. Of particular interest for analysis<sup>96-98</sup> is the micromodification of starch gel electrophoresis requiring approximately 0.02 mg of a protein mixture. Ultracentrifugation, although extensively employed, often yields a poor resolution. Normal human plasma which contains over 150 different proteins<sup>99</sup> resolves into only three peaks! However, removal of large particles such as ribosomes, viruses, macroglobulins, etc. is easily achieved by this technique. The use of cetyl-pyridinium bromide for precipitating high molecular weight mucoproteins and mucopolysaccharides offers particular advantages.

<sup>90</sup> K. SCHMID, M. B. MACNAIR and A. F. BÜRGI, *J. Biol. Chem.* 230 (1958) 853

<sup>91</sup> C. H. W. HIRS, in *Methods in Enzymology* (S. P. COLOWICK and N. O. KAPLAN, eds.), Vol. 1, p. 113, Academic Press, New York 1955.

<sup>92</sup> P. FLODIN and J. PORATH, *Biochim. Biophys. Acta* 13 (1954) 175.

<sup>93</sup> W. MACGUCKIN and B. F. MCKENZIE, *Clin. Chem.* 4 (1958) 476.

<sup>93a</sup> K. MARRAY, *Anal. Biochem.* 3 (1962) 415.

<sup>93b</sup> H. CLEVE and G. A. BEARN, *Progress in Medical Genetics* 3 (1962) 64.

<sup>93c</sup> H. BAITSCH, H. RITTER, H. W. GOEDDE and K. ALTLAND, *Vox Sang.* 8 (1963) 594.

<sup>94</sup> *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 94 (1961) 655.

<sup>94a</sup> K. TOKITA and K. SCHMID, *Nature* 200 (1963) 266.

<sup>95</sup> O. SMITHIES, *Advances Protein Chem.* 14 (1959) 65.

<sup>96</sup> J. A. DAAMS, *J. Chromatogr.* 10 (1963) 450.

<sup>97</sup> H. MOURAY, J. MORETTI and J. M. FINE, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 43 (1961) 993.

<sup>98</sup> L. KORNGOLD, *Anal. Biochem.* 6 (1963) 47.

<sup>99</sup> H. E. SCHULTZE, in *Sitzungsbericht der Gesellschaft zur Förderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg, 1963*, p. 1.

If the solution contains lipoproteins which are known to possess mannose, galactose, hexosamine, sialic acid and fucose,<sup>35</sup> its density is increased to such a value that all or a desired fraction of the lipoproteins are floated by ultracentrifugation. For the subsequent separation of the lipoproteins from each other, distribution in a density gradient is employed.<sup>100-102</sup>

With regard to fractionation of proteins, the following question should be answered. Considering the problem of separating proteins from each other, one certainly has to reflect upon the method which should be selected. Obviously, one cannot expect to try out all available procedures. After a clear formulation of the problem and some experience, one usually will have an idea as to which methods should be tried first. Based on the obtained results it is often easily possible to make appropriate corrections. The progress of purification is judged by the change of a property of the protein fractions isolated at different stages of separation, such as the increase of an enzymatic or hormonal activity, the decrease of the electrophoretic heterogeneity or the change in content of Fe or C- and N-terminal amino acids.

#### Criteria of Purity of a Protein Preparation

A protein preparation which is believed to be pure must be analyzed for homogeneity. Further, it must be established if the protein exists in its native form. Because of the complexity of the protein molecules, as many criteria of purity as possible must be applied.<sup>45, 47</sup> Based on chemical properties the protein preparation must appear homogeneous as judged by analyses for terminal amino acid and sugar residues. Based on physical chemical properties, the preparation must appear monodisperse as judged by ultracentrifugation and electrophoresis and by chromatography within the pH range of the stability of the protein. It should be noted that these three techniques effect a relatively limited resolution power. If starch gel electrophoresis is used, impurities can easily be distinguished from variants of certain protein preparations. Immuno- and gel electrophoresis are probably much more sensitive than analysis by solubility for the detection of proteinaceous impurities. Purification must be carried on until, for instance, maximum possible biological activity is obtained. Crystallization, often difficult to achieve and of extreme importance for x-ray analysis, is not a criteria of purity.

The chief procedures by which it is possible to establish whether a protein is native or denatured are briefly discussed in the following. In general, denaturation is accompanied by aggregation of the protein molecules. Con-

<sup>100</sup> O. F. DE LALLA and J. W. GOFMAN, in *Methods of Biochemical Analysis* (D. GLICK, ed.), Vol. 1, p. 459, Interscience Publishing Co., New York 1954.

<sup>101</sup> J. L. ONCLEY, in *Brain Lipids and Lipoproteins* (J. FOLCH-PI, ed.), p. 1, American Elsevier Company, New York 1963.

<sup>102</sup> F. R. N. GURD, in *Lipide Chemistry* (D. J. HANAHAN, ed.), p. 260, John Wiley & Sons, Inc., New York 1960.

Table 3. Hydrolysis of Glycoproteins

Ranges of Reasonable Hydrolysis Conditions	
Sialic acids	0.025 — 0.2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80°, 1 hr
Fucose	0.1 — 1.0 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100°, 30–60 min (4 hrs)
Galactose } Mannose }	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100°, 1–8 hrs
Hexosamines	2–4 N HCl, 100°, 4–16 hrs
Amino Acids	6 N HCl, 100°, 24–72 hrs

sequently, components with high sedimentation coefficients are observed on ultracentrifugation. The solubility is decreased, the viscosity and the negative optical rotation are increased. The trough at 233 m $\mu$  due to the Cotton effect, an expression of the  $\alpha$ -helix, disappears.<sup>102 a</sup> On starch gel electrophoresis a poor separation into several bands may be observed. Finally, the biological activity is decreased or lost. However, in general, no change in the chemical composition takes place during denaturation. With regard to the special proteins, the collagens, denaturation represents transition to gelatin or, more precisely, rupture into the  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -components<sup>73–75</sup> and, thus, reduction in molecular size. Therefore, the viscosity and negative optical rotation decrease greatly, whereas the sedimentation coefficient increases slightly.

#### Analysis of Glycoproteins

For the qualitative analyses of the constituents of glycoproteins, hydrolysis with increasing concentrations of acid for increasing periods of time is carried out.

The ranges of conditions for the liberation of the different constituents are given in Table 3. Sialic acid is released first. Depending on the linkage of the sialic acid residue, the stability toward hydrolysis is known to vary greatly.<sup>103</sup> Increasingly stronger conditions are required for the release of fucose, galactose, mannose and hexosamine. As can easily be seen, overlapping occurs in liberating the different sugars. Occasionally, in order to quickly determine the number of different monosaccharides present in a glycoprotein, hydrolysis in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 100°C for 5 hours is employed. Enzymes which cleave off these monosaccharides have been described by many investigators. Neuraminidases are the most widely used at present. Fucosidase, galactosidase, mannosidase and N-acetyl glucosaminidase preparations have been employed. Even acetyl residues can be removed enzymatically from certain compounds.<sup>104</sup> Some of the peptides, particularly those of valine and isoleucine, require the most drastic conditions for complete release of their amino acids.<sup>105</sup> Proteolytic enzymes with extremely broad specificity, such as pronase, are known to be capable of

completely splitting the polypeptide chain of certain proteins to free amino acids and small peptides.

The obtained series of hydrolysates are analyzed qualitatively for the different monosaccharides.<sup>51</sup> This can be achieved by chromatography on paper<sup>106–108</sup> or on columns<sup>109</sup> or by gas liquid partition chromatography.<sup>110</sup> The different sialic acids may be separated from each other by column chromatography.<sup>29</sup> The procedure of STOFFYN and JEANLOZ for the identification of certain amino sugars should be mentioned.<sup>111</sup> Further, some hexosamines can be separated by the procedures of GARDELL<sup>112</sup> and YOSIZAWA,<sup>113</sup> by paper chromatography<sup>114</sup> or by chromatography of the acetyl derivatives on paper<sup>115, 116</sup> impregnated with Na-tetraborate.<sup>117</sup> Thin layer chromatography and thin layer electrophoresis become more and more important for the separation of sugars and amino acids.<sup>118–121</sup> After identification of the constituents of glycoproteins, the hydrolysis conditions are determined that lead to the maximum recovery of each monosaccharide and amino acid.

For the quantitative analysis of the glycoprotein, methods based on color reactions are utilized. These procedures are described in detail in the handbooks indicated above.<sup>8, 42, 43, 45–68</sup> Critical evaluation of such techniques, and particularly discussions as to their specificity, are presented in the corresponding chapters. Four points should be emphasized: (1) In general, these color reactions are relatively unspecific. An exception is perhaps the thiobarbituric acid method for the determination of sialic acid (see below). (2) Nevertheless, satisfactory specificity of some of these procedures is achieved when applied to glycoproteins, because the carbohydrate moiety of these proteins consists of a very limited number of types of monosaccharides. (3) In addition, separation of the constituents to be analyzed (amino acids, peptides and other substances) is often carried out prior to actual quantitation. (4) The quantitative determination is further improved if appropriate standards are employed, as it is known that the intensity of color

<sup>102 a</sup> E. R. BLOUT, Sixth International Congress of Biochemistry, New York 1964; Abstract II-126.

<sup>103</sup> R. A. GIBBON, *Biochem. J.* 89 (1963) 380.

<sup>104</sup> D. M. MARCUS, E. A. KABAT and G. SCHIFFMAN, *Biochemistry* 3 (1964) 437.

<sup>105</sup> G. TRISTRAM, *Advances Protein Chem.* 18 (1963) 227.

<sup>106</sup> I. SMITH, *Chromatography and Electrophoretic Techniques*, Interscience Publishers, New York 1960.

<sup>107</sup> E. LEDERER and M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier Publishing Company, New York 1957.

<sup>108</sup> H. M. RAUEN, *Biochemisches Taschenbuch*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964.

<sup>109</sup> K. ANNO and N. SENO, in *Experimental Chemistry* (Japanese Chemical Society, ed.), p. 333, Maruzen Publishing Co., Tokyo 1957.

<sup>110</sup> C. T. BISHOP, in *Methods in Biochemical Analysis* (D. GLICK, ed.), Vol. 10, p. 1, Interscience Publishers, New York 1962.

<sup>111</sup> P. J. STOFFYN and R. W. JEANLOZ, *Arch. Biochem. Biophys.* 52 (1954) 373.

<sup>112</sup> S. GARDELL, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 201, 207.

<sup>113</sup> Z. YOSIZAWA, *Tohoku J. Exper. Med.* 74 (1961) 69.

<sup>114</sup> J. E. KIRK and M. DYRBYE, *J. Gerontol.* 12 (1957) 13.

<sup>115</sup> S. ROSEMAN and I. DAFNER, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1743.

<sup>116</sup> E. CABIB, L. F. LELOIR and C. E. CARDINI, *J. Biol. Chem.* 203 (1953) 1055.

<sup>117</sup> A. OHKUMA, *Proc. Japan Acad.* 38 (1962) 562.

<sup>118</sup> C. J. PFEIFER, *Microchim. Acta* 3 (1962) 529.

<sup>119</sup> C. G. HONNEGER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 173.

<sup>120</sup> E. STAHL, *Arch. Pharmaz.* 292 (1959) 415.

<sup>121</sup> G. PASTUSKER and H. TRINKS, *Chemiker-Z.* 86 (1962) 135.

Table 4. Quantitative Analysis of the Constituents of Glycoproteins. Recommended Methods

Constituents	Methods
Sialic acids	Thiobarbituric acid Resorcinol Direct Ehrlich
Fucose	Cysteine-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Neutral hexoses	Anthrone Orcinol SOMOGYI-NELSON
Hexosamines	ELSON-MORGAN HNO <sub>2</sub> -indole
Acetyl	Methylester-Hydroxylamine-FeCl <sub>3</sub>
Polypeptide moiety	Biuret LOWRY-FOLIN Extinction coefficient Automatic amino acid analyzers

produced by a given procedure differs greatly for the different sugars.<sup>122</sup> If carbohydrates are to be determined in a dialysate, it should be realized that Visking dialysis tubings had released glycerol which leads to erroneous results, if the orcinol or resorcinol-disulfonic acid procedures are utilized. These findings point again to the necessity of employing the most specific techniques available.<sup>124 a</sup>

The procedures which are often used for the quantitative determination of sugars and amino acids are indicated in Table 4. As mentioned before, sialic acid may be measured by the highly, but not absolutely specific, thiobarbituric acid method.<sup>123, 124</sup> However, since N-glycolyl-neuraminic acid gives a much lower color yield, 62%,<sup>103</sup> than the N-acetyl compound, the total content of neuraminic acid is estimated by the direct Ehrlich's reaction<sup>125</sup> or by the direct resorcinol reaction.<sup>126</sup> These methods have been discussed by GOTTSCHALK.<sup>29</sup> It should be noted further that certain breakdown products of sialic acid<sup>103, 127-129</sup> and other substances, including ascorbic acid and deoxyribose will interfere with the thiobarbituric acid method. The glycolyl and acetyl residues are determined by special procedures.<sup>29, 103, 130, 131</sup> Fucose is assessed by DISCHE's cysteine-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> technique.<sup>50, 51</sup> The total amount of neutral hexoses is measured either by the anthrone, orcinol, or

the SOMOGYI-NELSON method.<sup>35, 132, 133</sup> Paper and column chromatography are used for the determination of the ratio of certain neutral hexoses.<sup>38</sup> For the measurement of the hexosamines the ELSON-MORGAN<sup>124 a</sup> and DISCHE-BORENFREUND<sup>134</sup>-YOSIZAWA<sup>135</sup> techniques are usually employed. Special procedures for the determination of certain carbohydrate constituents are found in the mentioned handbooks (especially<sup>42, 51</sup>). The content of each sugar should be determined, whenever possible, by two independent techniques. The analysis of the carbohydrate moiety is usually reported as percentage of free monosaccharides. However, an effort should be made to express such results as monosaccharide residues, as is the custom in reporting the amino acid analysis. The determination of the sugars of glycoproteins is further complicated because on acid hydrolysis the monosaccharides are liberated at greatly different rates and destroyed to varying percentages. Moreover, the destruction of the free sugars also depends on the amino acid composition of the polypeptide moiety. To resolve this problem of the over-all recovery, the use of isotopically labelled free sugars and kinetic treatment of the sugar analyses have been proposed.<sup>138 a</sup> The polypeptide moiety is determined by the biuret<sup>136</sup> or LOWRY-FOLIN method.<sup>35, 137, 138</sup> The biuret value of certain proteins may vary greatly.<sup>106</sup> For example, collagen yields only 50% and  $\alpha_1$ -acid glycoprotein 66%<sup>38</sup> of the color produced by the same amount of bovine serum albumin. The amino acids are quantitated by an automatic amino acid analyzer, based on the principle of MOORE and STEIN, or by gas chromatography.<sup>137-139</sup> The ratio of tyrosine to tryptophan can be determined from the absorption curve of a protein dissolved in 0.1 N NaOH.<sup>140, 141</sup> Free sulfhydryl groups are measured by titration with *p*-hydroxy-mercuri-benzoate or Ag-ions.<sup>141, 142</sup> Cystine (and cysteine) is best quantitated after performic acid oxidation by the automatic amino acid analyzer.

#### Acknowledgment

Some of the studies reported in this review were supported by grants from Eli Lilly Company, Indianapolis, National Science Foundation (GB-611), and U.S. Public Health Service (GM-10374).

- <sup>122</sup> J. MONTREUIL and G. SPIK, *J. Pharmac. Belg.* (new series) **18** (1963) 529.  
<sup>123</sup> L. WARREN, *J. Biol. Chem.* **234** (1959) 1971.  
<sup>124</sup> D. AMINOFF, *Biochem. J.* **81** (1960) 384.  
<sup>124 a</sup> S. A. BARKER, G. I. PARDOE, M. STACEY and J. W. HOPTON, in *Protides of the Biological Fluids* (H. PEETERS, ed.), Elsevier, Amsterdam 1964, p. 287.  
<sup>125</sup> I. WERNER and L. ODIN, *Acta Soc. Med. Upsalia* **57** (1952) 230.  
<sup>126</sup> L. SVENNERHOLM, *Biochim. Biophys. Acta* **24** (1957) 604.  
<sup>127</sup> E. H. THIELE and J. W. HUFF, *Arch. Biochem. Biophys.* **104** (1964) 468.  
<sup>128</sup> R. G. SPIRO, *J. Biol. Chem.* **239** (1964) 567.  
<sup>129</sup> J. D. KARKAS and E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem.* **239** (1964) 949.  
<sup>130</sup> E. KLENK and G. UHLENBRUCK, *Hoppe-Seyler Z. Physiol. Chem.* **307** (1957) 266.  
<sup>131</sup> J. LUDOWIG and A. DORFMAN, *Biochim. Biophys. Acta* **38** (1960) 212.

- <sup>132</sup> N. NELSON, *J. Biol. Chem.* **153** (1944) 375.  
<sup>133</sup> M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.* **160** (1945) 61.  
<sup>134</sup> Z. DISCHE and E. BORENFREUND, *J. Biol. Chem.* **184** (1950) 517.  
<sup>135</sup> J. MEHL, *J. Biol. Chem.* **157** (1945) 173.  
<sup>136</sup> O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR and R. J. RANDALL, *J. Biol. Chem.* **193** (1951) 265.  
<sup>137</sup> P. A. CRUICKSHANK and J. C. SHEEHAN, *Anal. Chem.* **36** (1964) 1191.  
<sup>138</sup> D. E. JOHNSON, S. J. SCOTT and A. MEISTER, *Anal. Chem.* **33** (1961) 669.  
<sup>138 a</sup> A. NEUBERGER, Sixth International Congress of Biochemistry, New York 1964, Abstract II-105.  
<sup>139</sup> S. MAKISUMI and H. A. SAROFF, *J. Chromatogr.*, in press.  
<sup>140</sup> W. L. BENCZE and K. SCHMID, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1193.  
<sup>141</sup> A. LIGHT and E. L. SMITH, in *The Proteins* (H. NEURATH, ed.), Vol. 1, p. 10, Academic Press, New York 1963.  
<sup>142</sup> R. BENESCH, R. E. BENESCH, P. D. BAYER, I. M. KLOTZ, W. R. MIDDLEBROOK and A. G. SZENT-GYÖRGI, *Sulfur in Proteins*, Academic Press, New York 1959.

## Quelques développements modernes en polarographie\*

Par E. T. VERDIER

Laboratoire de Chimie Générale II, Faculté des Sciences, Montpellier

### Summary

After an introduction stressing the advantage of the dropping mercury electrode over any other small electrode attention is drawn to the development in the theoretical interpretation of current-voltage curves in the case of irreversible, kinetic and catalytic processes.

Some recent developments in polarography are then reviewed in an endeavour to show the widening field now covered by this technique. The different aspects dealt with are the following:

- polarography in organic chemistry,
- applications in biochemistry, medicine and pharmacy,
- derivative polarography,
- the importance of adsorption at the mercury solution interphase.

### Généralités

Avant d'aborder quelques développements récents en polarographie, dont le choix a été nécessairement arbitraire étant données toutes les ramifications de cette technique, il est opportun de rappeler, très brièvement quelques-uns des principes à la base de cette méthode.

#### Utilisation d'une électrode à gouttes

Parmi les avantages normalement cités dans les traités de polarographie<sup>1-9</sup> justifiant l'utilisation d'une électrode à gouttes de mercure, il en est un qui parfois n'est peut-être pas suffisamment souligné: le fait que seulement dans le cas de cette électrode on puisse facilement obtenir des courants-limites, qui soient indépendants du temps d'électrolyse abstraction faite, évidemment d'électrodes à convection.

En effet, on peut montrer, comme l'a clairement résumé DELAHAY<sup>10</sup>, que le courant de diffusion  $i_d$  en am-

pères, est donné suivant les cas, par une des relations suivantes:

diffusion vers une électrode plane:

$$(1) \quad i_{d_p} = n F D^{1/2} C A / \pi^{1/2} t^{1/2};$$

diffusion vers une électrode sphérique:

$$(2) \quad i_{d_s} = n F D^{1/2} C A / \pi^{1/2} t^{1/2} + n F A D^{1/2} C / r_0;$$

diffusion vers une électrode à gouttes:

$$(3) \quad i_{d_{Hg}} = n F D^{1/2} C m^{2/3} t_g^{1/6};$$

où  $n$  = le nombre de FARADAY de la réaction de décharge,

$F$  = le faraday exprimé en coulombs,

$D$  = le coefficient de diffusion caractéristique de l'ion qui se décharge exprimé en  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ,

$C$  = la concentration de l'ion en millimole/ml,

$A$  = l'aire de l'électrode en  $\text{cm}^2$ ,

$t$  = le temps d'électrolyse en secondes,

$r_0$  = le rayon de l'électrode,

$t_g$  = le temps de goutte en secondes,

$m$  = le poids de mercure qui s'écoule du capillaire en  $\text{g}/\text{sec}$ ,

et où  $\pi$  a sa signification habituelle.

On note donc que si dans le cas d'une diffusion linéaire vers une électrode plane le courant tend vers zéro avec le temps (et il en est de même pour la diffusion cylindrique<sup>10</sup>), dans le cas d'une électrode sphérique où de nouveau on considère que l'électrolyte s'étend indéfiniment dans une direction normale à l'électrode, on atteint après un certain temps une valeur constante pour le courant. Il faut cependant attendre au moins 1000 sec pour une électrode d'un rayon 0,01 cm avant que le courant soit quasi constant, c'est-à-dire pour que le rapport du deuxième terme au premier dans l'équation (2) soit de l'ordre de 95%.

Dans le cas de l'électrode à gouttes pour laquelle le courant de diffusion est donné par l'équation (3) (Equation d'ILKOVIC<sup>11</sup>) il s'agit d'un courant moyen et non d'un courant instantané. On pourrait donc songer à d'autres méthodes basées sur le même principe d'une mesure d'un courant moyen pour une période d'électrolyse de quelques minutes (pour éviter des effets secondaires de convection), qui devraient donner des résultats semblables mais qui ne nécessiteraient par une électrode à gouttes. Cependant de tels procédés n'offriraient certainement pas la simplicité du dispositif de l'électrode à mercure où l'on revient à l'état initial de l'électrolyse avec chaque goutte.

#### Courbe courant-tension

L'équation pour la courbe complète courant-tension obtenue avec une électrode à gouttes de mercure dans le cas d'une réaction réversible où l'apport de la subs-

\* Présenté à la Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne, le 11 mai 1964.

<sup>1</sup> J. HEYROVSKY, *Polarographie, theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode*, Verlag Springer, Vienna 1941.

<sup>2</sup> J. HEYROVSKY, *Polarographisches Praktikum*, Verlag Springer, Berlin 1960, 2<sup>e</sup> édition.

<sup>3</sup> I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New York 1952.

<sup>4</sup> L. MEITES, *Polarographic Techniques*, Interscience, New York 1955.

<sup>5</sup> G. W. C. MILNER, *The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*, Longmans, London 1957.

<sup>6</sup> O. H. MULLER, *The Polarographic Methods of Analyses*, Chemical Education Publ. Co., Easton (Pa.) 1951.

<sup>7</sup> M. VON STACKELBERG, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Verlag de Gruyter, Berlin 1950.

<sup>8</sup> E. T. VERDIER, Les principes et applications de la méthode polarographique d'électro-analyse, *Actual. Sci. Ind.* No 958 (1943).

<sup>9</sup> P. ZUMAN, *Organic Polarographic Analysis*, Pergamon Press, Oxford 1964.

<sup>10</sup> P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York 1954.

<sup>11</sup> D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 6 (1934) 498; *J. Chim. Physique* 35 (1938) 129.

tance réduite dépend uniquement de la diffusion, peut être facilement établie. Ceci a été fait en premier lieu en 1934 par HEYROVSKY et ILKOVIC<sup>12</sup> et ils ont montré par la même occasion toute l'importance du potentiel de demi-palier en polarographie. Leur équation est la suivante :

$$(4) \quad E = E_{1/2} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_d - i},$$

où  $E$  = le potentiel de la cathode pour un courant moyen  $i$ ,

$E_{1/2}$  = le potentiel de demi-palier,

$i_d$  = le courant de diffusion.

Cette relation a été vérifiée par de très nombreux travaux dans ce domaine dont les premiers sont ceux de TOMES<sup>13</sup>, KOLTHOFF et LINGANE<sup>14</sup> et LINGANE<sup>15</sup>.

Par ailleurs, il est également possible de déduire des équations semblables pour l'oxydation d'un ion<sup>12</sup>, les courants de dépolarisation anodique dus à la formation de sels de mercure insolubles<sup>12</sup>, la réduction d'un complexe métallique<sup>15-17</sup>, la réduction d'un composé organique<sup>12</sup> et la décharge de l'hydrogène<sup>18</sup>.

Il existe cependant de nombreux cas où une équation du type (4) ne rend pas compte de la forme de la courbe et où la réaction à l'électrode ne dépend pas uniquement d'une décharge ou réduction réversible. En effet, on peut considérer d'une façon générale que la réduction (oxydation) d'un ion ou d'un corps quelconque à l'électrode dépend en réalité de trois étapes, l'une ou deux d'entre elles pouvant faire défaut, soit :

Une réaction chimique qui précède l'acte électrochimique qui donne la substance réductible O :



Le transfert d'électrons :



Une réaction chimique postérieure au transfert d'électrons :



Un certain nombre de cas se présentent immédiatement car le processus que l'on enregistre à l'électrode dépendra des vitesses respectives de ces trois étapes.

#### a) Les réactions chimiques sont très rapides ou inexistantes

La décharge (réduction ou oxydation) dépend uniquement de la vitesse de transfert des électrons, il existe alors deux possibilités :

1. Le transfert est très rapide par rapport au temps de formation de la goutte. On considère alors en polaro-

graphie que la réaction est réversible. La courbe correspond à celle donnée ci-dessus (équation 4).

2. La décharge est lente. Le processus est considéré comme irréversible. La forme de la courbe est différente<sup>19</sup>.

#### b) Les réactions chimiques sont lentes par rapport à la réaction de transfert

Ici, suivant la valeur du rapport : vitesse de la réaction chimique / vitesse de diffusion, il est possible de concevoir différents cas<sup>19, 20</sup> où le courant dépend soit de la diffusion soit de la réaction chimique. On peut obtenir des courants qui sont indépendants de la diffusion, quand la vitesse de la réaction chimique est suffisamment grande pour compenser les variations de concentration dans toute la zone diffuse au voisinage de l'électrode excepté dans une très petite région connue sous le nom de «couche de réaction» où un équilibre s'établit entre la diffusion et la vitesse de réaction. Il s'agit d'un *courant cinétique*.

#### c) La deuxième réaction chimique conduit à la formation des produits réductibles (Y ou O)

Le courant ainsi formé est beaucoup plus grand que le courant correspondant de diffusion pour une concentration équivalente. Il s'agit d'un *courant catalytique*.

#### Réaction irréversible

L'élaboration d'équations rendant compte du courant dans le cas où le transfert d'électrons est irréversible, pour des courants cinétiques ou des courants catalytiques, date d'une époque comparativement récente et représente certainement un des plus importants développements en polarographie théorique.

C'est KOUTECKY<sup>22</sup> qui, le premier, a résolu le problème d'une façon exacte permettant d'exprimer le courant en fonction du potentiel appliqué.

L'équation est d'une forme assez compliquée. Elle dépend d'un paramètre qui tient compte de la constante de vitesse directe de la réaction électrochimique, du temps de goutte, et de la constante de diffusion. Ce paramètre connu sous le nom de paramètre de KOUTECKY est donné dans des tables<sup>22, 10</sup> en fonction du rapport  $i/i_d$  où  $i$  est le courant à un potentiel donné et  $i_d$  le courant si la diffusion seulement est déterminante. On peut à partir de ces valeurs rendre compte de la forme de la courbe, calculer la constante de vitesse de la réaction

<sup>12</sup> J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 7 (1935) 198.

<sup>13</sup> J. TOMES, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 9 (1937) 12, 81, 150.

<sup>14</sup> I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Chem. Rev.* 24 (1939) 1.

<sup>15</sup> J. J. LINGANE, *Chem. Rev.* 29 (1941) 1; *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 976 et 2099.

<sup>16</sup> J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 7 (1935) 7.

<sup>17</sup> M. VON STACKELBERG et M. VON FREYHOLD, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 120.

<sup>18</sup> J. HEYROVSKY, *Chem. Rev.* 24 (1939) 125.

<sup>19</sup> P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1430.

<sup>20</sup> R. BRDICKA, V. HANUS et J. KOUTECKY, dans *Progress in Polarography*, par P. ZUMAN et I. M. KOLTHOFF, 2 volumes, Interscience, New York 1962, chapitre 7 p. 145.

<sup>21</sup> R. BRDICKA, dans *Advances in Polarography*, par I. S. LONGMUIR, 3 volumes, Pergamon Press, Oxford 1960, p. 665.

<sup>22</sup> J. KOUTECKY, *Chem. Listy* 47 (1953) 323; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 597.

électrochimique<sup>23-25</sup> et de la variation du potentiel de demi-palier<sup>19, 26</sup>.

*Courants cinétiques*<sup>20, 21</sup>

Ce sont des chercheurs de l'école de Prague qui sont essentiellement à la base des développements dans ce domaine<sup>27-34</sup> et parmi ceux-ci KOUTECKY tient une place particulière puisque c'est lui qui a traité le problème pour la première fois d'une façon rigoureuse<sup>35-45</sup>. On obtient de nouveau une relation pour le courant-limite contenant un paramètre  $\lambda$  sans dimensions qui dans le cas le plus simple d'une réaction chimique précédant la décharge du type :



est donné par la relation :

$$(9) \quad \lambda = (K k_f t_g)^{1/2}$$

où  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction chimique,  
 $k_f$  est la constante de vitesse directe de la réaction chimique,  
 $t_g$  le temps de goutte.

Le problème a également été traité dans le cas de réactions chimiques plus compliquées, que celles-ci soient antérieures, postérieures ou simultanées à la réaction de transfert d'électrons. Le dernier cas correspond à un courant catalytique.

On doit noter que pour des réactions chimiques lentes où il n'est pas possible d'atteindre un état stable dans une couche de réaction étroite à l'intérieur de la zone de diffusion, les calculs sont beaucoup plus compliqués. Ceci limite l'application de la polarographie à certains domaines de vitesses de réactions. Toutefois, ces résultats ont permis d'étudier de nombreuses réactions dont les suivantes sont citées à titre d'exemple.

1. Dissociation d'acides organiques (voir ref. 21, p. 655 pour une liste de constantes de dissociation et de recombinaison d'acides organiques).

- <sup>23</sup> P. DELAHAY et J. E. STRASSNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5219.
- <sup>24</sup> J. E. STRASSNER et P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 6232.
- <sup>25</sup> J. E. B. RANDES et K. W. SOMERTON, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 937 et 951.
- <sup>26</sup> P. KIVALO, K. B. OLDHAM et M. A. LAITINEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4148.
- <sup>27</sup> K. WIESNER, *Z. Elektrochem.* 40 (1943) 164.
- <sup>28</sup> R. BRDICKA et K. WIESNER, *Naturwiss.* 31 (1943) 247; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 39.
- <sup>29</sup> R. BRDICKA, K. WIESNER et K. SCHAFFERNA, *Naturwiss.* 31 (1943) 391.
- <sup>30</sup> K. WIESNER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 64.
- <sup>31</sup> R. BRDICKA et K. WIESNER, *ibidem* 12 (1947) 138.
- <sup>32</sup> R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 212.
- <sup>33</sup> K. VESELY et R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 313.
- <sup>34</sup> J. KOUTECKY et R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 337.
- <sup>35</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 18 (1953) 183.
- <sup>36</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 18 (1953) 311.
- <sup>37</sup> J. KOUTECKY, *Chem. Zvesti* 8 (1954) 693.
- <sup>38</sup> J. KOUTECKY, *Nature* 174 (1954) 233.
- <sup>39</sup> J. KOUTECKY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 19 (1954) 857.
- <sup>40</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 19 (1954) 1054.
- <sup>41</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 19 (1954) 1093.
- <sup>42</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 20 (1955) 116.
- <sup>43</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 21 (1956) 652.
- <sup>44</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 21 (1956) 1056.
- <sup>45</sup> J. KOUTECKY, *ibidem* 22 (1957) 160.

2. Réaction de déshydratation précédant la décharge. Déshydratation du formaldéhyde<sup>33, 46, 47</sup> du nickel<sup>48</sup> du cobalt<sup>49</sup>.
3. Dissociation en une ou plusieurs étapes de complexes métalliques électro-inactifs avec la formation d'ions métalliques<sup>50-52</sup>.
4. L'oxydation des ions ferreux par l'eau oxygénée<sup>53-55</sup> où il s'agit d'un courant catalytique.
5. Réduction d'acide hydrosulfureux en solutions alcalines<sup>56</sup>.
6. Vitesse de décyclisation des deux formes hemicycloacetal du glucose<sup>57, 58</sup>.

Pour conclure cette introduction, il faut noter combien la polarographie a évolué pendant les dernières années. D'abord essentiellement un outil analytique, et c'est probablement à ce titre que cette méthode a acquis droit de cité dans de très nombreux laboratoires, elle ouvre aujourd'hui d'autres horizons beaucoup plus vastes. Les quelques exemples traités ci-dessous ont été choisis dans le but de souligner les développements dans des domaines très différents pour faire ressortir la diversité du champ d'application.

#### La polarographie en chimie organique

La lecture de certaines revues d'ensemble sur les développements de la polarographie est parfois assez décourageante. D'une part, l'aspect purement analytique de la méthode est souvent trop accentué ou alors il est difficile d'extraire d'une masse de données imposantes concernant le comportement polarographique de très nombreux composés, des indications sur les grandes lignes de développement dans un domaine quelconque. Ceci serait peut-être particulièrement vrai dans le cas de la chimie organique. Pourtant dans ce domaine, le travail est en grande partie effectué suivant certaines directions bien déterminées :

- a) L'étude du solvant et des conditions permettant d'obtenir une réaction électrochimique avec le corps étudié.
- b) Recherche de nouveaux groupements réductibles ou oxydables.
- c) Etude des réactions à l'électrode.
- d) Les applications analytiques et autres.
- e) L'étude de la relation entre le comportement polarographique d'un composé et sa réactivité.

- <sup>46</sup> J. BIEBER et G. TRUMPLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 706.
- <sup>47</sup> N. LANDQUIST, *Acta Chim. Scand.* 9 (1955) 867.
- <sup>48</sup> J. DANDY et L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.* 2 (1961) 116.
- <sup>49</sup> F. ROUELLE, thèse, Doctorat de 3<sup>e</sup> cycle, Paris 1964.
- <sup>50</sup> J. KORYTA, *Z. phys. Chem. (Leipzig) Sonderheft* (1958) 157.
- <sup>51</sup> J. KORYTA, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 423.
- <sup>52</sup> N. TANAKA, R. TAMAMUSHI et M. KODAMA, *Z. physik. Chemie (Frankfurt)* 14 (1958) 141.
- <sup>53</sup> Z. POSPISIL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 337.
- <sup>54</sup> M. BREZINA, *ibidem* 22 (1957) 339.
- <sup>55</sup> B. MATYSKA, *ibidem* 22 (1957) 1758.
- <sup>56</sup> V. CERMAK, *ibidem* 23 (1958) 1471.
- <sup>57</sup> J. M. LOS et K. WIESNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6346.
- <sup>58</sup> J. M. LOS, L. B. SIMPSON et K. WIESNER, *ibidem* 78 (1956) 1564.

A. Etude des conditions<sup>59</sup>

Pour qu'un composé puisse être déterminé polarographiquement, il faut qu'il soit soluble dans un solvant convenable et qu'il conduise à une réaction électrochimique.

*Recherche d'un solvant*<sup>60</sup>. Peu de composés organiques sont solubles dans l'eau. Il est donc nécessaire de trouver des solvants ayant une constante diélectrique adéquate, qui soient faciles à purifier et polarographiquement inertes. Si le méthanol, l'éthanol, le dioxane et l'alcool isopropylique<sup>61</sup> sont parmi les solvants les plus utilisés, d'autres solvants ont également été étudiés : on peut citer l'acide méthyl-sulfonique pour les dérivés aromatiques nitrés<sup>62</sup>, des mélanges de deux solvants l'un polaire et l'autre non polaire comme le benzène et le méthanol<sup>63</sup>, les mélanges cellosolve-eau, l'acide acétique et le diméthyl formamide<sup>9</sup>.

## Composition de la solution

Les facteurs suivants sont importants :

- le pH.
- Le type et la concentration du tampon utilisé, qui doit être au moins 500 fois plus grande que la substance étudiée. Il est en effet possible de réaliser certaines réductions uniquement en présence d'un type de tampon<sup>64, 65</sup>.
- L'électrolyte de base, si celui-ci est autre que le tampon.

## Réaction électrochimique

Le composé doit être, soit réductible à l'électrode à gouttes, soit oxydable, soit susceptible de donner un palier catalytique, ou de réagir stœchiométriquement avec une substance électro-active, soit encore de pouvoir être transformé en un corps électro-actif.

Quelques 5000 composés organiques ont été étudiés et les renseignements concernant un nombre de ceux-ci ont été systématiquement classifiés par SEMERANO et ses collaborateurs<sup>66</sup>. Le domaine d'application est beaucoup plus limité dans le cas des oxydations<sup>9, 67</sup> ou des effets catalytiques<sup>9</sup>. Restent les cas où la substance ne réagit pas mais où elle peut être déterminée indirectement ; l'exemple classique ici est celui du benzène qui ne donne pas de palier mais qui peut-être aisément déterminé après transformation en un composé nitré. Il y a aussi les titrages ampérométriques entre une substance réductible et un composé inactif, ce dernier étant la substance recherchée.

<sup>59</sup> P. J. ELVING, voir réf. 20, chapitre 32, p. 625.

<sup>60</sup> P. M. GIVEN et M. E. PEOVER, voir réf. 21, p. 948.

<sup>61</sup> K. SCHWABE, *Z. Elektrochem.* 61 (1956) 484.

<sup>62</sup> S. WAWZONEK, R. BERKEY et D. THOMPSON, *J. Elektrochem. Soc.* 103 (1956) 513.

<sup>63</sup> E. J. KUTA, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1065.

<sup>64</sup> R. M. ELOFSON, *Anal. Chem.* 21 (1949) 917.

<sup>65</sup> A. A. VLECK, E. SPALEK et L. KRATKY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 15 (1950) 340.

<sup>66</sup> G. SEMERANO et L. GRIGGIO, *Contributi teorici e sperimentali di polarografici*, volume III, Consiglio Nazionale delle ricerche, 1957.

<sup>67</sup> P. ZUMAN et S. WAWZONEK, voir réf. 20, chapitre 13, p. 303.

## B. Recherche de nouveaux groupements

A la base de la polarographie organique, on trouve la réduction réversible ou irréversible de certaines fonctions ou groupements d'où l'intérêt des travaux dans ce domaine.

C'est ainsi que l'on a découvert récemment que des groupements C-N, C-O, C-S, qui ont été longtemps considérés comme non réductibles, peuvent l'être s'il y a activation par un groupement voisin<sup>68-71</sup>.

Pour l'étude d'autres groupements voir<sup>67, 72, 73</sup>.

## C. Etude des réactions à l'électrode

En variant :

1. le pH de la solution,
2. la nature du tampon,
3. le solvant,
4. la hauteur du réservoir de mercure,
5. la concentration du composé étudié,
6. la concentration de l'électrolyte de base ;

et en étudiant :

- a) la forme de la courbe courant-tension et la variation du potentiel de demi-palier,
- b) la pente de la courbe  $E$  en fonction de

$$\log \frac{i}{i_d - i},$$

- c) la hauteur du palier et le nombre d'électrons mis en jeu,
- d) la forme des courbes courant temps pour des gouttes individuelles,
- e) les produits formés à l'électrode.

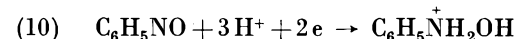
Il est possible, suivant les cas, de préciser :

- le mécanisme de réduction à l'électrode,
- le type de réaction dont il s'agit (réversible ou non, catalytique ou cinétique ou adsorption),
- la constante de vitesse de la réaction.

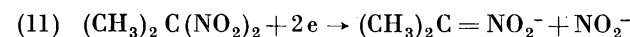
On trouve dans la littérature de nombreux cas illustrant ces faits et il suffira d'en citer quelques-uns ici à titre d'exemple intéressant :

## Etude de la réaction

La réduction du nitrosobenzène se fait d'après la réaction suivante<sup>74</sup> :



et celle du 2,2-dinitropropane aux pH élevés<sup>75</sup> :



<sup>68</sup> P. KABASAKALIAN et J. MCGLOTTEN, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1091.

<sup>69</sup> M. FEDORONKO, *Chem. Zvesti* 12 (1958) 17.

<sup>70</sup> H. LUND, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1927.

<sup>71</sup> P. ZUMAN et V. HORAK, voir réf. 21, Vol. 3, p. 804.

<sup>72</sup> S. WAWZONEK, *Anal. Chem.* 30 (1958) 661.

<sup>73</sup> P. ZUMAN, *J. Electroanal. Chem.* 1 (1962) 157.

<sup>74</sup> L. HOLLECK et R. SCHINDLER, *Z. Elektrochem.* 6 (1956) 1138,

<sup>75</sup> J. T. STOCK, *J. Chem. Soc.* 1957, 4532.

### Influence de l'eau

Il a été démontré que la déshydratation joue un rôle important dans la réduction du formaldéhyde<sup>76</sup> de l'acide pyruvique<sup>77</sup> et d'autres keto-acides<sup>78</sup>. L'influence de l'eau et autres donneurs de protons dans la réduction des hydrocarbures aromatiques et des composés carbonylés dans des solvants non aqueux a été également mise en évidence<sup>79-81</sup>.

### D. Applications

Bien que la technique polarographique joue un rôle beaucoup plus important en analyse inorganique qu'en organique, le nombre d'applications dans ce dernier domaine reste néanmoins élevé. Le sujet a été traité dans de nombreux ouvrages<sup>3, 5, 6, 9</sup> et ici il sera seulement fait état de quelques applications dans des domaines autres que l'analyse.

### Etude de réactions

La polarographie permet de suivre facilement ce que devient une réaction au cours du temps à condition qu'un des composés réagissants donne un palier, et naturellement, pourvu que la réaction ne soit pas trop rapide. Si la réaction est plus rapide que le temps de goutte, il est possible d'utiliser les courbes courant temps pour une goutte ce qui permet d'étudier des réactions avec des temps moyens de 5 à 15 sec<sup>82</sup>.

Pour des temps encore plus courts de 0,01 sec il faut avoir recours à la technique oscillographique<sup>83, 84</sup>.

Si la réaction a lieu pendant l'enregistrement d'une courbe, il suffit de maintenir le potentiel à une valeur donnée et d'enregistrer une courbe, si par contre elle est plus longue une série de courbes devra être enregistrée à différents moments.

Parfois il est possible de mesurer simultanément les changements de concentration de deux ou même trois des composés réagissants ou formés au cours de la réaction. Ceci est le cas pour l'équilibre entre l'acide pyruvique et la glycine, ces deux composés donnant des paliers<sup>85</sup>, ou encore l'oxydation du hydrobenzoïne avec de l'acide periodique. Ici il est nécessaire d'utiliser 2 ou 3 galvanomètres<sup>86</sup> pour permettre de suivre les changements en concentration de l'hydrobenzoïne, de l'acide periodique et du benzaldéhyde.

<sup>76</sup> P. VALENTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1959) 853.

<sup>77</sup> M. BECKER et H. STREHLOW, *Z. Electrochem.* 64 (1960) 129.

<sup>78</sup> S. ONO, M. TAKAGI et T. WASA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 141.

<sup>79</sup> P. M. GIVEN et M. E. PEOVER, voir réf. 21, p. 965.

<sup>80</sup> G. J. HOLJTINK, J. VON SCHOOTEN, E. DE BOER et W. Y. AABERSBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 35.

<sup>81</sup> S. WAWZONEK, R. BERKEY, E. W. BLAHA et M. E. RUNNER, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1960) 456.

<sup>82</sup> M. BERG et M. KAPULLA, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 44.

<sup>83</sup> F. C. SNOWDEN et M. T. PAGE, *Anal. Chem.* 22 (1950) 969 et 24 (1952) 1152.

<sup>84</sup> F. FAVERO, *Ricerca Sci.* 22A (1952) 61.

<sup>85</sup> P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 15 (1950) 839.

<sup>86</sup> L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN et B. KASTENING, *Z. physik. chem. (Leipzig) Sonderheft* (1958) 197.

### Synthèses organiques

La polarographie peut rendre d'importants services dans les synthèses et les préparations électrochimiques organiques.

Ainsi par une électrolyse à un potentiel constant il a été possible de préparer des semi-quinones de la série des phenazines dont l'existence avait été prévue à la suite de travaux sur la réduction réversible des semi-quinones<sup>87-89</sup>.

De même la préparation de stéréo-isomères de l'acide  $\alpha, \alpha'$ -dibromosuccinique par électrolyse à potentiel constant est maintenant réalisable<sup>90, 91</sup>.

Un autre exemple intéressant est l'étude de la réaction de dégradation des iodures de N-méthyl-tropinone-3 et son analogue le 8 thiobicyclo-(1,2,3)-octane-3-one, dont les produits intermédiaires de décomposition ont pu être révélés grâce au fait qu'ils sont également réductibles.

### E. Structure et réactivité<sup>9, 73</sup>

Dès les premières études sur la réduction de composés organiques, il a été réalisé que le potentiel de demi-palier était une mesure de la facilité de réduction et que celle-ci devait être liée à la structure des substances étudiées, la présence, par exemple, d'une liaison double conjuguée avec l'oxygène dans la molécule ayant une influence plus prononcée sur la facilité de réduction que les liaisons éthyléniques ou phényliques<sup>93, 94</sup>.

Cependant, les chercheurs se sont efforcés dernièrement, de relier d'une façon plus quantitative les valeurs du potentiel de demi-palier et la structure des composés organiques.

Dans ce genre d'études où l'on compare les potentiels de demi-palier pour un composé XY où Y est remplacé par Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> et ainsi de suite, il est important de signaler qu'il est seulement possible de le faire pour des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont les mêmes et pour lesquelles les courbes courant-tension ont des coefficients de transfert  $\alpha$  qui sont pratiquement identiques.

L'hypothèse la plus générale<sup>95, 96</sup> consiste à considérer que le potentiel de demi-palier doit dépendre de trois facteurs plus ou moins indépendants les uns des autres soit :

- un facteur  $P$  dû à la contribution polaire du substituant,
- un facteur  $S$  stérique et un facteur  $M$  mésomérique.

<sup>87</sup> R. CURTI et S. LOCCHI, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* 18 (1955) 173.

<sup>88</sup> R. CURTI, S. LOCCHI et M. LANDINI, *ibidem* 18 (1954) 78.

<sup>89</sup> R. CURTI, S. LOCCHI et M. LANDINI, *Ricerca Sci.* 24 (1955) 2053.

<sup>90</sup> P. J. ELVING, A. J. MARTIN et I. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5218.

<sup>91</sup> J. ROSENTHAL et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1880.

<sup>92</sup> V. HORAK et P. ZUMAN, *Tetrahedron Letters* 21 (1961) 746.

<sup>93</sup> M. SHIKATA et I. TACHI, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 10 (1938) 368.

<sup>94</sup> I. TACHI, *Mem. Coll. Agr. Kyot. Imp. Univ.* 42 (1938) 1.

<sup>95</sup> P. ZUMAN, voir réf. 20, chapitre 14, p. 319.

<sup>96</sup> P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1960) 3225.

Le déplacement du potentiel de demi-palier est alors donné par

$$(12) \quad \Delta E_{1/2} = P + S + M.$$

Cette relation est d'un emploi difficile et celles de HAMMETT ou de TAFT sont d'une utilisation plus courante.

La première s'applique aux composés du type benzénique contenant un groupement réductible R dans une chaîne et un substituant Y dans la position *méta* ou *para*, la deuxième aux substances aliphatiques avec un groupement réductible R immédiatement sur le « substituant » Y.

Ces deux relations sont la forme :

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi R} \sigma_Y$$

où  $\rho_{\pi R}$  est une constante caractéristique du groupement réductible R qui exprime la susceptibilité de ce groupe aux effets des substituants et des conditions de la réaction (surtout l'électrolyte de base) et  $\sigma_Y$  est une constante de substitution déterminée empiriquement : pour la relation de HAMMETT à partir des constantes de dissociation des acides benzoïques *méta* et *para* substitués et pour la relation de TAFT des constantes d'hydrolyse des éthersels.

En portant les valeurs des  $E_{1/2}$  en fonction de  $\sigma$  (données dans des tables) on obtient des droites à partir desquelles on peut calculer  $\rho$  pour une série de substituants. Les déviations de cette droite permettent de détecter des différences dans le mécanisme d'électrolyse et d'évaluer les effets stériques et mésomériques<sup>97-99</sup>.

Ces premiers travaux ouvrent la porte à d'autres développements et on peut prévoir que dans les années à venir la polarographie deviendra un outil précieux dans le domaine de la chimie organique structurale.

#### Applications de la polarographie en biochimie, médecine et pharmacie

Au deuxième congrès international de polarographie qui a eu lieu à Cambridge (Angleterre) en 1959, I. S. LONGMUIR<sup>100</sup> a précisé les conditions dans lesquelles la polarographie était réellement applicable dans le domaine des sciences biologiques et médicales. A savoir :

1. Il n'existe aucune autre méthode applicable ;
2. Il existe d'autres méthodes mais elles ne sont ni suffisamment exactes, sensibles, ou pratiques ;
3. Toutes les autres méthodes sont trop lentes.

LONGMUIR rappelle également qu'à un certain niveau d'études biologiques, alors qu'il ne s'agit pas uniquement d'un dosage de constituants ou d'un composé donné, le mercure est un poison dont de très petites quantités peuvent influencer le transport d'ions dans les tissus. Par contre, la méthode polarographique présente des avantages considérables qui sont les suivants :

a) La rapidité avec laquelle les mesures peuvent être effectuées. Il s'agit là peut-être de l'un des avantages le

<sup>97</sup> J. TIROUFLET et J. P. CHANE, *C.R. Acad. Sci.* 243 (1956) 500 et 245 (1957) 80.

<sup>98</sup> J. TIROUFLET, R. DABARD et E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 570.

<sup>99</sup> P. ZUMAN, voir réf. 21, p. 826.

<sup>100</sup> I. S. LONGMUIR, voir réf. 21, p. 1011.

plus considérable de la polarographie surtout si l'on pense que les substances biologiques sont souvent peu stables aux températures ordinaires.

b) L'utilisation de petites quantités. Ceci représente un aspect important lorsqu'il s'agit de doser des produits difficiles à préparer en grande quantité.

c) La sensibilité de la méthode polarographique en fait un outil particulièrement bien adapté aux dosages de traces d'impuretés même si parfois la précision est moins grande que celle d'autres méthodes<sup>3, 101, 102</sup>.

Pour d'autres détails techniques se rapporter aux livres de KOLTHOFF et LINGANE<sup>3</sup> et BREZINA et ZUMAN<sup>101</sup>.

#### A. Détermination des métaux

Presque tous les métaux peuvent être déterminés polarographiquement et l'intérêt que présente le dosage de traces infimes de ces éléments dans du matériel biologique est considérable non seulement du point de vue toxicologique mais également dans la recherche de polluants dans les eaux ou dans l'air. Les méthodes utilisées ici sont celles de la chimie analytique classique une fois que l'échantillon est dissout, ce qui se fait le plus fréquemment par traitement avec de l'acide sulfurique, nitrique ou perchlorique.

#### B. Détermination de composés organiques

En dehors des composés organiques « ordinaires » de très nombreuses substances utilisées surtout en pharmacie ou en médecine peuvent être dosées polarographiquement. Une liste d'une centaine de ceux-ci, classés d'après leurs propriétés médicales est donnée dans une revue par ZUMAN et BREZINA<sup>102</sup>. Voir aussi BREZINA<sup>103</sup>.

#### C. Détermination de l'oxygène

L'oxygène donne deux paliers bien déterminés correspondant à sa réduction en deux étapes avec la formation premièrement d'eau oxygénée et ensuite d'eau. Si ceci présente très souvent, en polarographie un désavantage sérieux, car il est nécessaire d'éliminer cet élément de la solution avant de pouvoir faire d'autres déterminations par contre il rend possible le dosage de ce gaz d'une façon extrêmement simple.

Il n'est donc pas surprenant de constater un intérêt considérable pour cette méthode de détermination dans des domaines très divers :

- Analyse de solutions en mouvement<sup>104-106</sup>.
- Détermination dans le sang<sup>107-108</sup>.

<sup>101</sup> M. BREZINA et P. ZUMAN, *Polarography in Medicine Biochemistry and Pharmacy*, Interscience, New York 1958.

<sup>102</sup> P. ZUMAN et M. BREZINA, voir réf. 20, chapitre 36, p. 687.

<sup>103</sup> M. BREZINA, voir réf. 20, chapitre 35, p. 667.

<sup>104</sup> O. H. MULLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2992.

<sup>105</sup> J. V. A. NOVAK, voir réf. 20, chapitre 28, p. 569.

<sup>106</sup> G. V. R. DYKE BRIGGS et G. KNOWLES, *Analyst* 83 (1958) 8.

<sup>107</sup> K. WIESINGER, *Die polarographische Messung der Sauerstoffspannung des Blutes*, Verlag Schwabe, Bâle 1950.

<sup>108</sup> M. BREZINA, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 18 (1959) 69.

- Etude de la respiration de diverses cultures de micro-organismes<sup>109-110</sup> basée sur l'utilisation d'une électrode à gouttes et une cellule extrêmement ingénieuse<sup>110</sup>, ou avec une électrode en or<sup>100</sup>.
- Dosage de l'oxygène dans les gaz<sup>105, 111</sup>.

Ces déterminations sont rendues possibles du fait que la polarographie se prête facilement à des dosages en continu.

#### D. Réaction de BRDICKA

Aucun résumé si bref soit-il sur la polarographie en médecine ne serait complet sans que soit mentionnée la réaction polarographique de BRDICKA<sup>112</sup> des groupements sulfhydryle dont l'origine n'a pas encore été établie d'une façon parfaitement satisfaisante<sup>113</sup>.

Cette réaction qui donne lieu à un palier catalytique en présence de groupements sulfhydryle dans une solution d'un sel de cobalt approximativement  $10^{-3}$  M en  $\text{CoCl}_2$  et 0,1 M en  $\text{NH}_4\text{OH}$  et 0,1 M en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a permis de mettre en évidence certaines modifications sérologiques accompagnant le cancer<sup>114</sup>. KOLTHOFF et LINGANE<sup>3</sup> ont donné un compte-rendu très complet des nombreux travaux effectués dans ce domaine et des résultats obtenus. Si on n'obtient pas une réaction positive dans tous les cas d'un cancer ou sarcome et si une réaction positive n'est pas nécessairement la preuve de l'existence d'un carcinome ou sarcome, il n'en reste pas moins vrai que la réaction permet de suivre utilement l'évolution chez des malades à la suite d'une opération, et elle présente de ce fait un intérêt considérable.

#### Polarographie dérivée

Un des problèmes le plus commun en polarographie analytique reste la séparation des paliers, dus à la réduction de substances ayant des potentiels de demi-palier très voisins. Il faut en effet une différence d'au moins 0,09 v entre les valeurs des deux potentiels de demi-palier pour permettre une séparation des deux vagues à condition que les concentrations soient à peu près les mêmes. Par ailleurs une autre source de difficulté, qui est partiellement liée à la première, est la détermination d'une trace de substance en présence d'une grande quantité d'un corps plus facilement électro-réductible. Ici le premier palier risque de masquer totalement le deuxième ce qui rend toute évaluation de celui-ci difficile sinon impossible.

Des procédés chimiques de séparation électrolytique ou de précipitation ont été utilisés pour circonscrire cette difficulté, mais de tous ces procédés les plus élégants

restent ceux basés sur la formation de complexes en solution. Un exemple typique<sup>115</sup> qui permet le dosage simultané d'un nombre de métaux est donné ci-dessous, à titre d'exemple.

Tableau 1. Potentiels de demi-palier de certains oligo-éléments dans les sols dans différents électrolytes de base

Éléments	0,5M NaF	0,4M NaF 0,062N KCNS pH 6-7	1M KCNS
$\text{Cu}^{2+}$	- 0,003 v	2 paliers { - 0,0 v - 0,45 v	0 v
$\text{Ni}^{2+}$	- 1,12 v	- 0,68 v	- 0,70 v
$\text{Zn}^{2+}$	- 1,14 v	- 1,03 v	- 1,06 v
$\text{Mn}^{2+}$	- 1,55 v	- 1,55 v	- 1,55 v
$\text{Co}^{2+}$	- 1,38 v	- 1,3 v	- 1,03 v
$\text{Fe}^{3+}$	pas de palier	pas de palier	0,0 v

La recherche d'autres solutions devait cependant faire l'objet de nombreux travaux. En effet, il est facile de concevoir que si d'une manière ou d'une autre il était possible d'obtenir les courbes dérivées  $di/dE$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  à la place de la courbe normale,  $i = f(E)$ , on devrait obtenir non pas des paliers mais un maximum dont la hauteur serait proportionnelle à la concentration de la substance réduite. Ceci permettrait théoriquement d'éliminer les deux difficultés mentionnées ci-dessus, à condition qu'il y ait effectivement un retour à la valeur zéro après chaque palier et que la base du maximum soit suffisamment étroite.

Les premiers essais dans ce domaine sont dus à HEYROVSKY<sup>116, 117</sup>. Il a utilisé pour ceci deux électrodes à gouttes reliées entre elles par un galvanomètre et placées dans la même solution. L'anode est reliée au point mobile du potentiomètre, qui permet d'augmenter le potentiel appliqué à la cellule, alors que les deux cathodes, dont l'une est décalée par rapport à l'autre par une petite résistance et donc une légère différence de potentiel, sont reliées au point fixe du potentiomètre. On peut, à condition qu'il y ait une synchronisation des gouttes, obtenir des courbes présentant des maxima à la place des paliers ainsi qu'il a été prévu. Cependant, il est difficile d'éliminer des anomalies dues à la non synchronisation des gouttes et ceci malgré des perfectionnements apportés par d'autres travailleurs<sup>118</sup>.

Une autre méthode utilisant seulement une électrode à gouttes a été élaborée peu après la précédente<sup>119, 120</sup>. Il s'agit ici d'un effet de différenciation réalisé au moyen d'une capacité placée en série avec le galvanomètre dans

<sup>109</sup> L. SERAK, *Z. physik. Chem.* (Leipzig) Sonderheft (1958) 84.

<sup>110</sup> L. SERAK, voir réf. 21, p. 1057.

<sup>111</sup> J. V. A. NOVAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 21 (1956) 662.

<sup>112</sup> R. BRDICKA, *Research* 1 (1947) 25.

<sup>113</sup> M. BREZINA, voir réf. 21, p. 933.

<sup>114</sup> R. BRDICKA, *C. R. Soc. Biol.* 128 (1938) 54.

<sup>115</sup> E. T. VERDIER, W. J. A. STEYN et D. J. EVE, *Agric. Food Chem.* 5 (1957) 354.

<sup>116</sup> J. HEYROVSKY, *Analyst* 72 (1947) 229.

<sup>117</sup> J. HEYROVSKY, *Anal. Chim. Acta* 2 (1948) 537.

<sup>118</sup> L. AIREY et A. A. SMALES, *Analyst* 75 (1950) 287.

<sup>119</sup> M. P. LEVEQUE et F. ROTH, *J. Chim. Physique* 46 (1949) 480.

<sup>120</sup> J. VOGEL et J. RIHA, *J. Chim. Physique* 47 (1950) 5.

le montage polarographique classique. En plus une résistance  $R$ , est reliée en parallèle avec le galvanomètre et la capacité. Si celle-ci est assez grande le galvanomètre n'enregistre que la vitesse d'augmentation de la chute de potentiel à travers la résistance  $R$ , c'est-à-dire  $R di/dt$  où  $i$  est le courant d'électrolyse et  $t$  le temps d'électrolyse. Si, en plus le potentiel  $E$  appliqué à la cellule polarographique varie linéairement avec le temps  $t$  alors  $di/dt$  est proportionnel à  $di/dE$  et le courant enregistré par le galvanomètre correspond à la dérivée  $di/dE$  de la courbe polarographique normale.

Il est ainsi possible d'obtenir des courbes qui permettent d'arriver à une meilleure séparation qu'en polarographie classique. Cependant, la méthode n'est pas sans défauts. Une étude approfondie<sup>121</sup> a montré d'une part, que les oscillations dues à la chute des gouttes sont plus grandes qu'en polarographie ordinaire, ce qui limite l'application dans le domaine des solutions très diluées, et d'autre part, qu'il est difficile d'obtenir des courbes parfaitement symétriques, notamment la partie après le maximum décroît trop lentement. Il est donc impossible d'atteindre une meilleure sensibilité qu'en polarographie ordinaire.

Une autre méthode pour obtenir des courbes du genre dérivé consiste à superposer, dans un montage polarographique classique, au courant continu, un courant alternatif d'une fréquence peu élevée, et à mesurer la variation de la composante alternative du courant avec l'augmentation du potentiel continu appliqué aux bornes de l'électrode à gouttes et de l'anode impolarisable. C'est BREYER et ses collaborateurs<sup>122-125</sup> qui ont perfectionné cette technique relativement simple laquelle a permis d'obtenir d'intéressants résultats dans l'étude des vitesses de réactions, des processus complexes à l'électrode à gouttes et en présence de films adsorbés à la surface de l'électrode. Cependant, d'un point de vue analytique cette méthode n'est pas beaucoup plus sensible que la polarographie classique car il est difficile de revenir à l'état zéro entre deux maxima. Ceci provient d'un courant de fond dû à l'impédance alternative peu élevée de la couche double de l'électrode à gouttes. Il est possible en utilisant la différence de phase entre la composante due à la réaction électrochimique et celle due à la charge et à la décharge de l'électrode à gouttes, d'obtenir de meilleurs résultats et de descendre jusqu'à des concentrations de  $5 \cdot 10^{-7} M$ <sup>126</sup> alors qu'un circuit dérivé obtenu avec un polarographe oscillographique est 40 fois moins sensible<sup>127</sup>.

Il semble que jusqu'ici la plus grande sensibilité dans ce domaine ait été atteinte au moyen de la polarographie à ondes carrées<sup>128, 129, 126</sup>. Le principe de cette méthode est le même que le précédent sauf que le courant superposé n'est pas sinusoidal mais à ondes carrées. La composante alternative due à la charge de la goutte diminue exponentiellement avec le temps après chaque changement du courant alors que la composante due au processus électrochimique ne varie que peu. Si donc on effectue la mesure au moyen d'un dispositif électronique quelques instants après l'inversion du courant on obtient un courant où l'effet de la capacité de la goutte est réduit à un minimum. Un tel appareil qui est forcément assez compliqué (60 tubes électroniques) permet de doser des éléments à des concentrations de  $0,4 \cdot 10^{-8}$  moles/litre<sup>127</sup>.

On arrive aussi avec cette technique à déterminer des traces d'une substance en présence d'une autre plus facilement réductible et 20 000 fois plus concentrée ce qui permet de résoudre les deux problèmes qui ont été évoqués au début de cette section.

### Adsorption en polarographie

L'influence de petites quantités de substances tensioactives a été reconnue en polarographie dès les débuts<sup>130</sup> mais en premier lieu c'est leur rapport aux maxima, si typiquement caractéristiques de certaines courbes courant-tension obtenues avec l'électrode à gouttes, qui ont retenu l'attention. Depuis cependant avec le renouveau d'intérêt dans l'étude des courbes courant-temps<sup>131-135</sup> pour une goutte, et la réalisation de l'importance de la structure de la couche double dans de nombreuses réactions polarographiques, les phénomènes d'adsorption à l'interphase mercure-solution, ont fait l'objet d'un certain nombre d'études<sup>136-141, 124</sup>.

En effet en dehors de la suppression des maxima il a été montré que des phénomènes d'adsorption peuvent avoir les conséquences suivantes : diminuer les courants de diffusion et même parfois les éliminer totalement<sup>140</sup>, déplacer les potentiels de demi-palier<sup>142-143</sup>, modifier la forme de la courbe avec parfois la formation de deux

<sup>128</sup> G. C. BARKER et I. L. JENKINS, *Analyst* 77 (1952) 685.

<sup>129</sup> G. C. BARKER, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118.

<sup>130</sup> J. HEYROVSKY, *Actual. Sci. Ind.* n° 90 (1934).

<sup>131</sup> L. AIREY et A. A. SMALES, *Analyst* 75 (1950) 287.

<sup>132</sup> W. HANS et W. HENNE, *Naturwiss.* 40 (1953) 524.

<sup>133</sup> J. KUTA et I. SMOLER, voir réf. 20, chapitre 3, p. 43.

<sup>134</sup> J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 788.

<sup>135</sup> I. SMOLER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 19 (1954) 238.

<sup>136</sup> P. DELAHAY et I. TRAHENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2355 et 80 (1958) 2094.

<sup>137</sup> P. DELAHAY, réf. 20, chapitre 4, p. 65.

<sup>138</sup> P. DELAHAY, réf. 21, p. 27.

<sup>139</sup> L. GIERST, thèse d'agrégation, Université de Bruxelles, 1958.

<sup>140</sup> R. W. SCHMID et C. N. REILLY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2087.

<sup>141</sup> C. N. REILLY et W. STUMM, voir réf. 20, chapitre 5, p. 81.

<sup>142</sup> I. M. KOLTBOFF et V. OKINAKA, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2296.

<sup>143</sup> J. KORYTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 206.

<sup>121</sup> J. J. LINGANE et R. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 790.

<sup>122</sup> B. BREYER et F. GUTMAN, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 650.

<sup>123</sup> B. BREYER, F. GUTMAN et S. HACOBIAN, *Australian J. Sci. Res.* 3 A (1950) 558.

<sup>124</sup> B. BREYER et H. H. BAUER, *Alternative Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York 1963.

<sup>125</sup> B. BREYER, voir réf. 20, chapitre 22, p. 487.

<sup>126</sup> G. C. BARKER, voir réf. 20, chapitre 19, p. 411.

<sup>127</sup> D. J. FERRETT, G. W. C. MILNER, H. I. SHALGOSKY et L. J. SLEE, *Analyst* 81 (1956) 506.

paliers à la place d'un et de donner lieu à la formation de minima<sup>141-147</sup>.

L'étude de ces effets d'adsorption peut être faite par différentes techniques :

a) Variation des courbes électrocapillaires du mercure. Cette méthode qui était à l'origine de la polarographie est encore utilisée<sup>148</sup>.

b) Les courbes courant-temps pour des gouttes individuelles, mentionnées ci-dessus, permettent de différencier les différents processus cinétiques qui déterminent la formation d'un film adsorbé à la surface de l'électrode<sup>140</sup> ou si l'une des substances réagissantes est adsorbée à l'interphase mercure-solution.

c) La détermination de la capacité de la couche double. Il s'agit ici d'une détermination devenue d'une utilisation presque courante<sup>149, 150, 124</sup>. Les courbes capacité différentielle - potentiel appliqué à la goutte, montrent en présence de substances organiques tensio-actives des maxima très abrupts correspondant aux potentiels où la désorption du composé organique a lieu. Le triton X100 souvent utilisé en polarographie pour supprimer des maxima, montre par exemple à une électrode rotative de mercure, un maximum correspondant à sa désorption vers -1.60 v (par rapport à une électrode au calomel)<sup>142</sup>. Par ailleurs on retrouve, dans le même domaine de potentiel en présence de triton X100 lors de l'électrolyse d'une solution de cobalt, perchlorate de soude, avec une électrode à gouttes des anomalies sur la courbe courant-tension. Notamment un minimum qui doit correspondre à la désorption du triton X100<sup>152</sup>.

On peut également, comme l'ont montré DELAHAY et BREITER<sup>153</sup> déterminer à partir de la capacité différentielle le degré de recouvrement de la surface de l'électrode en fonction du potentiel.

d) Les courbes potentiel-temps obtenues lors d'une électrolyse avec un courant constant (chronopotentiométrie ou méthode galvanostatique). Celles-ci sont aussi sensibles à la présence de traces de substances tensio-actives. GIERST<sup>139</sup> en particulier a perfectionné cette technique et elle permet de détecter si les processus à l'électrode dépendent uniquement de la diffusion ou non. Il est même possible de différencier entre la formation d'un film à l'électrode et les diverses étapes de la réaction électrochimique.

e) Electrolyse avec un courant changeant périodiquement<sup>150, 154</sup>. HEYROVSKY a utilisé cette méthode pour étudier la formation de films à l'interphase mercure-solution. Ceci lui a permis de montrer<sup>150</sup> que les films pouvaient se former en moins de 1/8000 sec. Il est évident que dans ces conditions ce sera seulement la diffusion qui influera sur la vitesse globale de la formation du film.

Quant aux résultats obtenus par ces différentes méthodes, si elles ont permis de mieux comprendre certains phénomènes observés, elle ne permettent pas encore de donner une vue d'ensemble parfaitement cohérente des phénomènes. Par exemple, il n'est pas toujours possible d'expliquer l'effet inhibitif d'un film adsorbé et pourquoi certaines substances plus fortement adsorbées peuvent avoir des effets moins prononcés qu'une autre qui l'est moins. D'autres travaux dans ce domaine sont donc nécessaires. Il serait particulièrement intéressant, étant donné les modifications apportées à la couche double par la présence de substances tensio-actives, que ces efforts puissent porter sur l'influence de cette couche sur la vitesse de réaction à l'électrode.

<sup>144</sup> L. MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5927.

<sup>145</sup> P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 20 (1955) 883.

<sup>146</sup> R. BRDICKA, *Chem. Listy* 38 (1942) 252.

<sup>147</sup> I. M. LOS et C. K. TOMPKINS, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 630.

<sup>148</sup> R. GRAND, *Ann. Physique* 10 (1955) 738.

<sup>149</sup> D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.* 30 (1951) 508; *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 701.

<sup>150</sup> J. HEYROVSKY, F. SORM et J. FOREJT, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 11.

<sup>151</sup> D. N. HUME et I. M. KOLTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 867.

<sup>152</sup> G. BAPTISTE, diplôme d'études supérieures de la Faculté des Sciences, Montpellier (France), juin 1964.

<sup>153</sup> M. BREITER et P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2938.

<sup>154</sup> J. HEYROVSKY et M. MATYAS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 16 (1951) 455.

### Chronique Chronik Cronaca

**Ruzicka-Preis 1964.** Der Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1964 ist an Prof. Dr. HENRI ISLIKER, Extraordinarius für Biochemie an der Universität Lausanne, verliehen worden in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Eiweißkörper des Blutes.

**Universität Zürich.** Dr. FRANZ WALDER wurde als Assistenzprofessor für Experimentalphysik gewählt.

**Eidgenössische Technische Hochschule.** Es haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. GIORGIO ANDEREGG für spezielle anorganische Chemie; Dr. RUDOLF GUT ebenfalls für

spezielle anorganische Chemie; Dr. KURT SCHAFFNER für das Gebiet der organischen Radialchemie; Dr. HANS RUDOLF SCHWARZ für angewandte Mathematik; Dr. HANS MOOR für biologische Ultrastrukturforschung.

**Eidgenössisches Gesundheitsamt.** Als Nachfolger von Dr. GERHART WAGNER, der als Assistenzprofessor für Zoologie an die Universität Zürich gewählt wurde, ist Prof. Dr. WALTER MINDER, Extraordinarius für medizinische Strahlenphysik an der Universität Bern, zum neuen Chef der Sektion Strahlenschutz beim Eidgenössischen Gesundheitsamt ernannt worden.

<b>Informations    Informationen    Notizie</b>
---

*Vorträge*

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 28. Oktober: Prof. Dr. G. M. J. SCHMIDT (The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel), Topochemistry of Organic Solid-State Reactions. – 18. November: Prof. Dr. Th. FÖRSTER (Technische Hochschule Stuttgart, Laboratorium für Physikalische Chemie), Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz aromatischer Verbindungen.

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 5. November: Dr. H. U. GASSMANN (Ciba Photochemie AG, Fribourg), Die Verwendung des Röntgenfluorimeters in der photographischen Industrie. – 19. November: Dr. W. STÜRMER (Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen), Bildwandlung mit Halbleitern.

*Société chimique de Genève.* 6 novembre: Dr. C. JEGGE (Schweizerische Sodafabrik), Die Phosphatfällung als dritte Reinigungsstufe für Abwässer.

*Internationaler Kongreß über die Anwendung großer Strahlenquellen in der Industrie.* Das holländische Atomforum führt in Zusammenarbeit mit dem europäischen Atomforum (Foratom) vom 12. bis 13. November 1964 in Amsterdam einen internationalen Kongreß über die Anwendung großer Strahlenquellen in der Industrie durch. Das Ziel des Kongresses besteht darin, die europäische Industrie mit den industriellen Möglichkeiten dieses Gebietes bekanntzumachen. Es wird sich also nicht um einen Erfahrungsaustausch unter Spezialisten handeln, sondern darum, den Industriellen zu zeigen, ob und in welchen Bereichen sie sich eventuell aktiv betätigen können. Für Programm und Auskunft wende man sich an Nederlands Atoomforum, Scheveningseweg 112, The Hague.

*7. Technische Ausstellung der Oil & Colour Chemists' Association.* Diese Veranstaltung findet vom 22. bis 26. März 1965 in London statt. Adresse: Oil & Colour Chemists' Association, Wax Chandlers' Hall, Gresham Street, London E. C. 2.

*Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte* ist das Thema der Korrosionstagung 1965 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, die als 26. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion vom 31. März bis 2. April 1965 in Frankfurt am Main vorbereitet wird. Das Thema soll in vier Hauptteilen behandelt werden: 1. Grundlagen und Reaktionsmechanismen der Hochtemperaturkorrosion. 2. Korrosionsursachen und -erscheinungen bei der Verbrennung von Gas, Kohle und Öl. 3. Korrosionsbekämpfung durch Werkstoffauswahl und Oberflächenschutz. 4. Korrosionsbekämpfung durch Brennstoffaufbereitung und Maßnahmen bei der Verbrennung. Es ist beabsichtigt, für diese vier Hauptteile Plenarvortragende zu gewinnen. Anschließend sollen in Kurzreferaten Einzelfragen vorgetragen und diskutiert werden. Die Anmeldung von Kurzvorträgen ist erbeten an die Dechema, 6 Frankfurt am Main 7, Postfach 7746, wo auch Auskünfte über das Programm und die Teilnahmebedingungen erteilt werden.

*Die 38. Internationale Brüsseler Messe* findet in der Zeit vom 30. April bis 11. Mai 1965 statt. Adresse: Foire Internationale, Bruxelles, Palais du Centenaire.

*Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible.* Die Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie (S. E. R. A. I.) veranstaltet vom 21. bis 23. Juni 1965 in Brüssel diese internationale Tagung über die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bedeutung der Entwicklung in der Forschung auf dem Gebiet der Brennstoffelemente und ihrer Anwendungen. Auskunft erteilt C. VANLEUGHENHAGHE, Secrétaire des Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible, c/o «S. E. R. A. I.», 1091, Chaussée d'Alseberg, Bruxelles 18.

*Tenside.* Im Verlag Carl Hanser, München, ist im September dieses Jahres die erste Nummer einer neuen Zeitschrift für Physik, Chemie und Anwendung grenzflächenaktiver Verbindungen unter dem Titel *Tenside* erschienen. Sie soll neben Originalarbeiten von Fachleuten eine umfassende Übersicht über die gesamte Zeitschriften- und Patentliteratur auf diesem Gebiete vermitteln. Die monatlich erscheinende Zeitschrift kostet jährlich DM 98,60.

*Sowjetische Beiträge zur Faserforschung und Textilchemie.* Im Akademie-Verlag, Berlin, erscheint neuerdings eine Zeitschrift, die die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der Chemiefaser- und Textilindustrie aus der Sowjetunion in deutscher Übersetzung vermittelt. Als Herausgeber zeichnen Prof. Dr. H. KLARE und Prof. Dr. W. BOBETH. Das Fachorgan erscheint monatlich im Umfang von etwa 56 Seiten. Der Heftpreis beträgt DM 7,50.

*Neue Dechema-Monographien.* Im Verlag Chemie, Weinheim, sind zwei neue Bände der Dechema-Monographienreihe erschienen. Band 49 trägt den Titel *Chemische Reaktionstechnik* und enthält 15 Einzelbeiträge über Mikro- und Makrokinetik, Verfahrenstheorie, Emulsionspolymerisation, Mischkatalysatoren, Verbrennungsvorgänge, Diffusion in Hochpolymeren, Protonenzustände, Additionsmechanismen und Mesomerieeffekte in der organischen Chemie, photochemische Reaktionen, Blasensäulenreaktoren und Verweilzeitmessungen mit Radioisotopen. Der Preis beträgt DM 39,60 für Dechema-Mitglieder bzw. DM 49,50 für Nichtmitglieder. – *Verfahrensoptimierung in der chemischen Industrie* ist der Titel von Band 50, der acht Abhandlungen über Optimierung und Steuerung von chemischen Reaktoren, Ermittlung von Prozeßvariablen, Lösung von Differentialgleichungssystemen aus der Reaktionskinetik, neuzeitliche Planungsmethoden und elektronische Rechenanlagen enthält. Er kostet für Mitglieder DM 16,70, für Nichtmitglieder DM 21,-.

*Filtration* ist eine neue, im Dechema-Erfahrungsaustausch erschienene Blattfolge, die von A. F. ORLICEK, A. E. HACKL und P. E. KINDERMANN bearbeitet wurde. Die Blätter geben eine Übersicht über Konstruktion, Arbeitsweise und Verwendungszweck der in der chemischen Technik gebräuchlichen Filterapparate. Außerdem wurden die Filtermittel und die Theorie der Filtration behandelt sowie Richtlinien für Berechnung und Betrieb von Filteranlagen gegeben. Der Kostenbeitrag beläuft sich für Teilnehmer am gesamten Erfahrungsaustausch auf DM 32,50, bei Einzelbezug DM 42,50.

*Sandoz AG.* Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat beschlossen, jeweils für das erste Halbjahr eine summarische Orientierung über den Geschäftsverlauf in Form eines Communiqués zu publizieren. Seit dem 1. Januar 1964 schließt der Konzernumsatz die Verkäufe der neuen Mehrheitsbeteiligung – Schweizerische Ferment AG sowie Biochemie GmbH bzw. Alpine Chemische Aktiengesellschaft – ein. Der Umsatz des Gesamtkonzerns betrug in der Berichtsperiode 523,4 Millionen Franken (im Vorjahr 440,5 Millionen). Davon entfallen auf das Farbendepartement 178,8 Millionen (148,7 Millionen), auf das pharmazeutische Departement 248,7 Millionen (205,6 Millionen) und auf das Chemikaliendepartement 95,9 Millionen (86,2 Millionen).

*Neue Tochtergesellschaft der du Pont de Nemours.* Die E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington (Delaware, USA), hat in Italien ein neues Unternehmen, die du Pont de Nemours Italiana S.p.A., gegründet, die den Vertrieb von Textilfasern und poromerischem Schuhobermaterial «Corfam» durchführen wird. Die Firma hat ihren Sitz in Mailand, Via Tito Speri 8.

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

## Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

76. Jahresversammlung in Solothurn am 4./5. September 1964

## Hauptvortrag

W. WILBRANDT (Bern), *Probleme des biologischen Stofftransportes*

Die zunächst erkannten Prinzipien im Rahmen des biologischen Stofftransportes waren Diffusion und Konvektion, erstere bei kleinen, insbesondere einzelligen Organismen, letztere, offenbar als spätere Entwicklung, bei mehrzelligen höheren Lebewesen. Die Notwendigkeit der Konvektion bei größeren Dimensionen beruht auf der eigenartigen Zeit-Distanz-Relation der Diffusion: die Zeiten sind nicht den zurückgelegten Strecken direkt, sondern deren Quadraten proportional. Das bedeutet aber andererseits, daß bei kleinen Distanzen die Diffusion ein sehr rascher Vorgang ist. Die Einheit einer lebenden Zelle würde sich daher durch Diffusion im Bruchteil einer Sekunde auflösen, wenn eine Diffusionsbarriere an der Zellgrenze fehlen würde. Darin liegt die biologische Begründung der Zellmembran, deren Existenz lange umstritten war, vor allem wegen der Unmöglichkeit ihres lichtmikroskopischen Nachweises, die aber heute durch Elektronenmikrogramme an zahlreichen Zellen verschiedenster Art als regelmäßiger Zellbestandteil erkannt ist.

Maßgebliche Faktoren für die Passage durch diese Membran (deren diffusionsbehindernde Wirksamkeit naturgemäß, im Hinblick auf den notwendigen Stoffwechselaustausch, nur eine begrenzte sein kann) wurden frühzeitig von NERNST auf Grund physikochemischer Modellversuche und von OVERTON auf Grund zahlreicher Versuche an verschiedenartigen lebenden Zellen in der Lipidlöslichkeit der Moleküle gesehen, was auf den heute bekannten und näher analysierten Lipoidgehalt der Zellmembran zurückgeführt wurde. Dazu kommt nach späteren quantitativen Beobachtungen ein (meist schwächerer) Einfluß der Molekulargröße, der auf eine gewisse Porosität der Membran hindeutet (Lipoidfiltertheorie).

Frühe Beobachtungen über die schlechte Penetration lebenswichtiger Nährstoffe durch die Zellmembran und neuere Beobachtungen über intrazelluläre Akkumulation von Aminosäuren und anderen Molekülararten machen es außerdem notwendig, in der Zellmembran pumpenartige Vorrichtungen anzunehmen, deren Arbeitsmechanismus im einzelnen nicht bekannt ist, vermutlich aber Elemente des Trägermechanismus der Membranpassage enthalten wird, d. h. der Passage durch vorübergehende Bindung an einen als Träger bezeichneten Membranbestandteil, der das Substrat aufnimmt, in Form eines Komplexes durch die Membran befördert und auf der andern Seite wieder freigibt. Kopplung eines solchen Mechanismus mit Stoffwechselfvorgängen ermöglicht einen «Bergauftransport», d. h. Transport entgegen dem elektrochemischen Potentialgefälle.

Neben solchen Molekularpumpen gibt es Beobachtungen über einen weiteren Mechanismus, der, in Analogie zur Phagozytose, als Pinozytose bezeichnet wurde und in der Einschleusung von Flüssigkeitstropfen, zunächst umgeben von Zellmembran, besteht. Dieser Mechanismus ist beobachtet worden an Amöben, an Tumorzellen und Embryonalzellen, und elektronenoptische Befunde deuten darauf hin, daß er auch bei der Darmresorption und möglicherweise an anderen Zellarten eine Rolle spielt (Filmdemonstration).

## Kurzvorträge

T. SENSU und J. LANDIS (Zürich), *Über die Proteinsynthese von Pansenmikroorganismen in vitro*

In einfachen Gärversuchen wurden Substrate, die Stärke, Strohmehl und Mineralstoffe sowie als N-Quelle Harnstoff bzw. eine Aminosäuremischung bzw. eine Kombination von Harnstoff und Aminosäuren enthielten, mit Pansenflüssigkeit beimpft und unter anaeroben Bedingungen bei 39°C bebrütet.

Harnstoff wurde durch die Wirkung der Pansenmikroorganismen unter Ammoniakbildung rasch zersetzt. Auch aus Aminosäuren wurde Ammoniak gebildet, doch erfolgte dieser Abbau viel langsamer als derjenige des Harnstoffes.

Die Vermehrungsrate der Pansenmikroorganismen, gemessen an der Zunahme an Protein-N während der Bebrütung, lag höher, wenn sowohl Harnstoff als auch eine Aminosäuremischung im Substrat vorhanden war, als wenn die eine oder andere N-Quelle allein verwendet wurde. Die Anwesenheit von Aminosäuren im Substrat hat demnach die mikrobielle Proteinsynthese stimuliert, jedoch nur dann, wenn eine genügende Ammoniakkonzentration im Substrat vorlag. *Autoreferat*

O. RAUNHARDT (Zürich), *Über Veränderungen der Pektinstoffe von Äpfeln und Birnen während des Reifeprozesses*

Die Konsistenz von Früchten steht in enger Verbindung mit den Pektinstoffen, die einerseits als gelöstes Pektin, andererseits als unlösliches Protopektin vorliegen. Änderungen im Bau der Pektinstoffe führen zwangsläufig zu Änderungen der Festigkeit des Fruchtfleisches. Die genauen Vorgänge der Protopektin-Pektin-Transformation während des Reifeprozesses sind noch weitgehend unabgeklärt.

Im Mark von Äpfeln und Birnen wurde der Protopektin-gehalt und dessen Veresterungsgrad bestimmt. Aus dem Mark alkalisch extrahiertes Na-Pektat wurde auf den Reinheitsgrad und die Viskosität geprüft. Die Ergebnisse zeigen, daß die größten Änderungen im Protopektin während der Lagerung eintreten. Der Veresterungsgrad des Protopektins bleibt konstant, solange die Früchte am Baum hängen, während der Lagerung geht er merklich zurück. Besonders auffallend ist die Abnahme an extrahierbarem Na-Pektat der gelagerten Früchte. Parallel dazu steigt der Reinheitsgrad der Pektate, während ihre Viskosität abnimmt. *Autoreferat*

H. L. SCHNETZER (Liebefeld-Bern), *Über die proteolytische Aktivität von Handelspepsin*

Mit mehreren käuflichen Pepsinpräparaten werden pH-Aktivitätskurven nach der von S. BUCHS beschriebenen Methode der nephelometrischen Messung des Substratschwundes aufgenommen. Als Substrat dient dabei Edestin. Es wird die Ansicht von FREUDENBERG, BUCHS und andern bestätigt gefunden, daß die Handelspepsine nur etwa zur Hälfte aus proteolytisch wirksamem Pepsin bestehen, während die andere Hälfte eine katheptische Proteinase darstellt, die für die *in-vitro*-Eiweißverdauung zur Bestimmung des sogenannten «verdaulichen Rohproteins» nicht ausgenutzt werden kann. Es werden Standard-pH-Aktivitätskurven mit bestimmter Verdauungs-

kraft angegeben und die pH-Aktivitätskurven der Handelspepsine damit verglichen. Daraus ergibt sich der Vorschlag, zur Bestimmung des Wirkungswertes käuflichen Pepsins, die Aufnahme von pH-Aktivitätskurven heranzuziehen. Die nephelometrische Messung des Substratschwundes ergibt unter den angegebenen Versuchsbedingungen gut reproduzierbare Resultate und ist einfach und rasch auszuführen.

*Autoreferat*

J. BÄUMLER (Basel), *Einfache Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen*

Die Mikrodifffusion erwies sich anstelle der aufwendigen Säure-Wasserdampf-Destillation als sehr brauchbare Methode zur Abtrennung von Fluor aus dem Untersuchungsmaterial. Ein einfaches Diffusionsgefäß (siehe *Chimia 18* [1964] 218) ermöglicht die Durchführung von Serienanalysen und die Anpassung an die Menge des Probematerials.

Die zur quantitativen Bestimmung benützten colorimetrischen Verfahren Thorium-Alizarin, Eriochromcyanin, SPADNS und Cer-Alizarinkomplexon wurden miteinander verglichen. Dabei liefert einzig Cer-Alizarinkomplexon im Mikrogrammbereich (0,1 bis 10  $\gamma$ ) zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse. Dieses auf einer positiven Farbreaktion beruhende Verfahren war auch am unempfindlichsten gegenüber störenden Fremdionen. Die Anwendung dieser Methode bei Analysen von Wasser, Kochsalm, Knochen- und Zahnmaterial, Urin, Milch und Zahnpasten zeigt, daß Fluorbestimmungen, bei welchen es sich einst um komplizierte und zeitraubende Untersuchungen handelte, heute mit Hilfe der Mikrodifffusion rasch und einfach durchführbar sind.

*Autoreferat*

S. GÁL (Bern), *Untersuchungen über den Chlorgehalt von Kaffee*

Ein Teil des natürlichen Chlorgehaltes von Kaffee geht bei der trockenen Veraschung verloren. Der in der Asche zurückgebliebene Anteil des Chlors hängt von den Veraschungsbedingungen ab. Koffeinfreie Muster haben einen etwas erhöhten Chlorgehalt in der Asche. Die Röstung hat keinen Einfluß auf diese Größe.

*Autoreferat*

A. HASLER (Liebefeld-Bern), *Über die Magnesiumernährung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen*

Am häufigsten scheint Magnesiummangel bei Spezialkulturen wie Reben und Obstbäumen – weniger bei landwirtschaftlichen Großkulturen – aufzutreten. Eine Pflanze kann unter Magnesiummangel leiden, bevor makroskopisch sichtbare Mangelsymptome vorhanden sind. Zwischen optimaler Magnesiumversorgung und dem Auftreten von Mangelsymptomen besteht ein Stadium des versteckten Mangels, wodurch auch Ausfälle an gewissen Stoffen (wie Kohlehydraten, Karotin) sowie an Gesamttrockensubstanz stattfinden. Eine ausreichende Magnesiumversorgung der Pflanze ist nur gewährleistet, wenn der Boden genügend Magnesium in pflanzenaufnehmbarer Form (zum Beispiel nach der Methode SCHACHTSCHABEL) enthält. Die Schwierigkeit für die Beurteilung der Magnesiumbedürftigkeit anhand von Bodenanalysen (nach bestimmten Grenzwerten) liegt vor allem darin, daß das Magnesium im Boden und in der Pflanze einer Reihe von Ionenantagonismen ausgesetzt ist, die seine Verwertung durch die Pflanzen stark beeinflussen. Als Antagonisten zu  $Mg^{2+}$  sind vor allem  $H^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $NH_4^{+}$  und  $Ca^{++}$  zu erwähnen. Das Ausmaß der verschiedenen Antagonismen ist allerdings sehr unterschiedlich. Bei Hafer und andern Kulturen können in gewissen Wachstumsstadien, wo der Mg-Bedarf sehr groß ist, Mangelsymptome auftreten, weil nicht genügend Mg nachgeliefert wird. Derartige Erscheinungen verschwinden aber oft von selbst wieder. Bodenfeuchtigkeit sowie Temperaturbedingungen vermögen die Mg-Versorgung der Pflanze ebenfalls zu beeinflussen.

*Autoreferat*

H. TANNER (Wädenswil) *Über die Bestimmung kleiner Mengen Äthylalkohol in alkoholfreien Getränken*

Es wird über vergleichende enzymatische und pyknometrische Alkoholbestimmungen in alkoholfreien Getränken und in Aromadestillaten berichtet. Die auf DOTZNAUER, MEHLITZ und DREWS zurückgehende enzymatische Bestimmung zeichnet sich durch Einfachheit und Schnelligkeit sowie – im Vergleich zur traditionellen pyknometrischen Alkoholbestimmung – durch Resultate aus, welche dem wirklichen Gehalt der untersuchten Getränke an Äthylalkohol wesentlich besser entsprechen. Während bekanntlich bei der pyknometrischen Alkoholbestimmung das spezifische Gewicht des gewonnenen Destillates ermittelt wird, erfaßt die vorgeschlagene enzymatische Bestimmung den Äthylalkohol, unter Ausschluß von Methanol.

Durch Vornahme von Vergleichsbestimmungen konnte belegt werden, daß geringe Mengen Äthylalkohol (bis etwa 0,15 Volumprozent) durch *pyknometrische Bestimmungen überhaupt nicht erfaßt werden können*, so daß die enzymatische Technik für die Bestimmung geringer Alkoholmengen besonders gute Dienste leistet. Dagegen entsprechen sich die nach den beiden Verfahren ermittelten Alkoholwerte mit steigenden Alkoholgehalten immer besser.

Enzymatische Alkoholbestimmungen haben sich auch für die Analyse von Aromadestillaten, wie sie aus alkoholfreien Fruchtsäften gewonnen werden, bewährt, da die auf pyknometrische Analysen basierenden Werte in der Regel um 5 bis 10% zu hoch liegen.

Da die Anwesenheit von Amylalkohol und einigen anderen höheren Alkoholen die Spezifität der enzymatischen Alkoholbestimmung nachteilig beeinflusst, sind Getränke mit Gehalten von mehr als 1,0 Volumprozent durch Gärung entstandenen Äthylalkohol wie bisher gemäß dem pyknometrischen Verfahren zu analysieren. Im Falle von Aromadestillaten dagegen werden auch bei höheren Alkoholgehalten exaktere Werte erhalten, als unter Einsatz des pyknometrischen Verfahrens, weil solche Destillate aus unvergorenen Fruchtsäften gewonnen werden und somit höhere Alkohole nicht in störenden Mengen enthalten. Der vorwiegend in Kernobstsüßmosten vorkommende Sorbit ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Bestimmung.

Die enzymatische Arbeitsweise kann durch die Eigenfarbe des zu untersuchenden Getränkes beeinflusst werden. Die Ausführung von Differenzbestimmungen gegen die enzymfreie Getränkeprobe ist unerlässlich. Eine ausführliche Analysenvorschrift für die enzymatische Bestimmung ist im 2. Band, Kapitel 28, Ziff. 7B, des neuen Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgeführt.

*Autoreferat*

O. WYLER (Bern), *Erfahrungen mit neueren Untersuchungsmethoden zur Kontrolle von Fleischwaren*

Der Mißbrauch von Zusätzen verschiedener Art zu Fleischwaren gab Anlaß zur Ausarbeitung zuverlässiger und rasch durchführbarer chemischer Untersuchungsmethoden im Laboratorium des Eidgenössischen Veterinäramtes: Unzulässige Zusätze von *Milchpulver* zu Fleischprodukten konnten zunächst auf papierchromatographischem Wege nachgewiesen werden, nach Vakuumkonzentration des wässrigen Extraktes und nach Hydrolyse, auf Grund des Vorhandenseins von Lactose und der Hydrolysenprodukte Galaktose und Glucose. – Durch Benützung der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel-Borsäure-Schicht wurde die Laufzeit von 15 Stunden auf 1½ Stunden verkürzt und dabei noch eine größere Trennschärfe und eine Steigerung der Empfindlichkeit erzielt. 0,05% Milchpulverzusatz können noch nachgewiesen werden. Trotz ähnlichen  $R_f$ -Wertes der Fruktose im Dünnschichtchromatogramm stört diese nicht, weil sie bei der Hydrolyse weitgehend in Oxymethylfurfural umgewandelt wird.

Der Nachweis von unerlaubten Zusätzen *kondensierter Phosphate* (Polyphosphate) erfolgt mit absteigenden Papierchroma-

togrammen, unter Verwendung von Brücken und Streifen, mit einer Laufzeit von 16 bis 18 Stunden. – Der Übergang zur Dünnschichtchromatographie bereitete zunächst einige Schwierigkeiten, angesichts der leichten Hydrolysierbarkeit der Polyphosphate. Schließlich gelang es unter Verwendung der Schmal-kammer und einer mit Ammoniumoxalat behandelten Celluloseschicht, mit einem Pyridin-haltigen Laufmittel die Trennschärfe und die Empfindlichkeit wesentlich zu steigern, die Zersetzung zu verringern und die Laufzeit auf 1½ Stunden herabzudrücken. Die Schicht wird in Bahnen aufgeteilt unter Verwendung der Brückentechnik. Durch weitere Zusätze lassen sich die Hydrolyseerscheinungen noch reduzieren.

Die leichte Hydrolysierbarkeit der kondensierten Phosphate, welche vor allem durch die technische Wärmebehandlung von Fleischwaren begünstigt wird (Sterilisieren, Kochen, Brühen), aber in bemerkenswertem Maße auch unter dem Einfluß der Fleischfermente (Phosphatasen) vor sich geht, erfordert eine weitere Prüfmöglichkeit zum Nachweis unzulässiger Phosphatzusätze. Dazu kann die sogenannte *P-Zahl* 
$$\left[ \frac{\text{mg \% P}_2\text{O}_5}{10 \cdot \% \text{ Rohprotein}} \right]$$
 dienen. Zur  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung wurde eine Aufschlußmethode mit 60prozentiger Perchlorsäure unter Verwendung von Selen als Katalysator benützt, wodurch die Verbrennungszeiten stark abgekürzt und auch die Verpuffungsgefahr wesentlich vermindert wird; das Selen muß vor der photometrischen Messung entfernt werden.

Als Testmethode auf unerlaubte Zusätze von *Sulfiten* zu Fleischwaren (Umrötung) empfiehlt der Verfasser eine stark verdünnte wässrige Malachitgrünlösung, welche gegenüber dem stets vorhandenen Nitrit unempfindlich ist und gegenüber Sulfiten viel spezifischer wirkt als die bekannten qualitativen und quantitativen jodometrischen Methoden. Es lassen sich noch 10 µg Sulfit nachweisen. *Autoreferat*

K.G. BERGNER (Stuttgart), *Zur Durchführung der Radioaktivitätsüberwachung von Lebensmitteln in Baden-Württemberg*

Einige Gesichtspunkte für die Überwachung der radioaktiven Kontamination von Lebensmitteln und die Festlegung von Probeentnahmestellen werden kurz besprochen. Eine größere Untersuchungsreihe bestätigt die Repräsentanz der danach ausgewählten 16 Orte zur Entnahme von Milchproben für das Gebiet von Baden-Württemberg.

Die Auswirkungen der letzten Atombombenversuche in der Atmosphäre vor dem Stopp werden an mehreren Beispielen dargestellt:

Verlauf der Kontamination der Milch durch  $^{131}\text{J}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  von je einer Probenahmestelle in trockenem und in

niederschlagsreichem Gebiet in der Zeit von September 1961 bis Juli 1964 (Abnahme von  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  seit Mai 1964);

Kontamination von Weizen und Roggen der Ernten 1962 und 1963 durch  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ ; die Aktivitäten folgen in den einzelnen Entnahmepunkten recht deutlich den Niederschlagshöhen;

Vergleich mit dem Verlauf der Kontamination des Wassers einer Zisterne.

Infolge der biologischen Differenzierung der Radionuclide können Untersuchungen des *fall out* und der Niederschläge bei verstärktem Auftreten von Radionucliden eine Überwachung der Lebensmittel selbst nicht ersetzen. *Autoreferat*

H. RENTSCHLER (Wädenswil), *Überprüfung der Naturreinheit von Orangensäften und ihren Konzentraten*

Orangensäfte und -konzentrate sind in den letzten Jahren bedeutende Handelsartikel geworden. Der Umstand, daß im Anschluß an Ernteauffälle die Nachfrage nach diesen Produkten das Angebot weit übersteigt, hat gewisse Produzentenkreise zur Herstellung von Kunstprodukten veranlaßt. Gemäß einer Mitteilung des CLAM (Comité de Liaison de l'Agrumiculture Méditerranéenne) an die FAO, Rom, vom Jahre 1962 haben solche Verfälschungen in jüngster Zeit dermaßen zugenommen, daß sich im Interesse der Erhaltung des zwischenstaatlichen Handelsverkehrs entsprechende Abwehrmaßnahmen aufdrängten. Eine von der FAO auf Frühjahr 1964 nach Rom einberufene internationale Expertenkommission erhielt den Auftrag, Richtlinien für den Nachweis dieser offenbar mit viel Geschick ausgeführten Verfälschungen auszuarbeiten. Neben der üblichen Analyse legt die Kommission besonderes Gewicht auf den Nachweis bzw. die Bestimmung folgender Inhaltsstoffe bzw. Fremdstoffe:

Freie Aminosäuren, papierchromatographische Charakterisierung

Spurenmoleküle, Bestimmung

Polyphenole, papierchromatographische Charakterisierung

Chloramin-T-Wert

Fremde Carotinoide, Nachweis

Cellulose-Bestandteile, Nachweis

Tangerinensaft, Ermittlung des verwendeten Anteiles

Die Empfehlungen der Expertenkommission werden demnächst in der Form eines FAO-Berichtes allen der UNO angeschlossenen Regierungen zugestellt werden. – Die amtlichen schweizerischen Kontroll-Laboratorien werden auf die Möglichkeit der Verfälschung von Orangensäften und -konzentratem bzw. der aus solchen Säften bereiteten Fruchtsaft- oder Tafelgetränke aufmerksam gemacht. *Autoreferat*

## Economie Wirtschaft Economia

### Südarabien

Die Föderation der südarabischen Staaten wird im April 1965 ihre Währung von East African Shilling auf Dinar umstellen. Der Dinar wird zu einem festen Kurs zum £-Sterling konvertierbar sein. Die Föderation verbleibt auch weiterhin im Sterling-Block.

### Irak

Durch Dekret vom 11. August 1964 wurde die staatliche General Drugs and Chemicals Import and Distribution Company gegründet. Diese ist inskünftig allein berechtigt, Medikamente, ärztliche Instrumente, Chemikalien, Kunstdünger,

Insektizide, Gifte usw. einzuführen. Die ausländischen Lieferanten werden davor gewarnt, weiterhin mit irakischen Vertretern Kontakt zu unterhalten, da sie sonst aus dem Kreis der Firmen, die Lieferaufträge erhalten, ausgeschlossen werden. Der Zwischenhandel soll damit ausgeschaltet werden.

### Uruguay

Die Regierung hat mit sofortiger Wirkung die Einfuhr weiter erschwert. So sind ab 14. August 1964 die Importaufschläge (Aforos Aduaneros) verdoppelt worden. Sie betragen nunmehr zwischen 40% und 600% (bisher 20% bis 300%).

**Schweizerische chemische Industrie**

**Export/Import**

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1964, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export					Import			
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	Juli 1964	Total Jan.-Juli 1964	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963	Juli 1964	Total Jan.-Juli 1964	Juli 1963	Total Jan.-Juli 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	3 002	20 700	3 105	16 660	12 613	91 700	12 908	80 714
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	54 018	386 621	48 228	357 860	45 200	271 700	34 365	216 863
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	45 435	273 584	40 483	247 005	6 999	48 557	6 683	42 487
Düngemittel . . . . .	31a	369	1 809	480	1 207	5 965	27 951	5 738	21 984
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . . . .	32	58 066	367 331	46 564	303 922	11 452	70 280	8 403	47 393
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	9 009	55 615	6 423	46 029	4 955	32 468	5 229	28 057
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	5 195	31 875	4 152	29 376	3 356	22 003	3 588	18 931
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	619	4 748	861	5 148	1 616	8 259	1 182	7 734
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	173	1 358	122	1 145	378	2 426	516	2 041
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	16	82	28	132	546	2 804	312	1 876
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	10 056	82 074	8 308	70 070	7 558	45 346	6 292	36 755
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	10 848	71 021	10 255	64 446	23 385	145 093	20 700	128 873
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . . . . .	div. e	3 844	26 465	3 400	23 105	19 989	121 430	18 979	110 379
<b>Total</b>		<b>200 650</b>	<b>1 323 283</b>	<b>172 409</b>	<b>1 166 105</b>	<b>144 012</b>	<b>890 017</b>	<b>124 895</b>	<b>744 087</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeitspanne des Vorjahres: + 16,4% + 13,5% + 15,3% + 19,6%

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.

**Gesamtschweizerische Ausfuhr**

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1964, kumulativ für Januar bis Juli 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	Juli 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1964	Juli 1963	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-Juli 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	234 555	23,9	1 491 209	206 684	23,3	1 404 955
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	53 111	5,4	362 900	50 702	5,7	335 878
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	42 458	4,3	276 000	37 808	4,3	243 673
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 606	0,5	35 778	4 312	0,5	32 345
Diverse Metalle . . . . .	55 012	5,6	356 374	48 045	5,4	288 608
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	30 935	3,2	203 428	33 241	3,7	202 868
Uhren . . . . .	137 525	14,0	862 091	130 856	14,8	799 513
Chemische Erzeugnisse . . . . .	200 650	20,4	1 323 283	172 409	19,5	1 166 105
Textilien* . . . . .	98 621	10,0	699 237	90 684	10,2	649 756
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	124 558	12,7	796 260	11 700	12,6	700 327
<b>Total</b>	<b>982 031</b>	<b>100,0</b>	<b>6 406 560</b>	<b>886 441</b>	<b>100,0</b>	<b>5 824 028</b>

Zuwachsrate gegenüber I. Semester des Vorjahres: + 10,8% + 10,0%

\* Ohne Position 5910.01



getroffen wurde. Drei theoretische Anhänge über die Photometrie, Chromatographie und Isotopenmethoden schließen den Band. Das Buch würde sich auch bei uns durchaus als Praktikumsanleitung für fortgeschrittene Studenten der Biochemie eignen. Allerdings setzt die Durchführung mindestens einen Akademiker für zehn bis fünfzehn Studenten voraus. Für den Chemiker, der ohne entsprechende Universitätsvorbildung sich in das Gebiet der Biochemie einarbeiten möchte, kann diese kurze Anleitung ebenfalls nur empfohlen werden.

R. Richterich

*Elastic Liquids. An Introductory Vector Treatment of Finite-Strain Polymer Rheology.* Von A.S. LODGE. XII + 389 Seiten. Academic Press, London/New York 1964. Gebunden 75 s. – Für eine eigentliche Besprechung dieses Buches fühlt sich der Referent nicht kompetent, auch muß eine kritische Auseinandersetzung mit seinem vor allem mathematischen Inhalt wohl ohnehin anderen Zeitschriften vorbehalten bleiben. Immerhin soll das Buch angezeigt werden, denn es handelt von Dingen, die für einzelne Leser der *Chimia*, nämlich für solche, die mit speziellen Fließerscheinungen zu tun haben, von Interesse sein können. – Gemäß Titel und Untertitel behandelt LODGE einzelne Aspekte des mechanischen, insbesondere des Fließverhaltens hochmolekularer Stoffe. Bekanntlich verfügen wir zur Beschreibung des elastischen und des viskosen Verhaltens der Substanzen über die orthodoxen Disziplinen der Hydrodynamik und der Elastizitätslehre. Daneben existiert die sogenannte Rheologie, die im Gegensatz zu den genannten Disziplinen alles, was da «fließt und kriecht», akzeptiert, dafür aber oft nur beschreibend, meist wenig streng, zum Teil sogar in sich widerspruchsvoll ist. In den letzten Jahren hat nun eine bemerkenswerte Entwicklung eingesetzt: Man bemüht sich, die klassischen Disziplinen aus ihrer Beschränktheit zu befreien und eine Mechanik der Kontinua als mathematische Disziplin zu entwickeln, die das Verhalten sämtlicher Stoffe zu beschreiben gestattet. Diese Entwicklung muß wohl nach und nach die Rheologie als solche zum Verschwinden bringen: Ihre Ergebnisse werden zum Teil übernommen, zum Teil modifiziert, zum Teil als nicht rationalisierbar zurückgewiesen. Das Buch von LODGE gehört der Übergangsphase an: Es ist rheologisch im alten Sinne, indem es die teilweise faszinierenden Erscheinungen anschaulich beschreibt, auch in schönen Photographien wiedergibt, und indem es zum Teil wenigstens die übliche rheologische Nomenklatur verwendet. Auf der anderen Seite ist die Darstellung aber doch rationell-mathematisch mit der besonderen Pointe, daß sich der Autor in den meisten Kapiteln auf die Verwendung von Vektoren beschränkt und den Gebrauch der eigentlichen Sprache der Mechanik der Kontinua, nämlich der Tensoranalysis, vermeidet. – Dem Referenten (er ist aber kein Fachmann auf dem Gebiet der Mechanik der Kontinua!) gefällt das Buch. In mehr als einer Hinsicht bietet es viel mehr als manche der üblichen, gewissermaßen symbolischen Darstellungen der Viskoelastizität. (Schade ist es, daß auf den Seiten 156 und 174 «hypo» bzw. «hyper-elastisch» in sinnstörender Weise falsch übersetzt wird.)

F. Grün

*Topics in Modern Chemistry.* Von John MANDELBURG. XII + 228 Seiten. Cleaver-Hume Press Ltd., London 1963. Gebunden. – Der Autor unterstreicht, daß er ein sehr persönliches Buch über Chemie geschrieben hat, und deshalb erscheint es auch gerechtfertigt, eine sehr persönliche Rezension vorzulegen. Der Onkel hat den Neffen gedrängt, ein Buch zu schreiben, und der Rezensent ist darüber weniger glücklich als der Onkel. Ein recht beachtliches, aus der Literatur zusammengetragenes Material ist unter den Kapiteln «Models and Methods», «Fact and Fiction», «Fundamental Particles», «Chemical Structure», «Solution of Electrolytes», «The Periodic Table and the Recent Chemistry of Some Metals», «Some Compounds of the Non-Metals», «Some Compounds of Carbon» versteckt. Dem Spezialisten und dem Studenten unterer Semester sollen die Augen für die moderne Situation bezüglich Denkweise und Stand des Tatsachenmaterials geöffnet werden. Man möchte sagen, daß der Autor aus moralischen Motiven heraus geschrieben hat, aber die Kunst der Darstellung vermissen läßt, welche ein komplexes Material in klarer Ordnung zusammenzuschweißen vermag. Für den «Undergraduate» ist es bestimmt vollkommen unmöglich, der Darstellung zu folgen, ohne auf den Pfaden des Autors die immense Literatur eingehend zu verfolgen, besonders deshalb, weil jedes einzelne Kapitel eine eigenartige Heterogenität aufweist. Es ist, als ob sich der Autor doch selbst im Dickicht der Literatur verfangen hätte. Als konkretes Beispiel sei erwähnt, daß im Kapitel «Chemical Structure» auf dreißig Seiten folgende Sachbereiche touchiert werden: das Problem der Strukturbestimmung, Prinzip der röntgenographischen Strukturaufklärung,

Elektronen- und Neutronenbeugung, Anwendungsbereiche der Methoden, die Beziehungen zwischen strukturellen Prinzipien und Bindungsverhältnissen, die Aussagen magnetochemischer Untersuchungen, Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten in atomeren Systemen und Magnetfeld, Prinzip der paramagnetischen Elektronenresonanz und Anwendung, Kernresonanz und ihre Anwendung. Im Anhang VAN VLECK'S Formel für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der seltenen Erden ... Wissenschaftliche Erziehung besteht bestimmt nicht darin, den Zögling im Meer der Kenntnisse zu ersäufen. Das Buch eignet sich nur für einen Kreis wohlgebildeter Liebhaber, die einen Dialog mit dem Autor schätzen.

W. Schneider

*Advances in Clinical Chemistry*, Vol. 6. Von H. SOBOTKA und C. P. STEWART. XIV + 397 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14.00. – Der vorliegende Band der *Advances in Clinical Chemistry* umfaßt fünf Beiträge über Sondergebiete, denen zurzeit besondere Aktualität zukommt. Dabei beschränken sich – wie im Vorwort erneut betont wird – Zielsetzung und Aufgabenbereich dieser Fortschrittsberichte nicht auf die klinische Chemie im engeren Sinne, sondern es soll in diesen Referaten ebensosehr der pathophysiologische und praktisch-medizinische Aspekt zur Darstellung kommen. In diesem Sinne sind denn auch alle in diesem Band enthaltenen Beiträge abgefaßt worden: 1. Micromethods for measuring acid-base values of blood (P. ASTRUP und O. SIGGAARD-ANDERSEN); 2. Magnesium (C. P. STEWART und S. C. FRAZER); 3. Enzymatic determination of glucose (A. H. FREE); 4. Inherited metabolic disorders: Errors of phenylalanine and tyrosine metabolism (L. I. WOOLF); 5. Normal and abnormal human hemoglobins (T. H. J. HUISMAN). Die ersten drei Themen werden den Chemikern zunächst in analytischer Hinsicht interessieren. Während die enzymatische Bestimmung der «wahren» Glucose mittels Glucoseoxidase (oder Zwischenferment) heute allgemein als Methode der Wahl angesehen wird, ist eine ideale Bestimmungsmethode für kleine Mengen von Magnesium noch nicht geschaffen. Obgleich die komplexometrische Methode viel zur Klärung des Magnesiumstoffwechsels beigetragen hat, dürfte das vor kurzem eingeführte Verfahren der «atomic absorption»-Spektrophotometrie diesem Ziel am nächsten kommen. Die beiden letzten Referate bringen mit Deutlichkeit zum Ausdruck, daß die Bedeutung der genetisch bedingten Stoffwechseldefekte und Variationen bezüglich Proteinstruktur in ihren praktischen Auswirkungen für Biologie und Medizin nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. In diesem Sinne sei die Lektüre dieses Bandes, der wie alle vorangehenden in jeder Hinsicht vorzüglich redigiert und ausgestattet ist, dem biologisch interessierten Chemiker bestens empfohlen.

H. Aebi

*Determination of pH. Theory and Practice.* Von R. G. BATES. XVI + 435 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 100 s. – Das Buch stellt eine erweiterte Fassung des bestbekanntesten Werkes *Electrometric pH-Determination* desselben Verfassers dar (vgl. *Chimia* 9 [1955]) 68. – In mehreren Kapiteln konnte der Text wörtlich übernommen oder, um auch der neuesten Entwicklung Rechnung zu tragen, durch Einschalten einzelner Sätze und Abschnitte ergänzt werden. Neu hinzugekommen ist ein Kapitel über die pH-Bestimmung mittels Indikatoren, die ja neben der elektrometrischen Methode in der Praxis eine beträchtliche Rolle spielt. Völlig neu bearbeitet und in zwei Kapitel unterteilt wurde die Behandlung des pH-Begriffes in gemischten und nichtwässrigen Lösungen. Von besonderem Interesse ist die Diskussion der Schwierigkeiten, die dem Anschluß der Acidität in solchen Medien an die Skala in wässriger Lösung entgegenstehen und der Vorschlag einer Standardisierung auch in diesen Medien. Wie der bisherige Text erfreuen auch die neuen Kapitel durch ihre klare Darstellung und vor allem durch ihre überlegene, kritische Haltung.

K. Huber

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Grundriß der Chemie und der Klinischen Chemie*, Band I: *Anorganische Chemie, Chemisches Praktikum, Organische Chemie*. Von F. MENNE und K. LANGE. Zweite, neubearbeitete Auflage. XXIV + 304 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1964. Gebunden DM 22,-.

*Water and Solute-Water Interactions*. Von J. L. KAVANAU. 101 Seiten. Verlag Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 5.50.

- Edelmetall-Analyse.** Probierkunde und naßanalytische Verfahren. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. XII + 200 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 39,-.
- The Macromolecular Chemistry of Gelatin,** Vol. 5. Von A. VEIS. Molecular Biology, an International Series of Monographs and Textbooks. X + 433 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 14.50.
- Positronium Chemistry.** Von J. GREEN und J. LEE. XII + 105 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 5.50.
- Die Mutterkorn-Alkaloide.** Von A. HOFMANN. VIII + 218 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1964. Gebunden DM 64,-.
- Infrared Spectroscopy of High Polymers.** Von R. ZBINDEN. XII + 264 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.50.
- Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** Von N.B. COLTHUP, L.H. DALY und S.E. WIBERLEY. XII + 511 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12.00.
- Pyridine and its Derivatives,** Part IV. Von E. KLINGSBERG. X + 711 Seiten. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, a Series of Monographs. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden 564 s.
- Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings,** Part I and II. Von A. WEISSBERGER. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, a Series of Monographs. XXII + 1174 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Gebunden beide Bände zusammen 488 s.
- Massenspektrometrie.** Von C. BRUNNFE und H. VOSHAGE. XII + 316 Seiten. Verlag Thiemig, München 1964. Gebunden DM 54,-.
- Isotopentechnik.** Von W. HANLE. Thiemig-Taschenbücher über Atomenergie, Band 11. 252 Seiten. Verlag Thiemig, München 1964. Broschiert DM 14,80.
- Annual Reports on the Progress of Chemistry, 1963,** Vol. LX. Herausgegeben von der Chemical Society, London 1964. 681 Seiten. Gebunden.
- Rheo-optics of Polymers.** Symposium held under the auspices of the Polymer Research Institute Amherst, Massachusetts, August 24, 1963. Edited by R. S. STEIN. *J. Polymer Sci. Part C, Polymer Symposia*, Nr. 5. 190 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London 1964. Broschiert 60 s.
- Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwertabellen,** Lieferung II. Von S.W. SOUCI, W. FACHMANN und H. KRAUT. 200 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Mit Ringbuchdecke DM 40,-.
- Carbene Chemistry.** Von W. KIRMSF. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 1. VIII + 302 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.50.
- Handbuch der experimentellen Pharmakologie.** Begründet von A. HEFFTER. Fortgeführt von W. HEUBNER. Ergänzungswerk. Herausgegeben von O. EICHLER und A. FAHRA. 14. Band, Teil 2: *The Adrenocortical Hormones. Their Origin, Chemistry, Physiology and Pharmacology.* Part 2. XII + 214 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 68,-.
- EDTA Titrations.** An Introduction to Theory and Practice. Von H.A. FLASCHKA. 2nd Edition. 144 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden 42 s.
- Principles of Solidification.** Von B. CHALMERS. XVI + 319 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 98 s.
- Authesion and Adhesion of High Polymers.** Von S.S. VOYUTSKIL. Polymer Reviews, Vol. 4. XIV + 272 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 115 s.

### Mitteilungen aus Industrie und Handel

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® **Foronschwarz 4BL\* Teig**, ein neuer Dispersionsfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, wurde speziell für das Färben von Polyesterfasern und Polyesteremischgeweben nach dem Thermofixierverfahren und für den Druck hergestellt. Im Thermofixierverfahren ergibt Foronschwarz 4BL\* deutlich blauere Nuancen auf Polyesterfasern als Foronschwarz 2BL\*.

Echtheitsmäßig entspricht Foronschwarz 4BL\* Teig praktisch dem bekannten Foronschwarz 2BL\*; im besonderen zeigt es die gleich gute Sublimierbarkeit und eine gleichwertige Baumwollreserve. Wie Foronschwarz 2BL\* soll Foronschwarz 4BL\* Teig bei möglichst hohen Temperaturen thermofixiert werden, nämlich zwischen 205 und 215°C.

Foronschwarz 4BL\* Teig erleichtert die Handhabung in der Färberei und Druckerei, da sich der Teig ohne Schwierigkeiten verdünnen läßt und rasch einwandfreie Klotzbäder bzw. Druckpasten ergibt. Nachtrag 4282 zur Musterkarte 1298, Foronfarbstoffe auf Polyesterfasern.

® **Lanasyngrün 5GL\***. Lanasyngrün 5GL\* ist ein neuer 2:1-Metallkomplexfarbstoff der SANDOZ AG, Basel. Er eignet sich zum Färben von Wolle, Seide und synthetischen Polyamidfasern nach den bekannten Färbeverfahren für Lanasyngrünfarbstoffe. Er ist außerdem für Halbwolle und im Vigoureuxdruck verwendbar. In seiner konzentrierten Form wird Lanasyngrün 5GL\* 200% auch zum Bedrucken von Wolle, Seide und Nylon empfohlen.

Lanasyngrün 5GL\* ergibt neutrale Grüntöne von beachtlicher Reinheit und Egalität. Es besitzt die für Lansyngrünfarbstoffe bekannten hohen Echtheitseigenschaften, insbesondere sehr gute Wasch-, Wasser-, Schweiß- und Walkechtheiten. Lanasyngrün 5GL\* läßt sich sowohl mit den übrigen Lanasyngrünfarbstoffen als auch mit Lanasyngrünfarbstoffen kombinieren; nuanciert mit Lanasyngrün 3GL\* beispielsweise können brillante, echte Grünnuancen eingestellt werden.

\* Patentrechtlich geschützt.

® Geschützte Marke.

+ Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil/Schweiz, registrierte Schutzmarke.

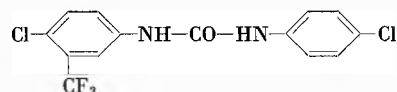
Unter seinen drucktechnischen Eigenschaften sind besonders die guten Naßeigenschaften auf Nylon hervorzuheben. Sie erlauben es, den neuen Farbstoff für den Druck auf Nylon-Helanca<sup>+</sup>-Badeartikeln einzusetzen. Weitere Anwendungsgebiete erstrecken sich auf Jägergrün- und Pastellnuancen für Pullover, Socken und Lodenstoffe aus Wolle bzw. Polyamidfasern in loser Form, in Kammzug oder auf Kreuzspulen. Nachtrag 4226 zur Musterkarte 1279 II, Lanasyngrün- und Lanasyngrünfarbstoffe. Nachtrag 4225 zur Musterkarte 1405, Lanasyndruck.

® **Relcacitron III**. Relcacitron III, ein neues transparentes Relcacitron für die Lederzurichtung der SANDOZ AG, Basel, ersetzt das bisher gelieferte Relcacitron. Es besitzt eine sehr reine, deutlich weniger grünstichige Nuance und ist um 40% stärker als das bisherige Relcacitron. Die physikalischen Echtheiten, seine Hitzebeständigkeit bis zu 240°C im Vollton und 200 bis 220°C im Pastellton, die Migrationsechtheit sowie die Lichtechtheit sind ebenso gut wie beim nicht mehr lieferbaren Relcacitron. Relcacitron III zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Lagerfähigkeit aus.

Das neue Pigment ist für das Plüsch-, Spritz- und Gießverfahren sehr gut geeignet und ist bügel- und glanzstoßbar. Es läßt sich sowohl mit den übrigen transparenten und deckenden Relcacitronen als auch mit anderen anionischen und nichtionogenen Pigmentdispersionen, Eiweiß-, Kunstharz- und Latexfilmbildnern beliebig mischen. Nachtrag 4266 zur Musterkarte 1406, Relcapigmente.

#### Errata

Im Bericht über die SEPAWA-Tagung vom 7. März 1964 in *Chimia* 18 (1964) muß die Formel auf Seite 258 oben richtig heißen:



Die Radiolyse flüssigen Hexans<sup>1</sup>

Von TINO GÄUMANN

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Die Strahlungschemie beschäftigt sich mit den Reaktionen, die auftreten, wenn chemische Substanzen mit elektromagnetischen Quanten oder Elementarteilchen beschossen werden, deren Energie sehr groß ist gegenüber der Energie der chemischen Bindung. Über die grundlegenden Reaktionen, die dabei auftreten können, wird in dieser Zeitschrift an anderer Stelle berichtet<sup>2</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, welche Fragestellungen sich ergeben und welche Antworten man an einem konkreten Beispiel – flüssiges Hexan – darauf erhalten kann.

Die Wechselwirkung der ionisierenden Strahlung mit Materie spielt sich im wesentlichen mit den Elektronen der Molekel ab. Sie werden entweder auf ein höheres Niveau gehoben, unter Bildung eines angeregten Zustands der Molekel, oder ein Elektron wird aus der Molekel herausgeschlagen unter Zurücklassung eines positiven Ions. In einigen Verbindungsklassen, wie beispielsweise Wasser, Alkohole und Halogenverbindungen, wird das Elektron von einer Molekel eingefangen, so daß das positive Ion eine gewisse Zeitspanne zur Verfügung hat, um eine Reaktion mit einer Molekel einzugehen. Diese Art von Reaktionen nennt man Ionen-Molekülreaktionen; die Untersuchung ihrer Kinetik ist heute zu einem wesentlichen Zweig der Massenspektroskopie geworden. Die Lebensdauer solcher Ionen kann in der Größenordnung von Mikrosekunden angesetzt werden. In den übrigen Fällen wird es dem Elektron selten gelingen, aus dem Coulombfeld des zurückgebliebenen Ions zu entweichen, so daß in etwa  $10^{-13}$ s die beiden Ladungen rekombinieren. Dabei wird Energie frei, die sich wieder in Form von Anregungsenergie der Molekel manifestiert.

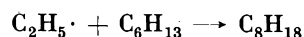
Der angeregte Zustand hat die Möglichkeit, unter Aussendung von Strahlung in den Grundzustand zurückzufallen. Dieser Übergang kann allenfalls auch strahlungslos erfolgen, oder die Molekel kann die zusätzliche Energie dazu verwenden, eine Bindung zu spalten, wobei zwei Radikale entstehen. Die Spaltung einer C–H-

Bindung in Hexan führt zu Wasserstoffatomen und 1-, 2- und 3-Hexylradikalen. Die analoge Spaltung einer C–C-Bindung führt zu den Fragmentradikalen Methyl, Äthyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl. Im folgenden wird als erste Arbeitshypothese angenommen, daß als Primärprodukte nur Radikale entstehen sollen. Daß solche Radikale bei der Radiolyse wirklich auftreten, konnte an einfacheren Molekeln beispielsweise mit Hilfe paramagnetischer Resonanz nachgewiesen werden<sup>3</sup>.

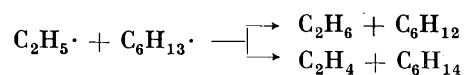
Beschränkt man sich auf den einfacheren Fall der Bestrahlung bei tiefer Temperatur ( $-78^\circ$ ), so haben die Radikale nur zwei Möglichkeiten der Reaktion: Kombination und Disproportionierung. Beides sind Reaktionen, an denen als Edukte nur Radikale beteiligt sind. Bei der Kombination verbinden sich beispielsweise zwei Hexyle zu einem Dimeren:



Aus drei isomeren Hexylen entstehen so sechs isomere Dodekane. Aus einem Fragmentradikale und einem Hexyl entsteht ein Paraffin mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen:



Die Disproportionierung besteht in der Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Radikal auf ein anderes, wobei ein Paraffin und ein Olefin entstehen, beispielsweise Äthan und Hexen bzw. Äthylen und Hexan:



Bei der Disproportionierung entstehen demzufolge Olefine und Paraffine mit null (Wasserstoff) bis sechs Kohlenstoffatomen. Diese Reaktionstypen gestatten die Einteilung der Produkte in folgende Klassen:

1. Wasserstoff
2. Niedermolekulare Produkte: Olefine und Paraffine mit 1 bis 5 C-Atomen

<sup>1</sup> Nach einem am 15. Januar 1964 vor der Société Vaudoise des Sciences Naturelles in Lausanne gehaltenen Vortrag. 13. Mitteilung der Reihe «Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe». Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

<sup>2</sup> T. GÄUMANN, *Chimia*, im Druck.

<sup>3</sup> R. W. FESSENDEN und R. H. SCHULER, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 2147.

3. Korrespondierende Olefine: fünf isomere Hexene
4. Intermediäre Produkte: Paraffine mit 7 bis 11 C-Atomen
5. Dimere: Paraffine mit 12 C-Atomen.

Aus den oben angeführten Radikalen lassen sich total 36 Verbindungen ableiten, die bei der Radiolyse möglich sind. Alle diese Verbindungen werden gebildet. Wesentlich ist, daß mit Ausnahme einiger niedermolekularer Olefine keine andern Verbindungen auftreten. Die Hypothese von Radikalen scheint daher eine gute Ausgangsbasis zu bilden. Da es in der chemischen Kinetik meist nur möglich ist, eine Hypothese zu widerlegen, aber nicht, sie mit Sicherheit zu beweisen, kann man sich fragen, was für weitere Beweise für das Auftreten von Radikalreaktionen gefunden werden können.

Bei höheren Bestrahlungstemperaturen ( $> 25^\circ\text{C}$ ) tritt die Abstraktion mit der Kombination und der Disproportionierung in Konkurrenz. Die Energieverhältnisse bei der Abstraktion liegen so, daß aus einem primären Alkylradikal und einem Hexan ein Paraffin und ein sekundäres Hexylradikal entstehen, beispielsweise:



Neue Verbindungen entstehen dabei nicht, hingegen wird das Verhältnis der intermediären zu den niedermolekularen und dimeren Produkten zugunsten der letzteren beiden verschoben. Abb. 1 zeigt für drei ausgewählte Verbindungen den erwarteten Gang mit der Temperatur<sup>4</sup>.

Die Radikalkonzentration geht quadratisch in die kinetische Gleichung der Kombination und der Disproportionierung ein, da zwei Radikale pro Reaktion benötigt werden. Die Abstraktion ist linear in der Kon-

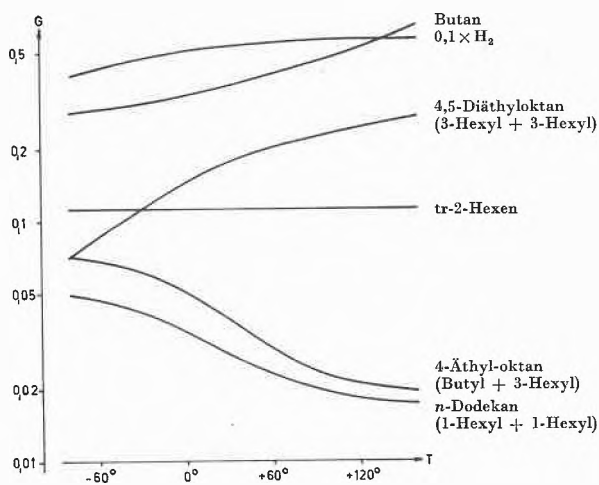


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des G-Werts einzelner typischer Produkte der Hexanradiolyse

<sup>4</sup> H. WIDMER und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 944.

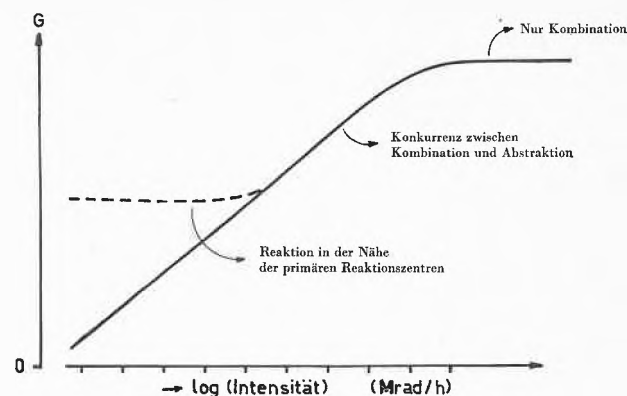


Abb. 2. Abhängigkeit von G (intermediäre Produkte) von der Intensität bei  $T \geq 25^\circ$

zentration der Radikale. Wird die Intensität der Bestrahlung erhöht, so erhöht sich ebenfalls die mittlere Radikalkonzentration, was einer Bevorzugung der Disproportionierung und der Kombination gegenüber der Abstraktion entspricht. Eine Erhöhung der Bestrahlungsintensität sollte sich daher umgekehrt zu einer Temperaturerhöhung in einer Favorisierung der intermediären Verbindungen bemerkbar machen. Ein intermediäres Produkt, z. B. *n*-Oktan, sollte bei tiefer Strahlungsintensität und Bestrahlungstemperatur über Zimmertemperatur nicht gebildet werden, da es aus der Kombination eines 1-Propyls mit einem 1-Hexyl entsteht, die beide eine Abstraktionsreaktion durchführen können. Bei sehr hohen Intensitäten wird ein Grenzwert erreicht, welcher dem starken Überwiegen von Disproportionierung und Kombination gegenüber der Abstraktion entspricht. Dieses Verhalten wird durch die ausgezogene Kurve in der Abb. 2 angezeigt. In Wirklichkeit sinkt aber die Konzentration der intermediären Verbindung nicht auf Null, sondern nimmt bei tiefen Intensitäten einen von dieser unabhängigen Plateauwert an (gestrichelte Kurve).

Dies ist ein typisch strahlungskemischer Effekt. Wenn ein  $\gamma$ -Quant oder ein hochenergetisches Elektron durch die Lösung fliegt, so gibt es seine Energie nicht kontinuierlich, sondern paketweise ab. Pro einzelnes Ionisationszentrum (englisch: *spur*) werden einige Radikale gebildet. Die primäre Radikalverteilung ist extrem diskontinuierlich, daher wird eine Verteilung, wie sie einer kleinen Intensität entsprechen würde, im Anfangszustand nicht erreicht. Infolge dieser inhomogenen Anfangsverteilung der Radikale werden immer intermediäre Verbindungen gebildet. Die Verteilung dieser primären Reaktionsbezirke kann durch stärker ionisierende Strahlung, wie Protonen und  $\alpha$ -Teilchen, verändert werden, was sich im sogenannten LET-Effekt (Linear-Energy-Transfer) der Strahlungskemie manifestiert: Reaktionen, die sich in oder in der Nähe der *spur* abspielen, werden durch stärker ionisierende Strahlung gefördert. Für Hexan heißt dies, daß das Verhältnis von intermediären zu niedermolekularen Verbindungen bei Bestrah-

lung mit  $\alpha$ -Teilchen gegenüber Bestrahlung mit  $\gamma$ -Quanten vergrößert wird.

Verbindungen wie Jod, NO usw. haben die Möglichkeit, mit Radikalen  $R$  gemäß dem Schema



zu reagieren. Die Bezeichnung «Radikalfänger» ist bei diesen Substanzen für strahlungskemische Reaktionen mit Vorsicht zu verwenden, da die meisten dieser Verbindungen mit Ionen oder Elektronen ebenso leicht reagieren können und demzufolge nicht ohne weiteres als Beweisträger für Radikalreaktionen herangezogen werden dürfen. Bei der Radiolyse von Hexan sollten durch Jodzugabe bei der Bestrahlung alle jene Reaktionsprodukte unterdrückt werden, die radikalischen Ursprungs sind; allenfalls werden noch andere abgefangen. An ihrer Stelle treten Jodide auf, wie dies Tabelle 1 zeigt<sup>5</sup>.

Tabelle 1.  $G$ -Werte<sup>6</sup> bei der Radiolyse von Hexan

Bestrahlungstemperatur	− 78°C		+ 150°C	
	ohne Jod	mit Jod	ohne Jod	mit Jod
Wasserstoff	4,00	3,05	5,75	3,15
Niedermolekulare Produkte	1,35	1,04	3,19	1,02
Hexene	2,54	1,60	2,54	1,23
Intermediäre Produkte	0,66	< 0,01	0,19	< 0,01
Dodekane	0,75	0,21	1,97	0,06
Jodide mit 1 bis 5 C-Atomen	–	0,69	–	1,63
Hexyljodide	–	1,80	–	4,7

Die intermediären Verbindungen verschwinden bei Jodzugabe vollständig, die Dimeren nahezu, während die niedermolekularen Produkte für Bestrahlung bei  $-78^\circ$  nahezu unverändert bleiben. Der Anteil dieser Produkte, der bei  $-78^\circ$  gebildet wird, kann daher nicht durch Radikalreaktionen gebildet werden. Bei Bestrahlung bei  $150^\circ\text{C}$ , wo die Abstraktion eine wesentliche Rolle spielt, nimmt der Bildungswert dieser Verbindungen erwartungsgemäß zu, wird aber mit Jod wieder auf den Wert von  $-78^\circ\text{C}$  reduziert.

Die bis jetzt erreichten Ergebnisse können in die folgenden drei Punkte zusammengefaßt werden:

1. Die Produkte mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen werden über Kombinationen, d. h. Radikalreaktionen, gebildet.

<sup>5</sup> H. WIDMER und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2766.

<sup>6</sup> Der  $G(X)$ -Wert besagt, wie viele Molekel  $X$  pro 100 eV absorbierte Energie gebildet werden. Die Bestrahlungsdosen bewegen sich in der Größenordnung von Mrad =  $10^6$  rad. Als Faustregel gilt, daß bei einem  $G$ -Wert von 1 pro Mrad  $1 \mu\text{Mol/g}$  Produkt gebildet wird. Die Konzentration der Produkte ist bei solchen Untersuchungen daher im Bereich 1 bis  $100 \mu\text{Mol/Mol}$ , was große Anforderungen an die Reinheit der Ausgangssubstanz stellt.

2. Bei Bestrahlung bei  $-78^\circ$  ist die Kombination gegenüber der Disproportionierung häufiger, da die niedermolekularen Paraffine durch Jodzugabe nur wenig reduziert werden.
3. Die niedermolekularen Produkte und die Hexene werden bei  $-78^\circ$  offenbar nur zu einem kleineren Teil über radikalische Reaktionen gebildet.

Es ist demzufolge möglich, bei der Radiolyse zwei allgemeine Reaktionswege zu unterscheiden; der eine hiervon ist radikalischer Natur. In der Folge wollen wir uns auf die Radikalreaktionen beschränken. Bei diesen wird eine C-C- oder eine C-H-Bindung gespalten; die Frage stellt sich, welches die relativen Fragmentierungswahrscheinlichkeiten für eine spezifische Bindung seien. Da hierzu die gesamte Bindungsenergie aufgebracht werden muß, darf eine solche Wahrscheinlichkeit im untersuchten Temperaturintervall ( $-80^\circ$  bis  $+150^\circ$ ) nur wenig von der Temperatur abhängen.

Die intermediären Produkte entstehen im wesentlichen durch die Kombination eines Fragmentradikals mit einem Hexyl. Die Spaltung einer C-C-Bindung des Hexans ergibt die folgenden Fragmente:

Spaltung von C1 – C2	Methyl, Pentyl
„ „ C2 – C3	Äthyl, Butyl
„ „ C3 – C4	Propyl

Über den ganzen Temperaturbereich ändert sich die Konzentration der Radikale wegen der Abstraktion sehr stark. Diese hat aber, mit Ausnahme derjenigen des Methyls, für alle denselben Temperaturkoeffizienten. Obwohl diese Konzentration und damit auch der resultierende  $G$ -Wert<sup>6</sup> stark von der Bestrahlungstemperatur abhängt, muß die relative Verteilung der Fragmentradikale und damit der intermediären Produkte konstant bleiben. Korrigiert man die gemessenen Resultate für einige weniger wesentliche Nebenreaktionen, so läßt sich eine C-C-Fragmentierungswahrscheinlichkeit ausrechnen, die über den ganzen untersuchten Temperaturbereich konstant ist.

Aus den sechs isomeren Dodekanen läßt sich eine Hexylverteilung berechnen. Es zeigt sich, daß sich die Verteilung unter diese sechs Dimeren innerhalb enger Grenzen durch eine statistische Kombination aus den drei isomeren Hexylen darstellen läßt. Die so berechnete Hexylverteilung ist aber keineswegs temperaturunabhängig, da wegen der Abstraktionsreaktion mit steigender Temperatur die sekundären Hexyle (2- und 3-Hexyl) gegenüber dem primären 1-Hexyl zunehmen. Die Verteilung der Hexylradikale ist demzufolge nur bei tiefen Temperaturen, wo sich aus energetischen Gründen die Abstraktion nicht abspielt, signifikant für die Wahrscheinlichkeit der C-H-Fragmentierung in den verschiedenen Positionen. Zur Verifizierung der Temperaturunabhängigkeit dieser Verteilung muß auf eine andere Bestimmungsmethode gegriffen werden.

Für uns ist es von Interesse, die Isomerenverteilung der Hexylradikale am Ort ihrer Entstehung, d. i. in der *spur*, zu kennen, da nur diese einen Hinweis auf die C-H-Fragmentierungswahrscheinlichkeit der drei möglichen Positionen ergibt. Aus den Zahlen der Tabelle 1 kann sofort entnommen werden, daß die Konzentration der Hexylradikale diejenige der Fragmente um ein Mehrfaches übertrifft. Es ist daher anzunehmen, daß letztere in mittelbarer Nähe der *spur*, d. h. dem Ort des primären Ionisationsaktes, verschwinden. Da an demselben Ort voraussichtlich auch ein oder mehrere Hexyle gebildet werden, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Fragmentradikale mit Hexylradikalen kombinieren, die eben erst entstanden sind und daher nicht einem Abstraktionsprozeß entstammen. Sie liegen demzufolge noch in der primären Verteilung vor; m. a. W. die Isomerenverteilung beispielsweise der drei Oktane sollte parallel der primären, gesuchten Isomerenverteilung der Hexyle verlaufen, da sie durch eine Kombination dieser mit einem Äthylradikal entstanden sind.

Es steht nicht zu erwarten, daß die oben entwickelten Vorstellungen den tatsächlichen Verhältnissen exakt entsprechen, aber gegenüber der aus den Dimeren berechneten Verteilung ist der Temperaturgang bedeutend geringer und die Übereinstimmung mit aus andern Verfahren berechneten Verteilungen gut. Die homologe Verteilung der intermediären Produkte kann demzufolge zur Bestimmung der C-C-Fragmentierungswahrscheinlichkeit herangezogen werden, während die Isomerenverteilung für Verbindungen gleicher C-Zahl gestattet, die C-H-Fragmentierungswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Aus diesen Daten können für diese Größen die folgenden Wahrscheinlichkeiten berechnet werden:

C1-H	3,2% pro Bindung	Total	19%
C1-C2	1,2% „ „	„	2%
C2-H	8,7% „ „	„	35%
C2-C3	4,8% „ „	„	10%
C3-H	7,2% „ „	„	29%
C3-C4	5,0% „ „	„	5%

An dieser Verteilung sind einige Punkte bemerkenswert: zum ersten ist die Verteilung spezifisch; es wird klar zwischen einer sekundären und einer primären C-H-Bindung unterschieden, selbst der etwas aktivierende Einfluß der Methylgruppe auf die C2-H-Bindung, verglichen mit der C3-H-Bindung, kann erkannt werden, obschon die Energie des ionisierenden Quants oder Elementarteilchens um viele Zehnerpotenzen größer ist als die Energie der chemischen Bindung. Es ist also keines-

wegs so, daß die Molekel bei der Bestrahlung mehr oder weniger statistisch zerfällt.

Zum zweiten kann festgestellt werden, daß die Fragmentierungswahrscheinlichkeit einer Bindung nicht nur durch ihre Energie bestimmt wird: der prozentuale Anteil einer C-C-Spaltung ist gegenüber der C-H-Spaltung kleiner, obschon aus energetischen Gründen das Gegenteil zu erwarten wäre. Zum Teil ist dies sicher auf einen Käfigeffekt zurückzuführen, indem die Rekombinationswahrscheinlichkeit für ein Alkylradikalpaar in Flüssigkeit größer ist als für ein Hexyl mit seinem Wasserstoffatom. Es kann aber sehr wohl sein, daß der Unterschied tiefer liegt, da eine Spaltung einer C-H-Bindung von einem andern Energieniveau aus oder über eine andere Reaktionsart erfolgt als die Spaltung einer C-C-Bindung. Das Auftreten von Radikalen besagt noch nicht, daß diese nicht über eine vorgelagerte Reaktion, beispielsweise von Ionen, gebildet würden.

Zum dritten ist diese Fragmentierung vollständig verschieden vom Massenspektrum des Hexans. Das Massenspektrum entspricht den Ionenfragmenten, die entstehen, wenn eine isolierte Molekel mit Elektronen hoher Energie beschossen wird. Das Fehlen einer Übereinstimmung zwischen dem Massenspektrum und der Radikalfragmentierung ist nicht verwunderlich, da wir uns nur auf die Radikalreaktionen der Radiolyse beschränken. Bei geeigneter Interpretation des Massenspektrums ist die Übereinstimmung zwischen diesem und der Verteilung der niedermolekularen Produkte recht frappant<sup>7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß man aus den Reaktionen, die sich bei der Radiolyse von Hexan abspielen, einen Anteil an Radikalreaktionen abspalten kann. Dieser Anteil fußt auf sehr spezifischen Fragmentierungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Bindungen. Im Prinzip könnte nun für die Reaktion, welche die resultierenden Produkte bilden (Hexene, niedermolekulare Verbindungen) analog vorgegangen werden. Dies würde aber nicht nur den Umfang dieses Artikels ungebührlich vergrößern, es überschritte auch die heutige Wissensgrenze des Strahlungskemikers. Einzelne Ansätze zur Schließung dieser Lücke zeigen nur die Schwierigkeit des Unterfangens auf. Die Radiolyse selbst einer so einfachen Verbindung wie Hexan kann bis jetzt nur teilweise verstanden werden. Dies zeigt einerseits die Komplexität des Gebiets, es zeigt andererseits aber auch, daß es noch Reaktionswege gibt, die wir noch nicht verstehen und noch nicht zu unserem Vorteil zu nutzen wissen.

<sup>7</sup> J. H. FUTRELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5921.

# Konfigurations- und Konformationsanalyse mit Hilfe der Protonenspinresonanz – dargelegt am Beispiel der Steroide\*

Von R. F. ZÜRCHER

Physikalische Laboratorien der CIBA AG, Basel

## Summary

Among the physical means for the determination of the configuration and conformation of molecules proton magnetic resonance spectroscopy takes a prominent place. Steroids of known structure are in many respects ideal substances for finding the dependence of the two most important quantities in NMR spectroscopy—the chemical shift and the nuclear spin-spin coupling constant—upon the structure and geometry of a molecule. With the help of empirically determined correlations between these quantities the configuration and conformation of steroids and non-steroidal compounds of unknown structure may be determined.

The physical causes of the additional chemical shifts of the angular methyl protons due to substituents are discussed and it is shown how these shifts may be used for the elucidation of the configuration and even conformation of the steroids.

A careful determination of spin-spin coupling constants allows the evaluation of the dihedral angle between vicinal hydrogen atoms. This relationship is one of the most powerful aids in a conformational study. As an application the analysis of 11 $\alpha$ - and 11 $\beta$ -bromo-12-ketocholanic acid is given.

In den letzten Jahren ist eine Reihe physikalischer Methoden weiter ausgebaut oder neu entwickelt worden, mit deren Hilfe die Konfiguration und manchmal sogar die Konformation ausgewählter Verbindungen bestimmt werden kann<sup>1</sup>. Unter «Konfiguration» wird die räumliche Anordnung der Substituenten um ein Asymmetriezentrum in einer Molekel – im bekanntesten Fall um ein asymmetrisches Kohlenstoffatom – verstanden. Infolge der (mehr oder weniger gehinderten) Drehbarkeit um Einfachbindungen und einer gewissen Flexibilität der Bindungswinkel können Molekeln der gleichen Konfiguration im Raum verschiedene Gestalt annehmen. Mit dem Begriff «Konformation»<sup>2</sup> wird jede der unendlich vielen besonderen Formen oder Gestalten einer Molekel

belegt<sup>3</sup>. Ein bekanntes Beispiel für verschiedene Konformationen ein und derselben Molekel liefert das Cyclohexan, bei welchem die Sesselkonformation stabiler ist als die Twist- und Wannenkonformationen<sup>3</sup>.

Die folgenden physikalischen Methoden haben sich bei der Konfigurations- und Konformationsbestimmung auch komplizierterer Verbindungen bewährt<sup>4</sup>:

die Röntgenstrukturanalyse<sup>4a</sup>, die besonders an bromierten und jodierten organischen Einkristallen die Ermittlung der absoluten Konfiguration ermöglicht hat; Messungen des elektrischen Dipolmoments<sup>4b</sup> und des Kerr-Effekts (Doppelbrechung im elektrischen Feld)<sup>4c</sup>; die optische Rotationsdispersion (Cotton-Effekt)<sup>4d</sup> und der Zirkulardichroismus, die bei Vorhandensein von Chromophoren, meist Carbonylgruppen, vielfach eine rasche und sichere Aufklärung der Konfiguration, unter Umständen sogar der Konformation gestatten; in besonderen Fällen leisten die Ultraviolett-<sup>4e</sup>, Infrarot-<sup>4f</sup> und Raman-spektroskopie und weitere physikalische und physikalisch-chemische Techniken sehr gute Dienste.

## Konfigurationsbestimmung mit der Protonenspinresonanzspektroskopie

Zu diesen physikalischen Methoden gesellt sich nun auch die magnetische Kernresonanzspektroskopie. Deren Aussagekraft sei anhand einer bekannten Stoffklasse, der Steroide, erläutert. Wir beschränken uns dabei auf die Protonenresonanzspektroskopie, die für Untersu-

<sup>3</sup> Für eine strengere Definition der Begriffe «Konfiguration» und «Konformation» sei auf den vorangehenden Vortrag von A.S. DREIDING verwiesen (wird in *Chimia* veröffentlicht).

<sup>4</sup> Im folgenden ist eine Reihe von Arbeiten aufgeführt, bei denen die betreffenden physikalischen Methoden auf Steroide angewendet wurden.

- a) C. H. CARLISLE und D. CROWFOOT, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 184 (1945) 64; J. FRIDRICHSONS und A. McL. MATHIESON, *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 2159; D. A. NORTON und J. M. OHRT, *Nature* 197 (1963) 450; D. A. NORTON, G. KARTHA und C. T. LU, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 89; J. M. OHRT und D. A. NORTON, *Nature* 199 (1963) 864.
- b) N. L. ALLINGER, H. M. BLATTER, M. A. DAROOGUE und L. A. FREIBERG, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2550; N. L. ALLINGER und M. A. DAROOGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4561.
- c) J. M. ECKERT und R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc. (London)* 1962, 1081.
- d) C. DJERASSI, *Tetrahedron* 13 (1961) 13; W. KLYNE, *Tetrahedron* 13 (1961) 29; C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion. Applications to Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1960.
- e) R. C. COOKSON, *J. Chem. Soc.* 1954, 282.
- f) R. N. JONES, D. A. RAMSAY, F. HERLING und K. DOBRINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2828; E. G. CUMMINS und J. E. PAGE, *J. Chem. Soc. (London)* 1957, 3847.

\* Vortrag, gehalten anlässlich der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 29. Februar 1964 in Bern.

<sup>1</sup> Einige neuere Werke, die sich mit diesem Problembereich befassen, sind: D. H. R. BARTON und G. A. MORRISON, *Conformational Analysis of Steroids and Related Natural Products*, in *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Band 19, Springer-Verlag, Wien 1961, S. 165. E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD (Herausgeber), *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1955; LLOYD N. FERGUSON, *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (N. J.) 1963, Kap. 3 und 5; ERNEST L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962; MELVIN S. NEWMAN (Herausgeber), *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley, New York 1956, besonders Kap. 1 über «Conformational Analysis» von WILLIAM G. DAUBEN und KENNETH S. PITZER; HEINZ A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

<sup>2</sup> Statt Konformation wird (besonders im deutschen Sprachbereich) auch der Begriff Konstellation (V. PRELOG, *J. Chem. Soc. [London]* 1950, 420) gebraucht.

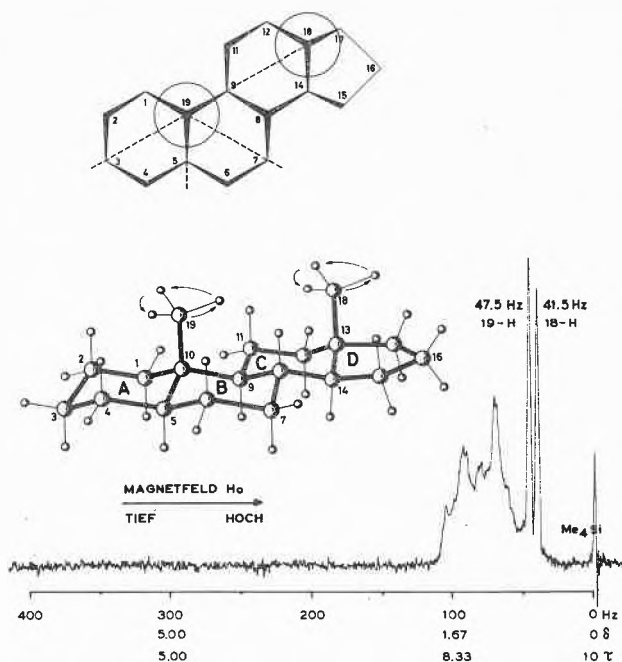


Abb.1. Das Protonenresonanzspektrum des 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstans in Deuteriochloroform bei 60 MHz. – Das Magnetfeld steigt von links nach rechts an. Rechts außen tritt das Signal der Referenzsubstanz Tetramethylsilan auf, das als Nullpunkt der Skala dient. Anstatt der Änderung des Magnetfeldes (in Milligauß) wird die entsprechende Änderung der Frequenz (in Hertz) angegeben, die nötig wäre, um bei gleichbleibendem Magnetfeld die Resonanzbedingung zu schaffen

chungen auf dem Gebiete der organischen Chemie weit-aus am wichtigsten ist<sup>5</sup>.

Wasserstoffhaltige Verbindungen enthalten Wasserstoffatomkerne (Protonen). Diese Protonen besitzen einen Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  und ein magnetisches Moment. Werden solche Verbindungen in ein starkes Magnetfeld  $\vec{H}_0$  gebracht, so nehmen die Kernspins zwei Vorzugsrichtungen bezüglich dieses Magnetfeldes  $\vec{H}_0$  ein: die parallele und die antiparallele. In diesen beiden Lagen präzedieren die Kernspins um die Richtung des Magnetfeldes  $\vec{H}_0$  mit der sogenannten Larmor-Frequenz, die u. a. der Magnetfeldstärke proportional ist. Diese Protonen absorbieren elektromagnetische Strahlung der gleichen Frequenz und geben damit Anlaß zu einem magnetischen Protonenresonanzspektrum.

Spürten alle Protonen einer Molekel das gleiche, nämlich das von außen angelegte Magnetfeld, dann träte nur ein einziges Signal auf. Da sich im allgemeinen aber jedes einzelne Proton einer Molekel in einer anderen «chemischen» Umgebung befindet, wird es auch unterschiedlich abgeschirmt, erfährt also nicht die volle, von außen angelegte Magnetfeldstärke. Diese unterschiedliche Abschirmung wird die «chemische Verschiebung» der Wasserstoffatomkerne genannt.

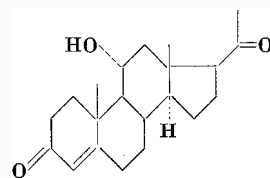
In der Praxis ist es üblich, die Sendefrequenz konstant zu halten und die Magnetfeldstärke zu variieren. Durch eine sukzessive Erhöhung derselben (Zunahme von links nach rechts

<sup>5</sup> Einführungen in die magnetische Kernresonanzspektroskopie geben u. a.: L. M. JACKMAN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London 1959; J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959; JOHN D. ROBERTS, *Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959; H. STREHLOW, *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1962; Kurze Übersicht: R. F. ZÜRCHER, *Chimia* 17 (1964) 175–84.

im Spektrum) wird aber für alle Protonen einmal die Resonanzbedingung geschaffen.

Warum sind nun die Protonenresonanzspektren von Steroiden besonders interessant? Alle Steroide haben das gleiche Grundgerüst, das aus drei anellierten Sechsringen und einem Fünfring besteht (Abb.1). Das 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstan kann als Grundkörper für die weitere Diskussion angesehen werden. Es enthält nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und die Ringe sind alle *trans*-verknüpft, d. h. sie liegen alle ungefähr in einer Ebene. Über dieser Ebene sitzen die beiden tertiären Methylgruppen. Die Wasserstoffatomkerne der beiden rotierenden tertiären Methylgruppen, die 18- und 19-Wasserstoffatome, geben Anlaß zu zwei scharfen Signalen, die sich deutlich aus dem breiten Untergrund der Signale aller übrigen Protonen herausheben. *Diese Methylwasserstoffatome sind daher dazu prädestiniert, gleichsam als Meßsonden ihre Umgebung auszukundschaften.*

Die Ausmessung der Spektren von mehreren hundert ganz verschieden, ein- und mehrfach substituierten Steroiden ergab nun, daß der *Einfluß jedes Substituenten in einer bestimmten Stellung auf die beiden Methylgruppen* von signifikanten Ausnahmen abgesehen *eine Konstante ist* und daß die totale chemische Verschiebung der 18- und 19-Wasserstoffatomkerne durch eine einfache Summierung der Einflüsse der einzelnen Substituenten erhalten werden kann. Dies soll am Beispiel des 3,20-Dioxo-11 $\alpha$ -hydroxy- $\Delta^4$ -pregnens erläutert werden.



3,20-Dioxo-11 $\alpha$ -hydroxy- $\Delta^4$ -pregnen

	19-H		18-H	
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstan	Hz <sup>6</sup> : 47,5	$\delta^6$ : 0,792	Hz <sup>6</sup> : 41,5	$\delta^6$ : 0,692
$\Delta^4$ -3-Keton	25,0	0,417	4,5	0,075
11 $\alpha$ -OH	7,0	0,117	1,5	0,025
17 $\beta$ -COCH <sub>3</sub>	-0,5	-0,008	-5,0	-0,083
Berechnet	79,0	1,318	42,5	0,709
Gemessen	79,8	1,330	42,5	0,708

Die chemische Verschiebung der 18- und 19-Wasserstoffatomkerne kann einfach berechnet werden. Sie setzt sich zusammen aus der chemischen Verschiebung (gegenüber internem Tetramethylsilan), wie sie im Grundkörper, dem 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstan, vorliegt. Zu dieser werden die zusätzlichen chemischen Verschiebungen hinzugezählt, die durch die einzelnen Substituenten verur-

<sup>6</sup> Die Angaben in HERTZ beziehen sich auf eine Resonanzfrequenz von 60 Megahertz.  $\delta$ : chemische Verschiebung in p.p.m. auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) bezogen.

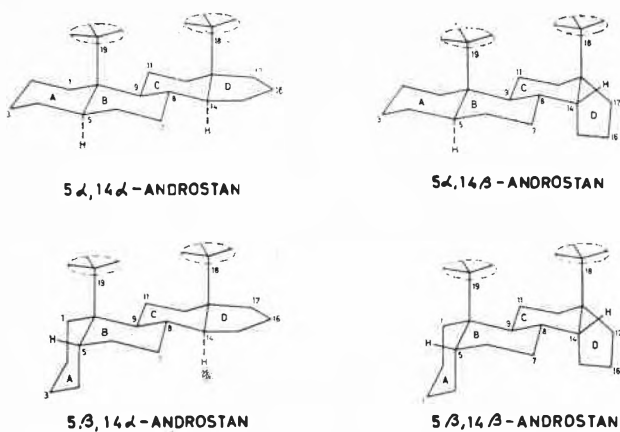


Abb. 2. Isomere Androstane

sacht werden. Diese Werte können Tabellen entnommen werden<sup>7</sup>. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten betragen im Normalfall nicht mehr als  $\pm 1,0$  Hz. Übereinstimmung mit den für einen bestimmten Strukturvorschlag berechneten Werten ist vielfach ein rasches und scharfes Kriterium für seine Richtigkeit. Wenn axiale und äquatoriale Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom wesentlich verschiedene Beiträge zur chemischen Verschiebung der 18- und 19-Wasserstoffatome liefern, was oft der Fall ist, kann gut zwischen den beiden Konfigurationen unterschieden werden.

Bemerkenswert ist auch die Verschiebung der Signale der beiden tertiären Methylgruppen bei den verschiedenen Androstanen, die sich nur durch eine Änderung der Verknüpfung der Ringe A/B bzw. C/D voneinander unterscheiden (Abb. 2). Von einfachen Cyclohexanderivaten und von Zuckern<sup>8</sup>, aber auch von Steroiden<sup>9</sup> her ist die Regel bekannt, daß die Signale axialer, d. h. über oder unter der Ringebene liegender Wasserstoffatome bei höherer magnetischer Feldstärke auftreten als diejenigen der äquatorialen d. h. ungefähr in der Ringebene liegenden Wasserstoffatome. Entsprechend dieser Regel wird beim  $5\beta,14\alpha$ -Androstan das Signal der 19-Wasserstoffatome, die nun mehr oder weniger in der Ebene des Ringes A liegen gegenüber dem  $5\alpha,14\alpha$ -Androstan, wo sie über dieser Ebene sind, bei tieferer Magnetfeldstärke erwartet.

Tatsächlich ist das Signal um 8 Hz (0,133 p.p.m.) in dieser Richtung verschoben. Bei den  $14\beta$ -Androstanen, wo die Ringe C und D im Gegensatz zu den  $14\alpha$ -Androstanen cis-verknüpft sind, tritt sogar eine Verschiebung des Signals der 18-Wasserstoffatome um 18 Hz (0,300 p.p.m.) nach tieferer Magnetfeldstärke ein. Diese Verschiebungen bestätigen daher die Konfiguration der verschiedenen Androstane auf das beste.

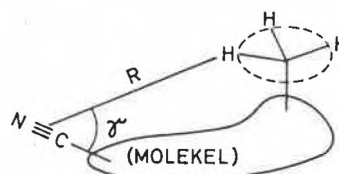
Die Messungen an zahlreichen Spektren von ganz verschiedenen substituierten Steroiden ermöglichten es, eine Tabelle aufzustellen, worin der Einfluß von Hydroxyl- und Acetoxygruppen, von Ketonen und Doppelbindungen, von Epoxiden, inneren Äthern und Lactonen, von Halogenen und weiteren Substituenten in vielen Stellungen am Steroidgerüst, dann auch von ganz verschiedenen Substituenten in Stellung 17 auf die Lage der Signale der 18- und 19-Wasserstoffatome festgehalten ist. Diese Tabelle leistet bei der Strukturaufklärung gute Dienste. Der Vergleich zwischen berechneter und gemessener chemischer Verschiebung der 18- und 19-Wasserstoffatome ist nämlich eines der empfindlichsten Kriterien für die Richtigkeit einer Struktur, inklusive der Konfiguration, immer vorausgesetzt natürlich, daß sich im übrigen Teil des Spektrums nicht schon grobe Widersprüche finden.

### Physikalische Ursache der chemischen Verschiebungen

In den bisherigen Ausführungen wurde rein empirisch festgestellt, daß sich die Einflüsse der einzelnen Substituenten auf die beiden tertiären Methylgruppen additiv verhalten. Wir wollen uns nun noch kurz mit der physikalischen Ursache dieser Einflüsse befassen. Zwei Größen scheinen vor allem eine Rolle zu spielen: die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität eines Substituenten (dazu werden auch Doppelbindungen gezählt)<sup>10</sup> und sein elektrisches Dipolmoment<sup>11</sup>.

Ein Substituent oder eine Bindung hat im allgemeinen eine anisotrope magnetische Suszeptibilität. Am Beispiel der Nitrilbindung erläutert (Abb. 3), besagt das, daß je nach dem, ob die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung parallel oder senkrecht zum äußeren Magnetfeld liegt, ein anderer magnetischer Dipol in dieser Bindung in der Richtung des Magnetfeldes induziert wird. Dieser induzierte magnetische Dipol erzeugt ein magnetisches Feld, das z. B. am Orte eines Protons der Methylgruppe eine Zusatz- oder Gegenkomponente zum von außen angelegten Magnetfeld hat. Die so verursachte zusätzliche chemische Verschiebung  $\Delta\delta$  beträgt unter Berücksichtigung der Taumelbewegung der Molekel in Lösung

$$\Delta\delta = (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \Delta\chi / 3 R^3$$



$$\Delta\delta = \frac{1}{3 R^3} \cdot (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \Delta\chi.$$

- $\Delta\delta$ : zusätzliche chemische Verschiebung  
 R: Abstand Substituent-Atomkern  
 $\gamma$ : Winkel zwischen Bindungsachse und R  
 $\Delta\chi$ : Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität der Bindung oder des Substituenten

Abb. 3. Zusätzliche chemische Verschiebung zufolge der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität eines Substituenten

<sup>7</sup> Für Einzelheiten sei auf *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2054 verwiesen.

<sup>8</sup> R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN und W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6098.

<sup>9</sup> J. N. SHOOLERY und M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5121.

<sup>10</sup> J. A. POPL, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 239 (1957) 541, 550; H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 226.

<sup>11</sup> A. D. BUCKINGHAM, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 300.

Wir entnehmen der Abb. 3 und der Formel, daß die Größe der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  u. a. von der relativen Lage von Substituent zu Proton, ausgedrückt durch den Winkel  $\gamma$  und den Abstand  $R$ , abhängt.

Besitzt ein Substituent ein elektrisches Dipolmoment, wie dies im erwähnten Beispiel der Nitrilgruppe der Fall ist, so ist mit diesem Moment ein elektrisches Feld verbunden. Die Komponente dieses Feldes in Richtung der C-H-Bindung am Orte z. B. wiederum eines Protons der Methylgruppe verschiebt die an dieser Bindung beteiligten Elektronen gegen das Proton hin (verstärkte Abschirmung) oder von diesem weg (geschwächte Abschirmung) und beeinflusst damit die chemische Verschiebung – in diesem Fall der Wasserstoffatome der Methylgruppe. Für die chemische Verschiebung zufolge des elektrischen Dipolmomentes eines Substituenten gilt eine ähnliche Abhängigkeit von der relativen Lage von Substituent zu Wasserstoffatom wie für diejenige zufolge der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität eines Substituenten.

*Das heißt aber nichts anderes, als daß alle Substituenten und Doppelbindungen, die die gleiche relative Lage bezüglich einer der beiden tertiären Methylgruppen einnehmen, den gleichen Einfluß auf dieselben ausüben sollten.*

#### Die innere Symmetrie der Steroide

Wiederum bieten die Steroide gute Möglichkeiten, um den obenerwähnten Sachverhalt zu überprüfen. 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstan weist nämlich eine hohe innere Symmetrie auf. In Abb. 4 sind die Spiegelebenen (gestrichelte Linien) eingezeichnet, die die bezüglich der beiden tertiären Methylgruppen (Kreise) äquivalenten Stellungen am Steroidgrundgerüst ineinander überführen.

Aus den Abbildungen 4 und 5a geht somit hervor, daß z. B. eine 1-Ketogruppe auf die 19-Wasserstoffatome den gleichen Einfluß ausüben sollte wie eine 12-Ketogruppe auf die 18-Wasserstoffatome, was auch tatsächlich zutrifft. In beiden Fällen beträgt die durch eine solche Ketogruppe hervorgerufene zusätzliche chemische Verschiebung 22,5 Hz (0,375 p.p.m.). Die Ketogruppe in Stellung 17 am Fünfring ist zwar ungefähr gleichweit von den 18-Wasserstoffatomen entfernt wie die 12-Ketogruppe und zu dieser annähernd äquivalent, aber ihre relative Lage bezüglich dieser tertiären Methylgruppe ist eine andere. Die durch eine 17-Ketogruppe verursachte zusätzliche chemische Verschiebung beträgt in der Folge nur noch 10,0 Hz (0,167 p.p.m.).

Einem anderen Satz von äquivalenten Ketonen gehören die Ketone in den Stellungen 2, 4 und 6 an (Abb. 5b). Dazu gehört

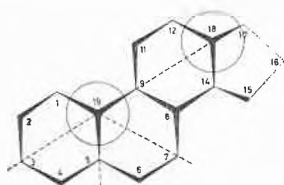


Abb. 4. Die innere Symmetrie des Steroidgrundgerüsts (5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Androstan). Die Spiegelebenen (gestrichelte Linien) führen die bezüglich der 18- und 19-Methylgruppe (Kreise) äquivalenten Stellungen ineinander über

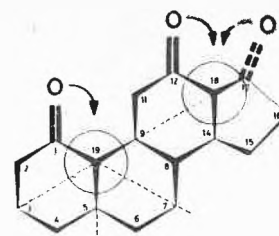


Abb. 5a

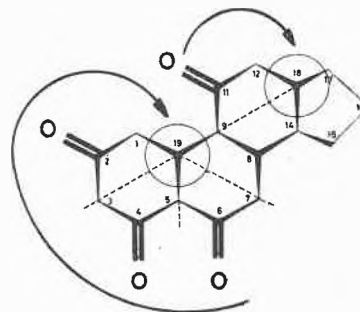


Abb. 5b

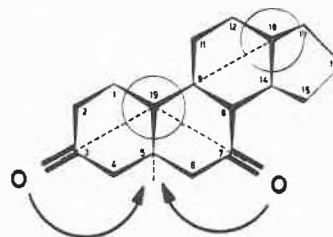


Abb. 5c

Abb. 5a-c. Die bezüglich der 18- und 19-Methylgruppen äquivalenten Ketogruppen

auch das 11-Keton, das bezüglich der 18-Methylgruppe die gleiche Stellung einnimmt. Die Beiträge dieser Ketogruppen zur chemischen Verschiebung der betreffenden Methylgruppen liegen zwischen –1,5 bis –3,0 Hz (–0,025 bis –0,050 p.p.m.).

Einen letzten Satz äquivalenter Ketone bilden die 3- und 7-Ketogruppen, deren Einfluß auf die 19-Wasserstoffatome ebenfalls ungefähr gleich ist (etwa 15,5 Hz; etwa 0,258 p.p.m.) (Abb. 5c).

Die hier anhand der Ketone angestellten Betrachtungen lassen sich auf Doppelbindungen und äquatoriale oder axiale Substituenten übertragen, wo aus Symmetriegründen ebenfalls Sätze äquivalenter Substituenten existieren<sup>12</sup>.

Die magnetische Protonenresonanzspektroskopie ist selbstverständlich nicht nur bei der Strukturaufklärung und Konformationsbestimmung von Steroiden nützlich. Die bei den Steroiden gewonnenen Werte für die zusätzlichen chemischen Verschiebungen der Methylgruppen zufolge von Substituenten können überall dort, wo Cyclohexan- und Cyclopentanringsysteme und Methylgruppen vorliegen, ebensogut verwendet werden. Es kommt, wie schon mehrmals betont, nur auf die relative Lage von Substituent zu Methylgruppe an.

<sup>12</sup> Für eine weitergehende Diskussion siehe Ref. 7, 2079 ff.

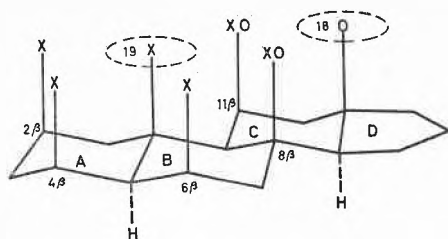


Abb. 6. Die bezüglich der 19-Methylgruppe (×) und 18-Methylgruppe (o) äquivalenten 1,3-diaxialen Stellungen

### Konformationsanalyse aufgrund der chemischen Verschiebung

Im folgenden soll – wiederum am Beispiel der Steroide – gezeigt werden, daß die Protonenspinresonanzspektroskopie in günstigen Fällen sogar Aufschluß über die Konformation selbst komplizierter Verbindungen geben kann.

In Abb. 6 sind die bezüglich der 19-Methylgruppe (mit × bezeichneten) und bezüglich der 18-Methylgruppe (mit o bezeichneten) äquivalenten 1,3-diaxialen Stellungen abgebildet. Hydroxylgruppen in diesen Stellungen verursachen zusätzliche chemische Verschiebungen der 18- und 19-Wasserstoffatome zwischen 11 bis 16 Hz (0,183 bis 0,267 p.p.m.), Acetoxygruppen normalerweise solche zwischen 9 bis 13 Hz (0,150 bis 0,217 p.p.m.). Aus dem Rahmen fällt die 11β-Acetoxygruppe, deren Einfluß auf die beiden tertiären Methylgruppen ebensogroß sein sollte. Statt dessen verschiebt sie das Signal der 19-Wasserstoffatome nur um 4 Hz (0,067 p.p.m.), dasjenige der 18-Wasserstoffatome nur um 7 Hz (0,117 p.p.m.). Wie ist diese Tatsache zu deuten? Da sich die Hydroxylgruppen normal verhalten und da mit guten Gründen<sup>12</sup> zu erwarten ist, daß eine Hydroxy- und eine Acetoxygruppe etwa gleich stark von einer Methylgruppe in 1,3-diaxialer Stellung abgestoßen werden, kommt eine starke Deformation des Ringes C zufolge Abstoßung als Ursache für diese Diskrepanz schon aus diesem Grunde kaum in Frage. Eine genaue Analyse des Aufspaltungsbildes des Signals des 11α-Wasserstoffatoms zeigt zudem eindeutig, daß der Ring C nicht merklich deformiert sein kann. Wir kommen weiter unten ausführlich auf diese Methode zu sprechen. Dieser Tatbestand findet dann eine einfache Erklärung, wenn postuliert wird, daß die 11β-Acetoxygruppe zufolge ihrer doppelten 1,3-diaxialen Stellung zur 18- und 19-Methylgruppe in ihrer freien Drehbarkeit stark gehindert ist. Die durch die 11β-Acetoxygruppe verursachte, im Vergleich zu den übrigen äquivalenten Acetoxygruppen geringere zusätzliche chemische Verschiebung der 18- und 19-Wasserstoffatome weist also auf ihre besondere Konformation, die sterische Fixierung ihres Acetylrestes, hin.

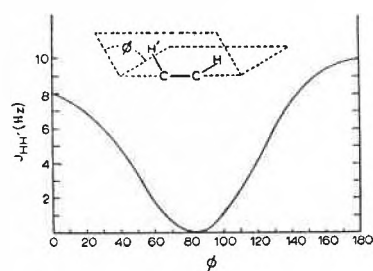
### Bestimmung der Konformation mit Hilfe der Kernspinwechselwirkungen

Wir verlassen nun das Gebiet der chemischen Verschiebungen und der damit verbundenen Einsichten in

die Konfiguration und Konformation von Verbindungen und wenden uns der Konformationsanalyse zu, wie sie ermöglicht wird durch ein sorgfältiges Studium der Kernspin-Kernspin-Wechselwirkungen.

Um was handelt es sich hier? Protonen haben einen Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  und können deshalb nur zwei Vorzugsrichtungen bezüglich eines Magnetfeldes  $\vec{H}_0$  einnehmen, die parallele und die antiparallele. Ein Atomkern mit magnetischem Moment, also z.B. ein Proton polarisiert die umgebenden Elektronen, die ihrerseits die das nächste Atom umgebenden Elektronen polarisieren, usw. Auf diese Weise wird am Ort eines um wenige Bindungen entfernten zweiten Protons ein schwaches Zusatz- oder Gegenfeld zum Magnetfeld  $\vec{H}_0$  erzeugt, je nachdem, ob der Spin des ersten Protons parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld  $\vec{H}_0$  steht. Weil dies praktisch gleich wahrscheinlich ist, in der einen Hälfte der Molekeln der Spin des ersten Protons also parallel, in der andern antiparallel ist, wird das Signal des zweiten Protons – über alle Molekeln summiert – zu einem Dublett aufgespalten, und zwar um so stärker, je stärker die Kopplung, d.h. je größer die Kopplungskonstante zwischen den beiden Protonen ist. Das gleiche gilt *mutatis mutandis* für das Signal des ersten Protons, das ebenfalls zu einem Dublett mit der gleichen Kopplungskonstanten aufgespalten wird<sup>13</sup>.

Eine genaue Analyse der Kernspin-Wechselwirkungen für die Konformationsbestimmung ist vor allem darum interessant, weil die Größe der Kopplungskonstante<sup>13a</sup> im System  $\text{H}'-\text{C}-\text{C}-\text{H}$  eine Funktion des Diederwinkels  $\Phi$  zwischen den durch  $\text{H}'-\text{C}-\text{C}$  und  $\text{C}-\text{C}-\text{H}$  definierten Ebenen ist (Abb. 7). KARPLUS hat diese Diederwinkelabhängigkeit theoretisch begründet<sup>14</sup>. Praktisch zeigt es sich, daß die Kurve noch durch verschiedene Einflüsse, so z.B. die Elektronegativität der Substituenten, modifiziert wird<sup>16</sup>. Wir entnehmen aus ihr, daß dann, wenn die beiden Protonen in der gleichen Ebene liegen ( $\Phi = 0^\circ$



Gleichung von KARPLUS

$$J_{\text{HH}'} = \begin{cases} 8,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ Hz} & \text{für } 0^\circ \leq \Phi \leq 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ Hz} & \text{für } 90^\circ \leq \Phi \leq 180^\circ \end{cases}$$

Abb. 7. Proton-Proton-Spin-Kopplungskonstante  $J_{\text{HH}'}$  in Funktion des Diederwinkels  $\Phi$ <sup>15</sup>

<sup>13</sup> Eine gründliche Einführung in dieses Gebiet wird in den unter Ref. 5 angeführten Werken gegeben.

<sup>13a</sup> Es werden im folgenden nur die Absolutwerte der Kopplungskonstanten angegeben.

<sup>14</sup> M. KARPLUS, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 11.

<sup>15</sup> 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.

<sup>16</sup> R. J. ABRAHAM und K. G. R. PACHLER, *Molec. Physics* 7 (1964) 165.

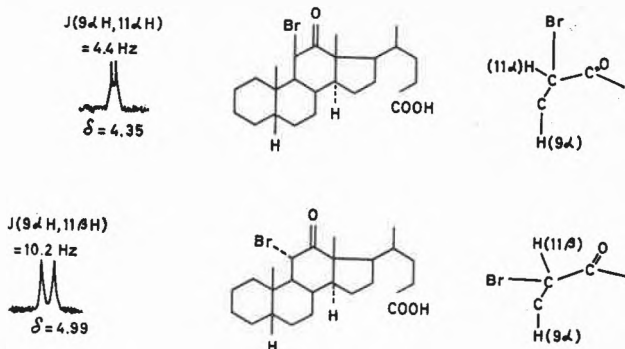
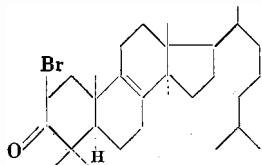


Abb. 8. Bestimmung der Konformation des Ringes C der  $11\alpha$ - und  $11\beta$ -Brom-12-ketocholansäuren mit Hilfe der Proton-Proton-Spin-Kopplungskonstanten  $J(9\alpha\text{-H}, 11\text{-H})$

bzw.  $180^\circ$ ), die Kopplungskonstante und damit die Aufspaltung eines Signals groß ist, und zwar etwas größer im Falle einer *trans*-Anordnung. Bei einem Diederwinkel von rund  $90^\circ$  tritt praktisch weder eine Kopplung noch Signalaufspaltung ein.

Besonders einfach und übersichtlich kann das Vorgehen an den beiden in Stellung 11 isomeren 11-Brom-12-ketocholansäuren<sup>17</sup> erläutert werden (Abb. 8). Das Signal des Wasserstoffatoms in Stellung 11 wird nämlich unter dem Einfluß des Bromatoms am gleichen Kohlenstoffatom stark nach tiefer Magnetfeldstärke verschoben und ist deshalb im Spektrum leicht erkennbar. Dieser Wasserstoffatomkern koppelt nur mit einem einzigen anderen Wasserstoffatomkern, nämlich demjenigen in Stellung  $9\alpha$ , einem axialen, unterhalb der Ringebene liegenden Wasserstoffatom. Ist das Bromatom in  $11\beta$ -Stellung, so bildet in einem nichtdeformierten Cyclohexanring in Sesselform das äquatoriale  $11\alpha$ -H mit dem  $9\alpha$ -H einen Diederwinkel von  $60^\circ$ . Aus der zu 4,4 Hz gemessenen Kopplungskonstanten  $J(9\alpha\text{-H}, 11\alpha\text{-H})$  kann auf einen Diederwinkel von  $53^\circ$  geschlossen werden, wenn eine von ABRAHAM und HOLKER<sup>18</sup> bei 2-Brom-3-ketosteroiden empirisch gewonnene, modifizierte Karplus-Gleichung (Abb. 7) verwendet wird. Der Ring C wird also trotz der sicher starken und doppelten 1,3-diaxialen Abstoßung des  $11\beta$ -Bromatoms durch die beiden tertiären Methylgruppen nicht merklich deformiert. Dies ist sehr überraschend, indem nämlich z. B. im ganz ähnlich gelagerten Fall des 2- $\beta$ -Brom-3-keto- $\Delta^8$ -lanostens



eine sehr starke Deformation auftritt (Ring A in Twist-Form), wie Ultraviolett- und Infrarotspektren andeuten und wie durch die Protonenspinresonanz bestätigt werden konnte<sup>18</sup>. Dieses Verhalten findet sich übrigens auch bei 2- $\beta$ -Hydroxy- und 2- $\beta$ -Acetoxy-3-ketosteroid-

<sup>17</sup> Diese beiden Substanzen verdanken wir Prof. Dr. T. REICHSTEIN.  
<sup>18</sup> R. J. ABRAHAM und J. S. W. HOLKER, *J. Chem. Soc. (London)* 1963, 806.

den<sup>19, 20</sup>. Dagegen sind 3-Keto-4- $\beta$ -Acetoxy-cholestan<sup>19</sup> nur wenig und 11- $\beta$ -Acetoxy- und 11- $\beta$ -Acetoxy-12-keto-Steroide<sup>21</sup> praktisch nicht deformiert, trotzdem die Acetoxygruppe ebenfalls in der ungünstigen 1,3-diaxialen Stellung zur 19-Methylgruppe und im letzten Fall auch noch zur 18-Methylgruppe steht.

Eine weitere Überraschung hält die  $11\alpha$ -Brom-12-ketocholansäure bereit. Statt des erwarteten Diederwinkels von  $180^\circ$  zwischen dem axialen, unter der Ringebene liegenden  $9\alpha$ -Wasserstoffatom und dem ebenfalls axialen, jedoch über der Ringebene liegenden  $11\beta$ -Wasserstoffatom beträgt der gefundene Diederwinkel nur  $148^\circ$ , wie aufgrund der Kopplungskonstanten von 10,2 Hz und der modifizierten Gleichung von KARPLUS<sup>18</sup> berechnet wird. Wie kommt diese Deformation des Ringes C zustande? Eine Durchsicht der Literatur<sup>18-23</sup> zeigt, daß alle in  $\alpha$ -Stellung substituierten Ketosteroiden, deren Substituenten in der gleichen Ebene liegen wie die Carbonylgruppe, merklich deformiert sind. LEHN und OURISSON<sup>22</sup> haben darauf hingewiesen, daß diese Deformation wahrscheinlich eine Folge der Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppendifolen (Carbonylgruppe und Substituent) ist. Im Fall der  $11\alpha$ -Brom-12-ketocholansäure tritt aber noch eine zusätzliche Wechselwirkung auf, nämlich diejenige zwischen dem  $11\alpha$ -Bromatom und dem  $1\beta$ -Wasserstoffatom, die ohne Deformation nur um etwa 1,7 Å voneinander entfernt wären. [Die Summe der Wirkungsradien von H und Br beträgt nach STUART<sup>24</sup> 2,6 Å.] Während bei den übrigen  $\alpha$ -Brom-ketosteroiden das Bromatom mit der Carbonylgruppe einen Diederwinkel von  $13^\circ$  bis  $27^\circ$  bildet, beträgt dieser hier, vermutlich zufolge dieser zusätzlichen Wechselwirkung, sogar  $32^\circ$ .

Neben der Diederwinkelabhängigkeit im System H-C-C-H' ist auch eine Winkelabhängigkeit der allylischen Protonen-Spin-Spin-Kopplungskonstanten im System H-C=C-C-H bekannt<sup>25</sup>, die aber wegen der Kleinheit der Kopplungskonstanten (über 4 Bindungen!) sich weniger zu quantitativen Aussagen eignet. Wenn auch die aufgrund der Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten berechneten Winkel höchstens auf ein paar Grad genau sind<sup>26</sup> und die Karplus-Gleichung von Fall zu Fall den empirisch gewonnenen Werten angepaßt werden muß, so gehört sie doch zu den besten quantitativen Methoden zur Konformationsanalyse, besonders wenn sie zusammen mit den eingangs erwähnten Techniken angewendet wird.

<sup>19</sup> K. L. WILLIAMSON und W. S. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4623.

<sup>20</sup> K. KURIYAMA, E. KONDO und K. TORI, *Tetrahedron Letters* 1963, 1485.

<sup>21</sup> R. F. ZÜRCHER, wird veröffentlicht.

<sup>22</sup> J.-M. LEHN und G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 1113.

<sup>23</sup> K. TORI, *Ann. Rep. Shionogi Res. Lab.* 13 (1963) 109.

<sup>24</sup> H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, 1. Band: *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin 1952.

<sup>25</sup> D. J. COLLINS, J. J. HOBBS und S. STERNHELL, *Australian J. Chem.* 16 (1963) 1030.

<sup>26</sup> M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870.

## 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

## Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares\*

Wenn man die Bedeutung der Hydratationsenergie des Ionenpaares<sup>1</sup> kennt, kann man sich nur wundern, wie wenig Anstrengungen bisher unternommen wurden, sie zu bestimmen. Es überrascht aber noch mehr, daß sie oft bedenkenlos gleich Null gesetzt wurde.

Die elektrostatische Berechnung kann, in Anlehnung an die Berechnung von BERNAL und FOWLER<sup>2</sup> für die freien Ionen, in fünf Teile geteilt werden:

$$H_s^{MX} = \sum H_{e\mu} + \sum H_{\mu\mu} + \sum H_{rep} + H'_{diss} + \sum H_w.$$

1. Anziehung der Ionen auf die umliegenden Wasserdipole,  $H_{e\mu}$ . Die vorliegende Rechnung beschränkt sich auf die erste Schale, weil das Ionenpaar ja ebenfalls einen Dipol darstellt und die Dipol-Dipol-Energie mit der dritten Potenz des Abstandes abfällt. Hingegen wurde die Abstoßung zwischen einem Ion und den Solvatmolekülen des Partnerions berücksichtigt. Ebenso berücksichtigt wurde der induzierte Dipol.

$$H_{e\mu} = -N e \mu / a_{ij}^2 - a e / a_{ij}^3.$$

Dabei bedeuten  $N$  die Loschmidtsche Zahl,  $e$  eine Elementarladung,  $\mu$  der Dipol eines Wassermoleküles,  $a_{ij}$  der Kernabstand zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$ , und  $a$  die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle.

2. Die gegenseitige Abstoßung der Wassermoleküle der Hydratschale wurde nach einer Gleichung von BUCKINGHAM<sup>3</sup> berechnet:

$$H_{\mu\mu} = N \mu_i \mu_j (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \zeta) / a_{ij}^3.$$

Die Winkel  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  und  $\zeta$  bestimmen die räumliche Anordnung der Dipole zueinander.

3. Das Abstoßungspotential wurde wie üblich 12. Ordnung angenommen:

$$H_{rep} = NB / a_{ij}^{12}.$$

$B$  ist eine Konstante.

4. Der Kernabstand zwischen dem Anion und dem Kation ist in der Gasphase kleiner als im Kristall. Da die Sublimationsenergie nahezu gleich der Solvatationsenergie des Ionenpaares ist, greifen in beiden Fällen gleich große Kräfte an der NaCl-Bindung an. Beim Übergang von der Gasphase in die Lösung muß sie gestreckt

werden. Die dazu notwendige Energie wurde mit einer Coulombschen Gleichung berechnet:

$$H'_{diss} = (1/a_g - 1/a_k).$$

$a_g$  ist der Kernabstand in der Gasphase,  $a_k$  derjenige im Kristall.

5. Die Wassermoleküle müssen von der Struktur des umgebenden Wassergitters losgelöst werden. Die Verdampfungswärme von Wasser ist bei 20° 10,5 kcal/Mol. Die Wassermoleküle der Hydratschale werden sich jedoch in die Struktur des umgebenden Wassers so einfügen, daß dadurch ein Maximum an Energie gewonnen wird. Nehmen wir an, daß jedes Molekül der Hydratschale eine Wasserstoffbrücke wiederherstellt, so wird  $H_w$  etwa 8 kcal/Mol. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Elektrostatisch berechnete Hydratationsenthalpie des NaCl-Ionenpaares

Koordinationszahl	Kernabstand Å	$H_s^{MX}$ kcal/Mol
2	2,48	-23,3
4	2,54	-52,0
6	2,65	-61,4
8	2,70	-78,8
10	2,76	-98,2
11	5,52	-88,1
$n_M + n_X$	$\infty$	-54,6

Von besonderem Interesse ist der Übergang vom innigen zum lösungsmittelgetrennten Ionenpaar. Das elfte Hydratmolekül muß sich zwischen die Ionen drängen. Das Wasser ist jedoch kein Kontinuum, es kann nicht zwischen die Ionen fließen und den Zwischenraum ausfüllen. Zwischen den Ionen entsteht also anfänglich ein Vakuum. Da die Dielektrizitätskonstante anfänglich gleich 1 ist, muß für diesen ersten Schritt eine enorm große Coulombsche Energie überwunden werden. Um die beiden Ionen so weit zu trennen, daß ein Wassermolekül zwischen ihnen Platz findet, sind etwa 30 kcal/Mol notwendig. Dies würde bedeuten, daß in Lösung nur Ionenpaare vorhanden sein könnten, weil die Aktivierungsenergie des Zerfalls so groß ist, daß dieser unwahrscheinlich wird. Freie Ionen kämen allenfalls im Meerwasser vor; dieses würde sich daher anders verhalten als eine im Labor hergestellte Lösung gleichen Gehaltes. Zweifellos existiert ein energetisch günstiger Mechanismus, der eine Aktivierungsenergie in einem vernünftigen Rahmen erlaubt,

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 3. Oktober 1964 in Zürich.

<sup>1</sup> R. HÜMBELIN, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 685.

<sup>2</sup> J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

<sup>3</sup> A. D. BUCKINGHAM, *Quart. Rev.* 13 (1959) 183.

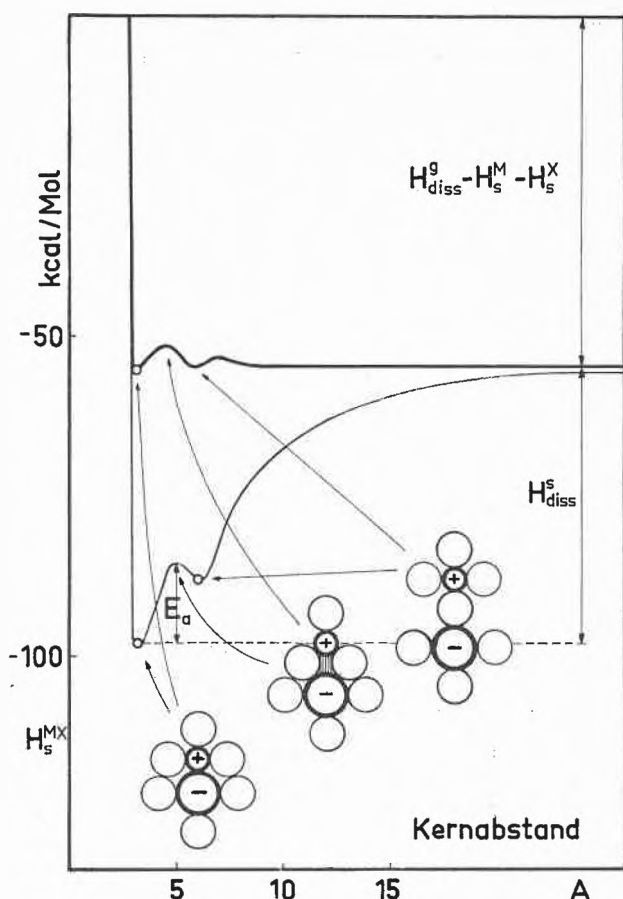


Abb. 1. Energiediagramm der Dissoziation in Lösung

— elektrostatisch berechnet, — aus thermodynamischen Daten abgeschätzt. Die Werte beziehen sich auf das Ionenpaar in der Gasphase, so daß die Minima die Hydratationsenergien der Ionenpaare darstellen. Beim Übergang vom innigen zum lösungsmittelgetrennten Ionenpaar entsteht anfänglich zwischen den Ionen ein Vakuum (im mittleren Modell schraffiert gezeichnet). Dadurch muß für diesen Schritt eine große Coulombsche Energie,  $E_a$ , aufgewendet werden

Bisher wurde das Lösungsmittel meistens als Kontinuum betrachtet und in der Folge angenommen, das Ionenpaar könne gar nicht genau definiert werden, weil der Übergang vom Ionenpaar zum freien Ion ein kontinuierlicher sei. Die Lösungsmittelmoleküle sind jedoch meistens größer als die Ionen, so daß, wie immer auch der Mechanismus sei, bei der Dissoziation eine größere oder kleinere Energiebarriere überwunden werden muß. Diese molekulartheoretische Betrachtungsweise zeigt, daß das innige Ionenpaar ein relativ beständiger und gut definierbarer Körper ist. Erst dadurch wird eine thermodynamische Bestimmung der Hydratationsenergie des Ionenpaares sinnvoll.

In einer gesättigten Lösung muß die Aktivität auf beiden Seiten der Kristalloberfläche gleich sein:

$$(MX_s) = (MX_{krist})$$

Der absolute Aktivitätskoeffizient<sup>1</sup> des Ionenpaares muß entsprechend der Definition von G. N. LEWIS<sup>4</sup> eine Funk-

tion der freien (oder Gibbs-) Energie der Solvatation des Ionenpaares,  $G_s^{MX}$ , sein:

$$\ln f_{MX_s} = -G_s^{MX}/RT$$

Analog ist der absolute Aktivitätskoeffizient der Salzmoleküle im Kristall eine Funktion der freien Sublimationsenergie des Monomeren,  $G_{subl}^{MX}$ :

$$\ln f_{krist} = -G_{subl}^{MX}/RT$$

Aus diesen drei Gleichungen ergibt sich sofort eine explizite Gleichung für die freie Solvatationsenergie:

$$G_s^{MX} = G_{subl}^{MX} + RT \ln [MX_s]/[MX_{krist}],$$

welche in einer handlicheren Form lautet:

$$G_s^{MX} = G_{subl}^{MX} + RT \ln c_s M d_s / d_k (c_s M + 1000),$$

wobei  $c_s$  die Sättigungskonzentration des Salzes in Mol pro 1000 g Lösungsmittel,  $M$  sein Molekulargewicht,  $d_s$  die Dichte der gesättigten Lösung und  $d_k$  die Dichte des Kristalls ist. Die letzten Gleichungen gelten natürlich nur, wenn die gesättigte Lösung vollständig gepaart ist. Allerdings bewirkt ein Dissoziationsgrad von 90% nur eine Änderung von 1,3 kcal/Mol.

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bekannt ist, kann auch die Enthalpie der Solvatation des Ionenpaares berechnet werden:

$$\begin{aligned} H_s^{MX} &= G_s^{MX} - \partial G_s^{MX} / \partial T \\ &= H_{subl}^{MX} - RT^2 \partial (\ln [MX_s]) / \partial T. \end{aligned}$$

Zum Vergleich kann die Solvatationsenthalpie aus der Lösungswärme  $L$  unter Annahme vollständiger Assoziation berechnet werden:

$$H_s^{MX} = H_{subl}^{MX} - L$$

Tabelle 2. Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaares

$G_s^{NaCl}$	-45,7 kcal/Mol
$H_s^{NaCl}$ aus Löslichkeit	-54,0 kcal/Mol
$H_s^{NaCl}$ aus Lösungswärme	-55,2 kcal/Mol

Diese beiden Methoden zur Berechnung der Enthalpie hängen in ganz verschiedener Weise von vereinfachenden Annahmen ab. Die gute Übereinstimmung in Tabelle 2 darf wohl als Rechtfertigung dieser Annahmen gelten. Die thermodynamisch ermittelten Werte liegen etwa 43 kcal/Mol höher als der elektrostatische. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß der wahre Wert nicht viel niedriger sein kann als der thermodynamische. Wählt man für die Hydratmoleküle die Verdampfungsentropie von Eis und für das sogenannte freie Wasser die bekannte Entropie von Wasser, so wird die freie Energie nach der elektrostatischen Berechnung noch größer als

<sup>4</sup> G. N. LEWIS, Z. Physik. Chem. 61 (1907/08) 129.

die Enthalpie. Berechnet man mit diesem Wert die freie Energie der Dissoziation in Lösung:

$$G_{diss}^s = G_{diss}^g - G_s^M - G_s^X + G_s^{MX},$$

die freie Energie der Dissoziation in der Gasphase,  $G_{diss}^g$ , und die freien Energien der Hydratation der beiden Ionen,  $G_s^M$  und  $G_s^X$ , sind bekannt<sup>5, 6</sup>, und daraus die Gleichgewichtskonstante:

$$\ln K = G_{diss}^s / RT,$$

<sup>5</sup> R. HÜMBELIN, in Vorbereitung.

<sup>6</sup> L. BENJAMIN und V. GOLD, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 797.

so findet man, daß Kochsalz in Lösung vollständig assoziiert sein müßte. In diesem Fall gelten aber die für die thermodynamische Rechnung verwendeten Gleichungen. Dieser Widerspruch tritt nur dann nicht auf, wenn der wahre Wert nicht viel unter dem thermodynamischen liegt. Andererseits zeigt die elektrostatische Berechnung, so ungenau sie auch sein mag, daß der wahre Wert auch nicht höher sein kann als der thermodynamische, so daß dieser, mit einer Fehlergrenze von  $\pm 2$  kcal/Mol, als verbindlich betrachtet werden darf.

R. HÜMBELIN  
Sandoz AG, Basel

## Recherches préliminaires sur la structure de la partie glucidique des caséino-glycopeptides\*

### Résumé

Quelques expériences préliminaires concernant le groupement prosthétique glucidique des caséino-glycopeptides sont décrites: l'acide sialique et le galactose occupent une position «externe» par rapport à la galactosamine sans doute liée à la partie peptidique.

La caséine entière de vache privée de sa fraction  $\kappa$  est pratiquement dépourvue de sucres<sup>1</sup>. Ce fait suggère que probablement tous les sucres se trouvent localisés dans la caséine  $\kappa$  qui est la seule fraction glycoprotéique importante de la caséine. Sous l'effet de la présure, à pH 6,8, même en absence d'ions Ca, la caséine  $\kappa$  donne naissance à deux fractions: l'une, insoluble, appelée paracaséine  $\kappa$ ; l'autre, très soluble, appelée «caséino-glycopeptide  $\kappa$ ». Rappelons que la présure agit sur la seule fraction  $\kappa$  de la caséine entière, qui est ainsi le véritable substrat de l'enzyme<sup>3</sup>. Le caséino-glycopeptide  $\kappa$  contient la majeure partie des sucres de la caséine, à savoir, du galactose, de la galactosamine et de l'acide neuraminique; le caséino-glycopeptide est donc la fraction glucidique la plus importante de la caséine<sup>4</sup>. L'étude de son groupement prosthétique glucidique peut être abordée en travaillant soit avec la caséine soit avec le caséino-glycopeptide: quelques expériences préliminaires ont été effectuées en faisant appel à des méthodes chimiques (action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N; action de l'acide périodique) ou à une méthode enzymatique (action de la neuraminidase).

### Composition en sucres des CGP

Le tableau 1 indique la composition en sucres des caséino-glycopeptides (CGP) de vache (provenant de la

caséine  $\kappa$ ), de brebis (provenant de la caséine entière) et de chèvre (provenant de la caséine entière): les rapports moléculaires ont été calculés en admettant que les poids moléculaires des CGP sont de l'ordre de 8000. Les CGP de brebis et de chèvre contiennent un mélange des acides N-acétyl- et N-glycolyl-neuraminiques.

Tableau 1. Composition en sucres de trois caséino-glycopeptides en % de substance sèche;  $r$  = rapport moléculaire calculé en fixant le poids moléculaire des CGP égal à 8000

Caséino-glycopeptide	Galactosamine*		Galactose**		Acide sialique***	
	%	$r$	%	$r$	%	$r$
CGP $\kappa$ de vache	6,5	2,9	6,0	2,7	10,2	2,8
CGP de brebis	2,4	1,0	2,1	0,9	1,0	0,3
CGP de chèvre	3,4	1,5	3,6	1,6	2,8	0,7

\* Selon RONDLE et MORGAN<sup>5</sup>.

\*\* Selon SCHULTZE et coll.<sup>6</sup>

\*\*\* Exprimé en acide N-acétylneuraminique (PM 309), dosage selon WARREN après hydrolyse acide<sup>7</sup>.

### Action de la neuraminidase sur la caséine $\kappa$ et les CGP

Lorsque l'on fait agir la neuraminidase de *V. cholerae*, à pH 6 (solution tampon de phosphates 0,03 M) pendant 3 heures à 37°, sur une solution à 1% de caséine  $\kappa$  de vache ou de l'un des trois CGP mentionnés dans le tableau 1, la totalité des acides neuraminiques est libérée: l'acide neuraminique occupe donc une position terminale.

### Action du périodate de K sur la caséine $\kappa$

A une solution à 1% de caséine  $\kappa$  de vache dans une solution tampon de phosphates 0,05 M; pH 7; contenant

<sup>5</sup> C. J. RONDLE et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.* 61 (1955) 586.

<sup>6</sup> H. E. SCHULTZE, R. SCHMIEDTBERGER et R. HAUPT, *Biochem. Z.* 329 (1958) 490.

<sup>7</sup> L. WARREN, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 1971.

\* Reçu le 10 octobre 1964.

<sup>1</sup> C. ALAIS, Thèse Sci., Paris 1962; C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Lait* 44 (1964) 138.

<sup>2</sup> P. JOLLÈS, C. ALAIS et J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 51 (1961) 309.

<sup>3</sup> D. F. WAUGH et P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4576.

<sup>4</sup> C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 51 (1961) 315.

du KCl (0,15 M), on ajoute du périodate de K (35 mg  $\text{KIO}_4$  pour 100 mg de caséine  $\kappa$ ); 80% de l'acide sialique sont détruits en 30 minutes à température ordinaire; par contre, les teneurs en galactose et en galactosamine demeurent constantes.

#### Action de la neuraminidase suivie de celle du périodate de K sur la caséine $\kappa$

On fait agir cette fois le périodate de K sur une solution de caséine  $\kappa$  préalablement incubée avec de la neuraminidase, donc privée de l'acide sialique terminal. Après 30 minutes à température ordinaire, 40% de galactose ont disparu: par contre, la teneur en galactosamine demeure constante. Il semble donc que ce soit le galactose qui après le départ de l'acide sialique occupe une position «externe».

#### Action de l'acide sulfurique 0,1 N sur les CGP

Les CGP de vache ( $\kappa$ ), de brebis et de chèvre sont hydrolysés pendant 6 heures à  $100^\circ$  avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N<sup>8, 9</sup>. L'hydrolysât est dessalifié puis chromatographié sur papier Whatman n° 1 dans le solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (4:1:5, v/v). Deux substances ont pu être identifiées avec le réactif à l'oxalate d'aniline: le galactose libre (très abondant) et une substance peu abondante de  $R_{\text{GlNH}_2} = 0,82$ . Il n'a pas été possible de caractériser de la galactosamine libre.

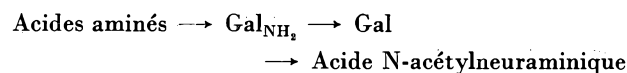
D'autre part, la substance de  $R_f = 0$  a été éluee du papier puis analysée. Elle contient de nombreux acides aminés et de la galactosamine (liée aux acides aminés); par contre, il n'a pas été possible de déceler la présence de galactose. Ces expériences montrent que c'est le galactose qui, après la destruction de l'acide sialique, occupe une position «externe»; par contre, c'est la

galactosamine qui semble être directement liée à la partie peptidique.

#### Conclusion

La labilité particulière des acides sialiques et du galactose permet de placer ces composés en position «externe» par rapport à la galactosamine plus «interne». Ces trois glucides se trouvent en proportions équimoléculaires dans le CGP de vache. Dans les deux autres CGP, la galactosamine et le galactose se trouvent en proportions équimoléculaires, par contre, les résultats du dosage des acides sialiques indiquent qu'il y a 2 à 3 fois moins de résidus de ces composants; mais il s'agit de substances particulièrement labiles: le dosage, dans des matières qui en contiennent très peu, manque de précision.

Des recherches ultérieures devront déterminer si le groupement prosthétique du CGP de vache est formé par trois enchaînements identiques:



ou par une seule chaîne contenant les 9 résidus glucidiques groupés 3 par 3. La nature de la liaison entre la partie peptidique et la galactosamine qui, d'après nos expériences, ne semble pas être du type ester, est également en cours d'étude.

En ce qui concerne les CGP de brebis et de chèvre, de nouvelles déterminations des composants glucidiques seront faites afin de préciser les rapports moléculaires.

Ce travail a bénéficié en partie d'une subvention du U.S. Department of Agriculture (grant FG-Fr-112).

PIERRE JOLLÈS, CHARLES ALAIS, ARLETTE ADAM,  
ANTOINE DELFOUR et JACQUELINE JOLLÈS

Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences,  
96, Boulevard Raspail, Paris VI<sup>e</sup>  
et Institut de Biochimie, Faculté des Sciences,  
Orsay (Seine et Oise)

<sup>8</sup> J. MONTREUIL et A. CHOSSON, *C. R. Acad. Sci.* 255 (1962) 3071.

<sup>9</sup> J. MONTREUIL, G. SPIK et A. CHOSSON, *C. R. Acad. Sci.* 255 (1962) 3493.

## Enol- und Inoläther-Additionen an 2-Acetyl-1,4-benzochinon\*

Chinone, die mit elektronenziehenden Gruppen substituiert sind, addieren unter mildesten Bedingungen anionische Moleküle. Besonders wertvoll sind die Reaktionen dann, wenn sie zu einer neuen C-C-Verknüpfung führen. Von solchen Reaktionen beschrieben wir bisher Umsetzungen mit Furanen sowie mit 3,4-Dimethoxythiophen und Acetessigester<sup>1</sup>. In der vorliegenden, vorläufigen Mitteilung seien erste Resultate aus Untersu-

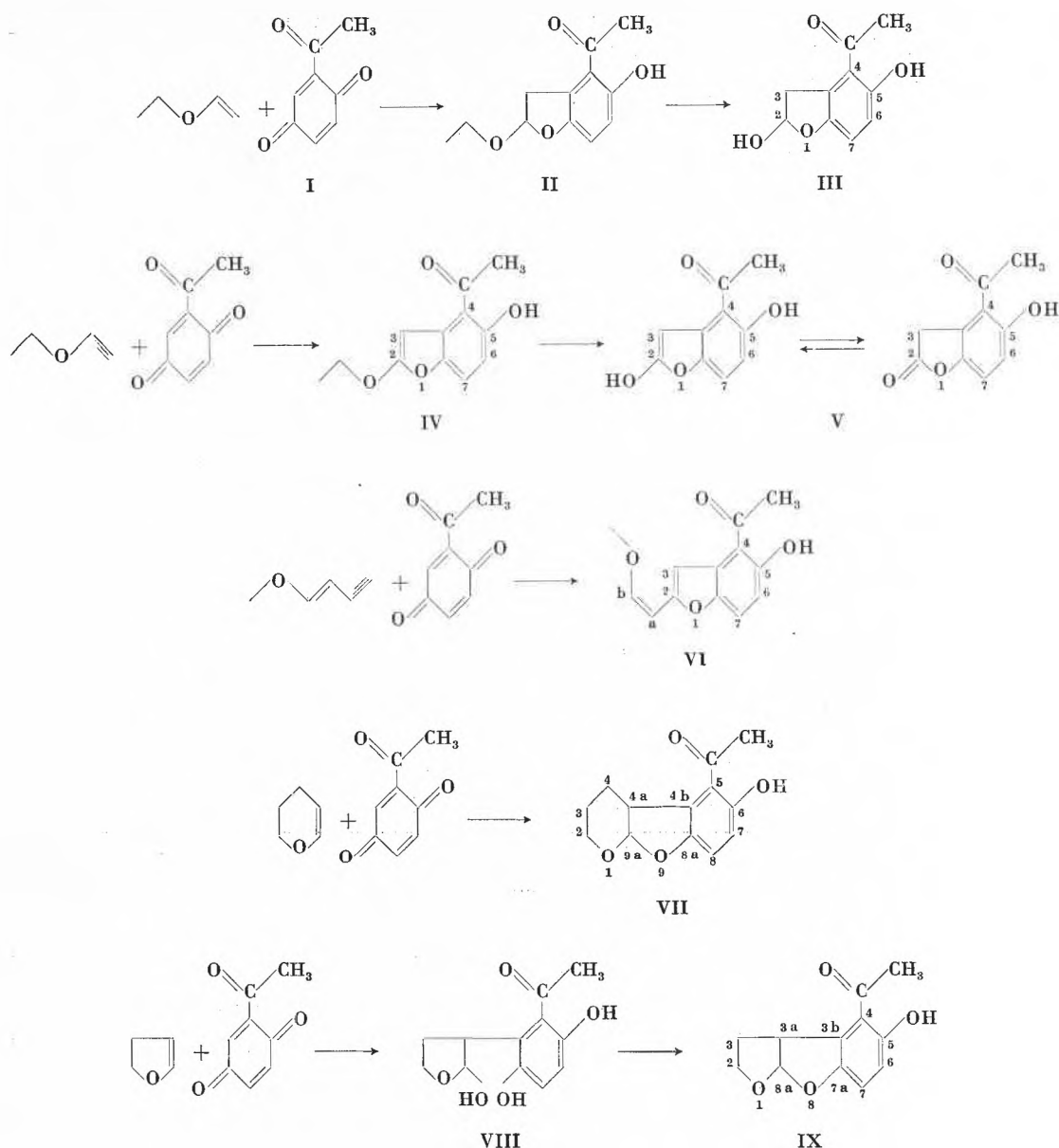
chungen über die Additionsfähigkeit von Enoläthern an Acetylbenzochinon mitgeteilt (siehe Formelschema).

Löst man Acetylbenzochinon (I) in überschüssigem, reinem Äthylvinyläther, so tritt eine exotherme Reaktion ein. Das entstandene Acetal (II), ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ), kann aus der Reaktionslösung durch Vakuumdestillation isoliert werden, doch ist es einfacher, die Reinigung mit der Spaltung zum Halbacetal (III), ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ), durch Chromatographie an Kieselgel zu kombinieren. Letzteres ist gelb, kristallisiert ( $F = 135^\circ$ ), es reduziert Tollens-Reagens in der Kälte momentan und färbt die Epidermis stark gelb.

In gleicher Weise setzt sich Äthoxyacetylen mit (I) um. Das entstandene kristallisierte, gelbe Acetal (IV),

\* Eingegangen am 14. Oktober 1964.

<sup>1</sup> C. H. EUGSTER und P. BOSSHARD, *Chimia* 15 (1961) 528, 16 (1962) 45; *Angew. Chem.* 1963, 102; *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 815; C. H. EUGSTER und R. GOOD, *Chimia* 16 (1962) 343; P. BOSSHARD, S. FUMAGALLI, R. GOOD, W. TRUEB, W. V. PHILIPSBORN und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 769.



( $C_{12}H_{12}O_4$ ), ( $F = 120$  bis  $121^\circ$ ), ist wesentlich hydrolysebeständiger als das Acetal (II), obwohl es formal ein Ketenacetal darstellt. Chromatographie an Kieselgel oder Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure führen zu keiner Ätherspaltung, hingegen erfolgt diese leicht durch Kochen mit Essigsäure-Acetat-Puffer in Äthanol-Wasser<sup>2</sup>. Die Hydrolyse dürfte über eine säurekatalysierte, nucleophile Additionsreaktion, eventuell mit intermediärer Ringöffnung, ablaufen. Das gelbe 4-Acetyl-5-hydroxy-cumaranon-(2) (V), ( $C_{10}H_8O_4$ ,

$F = 186$  bis  $186,5^\circ$ ), liegt nach IR-, UV- sowie NMR-Spektren (siehe Tabellen 1, 2, 3) in der Form des Lactons vor. Besonders charakteristisch ist seine hohe Carbonylfrequenz ( $1808\text{ cm}^{-1}$  in Chloroform), wie sie auch bei andern  $\gamma$ -Enollactonen gefunden worden ist.

Die Kondensation von Acetylbenzochinon mit reinem, frisch destilliertem 4-Methoxy-buten(3)-in-(1) erfolgt gleichfalls unter erheblicher Wärmeentwicklung. Aus dem Reaktionsgemisch haben wir bisher zwei kristallisierte, isomere Produkte ( $C_{13}H_{12}O_4$ , A,  $F = 125^\circ$ , B,  $F = 128^\circ$ ) isoliert, von denen A die Struktur (VI) besitzt. Demnach hat sich der aktivierende Einfluß der Methoxygruppe über die Acetylenbindung hinaus erstreckt. Die Zuordnung der *cis*-Konfiguration an der Doppelbindung in der Seitenkette stützt sich auf das

<sup>2</sup> S.M. McELVAIN und E.L. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1077, haben ähnliche Resistenz an 2-Äthoxy-5-hydroxybenzofuran (Kondensationsprodukt aus Benzo-1,4-chinon und Ketenacetal) festgestellt.

NMR-Spektrum (siehe Tabelle 3). Überraschend leicht addieren auch zyklische Enoläther an (I). Bisher wurden 2,3-Dihydropyran und 2,3-Dihydrofuran eingesetzt. In ersterem Fall entsteht durch einfaches Stehenlassen der Komponenten die Verbindung (VII), ( $C_{13}H_{14}O_4$ , gelbe Prismen,  $F = 76$  bis  $77^\circ$ ), im zweiten Fall analog die Verbindung (IX), ( $C_{12}H_{12}O_4$ , goldgelbe Prismen,  $F = 125$  bis  $126^\circ$ ). Beim Arbeiten mit Benzol als Lösungsmittel konnte ein Zwischenprodukt (VIII) isoliert werden. Es

ist dunkler gelb, schwerlöslich in Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. (Die Produkte VII und IX sind darin viel leichter löslich.) VIII besitzt die Summenformel  $C_{12}H_{14}O_5$  ( $F = 156$  bis  $157^\circ$ ), reduziert Tollens-Reagens momentan und läßt sich durch Stehenlassen in Eisessig in nahezu quantitativer Ausbeute in IX überführen, womit seine Struktur gesichert ist. In der Folge haben wir solche Kondensationen meist in Eisessig als Lösungsmittel durchgeführt.

Tabelle 1. UV-Spektren  
Lösungsmittel: Äthanol 95%

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon_{\max}$ )			$\lambda_{\min}$ (log $\epsilon_{\min}$ )	
III	232 (4,12)	256 (3,85)	369 (3,55)	251 (3,83)	284 (2,33)
IV	230 (4,15)	302 (4,02)	368 (3,82)	258 (<2,0)	332 (3,46)
V	234 (4,12)	~250 (3,9)	351 (3,54)	278 (<2,0)	
VI	254 (4,14)	317 (4,18)	379 (4,13)	225 (3,84)	265 (3,88)
VII	234 (4,10)	257 (3,81)	374 (3,52)	253 (3,79)	282 (2,02)
IX	232 (3,96)	~255 (3,6)	358 (3,46)	284 (<2,0)	

Tabelle 2. IR-Spektren  
(Auswahl wichtiger Banden)

Verbindung	Banden ( $cm^{-1}$ )	Lösungsmittel
III	3623, 3333 (Halbacetal-OH), 1639 (CO geb.), 1370 ( $COCH_3$ )	$CHCl_3$
IV	1637 (CO geb.), 1592, 1481 (Benzofuran), 1379 ( $COCH_3$ )	$CCl_4$
V	1808 (Cumaranon), 1645 (CO geb.), 1366 ( $COCH_3$ )	$CHCl_3$
VI	1661 (Doppelbindung), 1639 (CO geb.), 1592, 1563, 1488 (Benzofuran), ~1372 ( $COCH_3$ )	$CCl_4$
VII	1645 (CO geb.), 1368 ( $COCH_3$ )	$CCl_4$
VIII	3610, 3289 (OH), 1653 (CO geb.)	KBr
IX	1639 (CO geb.), 1366 ( $COCH_3$ )	$CCl_4$

Tabelle 3. NMR-Spektren  
(Auswahl von Signalen)

Angaben in Hz (gemessen am Varian-A-60-MHz-Spektrometer), Koppelungskonstanten sind in Klammern angegeben

Verbindung	$COCH_3$ s	OH s	Ar-H	Weitere wichtige Signale	Lösungsmittel
III	158		402 (9), d, H-6 418 (9), d, H-7	365, m, H-2	$CD_3COCD_3$
IV	158	767	397 (9), d, H-6 440 (9), d, H-7	338, s, H-3	$CDCl_3$
V	169		431 (9), d, H-6 450 (9), d, H-7	260, s, $H_2-3$	$CF_3COOH$
VI	163	778	406 (9), d, H-6 448 (9), d, H-7	233, s, $H_a-(OCH_3)$ 420, s, H-3; 324 (6), d, H-a; 382 (6), d, H-b	$CDCl_3$
VII	154	700	397 (9), d, H-7 412 (9), d, H-8	192, m, H-4a 338 (5), d, H-9a	$CCl_4$
IX	163		408 (9), d, H-6 421 (9), d, H-7	383 (6), d, H-8a	$CDCl_3$

Einzelne Signale im NMR und deren Werte sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Ihre eingehende Besprechung erfolgt später in der ausführlichen Arbeit. Hervorzuheben sind hier vor allem die Koppelung von H-3 und H-7 in der Verbindung IV und V sowie die abnormal tiefe Lage des Acetalprotons an C-9a bzw. C-8a der Verbindungen VII bzw. IX, worauf bereits BARTON *et al.*<sup>3</sup> hingewiesen haben.

**Bemerkungen:** Vorstehende Beispiele belegen erneut die Leichtigkeit, mit der Acylchinone mit den verschiedensten Substraten in Reaktion treten können. Hervorzuheben sind die zum Teil recht guten Ausbeuten (z. B. bei IX 60 bis 65% der Theorie an chromatographiertem und umkristallisiertem Produkt), die den präparativen Aspekt dieser Reaktionen betonen. Der neue Weg eröffnet einen unmittelbaren Zugang zu funktionell substituierten und auf andere Art und Weise wohl nur schwer zugänglichen Benzofuranderivaten. Die beiden zyklischen Verbindungen VII (5-Acetyl-6-hydroxy-tetrahydro-benzofuro [2,3-b]-pyran) und IX (4-Acetyl-5-

hydroxy-tetra-hydro-furo[2,3-b]-benzofuran) scheinen unseres Wissens die ersten synthetisch zugänglichen Vertreter dieser interessanten Ringsysteme zu sein. In dehydrierter Form ist das Furo[2,3-b]-furan-System seit kurzem in Naturprodukten (z. B. in Clerodin<sup>3</sup>, Stigmamocystin<sup>4</sup> sowie in den Aflatoxinen<sup>5</sup>) festgestellt und zum Teil durch Hydrierung in das vorliegende System übergeführt worden. Wir selbst haben es in einem Umwandlungsprodukt von Coleon A festgestellt<sup>6</sup>.

Weitere Arbeiten über Additionsreaktionen an Acylchinonen sind bei uns im Gange. Die ausführliche Mitteilung wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert werden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Gesuch Nr. 2378) für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten an Acylchinonen.

<sup>4</sup> E. BULLOCK, J. C. ROBERTS und J. G. UNDERWOOD, *J. Chem. Soc.* 1962, 4179.

<sup>5</sup> K. K. CHEUNG und G. A. SIM, *Nature* 201, 1185 (1964); T. ASAO, G. BÜCHI, M. M. ABDEL-KADER, S. B. CHANG, E. L. WICK und G. N. WOGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1706 und hierin zitierte frühere Arbeiten.

<sup>6</sup> C. H. EUGSTER und D. KARANATSIOS, erscheint in *Helv. Chim. Acta*; vorgetragen am 25. September 1964 an der Universität Göttingen.

<sup>3</sup> G. A. SIM, T. A. HAMOR, I. C. PAUL und J. MONTEATH ROBERTSON, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 75; D. H. R. BARTON, H. T. CHEUNG, A. D. CROSS, L. M. JACKMAN und M. MARTIN SMITH, *ibid.* 1961, 76; *J. Chem. Soc.* 1961, 5061.

C. H. EUGSTER und P. KUSER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## Dünnschichtchromatographische Untersuchung von Imipramin

### Summary

Thin layer chromatography applied to commercial imipramine (Tofranil®) demonstrates the presence of less than 0.2% impurity.

These impurities consist of eight compounds. The concentration of no single entity exceeds 0.05%.

Highly fluorescent N-substituted acridines are present in amounts of less than 0.1%.

On the basis of pharmacologic studies, these impurities could not lead to unfavorable side effects at the level in which they are present in commercial Tofranil®.

Die in den letzten Jahren entwickelten hochempfindlichen analytischen Methoden haben die Nachweisgrenze für viele Substanzen beträchtlich gesenkt. Insbesondere sind mittels der chromatographischen Untersuchungsmethoden Bereiche erschlossen worden, die der klassischen Analytik im allgemeinen nicht zugänglich waren. Diese veränderte Situation hat unter anderem dazu geführt, daß organische Begleit-substanzen, die naturgemäß auch in «reinen» Verbindungen nicht fehlen, verhältnismäßig leicht und in günstigen Fällen bis in den p. p. m.-Bereich herab nachweisbar geworden sind, woraus sich neue Möglichkeiten und Impulse für die Untersuchung derartiger Spuren ergeben.

Tabelle 1. Dünnschichtchromatographischer Nachweis der Begleitsubstanzen in Imipramin

	R <sub>f</sub> -Werte in		Identifikation			Erfassungsgrenze in $\gamma$
	A	B	1	2	3	
I	0,27	0,63	—	blau	dunkel*	10 <sup>-2</sup>
II	0,35	0,32	—	blau	dunkel*	10 <sup>-2</sup>
III	0,04	0,23	—	blau	dunkel*	10 <sup>-2</sup>
IV	0,82	0,80	—	blau	dunkel*	10 <sup>-2</sup>
V	0,49	0,37	—	blau**	gelb	10 <sup>-3</sup>
VI	0,13	0,60	—	—	grüngelb	10 <sup>-3</sup>
IX	0,03	0,68	grüngelb	—	grüngelb	10 <sup>-3</sup>
X	0,09	0,41	blau	—	blau	10 <sup>-3</sup>
XI	0,49	0,68	—	—	grüngelb	10 <sup>-3</sup>

Schicht: Kieselgel G neutral (Merck)  
 Laufstrecke: 10 cm  
 Fließmittel A: Eisessig/Essigester/Wasser/konz. HCl (35/55/5/5)  
 Fließmittel B: Benzol/Essigester/Äthanol/konz. Ammoniak (50/50/10/5), leichte Phase. (Ein ähnliches Fließmittel haben W. PAULUS *et al.*, *Arzneimittel-Forsch.* 13 [1963] 609 beschrieben)  
 Auftragsmenge: 25–200  $\gamma$  (in frisch bereiteter äthanolischer Lösung)  
 Identifikation: 1 Im UV-Licht (366 m $\mu$ )  
 2 Nach Ansprühen mit Bichromat-Schwefelsäure (0,5% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 20 prozentiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) im sichtbaren Licht  
 3 Nach Ansprühen, im UV-Licht (366 m $\mu$ )

\* Später gelb (Imipramin zeigt in größerer Konzentration zunächst einen blau fluoreszierenden Fleck mit dunklem Rand).

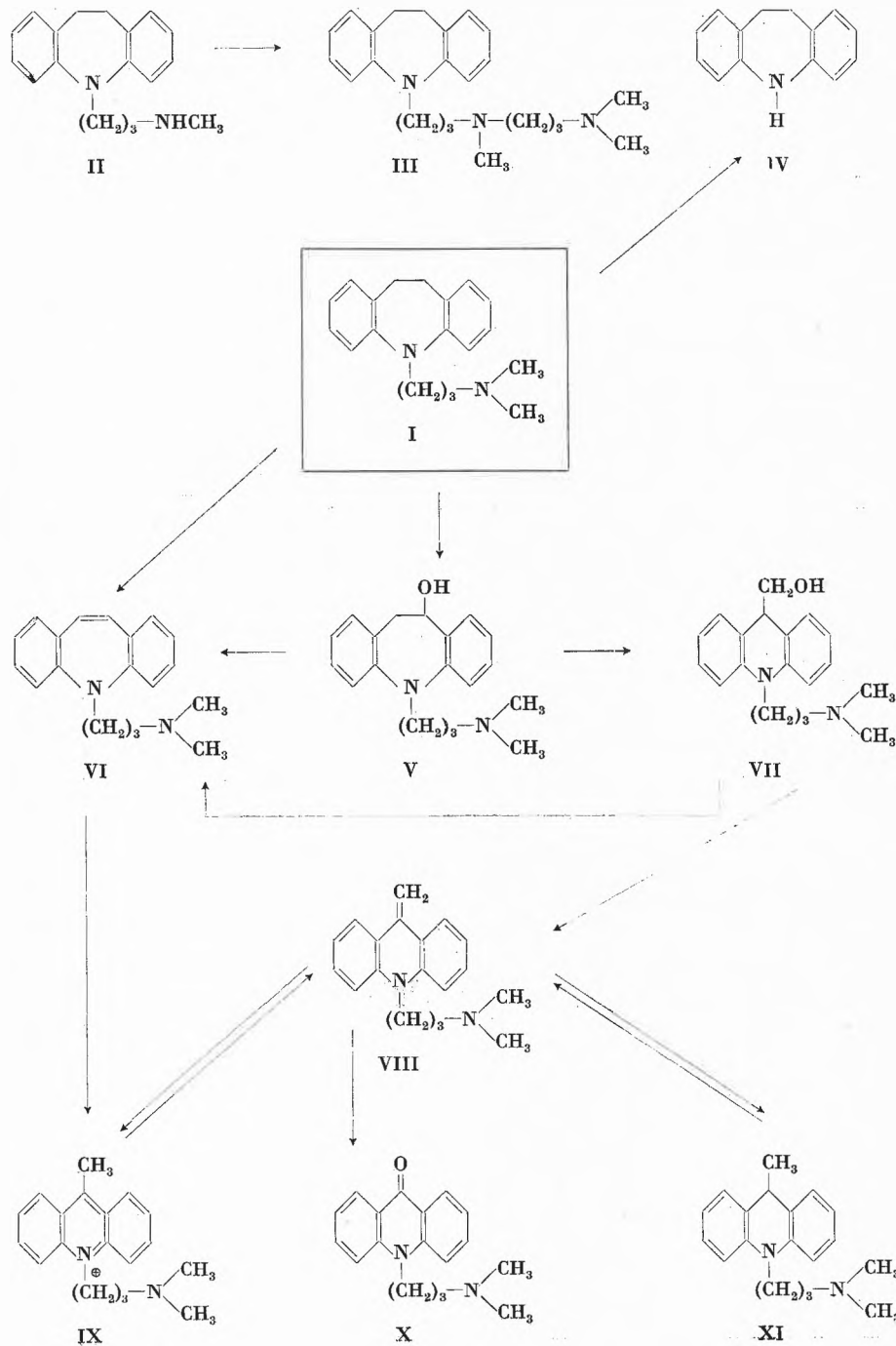
\*\* Nur nach Chromatographie im Fließmittel B.

Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung von Imipramin (I)<sup>1</sup> lassen sich nach dem Besprühen der Platten mit einem Oxydationsmittel außer dem Hauptfleck verschiedene blau angefärbte bzw. im UV-Licht stark fluoreszierende Nebenflecken feststellen

<sup>1</sup> Imipramin ist N-( $\gamma$ -Dimethylaminopropyl)-iminodibenzyl, sein Hydrochlorid die Wirksubstanz von Tofranil® (registrierte Marke der J.R. Geigy AG).

(Tabelle 1). Es war für uns von Wichtigkeit, Art und Menge dieser Neben- und Folgeprodukte zu bestimmen.

Versuche, die Wirksubstanz durch wiederholte Kristallisation oder die freie Base durch Destillation weiter zu reinigen, führten nicht zu einem chromatographisch einheitlichen Produkt. Auch die Herstellung von I aus extrem gereinigten Zwischenprodukten brachte nur eine geringfügige Verbesserung. Erst durch vorsichtige



Säulenchromatographie an Alox gelang es, ein Produkt zu erhalten, das im Dünnschichtchromatogramm keine Nebenflecken mehr zeigte. Dies beweist zugleich, daß die Nebenflecken keine chromatographischen Artefakte von Imipramin darstellen. Wird andererseits nach obigem Verfahren gereinigtes, einheitliches Imipramin-Hydrochlorid in Gegenwart von Luft feucht und warm aufbewahrt, so treten bei der Dünnschichtchromatographie erneut die fluoreszierenden Nebenflecken in Erscheinung. Bei diesen muß es sich also um genuine Folgeprodukte handeln. Der Vergleich (Spektren, Dünnschichtchromatogramm) der mittels Säulenchromatographie angereicherten Neben- und Folgeprodukte (total etwa 0,2%) mit teils bekannten, teils eigens zu diesem Zweck hergestellten Verbindungen ermöglichte die Identifizierung der einzelnen Komponenten als II, III, IV, V, VI, IX, X und XI.

Die Entstehung der beiden Nebenprodukte II und III findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß das zur Synthese verwendete  $\gamma$ -Dimethylaminopropylchlorid geringe Mengen  $\gamma$ -Methylaminopropylchlorid enthält. Bei der Kondensation dieser Beimengung mit Iminodibenzyl (IV) entsteht II, das zu III weiterreagieren kann. Andererseits ist das in sehr geringer Menge auftretende Iminodibenzyl (IV) auf eine auch in anderem Zusammenhang bereits beobachtete Abspaltung der Seitenkette<sup>2</sup> des Imipramins zurückzuführen. Nach Belastung von Imipramin tritt der Nebenleck IV tatsächlich vermehrt in Erscheinung.

Bei den weiteren identifizierten Nebenflecken V, VI, IX, X und XI handelt es sich um Oxydations- und/oder Umlagerungsprodukte von Imipramin, deren Entstehung besonders in Lösung oder bei feuchtwarmem Lagern von Imipramin-Hydrochlorid zu erkennen ist. Für ihre Bildung kann angenommen werden, daß aus Imipramin I durch Hydroxylierung in Benzylstellung 10-Hydroxy-imipramin (V) entsteht. Eine Wasserabspaltung aus V oder eine direkte Dehydrierung von I könnte für das Entstehen des Iminostilbenderivates VI verantwortlich sein. Sowohl V als auch VI erleiden in saurem Milieu eine Ringverengung zu IX, wobei allenfalls intermediär VII und VIII entstehen könnte. Beide Verbindungen konnten allerdings – vermutlich wegen ihrer hohen Instabilität – als Folgeprodukte nicht nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von Luft wird IX in neutraler oder alkalischer Umgebung (über VIII) zum

Acridonderivat X oxydiert, während bei Luftausschluß das 9-Methylacridanderivat XI entsteht.

Diese Umwandlungen ließen sich durch eine Reihe chemischer Reaktionen weitgehend sichern. In saurem Milieu konnte V in VI übergeführt werden, das seinerseits beim Erwärmen in starker Säure IX lieferte. Beim Belüften einer salzsauren alkoholischen Lösung von XI entstanden hauptsächlich IX und X, während IX und XI in alkalischem Milieu X lieferten. Die Oxydation von XI zu IX, die bei der Chromatographie im Fließmittel A nahezu quantitativ stattfindet, kann durch Zusatz eines Antioxydants verhindert werden. Dementsprechend ist in Imipramin-Hydrochlorid-Lösungen, die zur Stabilisierung Ascorbinsäure enthalten, Fleck IX im Fließmittel A (vgl. Tabelle 2) stark abgeschwächt, während gleichzeitig ein Doppelfleck V/XI verstärkt auftritt. Demnach dürfte IX weitgehend ein chromatographisches Artefakt von XI im sauren Fließmittel darstellen.

Tabelle 2. Gehalt an Begleitsubstanzen in Tofranil®-Wirksubstanz (Durchschnittswert in %)

II	0,04
III	0,04
IV	0,01
V	0,01
VI	0,03
IX/XI*	0,06
X**	0,01

\* IX und XI wurden gemeinsam abgeschätzt (nach Luftoxydation von XI zu IX auf der Platte).

\*\* Nur in Tofranil®-Dragées.

Mit Hilfe der synthetisierten Verbindungen konnten die in Imipramin enthaltenen Verunreinigungen semiquantitativ bestimmt werden. In Tabelle 2 ist der Gehalt an Neben- und Folgeprodukten als Durchschnittswert einer größeren Zahl von Tofranil®-Wirksubstanzmustern angegeben. Durchaus vergleichbare Verhältnisse liegen in Tofranil®-Ampullen und -Dragées vor.

Die pharmakologische Prüfung ergab keine Anhaltspunkte, daß die im DC in Spuren nachgewiesenen Substanzen ungünstige Nebenwirkungen auslösen könnten.

K. ADANK und W. HAMMERSCHMIDT

Wissenschaftliche Laboratorien  
der J. R. Geigy AG, Basel

<sup>2</sup> W. SCHINDLER und F. HÄFLICER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 472.

## Chronique Chronik Cronaca

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Prof. Dr. JACK D. DUNITZ, Extraordinarius für Strukturbestimmung organischer Moleküle, ist zum ordentlichen Professor *ad personam* befördert worden.

*Universität Bern.* PD Dr. P. WILKER ist zum außerordentlichen Professor für angewandte Mathematik ernannt worden. – Dr. HERMANN DEBRUNNER wurde mit einem neugeschaffenen Lektorat für Experimentalphysik, insbesondere Physik der kosmischen Strahlung, betraut.

*Universität Zürich.* PD Dr. GUIDO KARRER wurde als Assistenzprofessor für Mathematik gewählt.

*Nobelpreis für Chemie.* Der Nobelpreis für Chemie für 1964 wurde der Engländerin DOROTHY CRAWFOOT-HODGKIN zuerkannt für ihre Bestimmung von Strukturen biochemisch wichtiger Substanzen, unter anderem von Vitamin B<sub>12</sub>, mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Frau HODGKIN hat eine Forschungsprofessur der Royal Society in Oxford inne und ist mit einem Vetter von Dr. A. L. HODGKIN, der im vergangenen Jahr den Nobelpreis für Medizin erhielt, verheiratet. Mit ihren chemischen Studien hat sie im Jahre 1928 begonnen.

*Nobelpreis für Physik.* Mit dem Nobelpreis für Physik 1964 wurden die Professoren CHARLES HARD TOWNES, Massachusetts Institute of Technology (USA), NIKOLAI BASOW und ALEXANDER PROCHOROW, beide vom Lebedew-Institut für Physik der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften in Moskau, ausgezeichnet für ihre grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Quantenelektronik, die zur Konstruktion von Oszillatoren und Verstärkern auf der Basis des Maser- und Laser-Prinzips geführt haben. Der neue Maser-Verstärker (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ermöglicht einen störungsfreien Empfang von äußerst schwachen Signalen, unter anderem aus dem Weltraum. Der Entdeckung des Maser-Prinzips folgte die heute in der Technik bereits vielfach angewendete Entwicklung des Lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Die

Hälfte des Physikpreises geht an den Amerikaner TOWNES und die andere Hälfte an seine russischen Kollegen BASOW und PROCHOROW.

*Nobelpreis für Medizin.* Der amerikanische Professor KONRAD BLOCH von der Harvard-Universität in Cambridge (Massachusetts) und Prof. Dr. FEDOR LYNEN vom Max-Planck-Institut in München sind mit dem Nobelpreis für Medizin für 1964 ausgezeichnet worden. Der Preis wurde ihnen als Anerkennung für ihre Arbeiten auf dem Gebiete des Mechanismus und Regulierung des Cholesterin- und Fettsäure-Stoffwechsels zugesprochen. Professor BLOCH wurde 1912 in Neiß (Oberschlesien) geboren und studierte an der Technischen Hochschule München und an der Columbia-Universität. 1936 emigrierte er nach den Vereinigten Staaten, wo er 1944 amerikanischer Bürger wurde. Der 53jährige Professor LYNEN ist Direktor des Biochemischen Instituts der Universität München sowie des Münchner Max-Planck-Instituts und stammt aus der bayrischen Hauptstadt selbst. Sein Schwiegervater, Professor HEINRICH WIELAND, war 1928 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden.

*Heinrich-Wieland-Preis.* Ein Heinrich-Wieland-Preis, benannt nach dem 1957 verstorbenen Nobelpreisträger Professor HEINRICH WIELAND, ist für Arbeiten auf dem Gebiet der Biochemie, Physiologie und Klinik der Fette ausgesetzt worden. Der jährlich zu verleihende Preis besteht aus einer «Heinrich-Wieland-Plakette» und einem Geldbetrag von 8000 DM sowie einem Beitrag zur Publikation der preisgekrönten Arbeit. Dem Kuratorium des Preises gehören an: W. DROESE, München; W. HEIMANN, Karlsruhe; J. KÜHNAU, Hamburg; K. LANG, Mainz; R. PANNHORST, Berlin; G. SCHETTLER, Heidelberg; TH. WIELAND, Frankfurt; H. O. WOLF, Hamburg, und N. ZÖLLNER, München. Für die Verleihung des Preises für das Jahr 1965 werden unveröffentlichte oder in den Jahren 1963 bis 1965 publizierte, in deutscher Sprache abgefaßte Arbeiten berücksichtigt, die bis zum 1. Februar 1965 eingereicht werden. Näheres ist zu erfahren durch Dr. A. FRICKER, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Mainz.

## Informations Informationen Notizie

## Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 26. November: Prof. Dr. W. T. J. MORGAN (The Lister Institute of Preventive Medicine, London), Some Chemical Aspects of Human Blood-Group Specificity. – 10. Dezember: Prof. Dr. K. HAFNER (Chemisches Laboratorium der Universität München), Beiträge zur Chemie zyklisch konjugierter nicht-benzoider Verbindungen.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 18. November: Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Technische Hochschule Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie), Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz aromatischer Verbindungen. – 25. November: Prof. Dr. O. A. REUTOV (Abteilung für Chemie der Universität Moskau), Isomerisation of Free Alkyl Radicals and of Alkyl- and Cycloalkyl Cations in Solution. – 2. Dezember: Prof. Dr. N. KORNBLUM (Department of Chemistry, Lafayette, Indiana), Titel noch unbekannt. – 16. Dezember: Dr. I. UGI (Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlabor, Leverkusen), Anwendungsbereich und Mechanismus von Vierkomponenten-Kondensationen mit Isonitrilen.

*Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich.* 19. November: Dr. W. STÜRMER (Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen), Bildwandlung mit Halbleitern. – 3. Dezember: Dr. H. ZWICKY (Typon AG, Burgdorf), Farbstoffsensibilisatoren – ein Überblick über neuere Entwicklungen. – 17. Dezember: Dr. R. MATEJEC (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen-Bayerwerk), Neue Gesichtspunkte zum photographischen Prozeß.

*Société chimique de Genève.* 20 novembre: Dr. TELSCHOW (Brown, Boveri & Cie., Baden), Les piles à combustibles.

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 18 novembre: Prof. Dr. H. BEHRINGER (Universität de Munich), Über schwefelhaltige Heterozyklen. – 25 novembre: Prof. Dr. A. MARXER (Ciba, Bâle, et Universität de Berne), Réactions avec des composés organométalliques (17h.30 à l'auditoire XII, Ecole de chimie, Lausanne).

*Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH in Zürich.* Während des Wintersemesters 1964/65 veranstaltet das Technisch-Chemische Laboratorium der ETH ein Kolloquium über makromolekulare Chemie, in dem das Thema *Struktur und Eigenschaften von Makromolekülen* behandelt wird. Die Vorträge finden jeweils um 16.15 Uhr im Hörsaal Ch D 45 des Chemiegebäudes der ETH, Universitätstraße 6, statt. Es sprechen am 29. Oktober 1964: Prof. Dr. G. V. SCHULZ (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Mainz) über die *Herstellung molekular einheitlicher Polymerer*; am 3. Dezember 1964: Dr. W. FUNKE (Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart) über *Strukturaufklärung vernetzter Makromoleküle*; am 7. Januar 1965: Dr. PH. TEYSSIE (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison) über *Structure and Properties of Polymeric Chelates*; am 4. Februar 1965: Dr. G. BIER (Dynamit Nobel AG, Troisdorf/Bezirk Köln) über *Athylen-Propylen-Mischpolymerisate*.

*Fortbildungskurs für Apotheker.* Am 19. November und am 10. Dezember 1964 finden im Pharmazeutischen Institut der ETH in Zürich unter der Leitung von Prof. Dr. J. BÜCHI zwei Kursabende für Apotheker statt über das Thema *Möglichkeiten der Schnellprüfung von Arzneimitteln*. Interessenten melden sich beim Praktikantenamt der ETH, Clausiusstraße 1, 8006 Zürich.

*Ausrüstung von elastomeren Fasern* ist das Tagungsthema der gemeinsamen Herbsttagung der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten und des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen. Sie findet am 21. November 1964 im Kongreßhaus Zürich statt. Näheres ist zu erfahren durch die Geschäftsstelle der svf, Postfach 201, 4001 Basel.

*Eine Internationale Tagung über Atomenergie* findet vom 10. bis 12. Dezember 1964 in Verbindung mit einer Ausstellung in Mailand statt. Das Thema lautet: *Der gegenwärtige Stand in der industriellen Anwendung der Atomenergie und die Aussichten für die Zukunft*. Auskunft erteilt die Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, Piazzale R. Morandi 2, Milano (Italien).

*Neuere Entwicklungen der Aktivierungsanalyse.* Vom 19. bis 22. April 1965 veranstaltet ein internationales Organisations-

komitee zusammen mit der Internationalen Atomenergiebehörde und einigen anderen Organisationen eine Tagung mit dem Titel «Modern Trends in Activation Analysis» in College Station (Texas, USA). Alle wichtigen Probleme dieses Forschungszweiges sollen in Vorträgen behandelt werden. Auskunft erteilt Dr. R. E. WAINERDI, Activation Research Laboratory, Texas A & M University, College Station (Texas, USA).

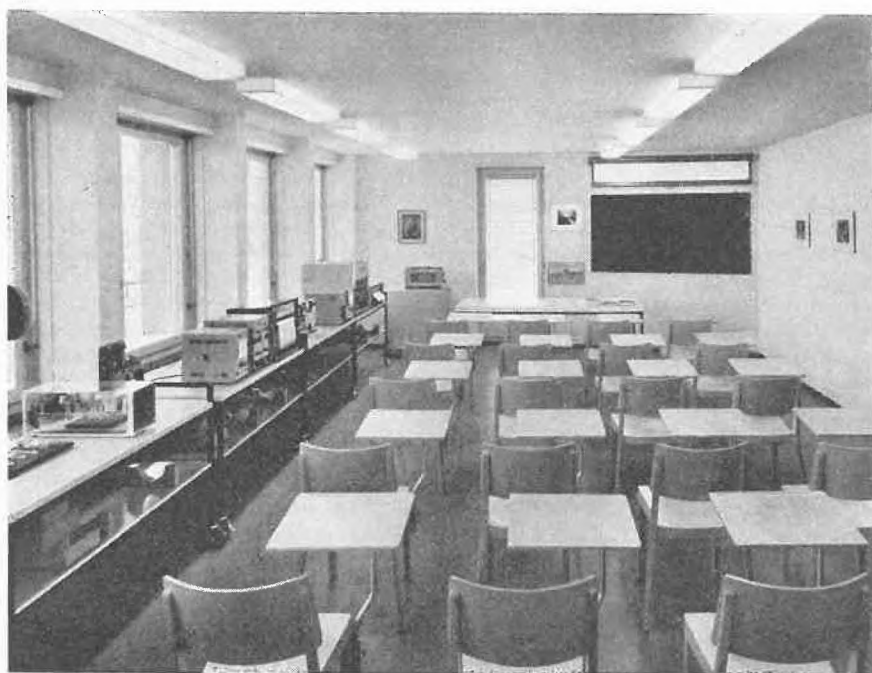
*11. Deutsche Kunststoff-Tagung.* Das Programm für diese Veranstaltung, die vom 4. bis 6. Mai 1965 in Lübeck-Travemünde stattfindet (*Chimia 18* [1964] 177) ist erschienen und kann samt den Unterlagen für die Anmeldung bezogen werden bei der Arbeitsgemeinschaft Deutscher Kunststoff-Industrie, Karlstraße 21, 6 Frankfurt am Main.

*Internationales Symposium über makromolekulare Chemie.* Vom 30. August bis 4. September 1965 findet in Prag ein Internationales Symposium über makromolekulare Chemie statt. Die Adresse des Organisationskomitees lautet: Internationales Symposium über makromolekulare Chemie, Petring 1888, Praha 6 (CSSR).

*Internationales Symposium über Organosiliciumverbindungen.* Ebenfalls in Prag findet vom 13. bis 16. September 1965 ein Internationales Symposium über Organosiliciumverbindungen statt. Auskunft erteilt das Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Nacvicist 2, Praha 6 (CSSR).

*2. Internationales Symposium «Reinstoffe in Wissenschaft und Technik».* Eine 1. Mitteilung zu dieser Veranstaltung, die vom 28. September bis 2. Oktober 1965 in Dresden stattfinden wird, ist erschienen und kann bei der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Clara-Zetkin-Straße 105, Berlin W 8, bezogen werden. Anmeldeschluß für Vorträge: 1. Februar 1965.

*Wilkins Instrument + Research AG eröffnet in Basel einen internationalen Hauptsitz.* Die Firma Wilkins Instrument + Research AG, Walnut Creek (USA), Herstellerin von Gaschromatographen, hat in Basel am Pelikanweg 2 einen internationalen Hauptsitz eröffnet, von dem aus die Tätigkeit der Tochtergesellschaften in Frankreich, Deutschland, England und Schweden sowie des Montagewerkes in Holland geleitet werden soll. Zusätzlich zu ihrer kommerziellen Tätigkeit wird die neue Basler Firma jeden Monat während einer Woche Kurse über Gaschromatographie durchführen, um ihre Kunden in der Anwendung ihrer Instrumente praktisch und theoretisch zu unterrichten. Der Basler Sitz verfügt daher über ein spezielles Gebrauchslabor mit Schulraum. Anlässlich der offiziellen Eröffnung fand ein vielbeachtetes Symposium über Gaschromatographie mit Vorträgen namhafter Spezialisten aus Industrie und Wissenschaft statt. Diesem ersten Symposium soll eine Reihe ähnlicher Veranstaltungen folgen, um die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dieser noch relativ jungen Analysenmethode in breiteren Fachkreisen weiter zu fundieren.



Schulraum der  
Wilkins Instrument Research AG in Basel

*Ciba*. Die argentinische Tochtergesellschaft der Ciba, Productos Quimicos Ciba S.A., Buenos Aires, produziert seit einigen Jahren in ihrem Werk «km37» verschiedene Harnstoff- und Melaminharze sowie eine Reihe von Textilapplikationsprodukten. Kürzlich sind in diesem Werk neue Anlagen für die Fabrikation von Araldit-Epoxydharzen fertiggestellt und in Betrieb genommen worden. Die gegenwärtige Kapazität für diese Harze beträgt rund 300 t im Jahr.

*OECD-Katalog 1964/65 der Vorlesungen und Kurse auf dem Gebiet der Atomenergie*. Die Europäische Atomenergieagentur der OECD (Organisation Européenne de Coopération et de Développement Economiques) hat eine neue Auflage seines Kataloges über Vorlesungen und Kurse auf dem Gebiet der Atomenergie an etwa 230 Universitäten und Forschungsinstitutionen Westeuropas herausgegeben. Interessenten können den Katalog beim Sekretariat der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Schauplatzgasse 21, Bern, einsehen.

*Informationsdienst des Packaging Machinery Manufacturers Institute (PMMI)*. Für die Verbraucher von Verpackungsmaschinen hat das PMMI in New York einen neuen Dienst ge-

schaffen, der die Verbindung zwischen der amerikanischen Verpackungsmaschinenindustrie und den Verbrauchern solcher Maschinen erleichtern soll. Das PMMI gibt wöchentlich ein Bulletin heraus, das an alle Mitglieder verschickt wird. Künftig sollen nun in diesem INQ-Bulletin (Information Needed Quickly) alle Anfragen über Verpackungsprobleme abgedruckt werden. PMMI-Mitglieder, die in der Lage sind, dem Fragesteller zu raten, werden dann direkt antworten. Briefe, die bis Freitag morgen 10 Uhr eingehen, werden in das Bulletin aufgenommen, das die PMMI-Mitglieder bereits am folgenden Montag erreicht. Adresse: Packaging Machinery Manufacturers Institute, 60 East 42nd Street Room 863, New York (N.Y. 10017, USA).

*Das Institut für theoretische Physik der IAE0* (International Atom Energy Organisation) in Triest ist kürzlich offiziell eingeweiht worden. Die neue Institution soll zur Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Atomwissenschaften beitragen und als Forum dienen, wo Fachleute der theoretischen Physik aus dem Westen, dem Osten und den Entwicklungsländern sich treffen können.

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

**Neue Mitglieder**

Boßhard A. Dr., dipl. Ing.-Chem., «am Tych»,  
Oftringen  
Grünzweig Jehuda Tybor, dipl. Ing.-Chem., Wildbachstraße 60,  
Zürich 8  
Herzog Norbert Dr., Breitestraße 13, Wallisellen

Müller Ekkehard, cand. chem., Chemisches Institut für Farbbchemie, St.-Johanns-Vorstadt 10, Basel  
Ziegler Heinrich, dipl. Chemiker, Quellenstraße 3, Adliswil ZH

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

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Photographisches Kolloquium der ETH**

Sitzung vom 9. Juli 1964

ERNST SCHUMACHER (Klimsch & Co., Frankfurt am Main),  
*Moderne Reproduktionsverfahren und -geräte*

Reproduktionsverfahren und -geräte dienen insbesondere der photomechanischen Druckformherstellung für alle Druckverfahren. Die Reproduktionsverfahren befinden sich gerade jetzt in einer starken Wandlung, da der Umfang der Druckproduktion sprunghaft ansteigt, der Anteil des farbigen Bilderdrucks sich stark erhöht und nur durch intensive Rationalisierung dieser wachsende Bedarf befriedigt werden kann. In diesem Zusammenhang hat sich auch die grundsätzliche Auffassung über die vorteilhafteste Verfahrenstechnik stark verändert, wobei man zu folgender Lösung gekommen ist:

Der photomechanische Teil des Verfahrens muß sehr flexibel sein, um sich den Eigenarten der individuellen Reproduktionsvorlage anzupassen, während die weiteren Arbeitsgänge, insbesondere die Kopie auf das Druckformmaterial und der Ätzprozeß, der zur Hoch- oder zur Tiefdruckform führt, bzw. das Fertigmachen der Flachdruckform stabilisiert werden müssen. Die Entwicklung der Verfahrenstechnik ist tatsächlich durch diese beiden Tendenzen gekennzeichnet, wobei beide Teile gleichzeitig einer Lösung nähergebracht werden müssen.

Eine Stabilisierung der kopiertechnischen Übertragung auf das Druckformmaterial bereitet heute keine nennenswerten Schwierigkeiten mehr, insbesondere dank der Einführung synthetischer lichtempfindlicher Beschichtungsmittel, wobei neuerdings sogar Photopolymere eingesetzt werden und unter Lichteinwirkung ein Relief bilden, welches durch einen Entwicklungsprozeß unter Herauslösung der ungehärteten Teile in die fertige Druckform übergeführt werden kann. Auch Diazo-Verbindungen spielen unter den modernen Kopierprozessen für die Druckformherstellung eine wesentliche Rolle.

Die Stabilisierung der Ätzverfahren vor allem für den Hochdruck gelang vor etwa zehn Jahren durch die Einführung einer Emulsionsätzmethode mit automatischem Flankenschutz auf Grund einer Erfindung der Dow Chemical Corp. Michigan (sogenanntes «Dow-Ätzverfahren»). Das Verfahren ist heute so weit ausgebildet, daß selbst Feinrasträtzungen (Autotypien) praktisch ohne Punktverlust und ohne seitliche Unterätzung hergestellt werden können.

Sehr intensiv sind natürlich auch die Bemühungen für den Aufbau einer zwar flexiblen, anpassungsfähigen Reproduktionsphotographie, bei der aber dennoch die gewünschten Resultate mit großer Sicherheit erreicht werden sollen. Die schwierigsten, aber auch interessantesten Probleme im Bereich der photographischen Reproduktion sind auf der einen Seite die Rasterung, auf der anderen Seite der Farbauszug unter Ausnutzung

photographischer Farbkorrekturverfahren (sogenannte «Maskierung»). Für die Rasterung, d.h. die Überführung verschiedener Tonwert- oder Helligkeitsstufen in eine druckbare Rasterstruktur werden heute neben den konventionellen Distanzrastern auch photographisch auf Film hergestellte Kontakt-raster eingesetzt. Besondere Bemühungen sind darauf gerichtet, nicht nur eine korrekte Tonübertragung zu erreichen, sondern gleichzeitig auch die vielfältigen Details der Vorlage möglichst scharf wiederzugeben, d.h. derart, daß die unvermeidliche Rasterstruktur die Bildeinzelheiten nicht zerrissen wiedergibt. Dies wird dadurch erreicht, daß bei geschickter Handhabung des photographischen Rasterungsprozesses die einzelnen Rasterpunkte in ihrer Form moduliert werden, wie es der Form der wiedergegebenen Bildeinzelheiten entspricht.

Der Mehrfarbendruck und die Mehrfarbenreproduktion bringt auch bei Verwendung sorgfältig ausgewählter Farbauszugsfilter unvermeidliche Mängel in der Farbwiedergabe mit sich, weil weder die Farben der Vorlage noch die Pigmente der Druckfarben den theoretischen, für eine Farbmischung ideal geeigneten Werten entsprechen. Zur Behebung dieser Mängel stehen heute photographische Korrekturverfahren zur Verfügung, wobei als neueste Methode die Schaffung von chromogen zu entwickelnden Mehrschichtenfarbmasken zu nennen ist.

Mit der Wandlung der Reproduktionsverfahren läuft die imponierende Entwicklung der Reproduktionsgeräte parallel. Moderne Reproduktionskameras sind in Zweiraumbauweise gebaut, verfügen über mehrgliedrige Objektivsysteme, wobei neben den apochromatisch korrigierten Repr-Objektiven die modernen Wechselspiegelsysteme für seitenrichtige und seitenverkehrte Reproduktionen besonders interessante Lösungen darstellen. Zur automatischen Bildscharfeinstellung haben sich zwangsläufige Steuerungssysteme, insbesondere mit brennweitenabhängig geschnittenen Hyperbelspindeln, ausgezeichnet bewährt.

Bei den Lichtquellen ist die heutige Entwicklung gekennzeichnet durch das Abgehen von der klassischen Beleuchtung mit offen brennenden Bogenlampen, die mehr und mehr durch staubfrei arbeitende Lichtquellen ersetzt werden. Xenonlampen verdienen neben den neuartigen Jod-Quarz-Wolframlampen mit automatischer Regenerierung das größte Interesse.

Die Reprogeräte werden ergänzt durch die bei der korrekten Durchführung der neuzeitlichen Verfahren unentbehrlichen Meßgeräte, insbesondere die Dichtemeßgeräte für Schwarzweiß und Farbe. Sie bilden die Grundlage zur heute erforderlichen Arbeitsvorbereitung durch Vorlagenausmessung, zur Zwischenkontrolle der Reproduktionsergebnisse und sogar zur Endkontrolle der gedruckten Bogen.

Wohl haben die derzeitigen Verfahren in vielen Fällen die erforderliche Betriebsreife erlangt, aber es ist dennoch mit einer schnellen Weiterentwicklung und mit nennenswerten Wandlungen der Arbeitsprozesse zu rechnen, wobei die nächste große Aufgabe voraussichtlich in der störungslosen Durchführung der automatischen Entwicklung für alle photographischen Arbeitsprozesse bestehen dürfte. *Autoreferat*

### Tagung über Abwasserreinigung

Am 25. September 1964 traf sich der Verband Schweizerischer Abwasserfachleute zu einer Mitgliederversammlung in Altdorf, an der drei Vorträge gehalten wurden. Ing. G. BALDISERA referierte als Leiter der kantonalen Fachstelle für Gewässerschutz über die Organisation der Gewässerreinigung im Kanton Uri, insbesondere über das kantonale Gesetz zum Schutze der Gewässer, über die Subventionierungspraxis und über die Grundsätze bei der Erteilung von Bewilligungen. – Ing. J. BRÜCKER, Präsident der Baukommission der Gemeinde Altdorf, berichtete über die Baugeschichte der eben fertiggestellten Kläranlage Altdorf, deren Anfänge bis ins Jahr 1921 zurückreichen. Im ersten Ausbau wurde die Anlage für 2000 Einwohnergleichwerte bemessen. – Ing. A. KROFF, Projektverfasser des Klärwerkes, trat auf die technischen Einzelheiten des Projektes ein und besprach die Umstände, die kurz vor der Inbetriebnahme im Dezember 1963 zur Explosion des Vorfaulraums geführt haben. Glücklicherweise entstand bei dem Ereignis kein unersetzlicher Schaden. – Am Nachmittag fand eine Besichtigung der neuen Kläranlage statt, die sich als großzügig konzipiertes und schönes Bauwerk präsentierte.

*F. Zehender*

## Economie Wirtschaft Economia

### Uruguay

In Uruguay werden die Recargos und Depots nunmehr fast ausnahmslos auf dem Importwarenwert berechnet, was praktisch einer Ausschaltung der bisher für zahlreiche Waren geltenden Aforo-Sätze (Richtwerte) gleichkommt. Dies bedeutet für viele Waren eine erhebliche Verteuerung, da die Aforo-Sätze grobenteils wesentlich unter den effektiven Einfuhrwerten lagen.

### Vietnam

Gemäß Erlaß vom 15. August 1964 wurde die Ausübung der Tätigkeit als Vertreter ausländischer Firmen neu geregelt. Unter die neuen Bestimmungen fallen alle natürlichen und juristischen Personen, die den Beruf eines Vertreters eines ausländischen Lieferanten ausüben. Ausgenommen von der neuen Regelung sind u.a. Importeure, die Alleinvertreter einer ausländischen Marke sind, sofern sie sich nicht als Zwischenagenten für andere Importeure betätigen. Der zugelassene Vertreter muß bei der Trésorerie Générale du Vietnam eine Sicherheit von 1 Million VND hinterlegen. Die Berufsgenehmigung wird vom Wirtschaftsministerium erteilt.

### Sierra Leone

Am 4. August 1964 trat der «Leone» als neue Währungseinheit in Kraft. Zwei Leone entsprechen einem westafrikanischen Pfund bei einer Parität von 2,48828 g Feingold.

### Nicaragua

Für Warensendungen im Werte von 50 U.S. \$ fob und darüber sind die erforderlichen Konsulatsfakturen nur mehr fünf-fach statt wie bisher achtfach einzureichen.

### Pakistan

Die Bayer-Pharma Ltd. hat in Karachi eine Fabrik zur Herstellung und Konfektionierung von Pharmazeutika eröffnet. Das Stammhaus in Leverkusen lieferte Maschinen und übernahm die gesamte technische Beratung für Aufbau und Betrieb der modernen Anlage.

### Brasilien

Seit dem 1. Oktober 1964 ist das bei der Einfuhr von Waren nach Brasilien erforderliche Zwangsdepot gemäß SUMOC-Instruktion Nr. 277 auf 50% ermäßigt worden (bisher 60%).

## Schweizerische chemische Industrie

## Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1964, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	August 1964	Total Jan.-Aug. 1964	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963	August 1964	Total Jan.-Aug. 1964	August 1963	Total Jan.-Aug. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen . . . . .	28	3 253	23 953	2 314	18 974	12 844	104 544	11 822	92 536
Organische chemische Erzeugnisse . . . . .	29	55 250	441 871	48 723	406 583	36 776	308 476	28 099	244 962
Pharmazeutische Erzeugnisse . . . . .	30	40 437	314 021	35 173	282 178	6 390	54 947	5 725	48 212
Düngemittel . . . . .	31a	536	2 345	294	1 501	4 302	32 253	7 484	29 468
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte und Tinten . . . . .	32	44 728	412 059	38 869	342 791	10 913	81 193	6 797	54 190
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel . . . . .	33	6 597	62 212	5 616	51 645	4 100	36 568	3 794	31 851
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	3 764	35 639	3 729	33 105	3 005	25 008	2 653	21 584
Eiweißstoffe und Klebstoffe . . . . .	35	528	5 276	530	5 678	1 468	9 727	1 447	9 181
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe . . . . .	36b	174	1 532	62	1 207	436	2 862	346	2 387
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke . . . . .	37c	20	102	9	141	378	3 182	320	2 196
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	5 885	87 959	5 868	75 938	7 165	52 511	6 132	42 887
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester . . . . .	39d	8 659	79 680	7 505	71 951	19 586	164 679	18 222	147 095
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel . . . . .	div. e	3 170	29 635	3 510	26 615	14 577	136 007	14 929	125 308
<b>Total</b>		<b>173 001</b>	<b>1 496 284</b>	<b>152 202</b>	<b>1 318 307</b>	<b>121 940</b>	<b>1 011 957</b>	<b>107 770</b>	<b>851 857</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres: + 13,7% + 13,5% + 13,1% + 18,8%

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.

## Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1964, kumulativ für Januar bis August 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1964	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-August 1964	August 1963	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan.-August 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	166 460	21,1	1 657 669	168 145	22,7	1 573 100
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	48 261	6,1	411 161	42 031	5,7	377 909
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	29 908	3,8	305 908	32 288	4,4	275 961
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 814	0,6	40 592	4 136	0,6	36 481
Diverse Metalle . . . . .	41 077	5,2	397 451	36 154	4,9	324 762
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	23 402	3,0	226 830	26 105	3,5	228 973
Uhren . . . . .	99 881	12,6	961 972	92 907	12,5	892 420
Chemische Erzeugnisse . . . . .	173 001	21,9	1 496 284	152 202	20,5	1 318 307
Textilien* . . . . .	87 290	11,1	786 527	82 654	11,1	732 410
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	115 556	14,6	911 816	104 111	14,1	804 438
<b>Total</b>	<b>789 650</b>	<b>100,0</b>	<b>7 196 210</b>	<b>740 733</b>	<b>100,0</b>	<b>6 564 761</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres:

+ 6,6%

+ 9,6%

\* Ohne Position 5910.01

## Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	August 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-August 1964	August 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-August 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	119 784	10,1	1 172 670	131 632	12,1	1 116 986
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	55 148	4,7	433 167	44 313	4,1	362 783
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	18 695	1,6	178 380	19 762	1,8	154 164
Diverse Fahrzeuge . . . . .	83 676	7,1	1 049 211	85 150	7,8	949 756
Diverse Metalle . . . . .	136 646	11,5	1 130 641	132 557	12,1	1 070 945
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	46 329	3,9	286 290	26 168	2,4	265 465
Uhren . . . . .	4 016	0,3	37 175	3 314	0,3	30 238
Chemische Erzeugnisse . . . . .	121 940	10,3	1 011 957	107 770	9,9	851 857
Textilien* . . . . .	110 630	9,3	982 295	101 280	9,3	850 144
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	488 462	41,2	4 000 844	439 425	40,2	3 524 018
<b>Total</b>	<b>1 185 326</b>	<b>100,0</b>	<b>10 282 630</b>	<b>1 091 371</b>	<b>100,0</b>	<b>9 176 356</b>

Zuwachsrate gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres:

+ 8,6 %

+ 12,0 %

\* Ohne Position 5910.01

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Controlled-Potential Analysis.* Von G. A. RECHNITZ. International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 13. 85 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1963. Gebunden 35 s. – Von den verschiedenen elektrochemischen Analyseverfahren mit kontrolliertem Potential wird hier ausschließlich die potentiostatische Coulometrie behandelt. Nach einem vielversprechenden Vorwort folgt ein knapper Überblick über die theoretischen Grundlagen. Die anschließenden Hinweise auf Apparate und Anwendungsmöglichkeiten in der anorganischen Analyse sind aber nur sehr summarisch und enthalten keine eingehenden Arbeitsvorschriften, so daß der Praktiker aus dem kleinen Büchlein keinen großen Nutzen ziehen kann.

P. Schindler

*Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse.* Von H. LUX. 4., verbesserte Auflage. Zugleich Neuauflage des *Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse* von A. STOCK und A. STÄHLER. VIII + 204 Seiten. Verlag Bergmann, München 1963. Geheftet DM 15,80. – Das schmale, preiswerte Buch enthält eine stattliche Zahl von Übungsbeispielen aus den Gebieten: Gravimetrie, Maßanalyse, Elektrogravimetrie und Kolorimetrie. Zusätzlich wurden einige Trennungen aufgenommen. Am Schluß finden sich Vorschriften für die vollständige Analyse von ausgewählten Mineralien und technischen Produkten. In bezug auf Auswahl und Anordnung bietet das Buch nichts Außergewöhnliches und entspricht ungefähr dem, was dem angehenden Chemiker an deutschen und schweizerischen Universitäten gemeinhin zugemutet wird. (Dabei dürfte vielleicht die Zahl der gravimetrischen Aufgaben etwas reduziert werden zugunsten modernerer maßanalytischer Verfahren.) Sehr bemerkenswert ist dagegen die Art und Weise, in der die einzelnen Beispiele präsentiert werden. Im ganzen Text findet sich keine Stelle, die Anlaß zu irgendwelchen Unklarheiten oder Mißverständnissen geben könnte. Neben knappen, leichtfaßlichen Hinweisen auf die theoretischen Hintergründe nehmen die eingehenden Arbeitsvorschriften den Hauptteil der zweihundert Seiten in Anspruch. Hier verrät die liebevolle Betreuung der praktischen Details den erfahrenen, passionierten Experimentator. Als Ganzes betrachtet hinterläßt die Praktikumsanleitung einen vorzüglichen Eindruck und ist zweifellos mit großem Abstand das beste, was auf diesem Gebiet in deutscher Sprache erhältlich ist.

P. Schindler

*Thermodynamics of Irreversible Processes.* Von P. VAN RYSSELBERGHE. 165 Seiten. Verlag Hermann, Paris. Broschiert 24 F. – Die Thermodynamik irreversibler Vorgänge ist die weitaus wichtigste moderne Weiterentwicklung der klassischen Thermodynamik. Ob-

wohl sie zum Teil phänomenologischen Charakter hat und mit den Onsagerschen Beziehungen Postulate einführt, die über die beiden Hauptsätze der Wärmelehre hinausgehen, ist doch das Fundament für die klassische und die irreversible Thermodynamik im wesentlichen gemeinsam. Es ist daher didaktisch wohl am Platze, wenn der Autor das Hauptthema des Buches mit einer Rekapitulation und einer Präzisierung der wichtigsten Grundlagen der klassischen Thermodynamik einführt. Der Leser wird dabei bereits vor dem zweiten Hauptsatz in geschickter Weise mit dem Begriff der Entropieerzeugung vertraut gemacht, der an Hand verschiedener Beispiele erläutert wird. Von der klassischen Wärmelehre ausgehend, werden dann die Grundzüge der irreversiblen Thermodynamik entwickelt. Bei der Anwendung auf die chemische Kinetik wird die Bedeutung der Affinität hervorgehoben. Ein Kapitel ist der irreversiblen Thermodynamik der Elektrochemie gewidmet, ein Gebiet, auf dem der Autor bedeutende Beiträge geleistet hat, auf die jedoch in der Monographie nicht näher eingegangen wird. In einer Reihe von Abschnitten werden die Kopplungseffekte besprochen, wie z. B. die Thermodiffusion, bei der ein Temperaturgradient Konzentrationsunterschiede hervorruft und somit zur Trennung von Gemischen herangezogen werden kann. Diese Kopplungseffekte (Thermoelektrizität, Soret-Effekt, Thermoosmose, Springbrunneneffekt usw.) gehören zu den bekanntesten Anwendungen der irreversiblen Thermodynamik, die heute recht allgemein in der Physik und physikalischen Chemie größere Bedeutung erlangt hat. Aber auch dem Ingenieur-Chemiker z. B. bietet die irreversible Thermodynamik eine elegante Methode, die Grundlagen der ihn interessierenden Vorgänge des Transports des Stoffes, der Wärme usw. in einheitlicher und allgemeiner Weise zu behandeln. Im letzten Kapitel bespricht der Autor die Anwendung in der Biologie, die er als sehr aussichtsreich ansieht. – Das Buch ist aus einer Vorlesung des Verfassers an der Stanford-Universität hervorgegangen. Es ist in der Darstellung des Stoffes weniger ausführlich als das kurz nachher erschienene Werk von HAASE, aber es vermittelt eine ausgezeichnete, anregende Übersicht des Gebietes. Es ist in leicht verständlicher Weise, zugleich aber präzise geschrieben und didaktisch sehr gut aufgebaut. Es kann jedem, der sich in das aktuelle Gebiet der irreversiblen Thermodynamik einarbeiten oder darin vertiefen möchte, wärmstens empfohlen werden. N. Ibl

*Non-Stoichiometric Compounds.* Herausgegeben von L. MANDEL-CORN. XIV + 674 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 22,50. – Wenige Jahre nach Einführung der röntgenographischen Bestimmung von Kristallstrukturen wurde festgestellt, daß das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen für be-

stimmte Festkörperverbindungen nicht gilt. Mit der Zeit erweiterte sich der Kreis der Verbindungsklassen, bei denen Abweichungen von einfach stöchiometrischer Zusammensetzung auftreten, immer mehr. Obschon diese nichtstöchiometrischen Verbindungen von größtem theoretischem Interesse und zunehmender praktischer Bedeutung sind, ist von ihnen in den meisten Lehrbüchern, auch solchen für Vorgeübte, kaum Notiz genommen. – Es ist deshalb sehr verdienstvoll, daß MANDELCOIN mit Unterstützung von dreizehn Mitarbeitern, alles bekannte Namen auf ihrem Gebiete, das vorliegende Buch herausgebracht hat. In zwei recht anspruchsvollen Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen erörtert. Es folgen acht Kapitel über die verschiedenen Klassen von nichtstöchiometrischen Verbindungen und ihre physikalischen Eigenschaften. Angefangen bei den Oxiden und Chalcogeniden werden im weiteren behandelt: eingeschlossene Gase in Übergangsmetallen, anorganische Einschlusskomplexe, Clathrate, organische Addukte und Kohlehydratkomplexe. Wenn auch bei der großen Ausdehnung des Gebietes das Buch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, so gibt es doch zweifellos einen ausgezeichneten Überblick über die wichtigsten nichtstöchiometrischen Verbindungen. Es ist dem Werk weiteste Verbreitung zu wünschen.

W. Feitknecht

*Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 1. Von T. URBANSKI. XVI + 635 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964. Gebunden £ 7. – Nachdem im Jahre 1961 die dritte Ausgabe des Buches *Chemie und Technologie der Explosivstoffe* (Band 1) von T. URBANSKI in deutscher Sprache erschien, liegt nun schon wenige Jahre später die vierte Ausgabe vor. Diese ist in englischer Sprache erschienen. Es handelt sich aber nicht um eine Übersetzung der früheren Ausgaben, sondern um ein überarbeitetes und bedeutend erweitertes Werk. – Im Kapitel über die Theorie der Nitrierung werden die neueren Arbeiten berücksichtigt, ebenso im Kapitel über Nitriermittel und -methoden, das bedeutend umfangreicher geworden ist. Auch die nur sehr selten angewandten Nitriermittel und -methoden sind nun vollzählig beschrieben. Es fällt auf, daß bei der Nitrierung mit Mischsäuren nun auch der Begriff des «dehydrating value of sulphuric acid» (D.V.S.) eingeführt wurde, welcher in der früheren deutschen Ausgabe noch fehlte. Ebenfalls neu ist ein aktueller Abschnitt über das bei Nitrierprozessen anfallende Abwasser. Einen bedeutend größeren Platz nimmt jetzt die Beschreibung der Erkenntnisse ein, die mit physikalisch-chemischen Methoden wie UV-, IR- und Kernresonanzspektroskopie usw. in neuerer Zeit gewonnen wurden. Der Hauptteil der vorliegenden Ausgabe ist wieder den verschiedenen technisch wichtigen Nitrokörpern gewidmet. Die Nitroderivate des Benzols und seiner höheren Homologen, des Naphthalins, der Halogenbenzole, des Phenols, des Anilins und der aliphatischen Verbindungen werden ausführlich besprochen. Die industriellen Fabrikationsmethoden sind auch in dieser neuen Ausgabe eingehend behandelt, wobei die Entwicklungen der letzten Zeit berücksichtigt werden. Es sei hier nur das neue kontinuierliche Verfahren zur Fabrikation von Trinitrotoluol der Chematur erwähnt. – Schon die deutsche Ausgabe war mit ihren vielen Daten ein Standardwerk für den an Nitrokörpern interessierten Chemiker, um so mehr wird man das künftig von der neuen erweiterten Ausgabe sagen können.

H. Häupli

*Physical Methods in Organic Chemistry*. Von J. C. P. SCHWARZ. XII + 350 Seiten. Oliver & Boyd, Edinburgh/London 1964. Gebunden 50 s. – Physikalisch-chemische Methoden der Strukturbestimmung organischer Verbindungen haben seit dem Zweiten Weltkrieg eine derart stürmische Entwicklung erfahren, daß heute ernsthafte Probleme in der Vermittlung des entsprechenden Wissens bestehen. Das vorliegende Werk richtet sich in erster Linie an Anfänger auf diesem Gebiete der modernen Analytik und gibt eine Einführung in die wichtigsten Methoden. Es ist nicht als Übersicht zu bewerten. In den ausschließlichen von Dozenten auf dem Gebiete der Chemie abgefaßten zehn Kapiteln werden neben der Einleitung die Elektronen-, Infrarot-, Raman-, Massen-, Kernresonanz- und Elektronenspinresonanzspektroskopie, die optische Drehung (Rotationsdispersion, Zirkulardichroismus), Molekulargewichtsbestimmung, Röntgenanalyse und Dipolmomentmessung behandelt. Die einzelnen Kapitel zeigen wesentliche Unterschiede sowohl in ihrem Umfange als auch in den pädagogischen Fähigkeiten der Autoren. Dabei erstaunt vor allem die stiefmütterliche Behandlung der Massenspektrometrie (17 Seiten), die heute schon ein unentbehrliches Hilfsmittel der organischen Analytik ist. Im Gegensatz dazu wird eine hervorragende, reichlich mit Beispielen und Tabellen charakteristischer Frequenzen belegte Einführung in die Infrarotspektroskopie (81 Seiten) gegeben, deren

Lektüre auch Nicht-Anfängern empfohlen werden kann. – Das Werk entspricht zweifellos einem verbreiteten Wunsche und wird organischen Chemikern als erste Einführung in die modernen Methoden der Strukturaufklärung von großem Nutzen sein.

W. Simon

*Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. I: *Techniques*. Von W. J. POTTS jr. XVI + 322 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1963. Gebunden 64 s. – Die Zahl von Werken über das Gebiet der Infrarotspektroskopie steigt in den letzten Jahren exponentiell an. W. J. POTTS hatte ursprünglich die Absicht, in einem einzigen Bande über die Praxis der Infrarotspektroskopie zu berichten. Aus zeitlichen Gründen zog er es vor, einen ersten Band über theoretische Grundlagen und die experimentelle Technik zu schreiben, dem später ein zweiter über die Interpretation der Spektren angeschlossen werden soll. Der in sich abgeschlossene und ein Inhaltsverzeichnis enthaltende erste Band behandelt in acht Kapiteln die Eigenschaften der Infrarotstrahlung, die elementare Theorie der Absorption von Infrarotstrahlung, die Optik der Spektrophotometer, das Verhalten und die Bedienung der Spektrophotometer, die quantitative Analyse, spezielle Arbeitsmethoden sowie die Theorie der Infrarotspektren mehratomiger Molekeln. Mit Ausnahme des letzten Kapitels ist das Werk sehr elementar und in etwas epischem Stile abgefaßt worden, wobei gelegentlich die Phantasie des Lesers unterschätzt wird. Dies dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des ursprünglich vorgesehenen Werkes zu einem Band ausgewalzt werden mußte. Das vorliegende Buch läßt auf eine sehr große praktische Erfahrung des Autors als Leiter des Laboratoriums für Infrarotspektroskopie der Dow Chemical Company schließen. Dementsprechend richtet sich dieses Werk vor allem auch an Personen in ähnlicher Stellung.

W. Simon

*Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives*. Von G. ZWEIG, Academic Press, New York/London 1964. Vol. II: *Insecticides*. XVIII + 619 Seiten. Gebunden \$23.00. Vol. III: *Fungicides, Nematocides and Soil Fumigants, Rodenticides and Food and Feed Additives*. XII + 237 Seiten. Gebunden \$12.00. – *Band II: Insektizide*. – Wenn man vernimmt, daß die Insekten-, Unkraut- und Krankheitsschäden an USA-Ernten jährlich 5 Milliarden Dollar betragen sollen – diese Angaben dürften verhältnismäßig übertragen auch für andere Gebiete gültig sein –, kann man sich vorstellen, mit welchem Interesse die enormen Anstrengungen gemacht werden, um diese Schäden zu beschränken. – Seit der epochemachenden Entdeckung der insektiziden Wirkung von DDT ist eine Reihe weiterer, zum Teil noch wirksamerer Stoffe entdeckt oder entwickelt worden. Die Möglichkeit ihres *Nachweises* und der *quantitativen Bestimmung* ist aus verschiedenen Gründen erwünscht. Die Industrie, der Hersteller will den Gehalt an wirksamer Substanz und deren Reinheit kennen, der Lebensmittelchemiker und der Hygieniker wollen wissen, ob die behandelten Produkte frei sind von in üblicher Weise angewandten Insektiziden, und wo Rückstände oder deren Metaboliten festgestellt werden können, interessiert auch ihre Menge. An genauen Gehaltsbestimmungen sind selbstverständlich auch der Biologe und Pflanzenbauer sowie die amtlichen Kontrollstellen interessiert. Gewiß, die analytischen Fachzeitschriften enthalten eine Flut von methodischen Angaben, doch sind diese zum Teil nach kurzer Zeit überholt oder nicht gut zugänglich. Der Verlag Academic Press kommt deshalb mit der Herausgabe eines Handbuchs über analytische Methoden der Pflanzenschutzmitteluntersuchung einem vielseitigen Bedürfnis nach (vgl. *Chimia* 18 [1964] 34). – Im Band II sind Bestimmungsmethoden für 47 Insektizide von 35 Autoren (aus 14 Staaten, der USA und der Schweiz) beschrieben mit Literaturhinweisen bis ins Jahr 1963. Es handelt sich um Spezialisten einschlägiger staatlicher oder industrieller Forschungsinstitute. Daraus ergibt sich gute Gewähr für die Behandlung des Stoffes, die nach theoretischen Erkenntnissen und vor allem praktischer analytisch-chemischer Erfahrung dem neuesten Stand der Forschung entspricht. Das für jeden Wirkstoff streng angewandte Schema der Darstellung erleichtert das Studium. Nach knappen allgemeinen Angaben, enthaltend die Strukturformeln der Wirkstoffe und deren Vulgär- und Handelsnamen, mit Hinweisen auf die geschichtliche Entwicklung, ihre Synthese und physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften, wird angegeben, unter welchen Formen die Wirkstoffe in den Handel gebracht werden. Unter «Analyse» werden jeweils die Methoden für die Untersuchung reiner und Handelsprodukte zuerst und dann für die Rückstandsbestimmung beschrieben. Auch hier wirkt sich die Einhaltung des Schemas vorteilhaft aus. Bei jedem Stoff wird nach einer Übersicht der Methoden eine Standard- (*recommended*) Methode mit allen notwendigen Detailangaben beschrieben, nach denen auch in nicht-

spezialisierten Laboratorien gearbeitet werden kann. Aus begrifflichen Gründen wird das Kapitel «Rückstandsbestimmung» meistens das längere. Weil im ersten Band die Grundlagen der analytischen Verfahren sowie deren Anwendung auf bestimmte Stoffe beschrieben sind, wird darauf verwiesen. Es betrifft dies vor allem die Gas-flüssig-Chromatographie, die auf die Mehrzahl der chlorierten Verbindungen angewendet werden kann. Die Behandlung der Stoffe in alphabetischer Reihenfolge ihrer Namen ist sehr praktisch. – Im Band III werden Analysenmethoden für 14 Fungizide, 5 Nematode und Boden-räucherungsmittel sowie 2 Rodentizide und 3 Zusätze für Nahrungs- und Futtermittel von 21 Autoren, einige als Team, beschrieben. Nebst der alphabetischen Reihenfolge der Behandlung der Stoffe ist für jeden das gleiche Schema angewendet, im allgemeinen bestehend aus der Angabe der Strukturformel und weiteren Namen sowie den biologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften, mit einer geschichtlichen Übersicht. – Ganz besondere Aufmerksamkeit wird der Rückstandsbestimmung in Pflanzenproben und anderem Material – Boden, tierische Organe – geschenkt, wobei u. U., je nach Produkt, besondere Methoden der Extraktion und Reinigung des Auszuges angegeben werden. – Die Analysenmethoden werden nach kurzen, grundsätzlichen und allgemeinen Angaben so gehalten, daß zuerst die erforderlichen Reagenzien aufgeführt werden und nach Beschreibung der notwendigen Apparatur, diese wo notwendig durch Zeichnungen und mit Maßangaben ergänzt, der eigentliche Analysengang beschrieben wird. Selbstverständlich ist der Analytiker dankbar für Hinweise auf besondere Vorsichtsmaßnahmen sowie Empfindlichkeit der vorgeschlagenen Reaktionen und Meßverfahren. Diesen und ähnlichen Wünschen wird das Buch in vorbildlicher Weise gerecht, dessen Ausführung und Druck, wie seiner größeren Brüder, überaus ansprechend sind. – Weil die beschriebenen Methoden praktisch ohne Hinweise auf den ersten oder andere Bände des Gesamtwerkes auskommen, wird es Spezialisten für einschlägige Untersuchungen möglich sein, für ihre Arbeiten aus dem Band III ausreichende Informationen zu schöpfen.

L. Gisiger

*Molten Salt Chemistry.* Herausgegeben von M. BLANDER. X + 775 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 188 s. – Die Zahl der Publikationen auf dem Gebiet der Salzschnmelzenchemie ist innerhalb weniger Jahre derartig angestiegen, daß ein individuelles lückenloses Literaturstudium kaum noch möglich erscheint. Es ist daher zu begrüßen, daß im vorliegenden Sammelband kompetente Autoren die bisherigen Ergebnisse zusammenstellen und nach kritischer Auswahl mit theoretischen Vorstellungen in Einklang zu bringen versuchen. Details der Experimentier-technik sowie technologische Aspekte werden dabei nicht erörtert. – Die Referate umfassen folgende Arbeitsgebiete: Thermodynamik, Strukturuntersuchungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung, Spektroskopie, Transportphänomene, Elektrochemie an arbeitenden Elektroden. Eine einleitende statistische Behandlung der Eigenschaften von Ionenflüssigkeiten dürfte vor allem für den Theoretiker von Interesse sein. Die Diskussion des Verhaltens von Metallhalogeniden in der Gasphase wird von den Autoren des betreffenden Kapitels mit dem Hinweis auf die Beziehungen zwischen der interionischen Wechselwirkung in kondensierten Systemen und der Molekül- bzw. Assoziatstruktur in Salzdämpfen gerechtfertigt. – Inhalt: Equilibrium Theory of Pure Fused Salts (F. H. STILLINGER); Diffraction Studies of the Structure of Molten Salts (H. A. LEVY und M. D. DANFORD); Thermodynamic Properties of Molten Salt Solutions (M. BLANDER); Phase Diagrams of Fused Salts (J. E. RICCI); Mixtures of Metals with Molten Salts (M. A. BREDIG); Electronic Absorption Spectra of Molten Salts (G. P. SMITH); Vibrational Spectra of Molten Salts (D. W. JAMES); Transport Properties of Molten Salts (A. KLEMM); Metal Halide Vapors: Structures and Thermochemistry (S. H. BAUER und R. F. PORTER); Electroanalytical Chemistry of Molten Salts (C. H. LIU, K. E. JOHNSON und H. A. LAITINEN).

E. Schmidt

*Allgemeine Biochemie.* Von J. KOŠTĚŘ. XVI + 509 Seiten. Verlag Fischer, Jena 1963. Gebunden DM 64,70. – Es kommt vor, daß zwei Biochemiker die Grenzen der Biochemie anders ziehen. Einem Biochemiker kann somit ein Lehrbuch für Biochemie, das von einem anderen Biochemiker geschrieben wurde, als unausgeglichen erscheinen. Mit dem Buch von Professor KOŠTĚŘ scheint dies der Fall zu sein. Die 52 Seiten über «die lebende Materie» sind für den durchschnittlichen Studenten und Biochemiker wahrscheinlich überflüssig und oberflächlich, man kann doch diesen Stoff auf den ersten Seiten jedes Lehrbuches der physikalischen oder organischen Chemie, oder der Physiologie finden. Andererseits werden gewisse Gebiete der modernen Biochemie, die mir zentral erscheinen, ungenügend behandelt:

die Nucleinsäuren, Enzymkinetik und -thermodynamik usw. Hie und da findet man auch überraschende Fehler: die Reaktionsgeschwindigkeit wird z. B. mit der freien Energie, anstatt mit der freien Aktivierungsenergie in Beziehung gebracht (S. 128). Auch die Verteilung der Materie ist nicht einwandfrei. Wichtige Begriffe über den Wirkungsmechanismus von Enzymen sind z. B. nur im Abschnitt über Enzymreinigung erwähnt. – Es wäre jedoch unrecht, zu verschweigen, daß dieses Buch auch viele – an sich die meisten – gut und klar dargestellte Kapitel enthält. Ich denke vor allem an die Kapitel über den Intermediärstoffwechsel und an die entsprechenden Schemen, die für den Studenten nützlich sein werden. Überhaupt gewinnt man den Eindruck, das Buch sei eben eigentlich für den Studenten geschrieben worden. Ihm werden zuerst einige Grundbegriffe in Erinnerung gerufen und dann die Hauptzüge des Stoffwechsels vermittelt. In diesem Sinne wird dieses mittelgroße Lehrbuch seinen Platz zwischen den kurzen und den großen Büchern mit Erfolg finden. Wir erlauben uns zu wünschen, daß die künftigen Ausgaben dieses Buches diejenige Teile nicht enthalten werden, die jetzt die guten Kapitel unnötig verdunkeln.

G. Semenza

*La structure des atomes et des molécules.* Par V. N. KONDRATIEV. 466 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Cartonné toile 86 F. – Cet ouvrage n'est pas nouveau en Europe occidentale où une traduction anglaise de la première édition, due au Foreign Languages Publishing House de Moscou est apparue il y a quelques années. Toutefois, la présente édition française, traduite à partir de la seconde édition russe profondément remaniée par l'auteur, présente plus d'un élément nouveau d'intérêt. Elle le doit certainement pour une large part, au Professeur M. HAÏSSINSKY qui en a dirigé la traduction avec une maîtrise remarquable. – Cet ouvrage est avant tout destiné au chimiste; son auteur, le Professeur V. N. KONDRATIEV est lui-même un physico-chimiste réputé par ses travaux en cinétique chimique; il est ainsi bien placé pour connaître les nécessités de l'enseignement de la chimie moderne et l'importance de l'assurer à partir de bases physiques solides. S'il n'est pas possible – et même pas souhaitable – d'entraîner l'étudiant en chimie dans toutes les subtilités de la physique moderne, il n'est plus admissible aujourd'hui de cantonner plus d'un enseignement dans une facile narration descriptive des faits observés. A ce titre, l'ouvrage présenté est du petit nombre de ceux qui peuvent actuellement être recommandés au futur chimiste. Il sera également consulté avec intérêt par les praticiens désireux de rafraîchir ou de compléter leurs connaissances en matière de structure atomique et moléculaire, avant de recourir aux traités spécialisés. A ce titre, on peut regretter que l'ouvrage ne soit pas pourvu d'un lexique qui en aurait facilité la consultation. – Le premier chapitre (25 p.) est consacré à l'étude des électrons et des photons et de leurs interactions élémentaires avec la matière; le chapitre suivant (74 p.) traite du noyau de l'atome, de la radioactivité, des différentes théories cherchant à élucider la structure nucléaire, de la fission des noyaux lourds, et des réactions thermonucléaires. Alors que le troisième chapitre (39 p.) expose les données chimiques et spectroscopiques essentielles qui rendent compte du comportement de la périphérie électronique de l'atome et présente le modèle atomique de Bohr-Sommerfeld, la théorie quantique de l'atome est exposée au chapitre quatrième (35 p.) (équation d'ondes, atome à un électron, atome à deux électrons). Le cinquième chapitre (42 p.) est consacré à la spectroscopie atomique (systématique des états atomiques, genèse du système périodique des éléments, intensité des raies spectrales, spectres atomiques). Les effets Zeeman et Stark sont traités au chapitre suivant (18 p.). Le chapitre septième aborde l'étude de la molécule et des liaisons chimiques (électrovalence, covalence, théories de la valence). Le huitième chapitre (88 p.) est consacré à la spectroscopie moléculaire; après avoir présenté successivement les termes électroniques, rotationnels et vibrationnels, il décrit les spectres de rotation et de rotation-vibration, les spectres Raman, les spectres électroniques, ceux de pré-dissociation et enfin présente quelques applications de la spectroscopie. Les propriétés électriques et magnétiques des atomes et des molécules sont exposées au chapitre suivant (52 p.). Enfin, le dernier chapitre (48 p.) traite des constantes moléculaires (géométriques, énergétiques, fréquences propres).

P. Lerch

*Chimie générale. Thermodynamique chimique.* Par P. SOUCHAY. 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée. 578 pages. Masson & Cie, Paris 1964. Relié 58 F. – Après un temps très court, le Professeur P. SOUCHAY vient de publier la seconde édition de sa thermodynamique chimique: il s'agit du premier volet d'un triptyque destiné à couvrir le domaine

de la chimie-physique, écrit en collaboration avec le Professeur G. PANNETIER et édité par la librairie Masson: le second, Atomistique et liaisons chimiques, a paru il y a deux ans, le troisième consacré à la cinétique chimique vient de sortir de presse. – Bien que l'on ne manque pas d'ouvrages en cette matière (en Suisse le terme de chimie générale est généralement remplacé par celui de chimie-physique), la publication de ce cours de thermodynamique chimique et d'électrochimie mérite d'être soulignée, car elle apporte aux étudiants du cycle de la licence, de même qu'aux futurs ingénieurs-chimistes et chimistes, un ouvrage bien adapté. Certes, ce précis n'est souvent qu'une introduction à l'étude d'ouvrages plus spécialisés et d'aucuns pourraient croire qu'il passe bien rapidement sur des sujets pleins d'intérêt: il nous paraît au contraire bien dosé et capable de donner à l'étudiant une base solide sur laquelle il sera aisé de construire ensuite. Dans cette optique, cette seconde édition a été soigneusement relue, certains chapitres recomposés, des notions améliorées. – Pour l'étudiant, la résolution de problèmes intéressants et variés constitue une des meilleures manières de progresser en chimie-physique; dans ce but l'ouvrage comprend de nombreux exercices (avec leurs solutions détaillées) situés en fin de chapitre, ainsi que dans la dernière partie, pour les plus longs, d'un niveau plus élevé. La première partie traite des notions fondamentales de la thermodynamique (113 pages) alors que la seconde s'attache à l'étude des équilibres chimiques (108 pages). La troisième partie est consacrée à l'électrochimie (130 pages) et la quatrième aux phénomènes de surface et de chimie colloïdale (75 pages). Enfin, la cinquième partie (133 pages) est un recueil de problèmes de récapitulation en thermodynamique chimique et en électrochimie. Plusieurs chapitres reflètent le souci de l'auteur de présenter un ouvrage direct, exempt de considérations philosophiques déplacées, et moderne: citons, entre autres les chapitres traitant des électrolytes en milieu non aqueux, de la polarisation électrochimique et des phénomènes électrocinétiques. – En résumé, l'ouvrage de P. SOUCHAY nous paraît constituer un livre d'étude aussi intéressant qu'utile, qui doit être recommandé à l'étudiant en sciences et au futur ingénieur.

P. Lerch

*Chimie organique.* Par D. J. CRAM et G. S. HAMMOND, traduit de l'anglais par P. L'ECUYER. XX+758 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1964. Relié 60 F. – Depuis sa première édition parue en 1959 (voir *Chimia* 14 [1960] 384), l'excellent traité de CRAM et HAMMOND, qui s'adresse par son niveau relativement élevé aux étudiants chimistes des semestres intermédiaires, a été reconnu partout comme l'un des meilleurs du genre. En raison de son grand succès, une deuxième édition anglaise, revue et sensiblement augmentée, a été publiée récemment (voir *Chimia* 18 [1964] 264). Comment accueillir dès lors la présente version française de la première édition de 1959? Il faut certes rendre hommage au Professeur L'ECUYER de Québec qui s'est imposé la tâche lourde et ingrate de cette traduction française. Celle-ci pourra sans doute rendre service à quelques étudiants réfractaires à la langue anglaise; mais ce service est lui-même discutable, car il serait bien préférable pour ces étudiants, s'ils désirent vraiment se spécialiser en chimie, de se familiariser le plus tôt possible avec les éléments d'une langue qui leur sera plus tard absolument indispensable. Nous déplorons d'autre part la transparence du papier utilisé dans cette version française, défaut qui rend la lecture de l'ouvrage d'autant plus difficile que les chiffres des formules sont souvent, et particulièrement dans les tableaux gris, trop légèrement imprimés.

R. Jaunin

*Copolymerization.* Von G. E. HAM. High Polymers, a series of Monographs on the Chemistry, Physics and Technology of High Polymeric Substances, Vol. XVIII. XVI+939 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 207 s. – Viele technisch wichtige Kunststoffe stellen Kopolymerisate aus zwei oder mehr Komponenten dar, wie z.B. die meisten synthetischen Kautschuke. Ganz allgemein ist die Kopolymerisation dazu geeignet, die Eigenschaften eines bestimmten Polymeren im gewünschten Sinne zu verändern. Die Zahl der heute bereits durchgeführten Kombinationen von mehreren Monomeren ist außerordentlich groß. Aus diesem Grunde war es sehr verdienstvoll, einmal das vorhandene Material zu sichten und das heutige Wissen über dieses Gebiet zusammenzufassen. Das vorliegende Werk von HAM stellt eine glückliche Lösung dieser Aufgabe dar. – Nach einer allgemeinen Darstellung der Theorie der Kopolymerisation wird das *Q-e*-Schema und anschließend die Olefin-Kopolymerisation mit Metalloxyd-Katalysatoren behandelt. Die folgenden Kapitel beschreiben die wichtigsten Typen der Kopolymerisation nach chemischen Gesichtspunkten: die Kopolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, die Block-Kopoly-

merisation mit Äthylen als einer Komponente, die Äthylen/Propylen-Kopolymerisation als Beispiel für Kautschuke, andere  $\alpha$ -Olefin-Kopolymere wie Äthylen/Buten-, Propylen/Buten-Polymere; ferner die kationischen Kopolymerisationen, die Block- und Pfropf-Kopolymerisationen, die anionische Kopolymerisation, dann die Kopolymerisationen mit Styrol, mit Acrylnitril, mit Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Hauptkomponenten. Die letzten Kapitel behandeln die quantitativen Zusammenhänge der Hochdruck-Kopolymerisation mit Äthylen und die Kopolymerisation mit Acrylaten und Methacrylaten als Hauptbestandteile. – In einem Anhang von H. MARK und Mitarbeitern werden auf 148 Seiten die *r*-Werte der bisher bekannten Monomeren und auf 18 Seiten die *Q-e*-Werte der wichtigsten Monomeren aufgeführt. – Die Einteilung des Buches ist sehr glücklich gewählt und die einzelnen Kapitel sind von erstklassigen Fachleuten redigiert. Das Werk gibt eine moderne Darstellung der Theorie der Kopolymerisation und ihrer praktischen Anwendungen, so daß es sowohl für den Wissenschaftler wie für den Praktiker von gleich großem Wert ist. Es stellt eine Fundgrube für jeden auf dem Gebiet der Kunststoffe tätigen Fachmann dar und sollte aus diesem Grunde in keiner Bibliothek fehlen.

H. Hopff

*Synthetic Fibers in Papermaking.* Von O. A. BATTISTA. X+340 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 105 s. – Wenngleich an einen Ersatz von Zellstoff in der Papierherstellung nicht gedacht werden kann, so haben die synthetischen Fasern für die Herstellung von Spezialpapieren technisches Interesse. Das vorliegende Werk von BATTISTA gibt auf 340 Seiten den gegenwärtigen Stand der Anwendung von synthetischen Fasern in der Papierherstellung wieder. Im einzelnen werden die Papiere aus Viskosefasern, aus Polyacrylnitrilfasern, Polyamiden, Polyestern, Glasfasern, Metallfasern, keramischen Fasern und Polyolefinfasern behandelt. Weitere Kapitel beschreiben die Bildung des Gewebes und der Bindemittel, die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften und die Anwendungsgebiete der Non-woven-Materialien, die den Papieren aus synthetischen Fasern ähnlich sind. Das letzte Kapitel ist der Zukunft der synthetischen Fasern in der Papierherstellung gewidmet und zeigt, daß diesem Gebiet von Seiten der Fachleute großes Interesse entgegengebracht wird. Für spezielle Gebiete sind Papiersorten aus synthetischen Fasern von großem Interesse (Banknoten, Landkarten, Fahrpläne usw.). Durch ihre hohe Reißfestigkeit sowohl im nassen wie im trockenen Zustand, ihre chemische Beständigkeit und Wetterfestigkeit sind derartige Papiere den früher üblichen weit überlegen. – Es war ein verdienstvolles Vorhaben, unser bisheriges Wissen auf dem Gebiet der Papierherstellung aus synthetischen Fasern durch erfahrene Fachleute zusammenzustellen und damit dem Interessenten ein geschlossenes Bild unserer Kenntnisse auf diesem Spezialgebiet zu vermitteln. Das vorliegende Werk kann jedem Fachmann auf dem Papiergebiet empfohlen werden.

H. Hopff

*Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen.* Von K. SCHUBERT. XII+432 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Gebunden DM 96,-. – Der Verfasser gibt in seinem Buche eine systematische Darstellung der Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, d.h. von Verbindungen vom Typus  $A_x B_y$ . – Das erste Kapitel behandelt in knapper, aber strenger Weise die Grundlagen der Strukturforchung, wobei auch die eigenen Arbeiten des Verfassers über Ortskorrelationen der Elektronen zur Sprache kommen. Die sechs folgenden Kapitel bringen eine Beschreibung der  $A_x B_y$ -Phasen: messingartige, (T-T)-, (B-B)-, (A-B)-, (T-B<sup>L</sup>)- (außer T-Li- und T-Be-Phasen) und (T-B)-Phasen (außer T-B<sup>L</sup>) durch Angabe von Figuren, Gitterkonstanten und Raumgruppe, Atomparameter der Strukturtypen. Die intermetallischen Phasen sind besonders eingehend behandelt. Überall spürt man eine große Vertrautheit mit den behandelten Problemen und eine kritische Einstellung des Verfassers. Das Buch kann allen Strukturforschern als äußerst anregende Monographie sehr empfohlen werden.

W. Nowacki

*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.* Von N. B. COLTHUP, L. H. DALY und S. E. WIBERLEY. XII+511 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12.00. – Die Autoren beabsichtigen, Raman- und Infrarot-Spektroskopie sowohl von der theoretischen wie der praktischen Seite zu beleuchten oder auf die Fragen zu antworten: Was bedeutet das IR- und Raman-Spektrum, wie nimmt man es auf, wie sieht es aus, und was fängt man damit an? Der anvisierte Leserkreis: "... this book has been written for the student or the organic or analytical chemist, who does not feel qualified to call himself a spectroscopist." – Das Schwergewicht liegt in den Kapiteln 3 bis 13. Der Leser wird vorerst behutsam in die

Gruppentheorie eingeführt (wichtigste Punktgruppen mit Charakter-tabelle, Auswahlregeln und Vertretern). Auf 250 Seiten werden dann die Schwingungen von 200 funktionellen Gruppen bzw. Stoffklassen einzeln behandelt und anschließend die Korrelationen Spektrum-Struktur in Text und Tafeln präsentiert. Vorausgesetzt wird außer etwas chemischer Allgemeinbildung nichts. Jeder Chemiker, der jemals etwas mit Raman- und Infrarot-Spektroskopie zu tun hat, wird mit Vergnügen diese Kapitel durchblättern und im Labor als praktisches Nachschlagewerk verwenden. Sie sind mustergültig in der knappen, gründlichen und übersichtlichen Darstellung. Es wurde an alle und fast alles gedacht (interne Rotation? Fernes IR unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$ ?). Organiker, Anorganiker und Spektroskopiker kommen auf ihre Rechnung. Eine große Zahl Literaturzitate sowie die Reproduktion von 600 zugeordneten IR-Spektren ergänzen die Kapitel zur perfekten Arbeitsgrundlage. – Vier weitere Kapitel rahmen den Mittelteil ein. Sie behandeln die elementare Theorie der Vibrations- und Rotationsspektren, gebräuchliche Infrarot- und Raman-Spektrographen, die Normalkoordinatenanalyse am Beispiel des Chloroforms sowie die Berechnung thermodynamischer Daten aus den Spektren. Man hätte diese Kapitel besser weggelassen. Die wenigsten Organiker werden sie lesen, und für den Spektroskopiker reichen sie nicht aus. Dies ist aber ein Detail, gemessen an dem, was geboten wird, und es ist vorauszusehen, daß das Buch in kurzer Zeit eine außerordentliche Verbreitung findet.

H.-R. Wyß

*Spectra-Structure Correlation.* Von J. P. PHILLIPS. X + 172 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 6.00. – Die organischen Verbindungen werden, nach funktionellen Gruppen geordnet, klassenweise auf ihre charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften im fernen UV ( $-175\text{ m}\mu$ ), im UV und Sichtbaren, im nahen, mittleren und fernen IR ( $-35\text{ }\mu$ ) untersucht. Der Text ist knapp gehalten dank vielen Tabellen und Korrelationstabellen. Für Theorie und instrumentelle Fragen wird ein Minimum an Platz aufgewendet. Dies erklärt, warum auf weniger als 200 Seiten das Gebiet doch recht vollständig behandelt wird. Frei von allen unnötigen Details ist so das Buch ein wertvolles Hilfsmittel im organischen Labor. – Der Autor ging von der Idee aus, daß nur alle genannten Spektroskopiearten zusammen dem Chemiker ein vernünftiges Werkzeug in die Hand geben. Es ist unverständlich, warum somit nicht auch die Raman-, Kernresonanz- und Elektronenresonanz-Spektren herangezogen wurden. Der Band wäre dadurch nicht viel umfangreicher geworden. – Die Idee des Verfassers war vorzüglich. Aber er hat sie nicht zu Ende gedacht und damit zweifellos eine einzigartige Chance verpaßt.

H.-R. Wyß

*Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von Lokalanästhetika.* Von J. BÜCHI und X. PERLIA. 284 Seiten. Editio Cantor, Aulendorf 1962. Gebunden DM 25,-. – Die meisten, wenn nicht alle Pharmazeutika werden heute noch rein empirisch gefunden, eine Situation, die den Chemiker wie den Pharmakologen wenig befriedigt, bedeutet dies doch die Herstellung und Prüfung einer Unzahl von Verbindungen, um unter Tausenden im besten Fall eine brauchbare Substanz zu finden. Es hat denn auch nie an Versuchen gefehlt, diese unökonomische Empirie dadurch zu ersetzen, daß physikalisch-chemische Eigenschaften biologisch aktiver Modellsubstanzen als Wegleitung zur Auffindung neuer Wirkstoffe benützt wurden. Die äußerst komplexe Natur biologischer Systeme erfordert die Berücksichtigung einer großen Zahl physikalischer und chemischer Eigenschaften von Modellsubstanzen, und es erscheint verständlich, daß eine Weiterentwicklung oder das Auffinden neuer Wirkstoffe auf dieser Grundlage bisher noch wenig erfolgreich war. Gerade deshalb ist es sehr zu begrüßen, daß BÜCHI und PERLIA in einer Reihe von sechzehn Publikationen die Kenntnisse der Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Wirkung von Lokalanästhetika erweitert haben. Diese Publikationen sind alle in der *Arzneimittel-Forschung* erschienen und werden nun zusammengefaßt in einem kleinen Büchlein präsentiert. Dessen Studium vermittelt wertvolle Erkenntnisse über den Einfluß der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, der Basizität, Substitution, Oberflächenaktivität, Adsorbierbarkeit usw. auf die lokalanästhetische Wirkung. Darüber hinaus lenkt es die Denkart der auf pharmazeutischem Gebiet Forschenden in eine physikalisch-chemische Richtung, welche zweifellos in naher Zukunft stark an Bedeutung gewinnen wird. Es sei daher Pharmakologen und pharmazeutischen Chemikern wärmstens empfohlen.

R. Hirt

## Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Thermal Degradation of Organic Polymers.* Von S. L. MADORSKY. Polymer Reviews, Vol. 7. XIV + 315 Seiten. Interscience Publishers New York/London/Sydney 1964. Gebunden 94s.
- Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 1. Von W. M. JOLLY. X + 271 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 68s.
- Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1. Von H. STEINBERG und A. L. McCLOSKEY. VIII + 487 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Paris/Frankfurt 1964. Gebunden £ 7.
- An Introduction to Chemical Nomenclature.* Von R. S. CAHN. Second Edition. X + 109 Seiten. Butterworths, London 1964. Broschiert 13/6.
- Advances in Photochemistry*, Vol. 2. Von W. A. NOYES, G. S. HAMMOND und J. N. PITTS. X + 454 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 124s.
- Fundamentals of Transmission Electron Microscopy.* Von R. D. HEIDENREICH. Interscience Monographs and Texts in Physics and Astronomy. XIV + 414 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 109s.
- Die Kunststoffe.* Eine Einführung in ihre Chemie und Technologie. Von G. SCHULZ. Zweite, überarbeitete und ergänzte Auflage. 555 Seiten. Verlag Hanser, München 1964. Gebunden DM 49,00.
- On Physical Adsorption.* Von S. ROSS und J. P. OLIVIER. XXVI + 401 Seiten. Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 113s.
- Manipulations de chimie physique.* Par J. M. WILSON, R. J. NEWCOMBE, A. R. DENARO et R. M. W. RICKETT. Collection enseignement de la chimie. XII + 323 pages. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1964. Broché 48 F.
- Chromatographie sur couches minces.* Par K. RANDEATH. Traduit de l'allemand. XIV + 294 pages. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1964. Relié 64 F.
- Fatty Acids.* Their Chemistry, Properties, Production and Uses. Part 3. Edited by K. S. MARKLEY. Second completely revised and augmented edition. X + 994 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 263s.
- Molecular Modification in Drug Design.* A Symposium Sponsored by the Division of Medicinal Chemistry at the American Chemical Society, New York 1963. Herausgegeben von F. W. SCHUELER. Advances in Chemistry Series, Vol. 45. VIII + 228 Seiten. American Chemical Society, Washington 1964. Gebunden \$ 5.00.
- Die Dampfkessel.* Von W. MARCARD und G. BEYER. Sammlung Götschen, Band 9/9a. Dritte, neubearbeitete Auflage. 133 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1964. Broschiert DM 5,80.
- The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins.* Von J. H. RICHARDS und J. B. HENDRICKSON. XII + 416 Seiten. Benjamin, New York 1964. Gebunden \$ 20.35.
- Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry.* Illustrations from the Steroid Field. Von N. S. BHACCA und D. H. WILLIAMS. X + 198 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 7.95.
- Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry.* Vol. 2: Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes. Von H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS. X + 306 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 10.50.
- Physical Chemistry.* An Introduction to the Principal Areas of Physical Chemistry. Von D. F. EGGERS, N. W. GREGORY, G. HALSEY und B. S. RABINOVITCH. X + 783 Seiten. John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 60s.
- Steroid Drugs II. Index of Biologically Active Steroids.* Von N. APPLEZWEIG. X + 449 Seiten. Holden-Day, San Francisco/London/Amsterdam 1964. Gebunden \$ 10.50.
- Radiation Chemistry. Proceedings of the 1962 Tihany Symposium.* 482 Seiten. Akadémiai Kiadó, Budapest 1964. Gebunden Fr. 61.-.
- Pteridine Chemistry. Proceedings of the Third International Symposium Held at the Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, September 1962.* Herausgegeben von W. PFLEIDERER und E. C. TAYLOR. XX + 535 Seiten. Pergamon Press, Oxford / London / Edinburgh / New York / Paris / Frankfurt 1964. Gebunden £ 5.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

## Zwei neue Farbstoffsortimente der CIBA für die Polyamid-Echtfärberei

® *Tectilon-Farbstoffe* und ® *Avilonlicht-/Avilonlicht-W-Farbstoffe*. Mit der Herausgabe von zwei neuen Farbstoffsortimenten stellt die CIBA dem Färber von Polyamidzeugnissen ein *vollständiges, neuartiges Färbesystem* zur Verfügung, das folgende Vorteile aufweist: für hellste bis sehr dunkle Töne einsetzbar; gutes Decken materialbedingter Streifigkeit; sehr gutes Rendement bis zu vollsten Tönen; einfache Färbverfahren; kleine Sortimente, deshalb geringe Lagerhaltung; sehr gute Gesamteigenschaften. Das neue Färbesystem besteht aus folgenden Farbstoffklassen:

Tontiefe	Farbstoff-Handelsbezeichnung	Farbstoffklasse	Einführungsstand
Hellste Töne	® Cibacet-Farbstoffe mikrodispers	Dispersionsfarbstoffe	praxisbewährt
Helle bis mittlere Töne	® Tectilon-Farbstoffe + Egalisierungsmittel PAW	speziell für Polyamide geeignete Saure Wollfarbstoffe	neu
Sehr dunkle Töne (Texturgarnartikel, Mischungen mit Wolle und Cellulosefasern)	® Avilonlicht- und Avilonlicht-W-Farbstoffe	Metallkomplex-Dispersionsfarbstoffe	neu
Schwarzöne	Avilonlicht-schwarz B ® Cibalanschwarz BGL ® Neolanschwarz PA	Metallkomplex-Dispersionsfarbstoffe 1:2-Metallkomplex- 1:1-Metallkomplexfarbstoffe	neu praxisbewährt praxisbewährt

Die beiden neuen Farbstoffklassen – Tectilon- und Avilonlicht-/Avilonlicht-W-Farbstoffe – lassen sich wie folgt charakterisieren:

*Tectilon-Farbstoffe* – speziell für Polyamide ausgewählte Saure Wollfarbstoffe – eignen sich in besonderem Maße für die Trichromiefärberei von Texturgarnen und von Webtrikot aus Polyamid-6,6 bzw. Polyamid-6. Tectilon-Farbstoffe zeigen – zusammen mit Egalisierungsmittel PAW angewendet – folgende für die Polyamidfärberei grundlegende wichtige Eigenschaften: keine Blockierungseigenschaften, d. h. beliebige Kombinierbarkeit; ähnliches, aufeinander abgestimmtes Aufziehvermögen; gute Migrationseigenschaften; optimales Decken materialbedingter Streifigkeit; gute Lichtechtheit, auch in Kombinationen; gute Naßechtheiten, gegebenenfalls mit Nachbehandlung; einfaches Färbverfahren.

Das Tectilon-Sortiment umfaßt folgende fünf Produkte: Tectilon-gelb 2R, Tectilonorange 3GT, Tectilonrot 3B, Tectilonblau R, Tectilonblau 4G.

*Avilonlicht-/Avilonlicht-W-Farbstoffe*: Die Avilonlicht-Farbstoffe sind neuartige Metallkomplexfarbstoffe zum Färben und Drucken dunkler Töne auf texturierten Textilien aus Polyamid-6 und Polyamid-6,6. Diese neuen Farbstoffe zeigen folgende Vorteile: ausgezeichnetes Aufbauvermögen bis zu tiefsten Tönen; keine gegenseitige Blockierung; sehr gute Licht- und gute Naßechtheiten; weitgehendes Decken materialbedingter Streifigkeit in tiefen Tönen; einfaches Färbverfahren; sehr gute Ton-in-Ton-Färbung von Polyamidtexturgarn-Wolle-Mischungen bei Verwendung der W-Typen; gute Baumwollreserve in Polyamid-Baumwolle-Mischtextilien.

Durch die Avilonlicht-Farbstoffe wird eine Lücke in der Polyamidfärberei – das wirtschaftliche Färben tiefster Nuancen bei hohem Echtheitsstandard – geschlossen.

## Terasil-Farbstoffe mikrodispers flüssig 50%

® *Terasil-Farbstoffe mikrodispers flüssig 50%*, eine neue Handelsform. Die modernen Arbeitsmethoden in der Continuefärberei, im

® Registrierte Marke.

Ausziehverfahren (Jigger, Haspelkufe, Zirkulationsapparate), im Druck, die Tendenz nach Automatisierung und die Rationalisierungsbestrebungen in der Textilveredlungsindustrie erfordern Farbstoffhandelsformen, die den Anforderungen dieser Entwicklungsrichtungen voll entsprechen. Ein erster Fortschritt war die leicht dispergierbare, wenig stäubende Mikrodispers-Granulat-Handelsform der CIBA für ihre ® Cibacet- und ® Terasil-Dispersionsfarbstoffe. Als weiteren Fortschritt und als Ergänzung zur praxisbewährten Granulat-Handelsform bringt die CIBA neu eine flüssige Handelsform für Terasil-Farbstoffe heraus, unter der Bezeichnung «Terasil-Farbstoffe mikrodispers flüssig 50%».

Besondere Vorzüge der neuen flüssigen Handelsform: nicht schäumend; sauberes, rasches Dosieren durch Ausgießen; einfaches und schnelles Zubereiten der Farbe- und Klotzflotten, durch Zugießen von kaltem Wasser und durch kurzes Umrühren; direktes Einrühren in die Druckverdickung möglich. Dadurch wird in der Färberei und Druckerei das oft zeitraubende Dispergieren und das nicht immer zu vermeidende Stäuben und Schäumen beim Arbeiten mit trockenen Handelsformen vermieden.

Die Terasil-Farbstoffe «mikrodispers flüssig 50%» zeigen das gleiche färberische Verhalten und ergeben Färbungen bzw. Drucke mit den gleichen Echtheiten wie bei Verwendung der entsprechenden Farbstoffe in Granulatform.

## Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibalangrün 2GL*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine reine Grünmarke, die bisher im Cibalan-Sortiment fehlte. Das neue Grün egalisiert auch in hellsten Tönen sehr gut. Die Löslichkeit ist gut und die Reibechtheit vorzüglich. Cibalangrün 2GL eignet sich in der Färberei für Wolle und Naturseide in allen Verarbeitungsstadien und für intime Mischungen aus Wolle/Polyamid. Für die Lederfärberei ist die neue Grünmarke sehr gut geeignet. Im Textildruck eignet sich Cibalangrün 2GL zum Bedrucken von chlorierter Wolle und Naturseide. Die Echtheiten entsprechen dem bekannten Cibalan-Standard.

® *Lanasynebraun 2GL\**. Lanasynebraun 2GL\* ist ein neues 1:2-Metallkomplexbraun der SANDOZ AG, Basel, dessen gelbliche Nuance als Färbung oder Druck auf Wolle, Nylon und Seide auch am künstlichen Licht nicht nach Rot umschlägt. Es handelt sich um eine typische Nuancierkomponente, die in Kombination mit den bereits im Handel befindlichen Lanasynebraun alle praktisch vorkommenden Braun einzustellen erlaubt. Echtheitsmäßig weist das neue Produkt die bekannten Eigenschaften der Lanasynefarbstoffe auf, d. h. insbesondere ausgezeichnete Wasch-, Schweiß-, Reib- und Walkechtheiten; auf Wolle ist es zudem karbonisier-, chlor- und dekaturrecht. Besonderes Interesse werden die gute Ätzbarkeit auf Wolle und Nylon sowie die Eignung zum Hochtemperaturfärben finden. – Nachtrag 4113 zur Musterkarte 1279 II, Lanasyne- und Lanasyneinfarbstoffe. Nachtrag 4132 zur Musterkarte 1405, Lanasyndruck.

*Dermabraun 3G-L*. Für gelbstichige, havannaähnliche Brauntöne auf chrom-, semichrom- und vegetabilisch gegerbten Ledern brachte die SANDOZ AG, Basel, das neue Dermabraun 3G-L auf den Markt. Der Farbstoff ist einheitlicher, anionischer Natur und ergibt Färbungen mit hervorragender Egalität und Lichtechtheit. Er ist somit auch zur Herstellung egalere, lichtechter Pastelltöne auf Chromleder geeignet. Dermabraun 3G-L besitzt im weiteren ein gutes Einfärbvermögen und eine gute Schleifechtheit. In Kombination mit Dermabraun 5G und Dermagrau LL\* oder G eingesetzt, lassen sich mit dem neuen Produkt interessante Brauntöne erzielen, deren Nuance über einen weiten Bereich abgestuft werden kann. Dank seiner allgemein guten Eigenschaften ist Dermabraun 3G-L für eine ganze Reihe von Ledersorten verwendbar, insbesondere für Oberleder, reinchrom- und kombinierte gegerbt; Nubukleder, reinchrom- und chrom-synthetisch gegerbt; Chromvelours für Schuhoberleder; Bekleidungsleder, chrom- und semichromgegerbt, als Narben- und Veloursleder sowie für Schleifbox und Blankleder nach Gieß-, Spritz- und Bürstverfahren. – Zirkular 1476.

\* In zahlreichen Industrieländern patentrechtlich geschützt.

® Registrierte Marke.

## Die Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe\*

Von E. CLAR

Department of Chemistry, The University, Glasgow (Schottland)

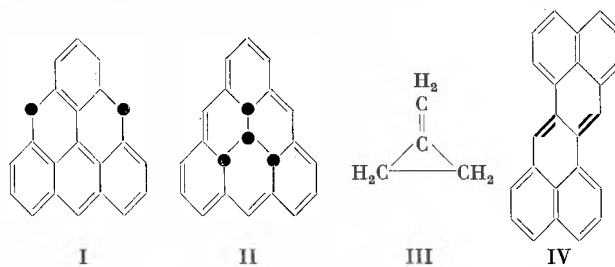
**Zusammenfassung:** Durch alternierende Markierung der C-Atome wird gezeigt, daß in einem aromatischen Kohlenwasserstoff aus sechsgliedrigen Ringen gleichviel C-Atome von verschiedener Markierung vorhanden sein müssen. Die Bedeutung des aromatischen Sextetts für die Stabilität der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird erläutert. Das aromatische Sextett, in dem zwei  $\pi$ -Elektronen von Ring zu Ring wandern können, ist für die asymmetrische Anellierung verantwortlich. Diese elektronische Asymmetrie in formal symmetrischen Kohlenwasserstoffen wird an zahlreichen Beispielen beschrieben. Dies führt zur Aufteilung des Sextetts in drei Niveaux, die mit je einem Paar  $\pi$ -Elektronen besetzt sind.

### Wann ist ein polyzyklischer Kohlenwasserstoff aus 6gliedrigen Ringen aromatisch?

Um diese Frage zu beantworten, kann man nicht die chemischen Reaktivitäten der aromatischen Kohlenwasserstoffe heranziehen. Es gibt sehr komplizierte Kohlenwasserstoffe, die eher weniger reaktiv sind als das Benzol, und Kohlenwasserstoffe aus wenigen Ringen, welche hochreaktiv sind. Bei der Definition des aromatischen Charakters kann man sich mehr auf das Absorptionsspektrum verlassen. Darin müssen typische Banden ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $p$ -Banden) vorhanden sein. Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden in anderer Weise verschoben werden als die  $p$ -Banden, kommt es vor, daß die  $\alpha$ -Banden von den  $p$ - und  $\beta$ -Banden festzustellen sind, wenn man irgendwelche Regelmäßigkeiten herausbekommen will. Es gibt zahlreiche solche empirischen Regelmäßigkeiten, die sehr geeignet zur Beschreibung der Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind.

Man kann zunächst auch das Problem der Aromatizität rein formal ansehen. Betrachtet man den Kohlenwasserstoff I, der Triangulen genannt wird und der die Zusammensetzung  $C_{22}H_{12}$  hat, so bemerkt man, daß es für ihn keine Kekulé-Struktur gibt. Ordnet man die Doppelbindungen in möglichst «aromatischer Weise» an, so sieht man, daß man bestenfalls einen Anthracen- und einen Benzolkomplex erhält. Zwei Elektronen müssen also ungepaart bleiben. Dehydriert man Hexahydrotriangulen nach verschiedenen Standardmethoden, so muß man feststellen, daß der Kohlenwasserstoff I sofort

bei seiner Entstehung polymerisiert wird<sup>1</sup>. Nach Formel I hätte dieses Ergebnis vor hundert Jahren vorausgesagt werden können.



Man kann das Problem auch von einer anderen Seite ansehen. Nach Formel II kann man dem Triangulen einen Polyen-Rahmen geben. Dann bleiben 4 Elektronen im Zentrum übrig, die sich möglicherweise nach der Molekular-Orbital-Methode (M.O.) symmetrisch paarweise anordnen lassen. Die Voraussagen sind in dieser Hinsicht widersprechend<sup>2</sup>. Nimmt man jedoch diese 4  $\pi$ -Elektronen aus dem Rahmen heraus, so erhält man das Methylencyclopropan<sup>3</sup>, das ein beständiger Kohlenwasserstoff ist, der sich in größeren Mengen darstellen läßt. Eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie in Formel III kann also im Triangulen (II) nicht vorhanden sein.

Der Kohlenwasserstoff Zethren (IV), so genannt wegen seiner Z-Form, enthält nach klassischer Schreibweise in der zentralen Region zwei fixierte Doppelbindungen. Es gibt für ihn keine Kekulé-Struktur, in der diese Doppelbindungen ihren Platz wechseln könnten. Nach der Valence-Bond-Methode (V.B.) sollte dieser Kohlenwasserstoff daher nicht aromatisch sein. Seinem Spektrum nach ist jedoch das rote Zethren ein vollkommen aromatischer Kohlenwasserstoff mit den für Aromaten charakteristischen Banden<sup>4</sup>. Hingegen ist das

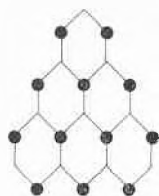
<sup>1</sup> E. CLAR und D. G. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2667.

<sup>2</sup> H. C. LONGUETT-HIGGINS, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 265; M. W. LISTER, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 934; L. SINGH, *Can. J. Chem.* 35 (1958) 1028.

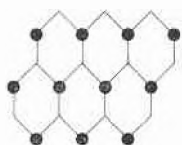
<sup>3</sup> J. T. GRAGSON, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER und C. E. BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3344.

<sup>4</sup> E. CLAR, K. F. LANG und H. SCHULZ-KIESOW, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 88 (1955) 1520; E. CLAR, W. KEMP und D. G. STEWART, *Tetrahedron* 3 (1958) 325.

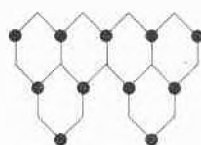
\* Nach einem in der Schweiz vor verschiedenen chemischen Gesellschaften gehaltenen Vortrag. Eingegangen am 21. Juli 1964.



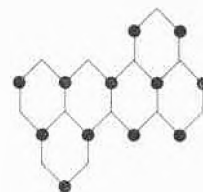
V



VI



VII



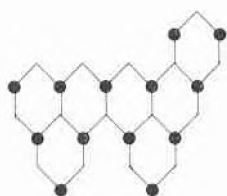
VIII

Markierte C-Atome	12
Unmarkierte	$\frac{10}{2}$
Differenz	

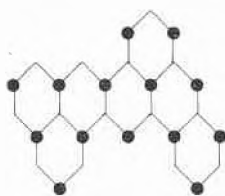
11
$\frac{11}{0}$

11
$\frac{13}{2}$

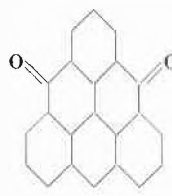
12
$\frac{12}{0}$



IX



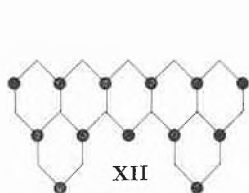
X



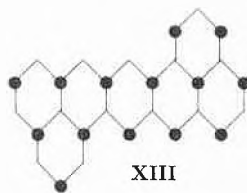
XI

Markierte C-Atome	13
Unmarkierte	$\frac{15}{2}$
Differenz	

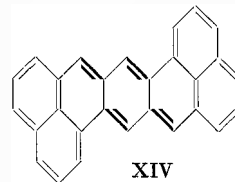
14
$\frac{14}{0}$



XII



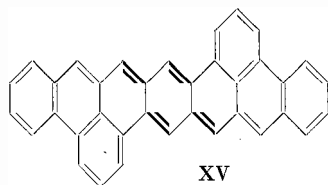
XIII



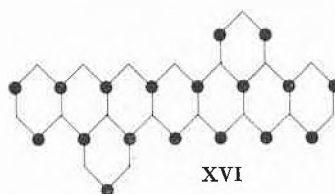
XIV

Markierte C-Atome	13
Unmarkierte	$\frac{15}{2}$
Differenz	

14
$\frac{14}{0}$



XV



XVI

Absorptionsspektrum des Dinaphthylbutadiens vollständig verschieden.

Die klassische Formulierung des Zethrens (IV) ist also etwas zu starr, um diese Verhältnisse darzustellen. Einen erweiterten Einblick erhält man, wenn man die Kohlenwasserstoffe alternierend markiert. Im Triangulen (V) gibt es auf diese Weise 12 markierte C-Atome und 10 unmarkierte C-Atome. Es ergibt sich eine Differenz von 2. Es hängt nun davon ab, was man mit Mar-

kierungen bezeichnen will. Setzt man sie gleich Elektronenspins, wie das bereits früher getan worden ist<sup>5</sup>, so sieht man, daß 2 Elektronen nicht in Doppelbindungen gepaart werden können. Der Kohlenwasserstoff muß also ein Diradikal sein, dessen Grundzustand ein Triplett ist, wie es den experimentellen Ergebnissen entspricht.

<sup>5</sup> O. SCHMIDT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 1870, 2078; V. A. IZMAILSKI [*Ber. Akad. Wiss. USSR* 60 (1948) 395], *Chem. Abstr.* 43 (1949) 40.

Betrachtet man hingegen den isomeren Kohlenwasserstoff Anthanthren (VI), so findet man gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome. Anthanthren ist ein stabiler gelber Kohlenwasserstoff.

Dieselben Verhältnisse kehren wieder beim Vergleich des Dibenzotetracens (VII) mit dem Zethren VIII. Während das letztere gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome enthält und aromatisch ist, hat sich der Kohlenwasserstoff VII mit einer ungleichen Zahl markierter und unmarkierter Kohlenstoffatome nicht darstellen lassen.

Diese Verhältnisse werden auch nicht verändert, wenn man Ringe linear anelliert. Der Kohlenwasserstoff IX hat sich aus seinem Tetrahydroderivat nicht darstellen lassen<sup>6</sup>. Bei der Dehydrierung polymerisiert er sofort. Die Markierung in Formel IX zeigt, daß sich eine Differenz von 2 ergibt. Dagegen hat sich das Benzozethren (X) darstellen lassen<sup>6</sup>. Obwohl es sehr reaktionsfähig ist, zeigt es ein aromatisches Spektrum.

Die Markierung der Kohlenstoffatome muß nicht nur mit Elektronenspins identifiziert werden, sie kann auch elektrische Ladungen anzeigen. Demnach sollten die Kohlenwasserstoffskelette mit Markierungsdifferenzen als Ionen beständig sein. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Triangulenchinon (XI) ein beständiger roter Körper ist. Man kann es aber nicht als ein echtes Chinon bezeichnen, sondern eher als eine Dicarbonylverbindung, da es keine echte Küpe gibt<sup>1</sup>.

Auch bei höherkondensierten Systemen bewährt sich die Markierungsmethode. So ist Dibenzpentacen (XII) mit einer Markierungsdifferenz von 2 nicht darstellbar, während sich das Heptazethren (XIII), das ein violetter Kohlenwasserstoff ist, darstellen läßt und ein aromatisches Spektrum hat. Es ist bemerkenswert, daß Heptazethren nach der Formel XIV in der zentralen Region 4 formal festgelegte Doppelbindungen enthält. Auch dies kann den aromatischen Charakter des Kohlenwasserstoffs nicht aufheben. Er zeigt allerdings die merkwürdige Eigenschaft, auch mit schwachen Säuren (wie Phosphorsäure) Salze zu bilden, was auf eine Polarisation der zentralen Region zurückgeführt werden kann<sup>6</sup>.

Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich beim Dibenzohzeptazethren (XV). Auch hier hat man nach der Formel XV 4 formal festgelegte Doppelbindungen im Zentrum. Dieser im festen Zustand grüne und in Lösung violette Kohlenwasserstoff ist basisch und bildet Salze. Nach der Markierungsformel XVI enthält er gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome und ist daher aromatisch<sup>7</sup>.

Hat man einmal die Bedingungen festgestellt, die ein polyzyklisches System aus 6gliedrigen Ringen erfüllen muß, nämlich die Anwesenheit einer gleichen Anzahl von alternierend markierten und unmarkierten C-Atomen,

so kann man beginnen, Elektronenpaare von verschiedenen Markierungen in molekularen Orbitals anzuordnen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Eine Methode, die sich der klassischen Strukturchemie am engsten anschließt, ist die des aromatischen Sextetts.

#### Das aromatische Sextett

Bald nach der Veröffentlichung der Kekulé'schen Benzolformel wurde eine Schwierigkeit offenbar. Nach dieser Formel mit den 3 Doppelbindungen sollte es 2 *o*-Substitutionsprodukte geben, die sich dadurch unterscheiden, daß im einen Falle eine Doppelbindung und im zweiten Falle keine Doppelbindung zwischen diesen Substituenten ist. Solche Isomere gibt es nicht. Man könnte dies damit erklären, daß nur das stabilere Isomere gebildet wird. Diese Erklärung hilft aber nicht, wenn man die Formel Ia des Anthracens betrachtet. Leitet man das Anthracen durch Anellierung von Benzol ab, so sollte sich ein Unterschied der Anellierungseffekte für Ring 1 und 2 ergeben. Die Anellierungseffekte werden durch die Rotverschiebung der  $\beta$ - oder *p*-Banden festgestellt. Danach hat Ring 1 den gleichen Effekt wie Ring 2. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man zur Kennzeichnung des benzenoiden Charakters das aromatische Sextett verwendet und es nach ROBINSON durch einen Kreis kennzeichnet<sup>8</sup>. Dadurch verschwinden in Formel Ib die Unterschiede zwischen den Ringen 1 und 2. Es ist aber nicht einzusehen, warum das Sextett nicht in einem terminalen Ring nach Ic sein soll. Danach wären Ring 1 und 2 wiederum verschieden, was nicht der Fall ist. Man muß also annehmen, daß von den 6 durch den Kreis gekennzeichneten  $\pi$ -Elektronen 2 leichter beweglich sind und über die 3 Ringe hinwandern können, so daß jeder Ring ein aromatisches Sextett erhalten kann. Die Formeln IIa, IIb, IIc, IId für Tetracen zeigen an, wie dies gemeint ist. Einfacher läßt sich jedoch diese Elektronenwanderung mit einem Pfeil kennzeichnen.

Daß man auf diese Weise die wirklichen Verhältnisse genauso treffend darstellen kann wie die Unterschiede zwischen geraden und verzweigten Kohlenstoffketten, zeigt das folgende Beispiel<sup>9</sup>. Heptacen (III) ist dunkelgrün und kann wegen seiner extremen Reaktivität nicht mehr in reinem Zustand gewonnen werden. Es hat auch nur ein Sextett, das sich über 7 Ringe verteilt. Der benzenoide Charakter ist demnach pro Ring sehr «verdünnt». Ordnet man einen der 7 Ringe angular an, so erhält man für diesen Ring formal 3 Doppelbindungen, die definitionsgemäß durch ein Sextett symbolisiert werden müssen. Das Benzohexacen IV ist blaugrün, sehr reaktionsfähig, aber schon in reinem Zustand darstellbar. Ein weiterer angularer Ring bringt ein neues Sextett im Dibenzpentacen (V). Gegenüber Benzo-

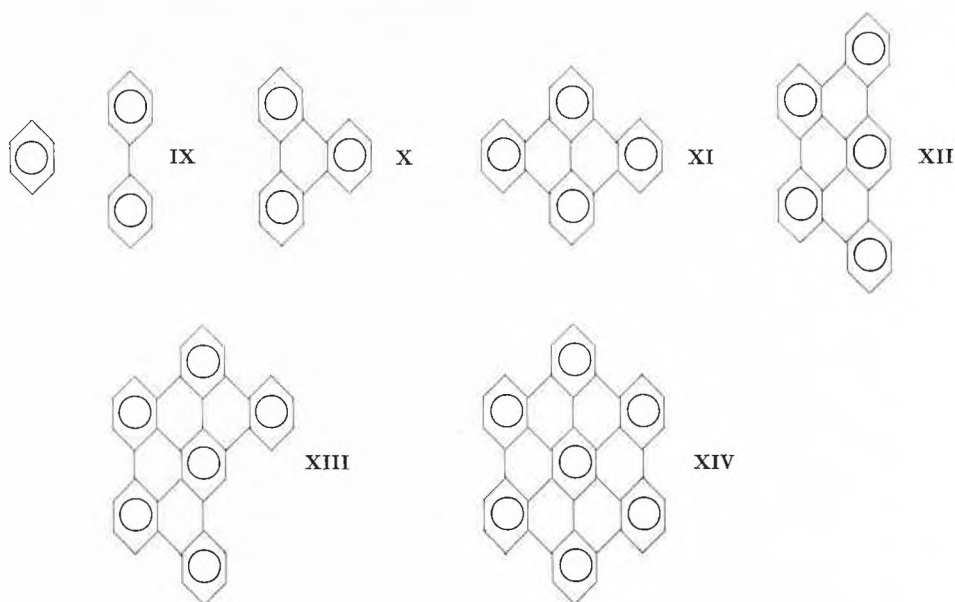
<sup>6</sup> E. CLAR, I. A. MACPHERSON und H. SCHULZ-KIESOW, *Liebigs Ann. Chem.* 669 (1963) 44.

<sup>7</sup> E. CLAR, G. S. FELL und M. H. RICHMOND, *Tetrahedron* 9 (1960) 96.

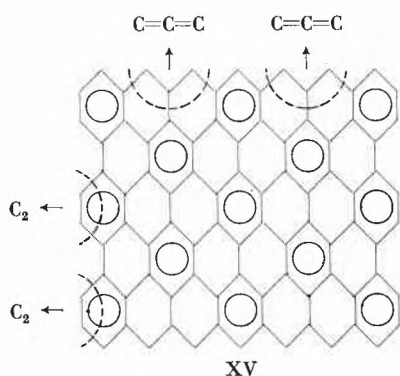
<sup>8</sup> T. W. ARMITT und R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1604 (1925).

<sup>9</sup> E. CLAR und A. MACCALLUM, *Tetrahedron* 10 (1960) 171.





ratur ungefähr 80 % des Dicarbengases  $C=C=C$ , das sogar zu Synthesen verwendet werden kann. Hingegen enthält verdampfter Kohlenstoff viel weniger  $C_2$ -Moleküle und andere Trümmerstücke. Nach der Formel XV ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Abspaltung von Dicarben leichter entlang der Horizontalen erfolgt, da dabei nur für jedes zweite Dicarbenmolekül ein Sextett zerstört werden muß, während bei der Bildung von  $C_2$  beim Abbau der Netzebene senkrecht dazu jedesmal Sextette zerstört werden müssen. Das gleiche gilt auch für die Oxydation des Graphits, die ebenfalls viel leichter horizontal als vertikal in Formel XV erfolgt<sup>11</sup>.



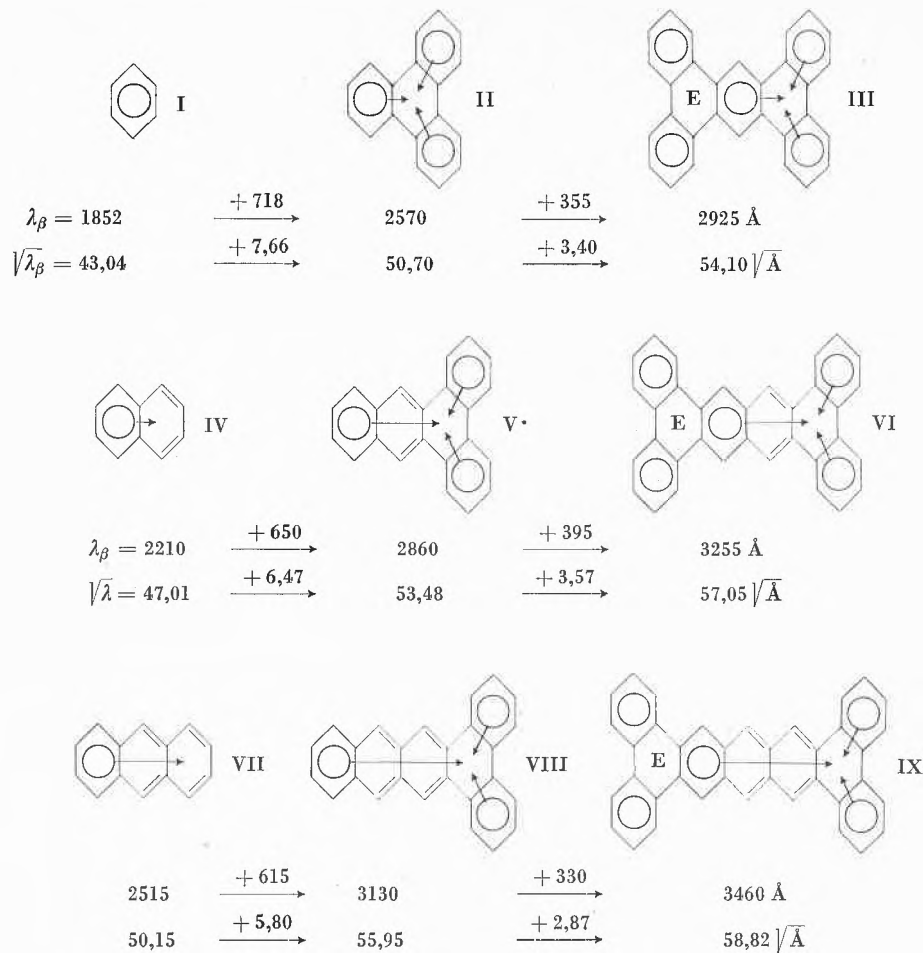
#### Asymmetrische Annullierungseffekte

Verwendet man das aromatische Sextett in der Weise, daß man ein Elektronenpaar auf dem obersten Niveau so anordnet, daß es zwischen den Ringen beweglich wird, während die 4 anderen Elektronen in jedem Ringe

lokalisiert sind, so ergibt sich daraus zwangsläufig eine wichtige Voraussage. Kohlenwasserstoffe, wie das Tetra-benzanthracen (III), müssen dann elektronisch unsymmetrisch werden. Wie die Pfeile anzeigen, kann nur auf einer Seite des Moleküls ein induziertes Sextett entstehen. Diese Voraussage hat sich bestätigen lassen. Mißt man die Rotverschiebungen der  $\beta$ -Banden in Wellenlängen und in  $\sqrt{\lambda_{\beta}}$ , das letztere als Maßstab für reziproke Kernladungen, so ergeben sich die folgenden Annullierungseffekte. Ausgehend vom Benzol (I), bemerkt man beim Anfügen eines Diphenylkomplexes eine sehr starke Rotverschiebung von 718 Å bzw.  $7,66 \sqrt{\text{Å}}$ . Die zweite Annullierung eines Diphenylkomplexes an das Triphenylen (II) ergibt beim Übergang zu III eine viel geringere Verschiebung von 355 Å bzw.  $3,40 \sqrt{\text{Å}}$ . Die durch die Formel vorausgesagte Asymmetrie kommt also sehr drastisch heraus. Will man eine Einsicht gewinnen, worin ihr Wesen liegt, so muß man die zweite Differenz beim Übergang von II zu III von dem Wert für Triphenylen (II) subtrahieren. Damit eliminiert man den Einfluß der externen Ringe, und es bleibt die reine aromatische Konjugation übrig. So ergibt sich:  $50,70 - 3,40 = 47,30 \sqrt{\text{Å}} \triangleq 2237 \text{ Å}$ . Das ist ziemlich genau die  $\beta$ -Bande des Naphthalins bei 2210 Å. Es ergibt sich daraus, daß das aromatische System des Benzols bei der zweifachen Annullierung zu einem Naphthalinsystem erweitert wurde und daß in den zentralen 3 Ringen ein induziertes Sextett (Bz) und ein leerer Ring (E) entstanden ist.

Eine analoge Beobachtung läßt sich – ausgehend vom Naphthalin (IV) – machen. Auch hier bewirkt die Annullierung des ersten Diphenylkomplexes zu V eine sehr starke Verschiebung, während der zweite Diphenylkomplex zu VI einen viel geringeren Effekt hat. Die Anwendung der obenerwähnten Subtraktionsregel 53,48

<sup>11</sup> J. M. THOMAS, E. E. GLENDA HUGHES und B. R. WILLIAMS, *Philos. Mag.* 8 (1963) 1513; P. S. SKELL und L. D. WESCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1023.



– 3,57 = 49,91  $\sqrt{\text{Å}}$  ergibt eine  $\beta$ -Bande bei 3491 Å, während für die  $\beta$ -Bande des Anthracens in bester Übereinstimmung 2515 Å gefunden wird.

Ausgehend vom Anthracen (VII) zum Dibenzotetracen (VIII), verzeichnet man wieder eine große Verschiebung, während weiterhin zum Tetrabenzpentacen nur eine geringere Verschiebung zu bemerken ist. Die Subtraktionsregel ergibt hier:  $55,95 - 2,87 = 53,08 \sqrt{\text{Å}} \cong 2818 \text{ Å}$ . Die aufgesplante  $\beta$ -Bande des Tetracens (2930 und 2740 Å, im Durchschnitt 2865 Å) stimmt mit dem obigen Wert überein. Das aromatische System des Anthracens wurde demnach bei der asymmetrischen Annullierung zu einem Tetracensystem erweitert, während die zweite Annullierung nur einen leeren Ring E erzeugte<sup>12</sup>.

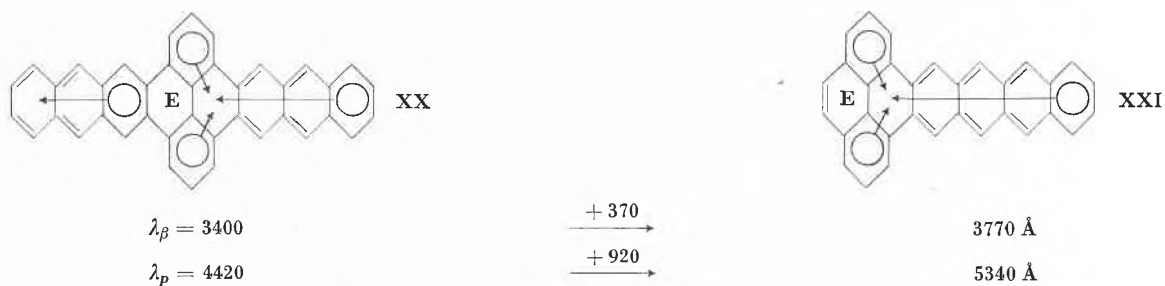
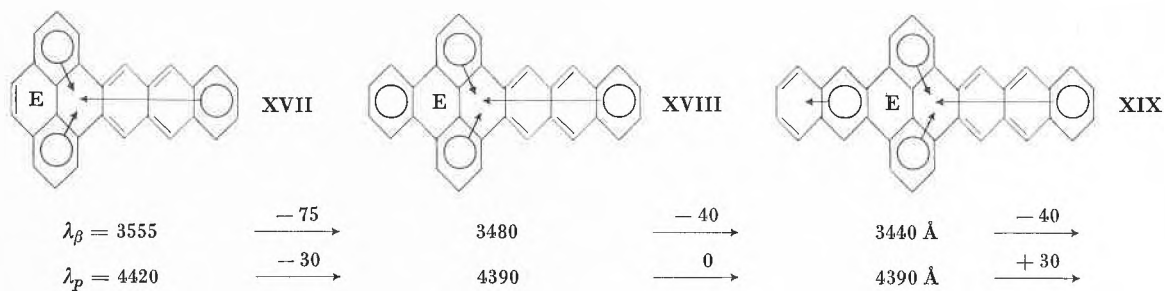
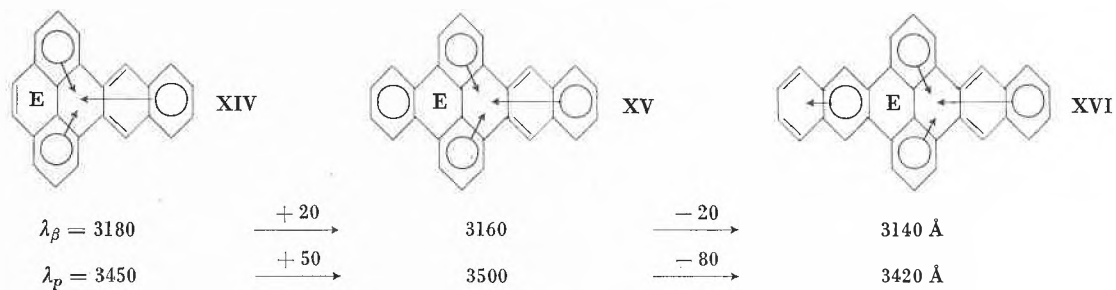
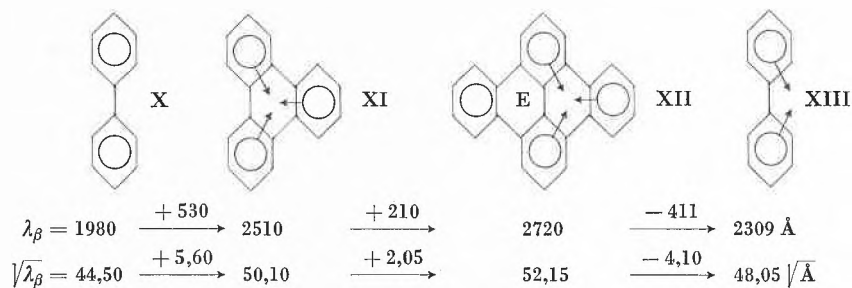
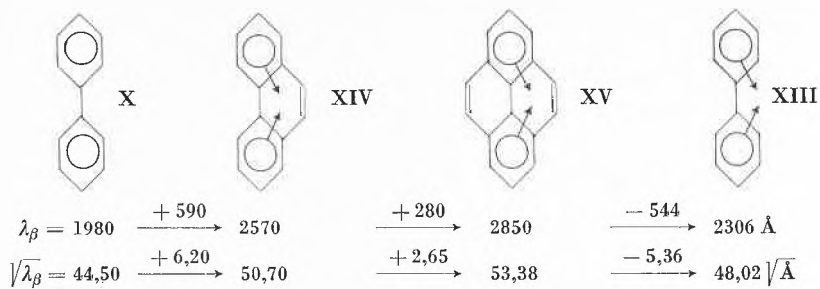
Diese Regel der asymmetrischen Annullierung ist von allgemeiner Gültigkeit. Fügt man an das Diphenyl (X) einen Phenylenkomplex an, so bemerkt man beim Übergang zum Triphenylen (XI) wieder einen großen Sprung, während eine nur geringe Verschiebung beim Dibenzopyren (XII) verzeichnet wird. Wendet man hier wieder die Subtraktionsregel an, so findet man ein imaginäres Diphenyl mit einem externen induzierten Quartett (XIII). Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn

man an das Diphenyl (X) zuerst eine Äthylenbrücke unter Bildung von XIV und eine zweite unter Bildung von Pyren (XV) anfügt. Auch hier ist ein asymmetrischer Effekt festzustellen. Die Anwendung der Subtraktionsregel ergibt hier dasselbe imaginäre Diphenyl mit derselben exonuclearen Konjugation. Während ein solches Diphenyl imaginär ist, hat sich bei anderen Diarylen eine entsprechende Elektronenverteilung finden lassen<sup>13</sup>.

Bei den obigen Beispielen von asymmetrischer Annullierung wird die Zahl der aromatischen Sextette erhöht. Man könnte daher den Einwand erheben, daß die Absorptionsbanden infolgedessen nicht vergleichbar seien. Aus diesem Grunde seien die folgenden asymmetrischen Annullierungen betrachtet, bei denen die Zahl der Sextette gleich bleibt, die Absorptionsbanden also unter allen Umständen vergleichbar sein müssen. Betrachtet man das Naphthopyren (XIV), so sieht man, daß im Pyrenkomplex nur ein induziertes Sextett, angedeutet durch die Pfeile, vorhanden sein kann, während der durch E gekennzeichnete Ring nicht an der aromatischen Konjugation teilnehmen kann. Dementsprechend findet man sowohl für die  $\beta$ - als auch für die  $p$ -Banden eine nur sehr geringe Verschiebung beim Übergang zu Ben-

<sup>12</sup> E. CLAR, *Tetrahedron* 5 (1959) 98, 6 (1959) 355, 9 (1960) 202.

<sup>13</sup> E. CLAR, *Tetrahedron* 16 (1961) 113.



zonaphthopyren (XV) und weiterhin zum Dinaphthopyren (XVI). Der Ring E wird demnach aus 2 aromatischen konjugierten Systemen und 2 Einfachbindungen gebildet, die bei der Anellierung kaum verändert werden.

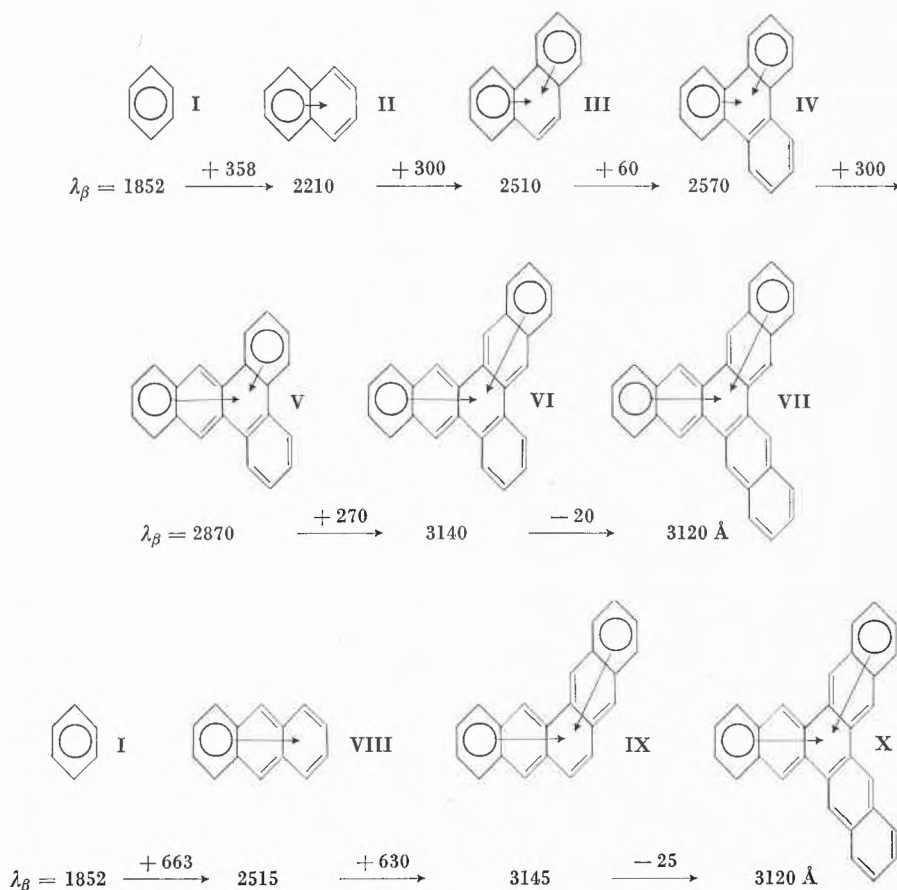
Auch hier hat man es mit einer allgemein gültigen Erscheinung zu tun, die sich noch eindrucksvoller darstellen läßt. Ausgehend vom Anthracenopyren (XVII), erhält man bei der Anfügung nur eines Ringes den Kohlenwasserstoff XVIII, mit einem zweiten Ring XIX und mit einem dritten Ring das Dianthracenopyren (XX). Die dabei verzeichneten Verschiebungen der  $\beta$ - und  $p$ -Banden sind minimal, und ihre Spektren erscheinen fast gleich. Eine größere Verschiebung bemerkt man erst, wenn man den einen Ast in XX um einen Ring verlängert, beim Übergang zum Tetracenopyren (XXI). Man kann nun mit Sicherheit voraussagen, daß die Anellierung von 1 bis 4 Ringen an die andere Seite des Pyrenkomplexes in XXI nur ganz minimale Verschiebungseffekte bewirken wird. Das Ergebnis dieser Reihe zeigt, daß das Absorptionsspektrum von der Konjugation der drei längsten Äste dominieren wird<sup>14</sup>.

#### Die homonukleare asymmetrische Anellierung

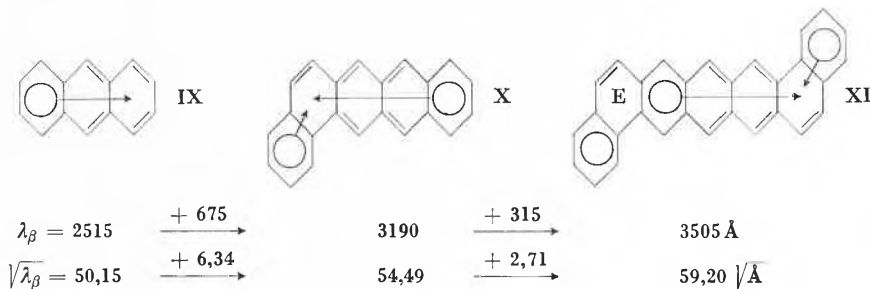
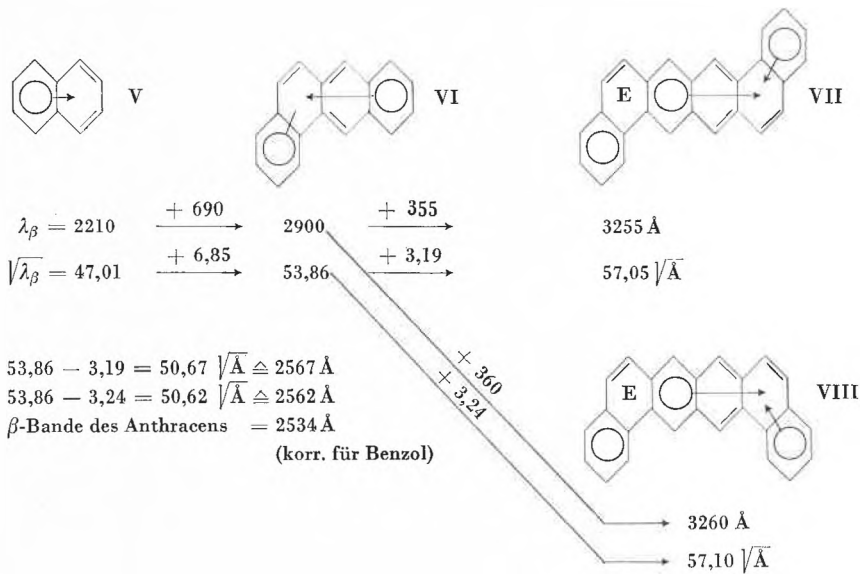
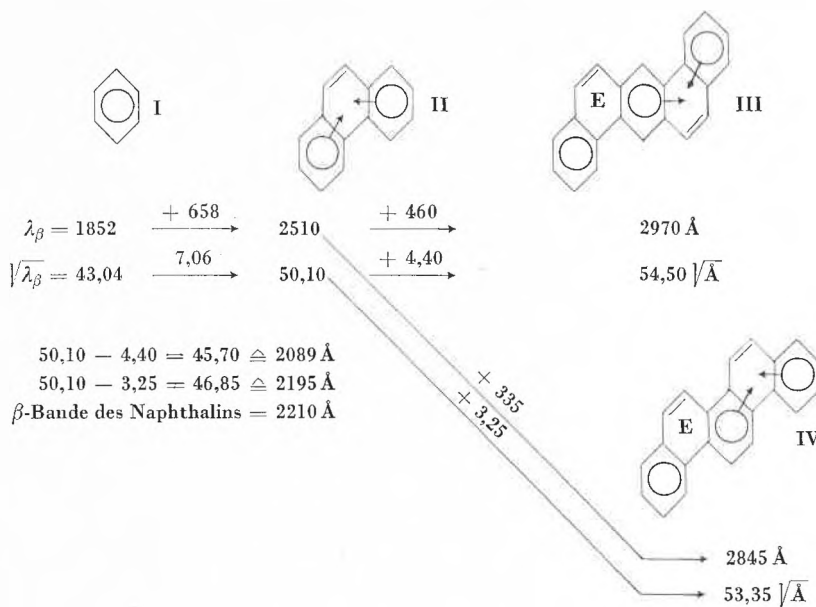
Ausgehend vom Benzol (I) bemerkt man beim Übergang zum Naphthalin (II) und zum Phenanthren (III)

ziemlich große Verschiebungen wie in der Acenreihe (+ 358 bzw. + 300 Å). Formuliert man Phenanthren (III) mit 2 aromatischen Sextetten, so ergibt sich daraus, daß die zentrale Doppelbindung fixiert sein muß. Diese Doppelbindung verhält sich in der Tat nicht aromatisch, da sie leicht Additionsreaktionen zugänglich ist. Wird an diese Doppelbindungen annelliert unter Bildung von Triphenylen (IV), so ergibt sich nur eine geringe Verschiebung von + 60 Å. Um diese Asymmetrie anzuzeigen, ist im Triphenylen der dritte externe Ring nicht durch ein Sextett gekennzeichnet worden, da eine Doppelbindung im Mittelring verbleiben soll. Das Triphenylen ist in der Tat elektronisch unsymmetrisch gebaut, denn eine weitere Anellierung zu V ergibt wieder den normalen großen Zuwachs um 300 Å und die weitere Anellierung zu VI + 270 Å. Hingegen findet man für die dritte Anellierung zum Kohlenwasserstoff VII eine schwache Violettverschiebung von - 20 Å. Diese elektronische Asymmetrie läßt sich noch drastischer zeigen, wenn man an das Benzol zunächst 2 Ringe anfügt, wobei unter einer Verschiebung von + 663 Å Anthracen (VIII) entsteht und mit 2 weiteren Ringen unter einer Verschiebung von 630 Å das Pentaphen (IX). Die dritte Anellierung von 2 Ringen unter Bildung des Kohlenwasserstoffs X wird jedoch von einer schwachen Violettverschiebung von nur - 25 Å begleitet.

<sup>14</sup> E. CLAR, J. F. GUYE-VUILLEME, A. MCCALLUM und I. A. MACPHERSON, *Tetrahedron* 19 (1963) 2185.



Daraus folgt, daß in einem Kohlenwasserstoff mit drei verschmolzenen Acensystemen nur zwei Äste konjugiert sein können. Der dritte Ast muß von der Konjugation ausgeschlossen sein, zumindestens für die Dauer der Lichtabsorption<sup>15</sup>. Wenn also der dritte Ast in einem System, das sich vom Triphenylen ableitet, von der Konjugation ausgeschlossen ist, so kann man bei der asymmetrischen Anellierung jeweils den dritten Ast abschneiden, ohne daß dadurch etwas Wesentliches geändert wird. In anderen Worten: Der asymmetrische Anellierungseffekt muß auch auftreten, wenn man statt Diphenylkomplexen Styrolkomplexe anelliert. Das Anfügen eines Styrolkomplexes an das Benzol (I) liefert das Phenanthren (II) unter einer gleichzeitig starken Rotverschiebung der  $\beta$ -Bande. Die zweite Anellierung eines Styrolkomplexes unter Bildung von Dibenzanthracen (III) oder Picen (IV) bewirkt eine geringere Verschiebung. Wie aus dem Formelschema ersichtlich, ergibt die Subtraktionsregel in beiden Fällen die  $\beta$ -Bande des Naphthalins. Es ist also gleichgültig, ob man Styrol- oder Diphenylkomplexe anelliert. Das läßt sich auch ausgehend vom Naphthalin (V) zeigen. Die erste Anellierung zu VI ist von einer großen Verschiebung begleitet, während die zweite Anellierung zu den Kohlenwasserstoffen VII oder VIII viel geringere Effekte zeigt. Die Subtraktionsregel ergibt hier die  $\beta$ -Bande des Anthracens (siehe Formelschema).



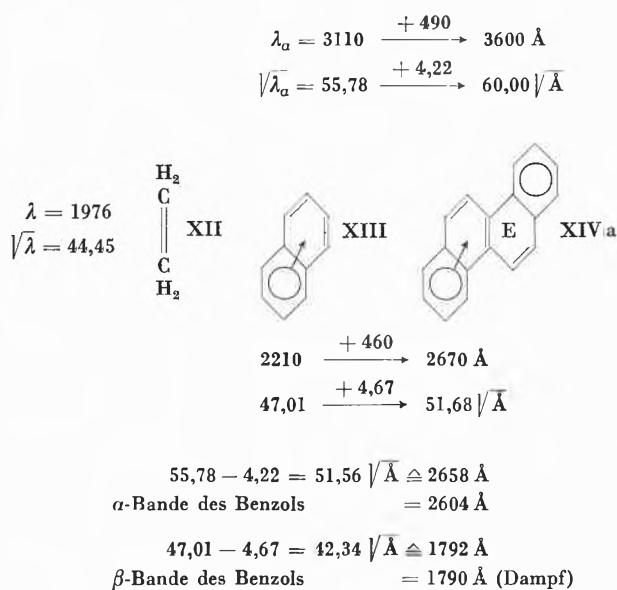
$56,49 - 2,71 = 53,78 \sqrt{\text{Å}} = 2892 \text{ Å}$

$\beta\text{-Bande des Tetracens} \left\{ \begin{matrix} 2930 \\ 2740 \end{matrix} \right\} = 2865 \text{ Å (korr. für Benzollösung)}$   
 Alkoholische Lösung

<sup>15</sup> E. CLAR, A. MCCALLUM und R. A. ROBERTSON, *Tetrahedron* 18 (1962) 147.

Dasselbe läßt sich beim Übergang vom Anthracen (IX) zum Benzotetracen (X) und zum Dibenzpentacen (XI) zeigen. Das aromatische System des Anthracens (XI) wird auch hier nur zum System des Tetracens erweitert.

Die asymmetrische Anellierung von Styrolkomplexen läßt sich auf den extremen Fall des Äthylens anwenden. Dabei ist es unwesentlich, ob sich die Absorptionsbanden des Äthylens mit denen der Aromaten vergleichen lassen, da ja nur die Differenz zwischen den beiden letzten Gliedern der Anellierungsserie verwendet wird. Die Verschmelzung eines Styrolkomplexes mit Äthylen (XII) ergibt Naphthalin (XIII) und die zweite Chrysen (XIV a bzw. XIV b). Wendet man auch hier die Subtraktionsregel an, so erhält man sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Banden des Benzols mit bemerkenswerter Genauigkeit, wie das Formelschema anzeigt. Der Wert des Verfahrens zeigt sich darin, daß man weder Äthylen noch Benzol zu kennen braucht, um allein aus dem Absorptionsspektrum von Naphthalin und Chrysen das Spektrum des Benzols zu erhalten<sup>16</sup>.



#### Die Unterteilung des aromatischen Sextetts in Elektronenpaare

Kombiniert man die Ergebnisse der verschiedenen asymmetrischen Anellierungen, so kommt man zu folgender Verteilung der Elektronenpaare im aromatischen Sextett<sup>17</sup>, wie sie in Formel I dargestellt ist. Das Elektronenpaar, das von Ring zu Ring wandern kann, muß auf dem höchsten Niveau sein. Dieses läßt sich unabhängig von quantenmechanischen Rechnungen durch die Anellierungsreihen beschreiben:  $\frac{16R}{D^2}$ , worin

$R$  = Rydberg-Konstante und  $D$  eine Ordnungszahl ist. Diese ergibt sich aus der Zahl der Ringe + 5. Die  $p$ -Banden werden durch die Gleichung

$$\nu_p = \frac{16R}{D^2}$$

dargestellt. Das nächste Elektronenpaar ist innerhalb des Ringes delokalisiert. Durch die Anregung eines solchen Elektrons entstehen die  $\alpha$ -Banden nach

$$\nu_\alpha = \frac{20R}{K^2}$$

Darin ist  $R$  = Rydberg-Konstante, und die Ordnungszahl  $K$  leitet sich ab nach

$$\frac{\text{Zahl der Ringe} + 14}{2}$$

Das Elektronenpaar auf dem tiefsten Niveau gehört einer Doppelbindung an. Diese ist im Benzol nicht fixiert und im Naphthalin in der Beweglichkeit eingeschränkt insofern, als die Stellungen 1,2 und 3,4 bevorzugt Doppelbindungscharakter erhalten. Im Phenanthren ist die Doppelbindung schließlich in den 9,10-Stellungen lokalisiert. Von ihr leiten sich die  $\beta$ -Banden ab nach:

$$\nu_\beta = \frac{27R}{K^2}$$

Die Ordnungszahlen  $K$  und  $D$  lassen sich ineinander überführen durch die Gleichung:

$$K = \frac{D + 9}{2}$$

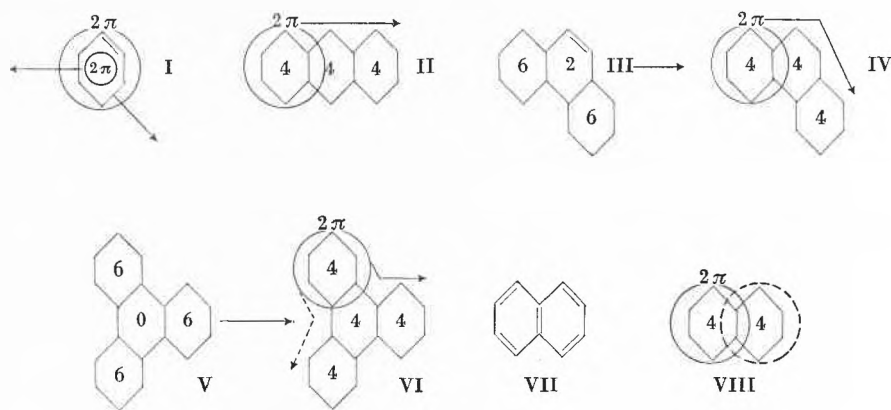
Nach dieser Anordnung läßt sich die Elektronenverteilung im Anthracen nach Formel II darstellen. Danach sind in jedem Ring 4 Elektronen lokalisiert, während ein Elektronenpaar über alle 3 Ringe hinwegwandern kann.

Setzt man Phenanthren aus 2 Phenylgruppen und einer Doppelbindung zusammen (III), so enthalten die beiden externen Ringe je 6 und der mittlere Kern 2  $\pi$ -Elektronen. Es findet ein Ausgleich in der Weise statt, daß 2 Elektronen auf ein niederes Niveau in den Mittelkern übergehen. Die Elektronenverteilung nach Formel IV wird dann ganz ähnlich wie im Anthracen (II). In beiden Fällen laufen 2 Elektronen über 3 Ringe mit je 4 lokalisierten Elektronen.

Triphenylen setzt sich, wie der Name sagt, aus 3 Phenylenkomplexen mit je 6  $\pi$ -Elektronen zusammen (V). Danach ist der Mittelring leer. Wird dieser durch je 2 Elektronen von zwei externen Ringen aufgefüllt, so erhält dann jeder Ring 4 lokalisierte Elektronen, und es verbleiben 2 Elektronen, die über das System wandern können. Sie können aber nur über 2 Äste des Sy-

<sup>16</sup> E. CLAR, *Tetrahedron* 9 (1960) 202.

<sup>17</sup> E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I, Academic Press und Springer-Verlag, 1964, S. 83.

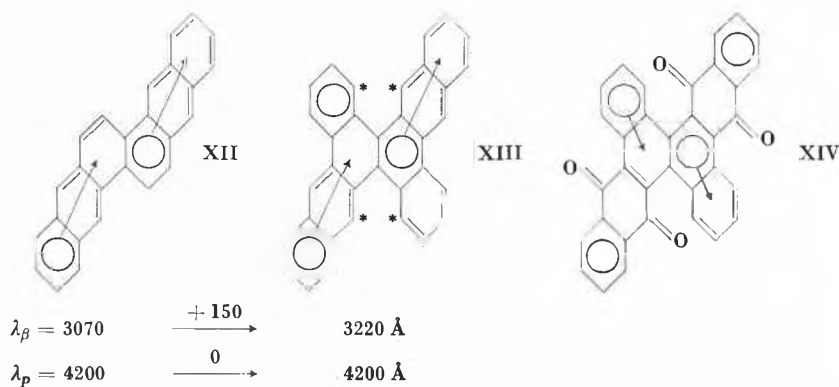
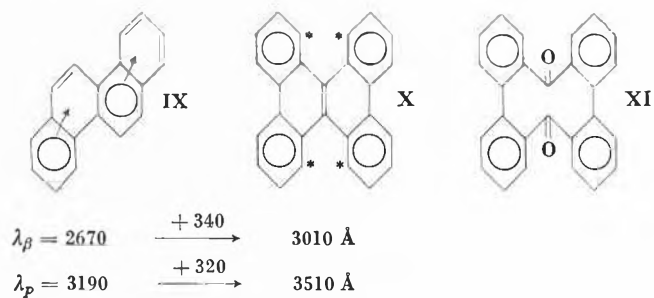


	Benzol	Naphthalin	Anthracen	Tetracen	Pentacen	
Molekulare Suszeptibilität $-\chi_M$	55,6	92,2	130,3	168,0	205,4	$\times 10^{-6}$
Anisotropie $\Delta K$	54	106	162	217	272	$\times 10^{-6}$
$\sqrt{r^2}$	1,44	1,57	1,65	1,69	1,71	Å

stems gleichzeitig laufen. Es kann also nur zwischen 2 Ästen aromatische Konjugation hergestellt werden, wie dies bereits in dem vorletzten Kapitel über die homonucleare asymmetrische Anellierung experimentell festgestellt wurde und wie die Formeln I und VI durch die Pfeile zeigen.

Die beschränkte Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen kommt sehr deutlich durch die magnetischen Anisotropiemessungen heraus<sup>18</sup>.

<sup>18</sup> H. AKAMATU und Y. MATSUNAGA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 364, 29 (1956) 800.



Es zeigt sich daraus, daß der durchschnittliche  $\pi$ -Elektronenradius  $\sqrt{r^2}$  bedeutend geringer ist, als man bei elliptischen Orbitals, die über das ganze Acensystem reichen, erwarten sollte. Das Ergebnis stimmt aber sehr gut mit der Formulierung der Acene nach Formel II überein.

Es ist offensichtlich, daß sich diese Formel nicht mit einer Formulierung von fixierten Doppelbindungen zwischen 2 Ringen vereinbaren läßt, wie z.B. in der ERLNMEYERSCHEN Naphthalinformel VII. Diese muß jetzt durch die Formel VIII ersetzt werden, in der das Elektronenpaar auf dem obersten Niveau abwechselnd jedem der beiden Ringe angehört.

Zwischen 2 Ringen fixierte Doppelbindungen sind eine sehr seltene Erscheinung. Man muß eine solche fixierte Doppelbindung beim 1,2-7,8-Dibenzchrysen (X) annehmen. Während keine Reaktion bekannt ist, in der die Kohlenstoffatome zwischen den beiden Ringen im Naphthalin teilnehmen, wird Dibenzchrysen (X) durch Chromsäure in Eisessig in einzigartiger Weise zu dem

Diketon XI oxydiert. Dibenzchrysen leitet sich vom Chrysen (IX), begleitet von einem Anellierungseffekt von + 340 Å, ab. Darin steckt aber auch die Verschiebung, die durch die «overcrowded» C-Atome, die durch die Sterne gekennzeichnet sind, hervorgerufen wird. Der wahre Anellierungseffekt wird ungefähr dem Übergang vom Phenanthren zum Chrysen entsprechen.

Dagegen ist der Anellierungseffekt beim Übergang vom Anthracenoanthracen (XII) zum Tetraphenotetraphen (XIII) nur gering und kann durch die «overcrowded»-Stellungen allein bewirkt werden. Demnach sollte das Tetraphenotetraphen (XIII) keine fixierte Doppelbindung im Zentrum haben. Dementsprechend liefert es auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das Dichinon (XIV) und kein benzologes Diketon, abgeleitet von Formel XI. Fixierte Doppelbindungen zwischen 2 Ringen sind demnach eine sehr seltene Erscheinung, die vorläufig noch auf das Dibenzochrysen (X) beschränkt bleibt<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> E. CLAR und J. STEPHEN, *Tetrahedron* 20 (1964) 2107.

## Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz\*

Von Dr. B. MARTI

Shell Switzerland, Zürich

Biologisch abbaubare Tenside sind nicht neu, denn bekanntlich wurden lange vor der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat Tenside verwendet, welche biologisch abbaubar sind. Unter biologisch abbaubaren anionaktiven Tensiden seien im folgenden der Einfachheit halber solche verstanden, die der deutschen Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. Dezember 1962 genügen. Forschungen auf dem Gebiet der Tenside wurden bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts, aber erst in den Jahren des Zweiten Weltkrieges mit größter Intensität betrieben, und zwar in jenen Ländern, in welchen infolge Mangels an natürlichen Fetten auch ein entsprechender Mangel an Seifenprodukten auftrat. Vor allem in Deutschland wurde eine ganze Reihe solcher Produkte entwickelt und untersucht. Ungefähr um die selbe Zeit stellte Shell in England als Resultat holländischer Forschungsarbeit sekundäres Alkylsulfat her, welches seit mehr als zehn Jahren unter der Bezeichnung «Teepol»<sup>10</sup> allgemein bekannt ist. Dieses Tensid ist ein geradkettiger Kohlenwasserstoff, welcher als hydrophile Gruppe eine Sulfatgruppe in Sekundärstellung aufweist. Speziell nach dem Zweiten Weltkrieg wurde in Holland eine sehr große Menge «Teepol»<sup>10</sup> verkauft. In der

Folge erkundigten sich die holländischen Behörden bei Shell nach den Auswirkungen, welche die Verwendung großer Mengen dieses Produktes auf den Betrieb der Kläranlagen und die Reinheit des Wassers haben könnte. Auf diese Anfrage hin wurde diesem Problem in den Shell-Laboratorien in Amsterdam eine große Aufmerksamkeit geschenkt und eine ganze Reihe von Fragen, welche mit ihm zusammenhängen, eingehendst untersucht. Eine der weitaus bedeutendsten Folgen dieser Untersuchung war die Entwicklung einer Methode, welche die Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden erlaubte. Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von «Teepol»<sup>10</sup> zeigte, daß dieses Produkt von den in den Kläranlagen normalerweise vorhandenen Bakterien sehr rasch abgebaut wurde und somit zu keiner Verunreinigung des Wassers Anlaß gab. Ein bedeutender Schritt auf dem Gebiet der Entwicklung der Tenside wurde nach Ende des Zweiten Weltkrieges mit der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat als Rohstoff für Waschmittel getan. Damit erhielten die Waschmittelhersteller erstmals einen Rohstoff, der ihnen die Herstellung von Waschlauge erlaubte, welche den Waschlaugepulvern auf Seifenbasis für die Haushaltwäsche preislich absolut konkurrenzfähig waren. Zur gleichen Zeit wurde die Eignung der Tripolyphosphate als Builders für Grobwaschlauge erkannt. Waschlaugepulver, auf Basis dieser beiden Waschlaugerohstoffe,

\* Nach einem Vortrag, gehalten anlässlich der Tagung der SEPAWA, Sektion Schweiz, vom 7. März 1964 in Zürich.

begannen langsam die Waschpulver auf Seifenbasis zu verdrängen. Wo überall nun erstere, basierend auf Tetrapropylenbenzolsulfonat, verwendet wurden, zeigte sich ziemlich bald ihre Auswirkung auf den Betrieb der Kläranlagen. Speziell in England wurde diese Erscheinung schon bald mit entsprechender Aufmerksamkeit verfolgt, und zwar deshalb, weil ein großer Teil des Abwassers nach der Behandlung in der Kläranlage in die Flüsse fließt, welche eine der wichtigsten Quellen für den Wasserbedarf darstellen. Gerade deshalb haben die britischen Gesundheitsbehörden der Qualität des von den Kläranlagen in die Flüsse fließenden Wassers stets besondere Beachtung geschenkt. Von besonderem Interesse war, ob irgendwelche Faktoren die Wirksamkeit der Kläranlagen beeinträchtigen könnten. Ab 1949 wurden in vielen Gebieten Englands immer mehr feste und flüssige Waschmittel auf Basis von Tetrapropylenbenzolsulfonat verwendet. Auf den Belüftungstanks der Kläranlagen jener Gebiete, welche mit dem Belebtschlammverfahren arbeiten, bildete sich eine Schicht weichen, ziemlich resistenten Schaumes von zum Teil bedeutender Dicke. Die Gleichzeitigkeit der beiden Ereignisse, die Verwendung von Waschmitteln mit Tetrapropylenbenzolsulfonat und die Bildung des erwähnten Schaumes in Kläranlagen, ließen wenig Zweifel darüber offen, daß die letztere Erscheinung weitgehend durch die Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat bedingt war. Die lange Lebensdauer des Schaumes war dadurch bedingt, daß Tetrapropylenbenzolsulfonat gegenüber den in Kläranlagen vorhandenen Bakterien weitgehend resistent war und andererseits nicht wie Seife abgebaut oder durch die Calciumionen des Wassers ausgefällt wurde. Deshalb wurde bereits im Jahre 1953 von der englischen Regierung ein Komitee ernannt, welches sich mit den Auswirkungen der Tenside auf die Wirksamkeit und Arbeitsweise der Kläranlagen und die englische Wasserversorgung beschäftigen sollte. Dieses Komitee unter der Leitung von Sir HARRY JEPHOTT war der Vorgänger des Standing Technical Committee on Synthetic Detergents. Für die Bedürfnisse des stets zunehmenden Marktes an Grobwaschmitteln entwickelte Shell ein Tetrapropylenbenzol mit der Bezeichnung «Dobane PT». Gleichzeitig betrieb man intensive Forschungen mit dem Ziel, Rohmaterialien für die Herstellung von Tensiden zu finden, welche gleich wie «Teepol» .10 keine unliebsamen und schädlichen Auswirkungen auf Kläranlagen und die Reinheit des Wassers zeigen. Die Herstellung von Tetrapropylenbenzol erfolgt durch katalytische Polymerisation von Propylen und darauffolgende Reaktion des Tetrapropylens mit Benzol. Bei dieser Reaktion wird eine Reihe isomerer Verbindungen mit zum Teil stark verzweigter Struktur erhalten. Früher verwendete Tenside, wie z. B. Fettalkoholsulfate und «Teepol» .10, hingegen haben eine unverzweigte Struktur, und es wurde speziell von HAMMERTON gezeigt, daß Unterschiede der Struktur für das unterschiedliche Verhalten beim biologischen Abbau verantwortlich sind.

Die Entwicklung eines brauchbaren Rohmaterials, welches dazu dienen sollte, Tetrapropylen zu ersetzen, war alles andere als einfach. Ein solches Material sollte natürlich dem bisher verwendeten in wirtschaftlicher, technischer und biologischer Hinsicht gleichwertig, wenn nicht überlegen sein. Bei diesen Arbeiten wurde eine Reihe von Wachsen, welche bei der Aufarbeitung von Roherdöl anfallen, als brauchbares Rohmaterial befunden. Diese Wachse bestehen aus unverzweigten, hochmolekularen Paraffinen. Durch thermische Spaltung kann aus diesen Wachsen eine Mischung von Olefinen erhalten werden, welche eine Kettenlänge von 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen aufweisen. Wurde nun eine bestimmte Fraktion dieser Olefine mit Benzol zur Reaktion gebracht, so erhielt man ebenfalls ein Alkylbenzol, dessen Seitenkette durchschnittlich 12 Kohlenstoffatome aufwies, also ein geradkettiges Dodecylbenzol, welches als «Dobane JN» bezeichnet wird.

Eine genaue Untersuchung der hierfür verwendeten Wachse zeigte zunächst, daß diese auch verzweigte Paraffine enthielten. Selbstverständlich werden diese verzweigten Paraffine beim Spaltprozeß nicht eliminiert, und als Folge davon fand man, daß in dem Produkt noch eine geringe Menge verzweigtkettiger Alkylbenzole enthalten waren. Die Struktur der Seitenketten der Alkylbenzole wurde mit Hilfe einer Reihe verschiedener Methoden gründlich untersucht. Hierbei interessierte besonders, wie sich die Qualität der zur Spaltung verwendeten Wachse auf die biologische Abbaubarkeit des schließlich daraus hergestellten Alkylbenzolsulfonates auswirkte. Für diese Versuche war es nötig, die Lösungen der entsprechenden Produkte in Flußwasser über mehrere Wochen zu lagern, wobei jedoch die Lösung stets belüftet wurde. Der Gehalt an Tensid wurde in regelmäßigen Intervallen nach der Methode von LONGWELL und MANIACE bestimmt. Diese Versuche bedurften eines relativ großen Zeitaufwandes, aber es zeigte sich doch deutlich, in welcher Weise sich die Struktur der Seitenkette auf die biologische Abbaubarkeit auswirkt. Man fand, daß die Anwesenheit isolierter Methylgruppen und speziell diejenige von quaternären Kohlenstoffatomen in der Seitenkette die biologische Abbaubarkeit höchst ungünstig beeinflusst. In der laufenden Produktion konnten dann diese quaternären Kohlenstoffatome praktisch vollständig eliminiert und die Anzahl der isolierten Methyl-Gruppen stark reduziert werden. Das auf Grund dieser Arbeiten hergestellte Produkt wurde unter dem Namen «Dobane JN» bekannt.

Ausgehend von diesem Alkylbenzol, erhielt man Sulfonate, welche – verglichen mit Tetrapropylenbenzolsulfonaten – mindestens gleiche, in gewisser Beziehung sogar überlegene Eigenschaften aufwiesen. Vor allem fiel auf, daß diese Alkylbenzole Sulfonate von hellerer Farbe und geringerer Viskosität als Tetrapropylenbenzolsulfonate ergaben. Dann zeigten «Dobane-JN»-Sulfonate infolge der weitgehenden geradkettigen Struktur des Alkylrestes ein im Vergleich zu Tetrapropylen-

benzolsulfonat etwas besseres Waschvermögen für Baumwolle. Der relativ ähnliche Aufbau dieser beiden Alkylbenzole «Dobane PT» und «Dobane JN» ermöglichte den Waschmittelherstellern, «Dobane JN» ohne weiteres in den bestehenden Anlagen zu verarbeiten. Dann bestätigten sowohl Versuche im Labor wie auch in der Versuchskläranlage, daß diese neuen Alkylbenzolsulfonate viel weitgehender biologisch abbaubar waren als Tetrapropylenbenzolsulfonat.

Wie schon oben erwähnt, wird von den bei der Wachsspaltung erhaltenen Olefinen nur eine bestimmte Fraktion für die Herstellung dieses Alkylbenzols verwendet. Die anderen Olefine sind als ausgezeichnete Basisstoffe für die Herstellung einer Reihe von chemischen Produkten begehrt.

Als nächster Schritt wurde dem Standing Technical Committee on Synthetic Detergents die Tatsache zur Kenntnis gebracht, daß mit «Dobane JN» nun ein Alkylat zur Verfügung stand, welches die Herstellung biologisch abbaubarer Alkylbenzolsulfonate ermöglichte. In der Folge wurde beschlossen, die vorgängig im Labor und in der Praxis gefundenen Ergebnisse durch einen Großversuch zu überprüfen. Dieser Großversuch wurde im Sommer 1958 im Gebiet von Luton und Harpenden begonnen. Der ganze Versuch ist in den Berichten des Standing Technical Committee on Synthetic Detergents ausführlich beschrieben. Es zeigte sich, daß bei praktisch vollständigem Ersatz von Tetrapropylenbenzol- durch «Dobane-JN»-Sulfonat als Tensid aller in dieser Gegend verwendeten flüssigen und festen Waschmittel sowohl die Gehalte an Tensid in den Flüssen wie auch die Schaumbildung auf diesen selbst stark reduziert wurden.

Zurzeit ist in Pernis bei Rotterdam eine Anlage für das Harnstoffextraktionsverfahren im Bau. Bei diesem Prozeß wird die Tatsache ausgenutzt, daß sich in konzentrierten Harnstofflösungen die Harnstoffmoleküle zu sogenannten großen Kanalkomplexen zusammenschließen. Der innere Durchmesser dieser Kanäle beträgt etwa 5 Å, so daß in ihm nur geradkettige, nicht aber die einen größeren Platzbedarf aufweisenden verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffe, Paraffine oder Olefine Platz finden können. Geradkettige Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und ihre Derivate bilden mit Harnstoff bei normaler Temperatur solche Komplexe, sofern sie mehr als sechs Kohlenstoffatome aufweisen. Diese Erscheinung ist in Abb. 1 schematisch skizziert.

Im Moment ist, wie schon erwähnt, in Pernis in der Nähe von Rotterdam eine Anlage für das Harnstoffextraktionsverfahren im Bau; diese und die Anlage für die Wachsspaltung ermöglichen die Gewinnung praktisch vollständig geradkettiger Olefine. Aus solchen hergestellte Alkylbenzolsulfonate sind praktisch vollständig biologisch abbaubar.

Seitdem die obenerwähnten Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und biologischer Abbaubarkeit von geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten

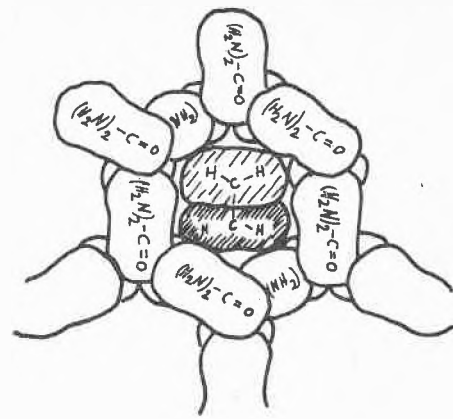


Abb. 1. Schematischer Querschnitt durch einen Kanalkomplex mit Harnstoff als Wirtmolekül und einem sich im Hohlraum befindenden unverzweigten Kohlenwasserstoff als Gast

durchgeführt wurden, ist von KOOLJMAN und BORSTLAP eine neue und schnellere Methode zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit entwickelt worden. Diese weist den Vorteil auf, daß die entsprechenden Untersuchungen in der Zeit von einigen Tagen durchgeführt werden können und nicht mehr wie früher einige Wochen benötigen. In Abb. 2 sind die Resultate von Bestimmung

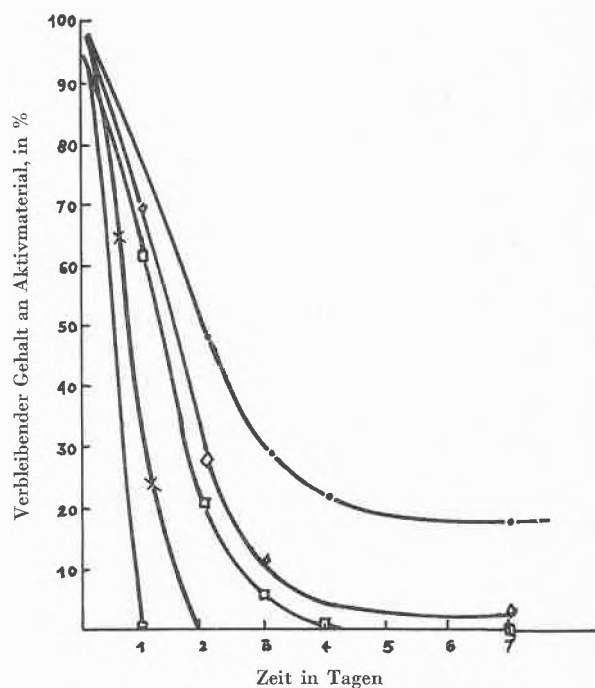


Abb. 2. Biologischer Abbau von synthetischen waschaktiven Substanzen als Funktion der Zeit

- Natrium-Tetrapropylenbenzolsulfonat
- ◇ Geradkettiges Natrium-Alkylbenzolsulfonat aus Olefinen von Wax Cracking
- Geradkettiges Natrium-Alkylbenzolsulfonat, hergestellt aus Olefinen, welche durch kombiniertes Wax Cracking und Harnstoffextraktionsverfahren gewonnen wurden
- × Natriumsalz eines sekundären Alkylsulfates («Teepol» .10)
- Fettalkoholsulfat (Natrium-Laurylalkoholsulfat)

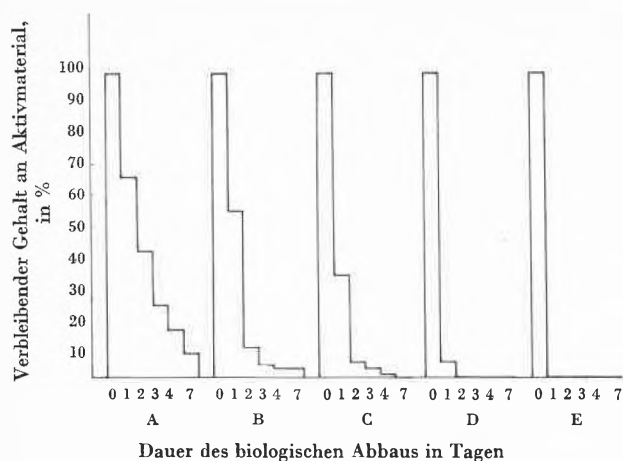


Abb. 3. Hier ist auf etwas andere Art als in Abb. 2 die biologische Abbaubarkeit als Funktion der Zeit einer Reihe verschiedener anionaktiver Tenside, und zwar der entsprechenden Natriumsalze, angegeben. Es handelt sich dabei in der Reihenfolge von links nach rechts um:

- A Natrium-Tetrapropylbenzolsulfonat
- B Natrium-Alkylbenzolsulfonat, dessen Alkylrest durch Wax Cracking von weitgehend geradkettigen Paraffinen erhalten wurde
- C Natrium-Alkylbenzolsulfonat mit praktisch vollständig geradkettigem Alkylrest, der durch kombiniertes Wax Cracking und Harnstoffextraktionsverfahren erhalten wurde.
- D Natriumsalz eines sekundären Alkylsulfates («Teepol» .10)
- E Natrium-Laurylalkoholsulfat

der biologischen Abbaubarkeit nach der neuen Methode von KOOLJMAN und BORSTLAP für einige Tenside angegeben. Diese Kurven zeigen sehr deutlich, wie mit zunehmend geradkettigerem Charakter der Seitenkette auch die biologische Abbaubarkeit stark zunimmt. Daneben sind mehr zu Vergleichszwecken die Abbaukurven für ein sekundäres Alkylsulfat («Teepol» .10) und ein Fettalkoholsulfat (Laurylalkoholsulfat) angegeben. Eine bezüglich der Produkte erweiterte Veranschaulichung dieser Art, nur in anderer Darstellungsweise, findet man in Abb. 3. In der darauffolgenden Abb. 4 ist an Hand von graphischen Darstellungen die biologische Abbaubarkeit von drei Alkylbenzolsulfonaten wiedergegeben. Diese sind aus den drei von Shell momentan lieferbaren Standardtypen geradkettiger Alkylate hergestellt. Die Bestimmung erfolgt in diesem Fall nach dem in der deutschen Verordnung über die biologische Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden im Anhang enthaltenen Meßverfahren.

In England werden im Moment 70 Prozent aller synthetischen Waschmittel auf Basis von biologisch abbaubaren Tensiden hergestellt, und trotzdem immer noch kleinere Mengen Schaum auf den Flüssen zu sehen sind, hat sich das allgemeine Bild doch sehr stark gebessert, um so mehr, als sich der Verbrauch an Waschmitteln auf Basis von Tensiden inzwischen sehr stark erhöht hat. Auch außerhalb Englands existiert eine ziemlich lebhaft Nachfrage für geradkettige Alkylbenzole. Im Moment ist diese Nachfrage nicht nur durch das Problem der biologischen Abbaubarkeit bedingt, sondern zu einem

großen Teil durch die bereits früher erwähnten günstigeren Eigenschaften von geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten, verglichen mit Tetrapropylbenzolsulfonaten. Erstere sind besser wasserlöslich, und die sogenannten Löslichkeits-Vermittler sind bei gleichem Molekulargewicht für geradkettige Alkylbenzolsulfonate viel wirksamer als für Derivate des Tetrapropylbenzols. Dies ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil bekanntlich der Verbrauch an flüssigen Waschmitteln stets zunimmt, während derjenige an festen mehr oder weniger konstant bleibt. Bei einer weltweiten Untersuchung des Angebotes an flüssigen synthetischen Waschmitteln wird man eine Unzahl von verschiedenen Tensiden, wie z. B. Alkylphenoläthylenoxydaddukte, sulfatierte Äthylenoxydaddukte, Fettsäure-Alkoholamide und andere mehr, finden. Meistens stellen aber Alkylbenzolsulfonate die wichtigsten Komponenten dar und betragen mindestens 50 Prozent des totalen Aktiv-Material-Gehaltes. Höchst interessant und vielleicht auch etwas unerwartet ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß ein

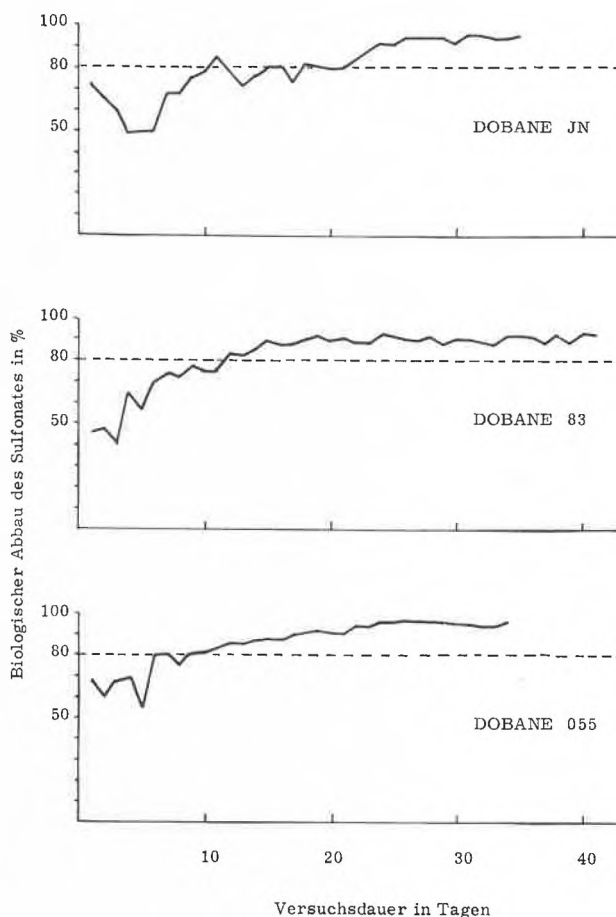


Abb. 4. Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von drei verschiedenen Natrium-Alkylbenzolsulfonaten, hergestellt aus den drei momentan von Shell produzierten Standardtypen von geradkettigen Alkylaten. Diese Bestimmungen wurden in den Laboratorien der Shell in Berre nach dem in der deutschen Verordnung über die biologische Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden angegebenen Meßverfahren durchgeführt

geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat, welches gleichzeitig noch einige Prozent von verzweigt-kettigen Isomeren enthält, bessere Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit und Klarpunkt zeigt als ein absolut geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat. Ein geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat kann ohne weiteres sowohl für die Herstellung von flüssigen wie auch von pulverförmigen Waschmitteln verwendet werden. Allgemein verhält es sich so, daß Alkylbenzolsulfonate mit niedrigerem Molekulargewicht speziell für die Herstellung flüssiger, hingegen geradkettige Alkylbenzolsulfonate mit etwas höherem Molekulargewicht speziell für die Herstellung pulverförmiger Produkte geeignet sind. Nach England haben auch andere Länder in letzter Zeit weitgehend Anstrengungen unternommen, um die Verunreinigung der Gewässer bzw. Verunreinigung der Gewässer durch Tenside zu bekämpfen. Bekanntlich werden in Deutschland ab 1. Oktober dieses Jahres nur noch anionaktive Tenside zugelassen, die nach dem Meßverfahren der deutschen Verordnung über die Abbaubarkeit von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. Dezember 1962 zu 80 Prozent biologisch abbaubar sind. Sehr große Anstrengungen werden im Moment auch in den Vereinigten Staaten unternommen, und nicht zuletzt sind in der Schweiz entsprechende Bestrebungen unternommen worden, um in Theorie und Praxis dafür zu sorgen, daß uns sauberes Wasser als eine Lebensnotwendigkeit erhalten bleibt. Bekanntlich wird ja oft, wenn von Gewässerverunreinigung die Rede ist, zuerst auf die Verbraucher und Hersteller von Waschmitteln gezeigt, und zwar deshalb, weil auf den ersten Blick meist nur die von dieser Seite stammenden Verunreinigungen «sichtbar sind» und andere Umstände, die ebenso für die Bildung des Schaumes verantwortlich sind, zu wenig berücksichtigt werden. Glücklicherweise sind aber die Hersteller von Waschmitteln heute schon in der Lage, über die nötigen Rohstoffe zur Herstellung biologisch abbaubarer Waschmittel zu verfügen, welche ihnen als erste ermöglichen, ihren Anteil zur Sanierung der Gewässer mit mäßigem Aufwand zu leisten. Es kann ja dem Wunsch nach biologisch abbaubaren Ersatzprodukten für das Tetrapropylbenzolsulfonat auf verschiedene Weise genügt werden. Bekanntlich bestehen verschiedene Projekte von Alkylbenzolproduzenten, geradkettige Alkylbenzole ähnlich wie «Dobane JN» aus geradkettigen Paraffinen herzustellen. Zu diesem Zweck werden zwei leicht verschiedene Prozesse angewandt. Das Ausgangsprodukt für beide Prozesse ist ein übliches Paraffin, wie es bei der Aufbereitung von Rohherdöl anfällt, wobei die endgültige Isolierung mittels Molekularsieben geschieht. In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß die Molekularsiebe als eine Gruppe von Absorbentien zu betrachten sind. Molekularsiebe sind synthetische Zeolithe, d. h. Alkali-metall-Aluminiumsilicate. Durch Austreiben des Hydratwassers bilden sich einheitliche Höhlungen, in denen später die eigentliche Absorption, in diesem Falle der

Paraffine oder Olefine, stattfindet. Besonders geeignet für diesen Zweck sind Molekularsiebe, weil sie vor allem die kleineren Moleküle absorbieren. Die großtechnische Trennung von geradkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffen wird als Isosivprozeß bezeichnet. Die Paraffine werden hierauf zwecks Herstellung von Alkylchloriden chloriert, dann mit Wasserstoff zu Olefinen dechloriert und mit Benzol zur Reaktion gebracht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Alkylchlorid direkt mit Benzol reagieren zu lassen. Geradkettige Paraffine können auch durch direkte Sulfonierung zu Tensiden verarbeitet werden, ein solcher Fabrikationsprozeß wurde letzthin angekündigt. Die so hergestellten Produkte sind den bereits erwähnten Mersolaten verwandt. Dann kann der Ziegler-Aufbau, Polymerisation von Äthylen, zur Herstellung von geradkettigen Alkoholen angewendet werden. Eine amerikanische Firma stellt nach diesem Verfahren synthetische Fettalkohole her. Obwohl die Gewinnung von Fettalkoholen aus Fetten schon seit längerer Zeit üblich ist, sind im Moment verschiedene Pläne für die Erweiterung der Kapazität bestehender oder Erstellung neuer Anlagen höchst aktuell. Abgesehen von der Ziegler-Aufbaureaktion und der Herstellung von primären Alkoholen aus Fetten besteht ein typisches Merkmal der anderen Herstellungswege darin, daß als Zwischenprodukt ein geradkettiger Kohlenwasserstoff benötigt wird, sei es nun ein Normalparaffin oder ein geradkettiges Olefin aus Erdöl. Werden Olefine für die Herstellung von Alkylbenzolen benötigt, so wird meist der letztere Weg gewählt. Aber die Möglichkeit besteht, daß der geradkettige Kohlenwasserstoff allein als hydrophobe Komponente für eine große Zahl verschiedenster biologisch abbaubarer Tenside verwendet werden kann. Von Wichtigkeit unter diesen Möglichkeiten ist die Herstellung von primären Alkoholen. Primäre Alkohole sind höchst geeignete Rohmaterialien für die Herstellung einer großen Zahl von Waschmitteln für den Haushalt und haben ihre Eignung auch für die Anwendung in pulverförmigen Waschmitteln bewiesen. Ferner werden diese Produkte durch Bakterien unter den meisten Bedingungen total abgebaut, und zwar

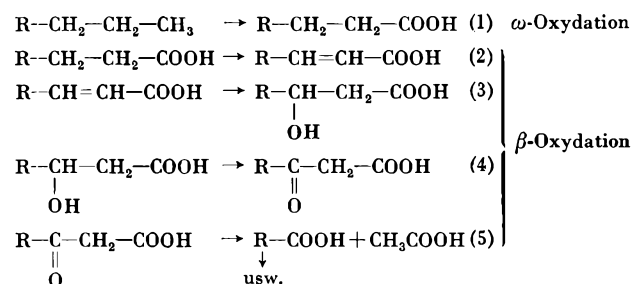


Abb. 5. In einem ersten Teilprozeß, welcher als  $\omega$ -Oxydation bezeichnet wird, wird die endständige Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe oxydiert. Im Verlaufe der Reaktionen (2) bis (5) erfolgt die Oxydation der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $\beta$ -Stellung zu einer Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure. Die Gesamtheit der Reaktionen (2) bis (5) wird aus diesem Grunde als  $\beta$ -Oxydation bezeichnet

noch mit einer bedeutend höheren Geschwindigkeit als Alkylbenzolsulfonate. Dies ist nach den neuesten Erfahrungen teilweise dadurch bedingt, daß beim Abbau eines Alkylbenzolsulfonates der biologische Abbau der aliphatischen durch die aromatische Komponente des hydrophoben Teils etwas verlangsamt wird. In Abb. 5 ist der naheliegendste Mechanismus für den biologischen Abbau der geradkettigen aliphatischen Komponente des hydrophoben Teils eines anionaktiven Tensides detailliert angegeben.

Da für die Herstellung Erdöl als äußerst vielseitiger Rohstoff zur Verfügung steht, kann das Molekulargewicht der Alkohole entsprechend den verschiedenen durch die Praxis bedingten Anforderungen gewählt werden. Dann enthalten Produkte, welche auf diese Weise hergestellt werden, Kohlenwasserstoffe mit gerader und ungerader Anzahl von C-Atomen und unterscheiden sich solchermaßen deshalb von primären Alkoholen, welche aus natürlichen Fetten oder durch Äthylen-Polymerisation hergestellt werden. Tetrapropylbenzolsulfonat hat den Markt für synthetische Waschmittel seit mehr als zehn Jahren beherrscht. Es wird nun durch andere, biologisch viel besser abbaubare Produkte ersetzt werden, doch erscheint es im Moment unwahrscheinlich, daß eines dieser neuen Produkte eine ähnliche, beherrschende Stellung einnehmen wird. Seit der Zeit, da Tetrapropylbenzolsulfonat erstmals für die Herstellung von Waschmitteln verwendet wurde, hat sich der Waschmittelmarkt immer mehr differenziert. In den letzten Jahren haben wir das Erscheinen von Waschmitteln für Waschmaschinen mit kontrolliertem Schaum, Waschmitteln für die Feinwäsche, Waschmitteln in

Tablettenform, Waschmitteln und Glanzspülmitteln für Geschirrwashmaschinen, Kaltwasserwaschmittel usw. erlebt, und in Zukunft werden noch weitere neue Produkte erscheinen.

Aus dieser veränderten Situation wird sich aus schon erwähnten Gründen das Bedürfnis nach einer immer größeren Zahl von Rohstoffen für die Herstellung biologisch abbaubarer Tenside ergeben, und es darf erwartet werden, daß die Petrochemie diesen Bedürfnissen entsprechen kann.

#### Literaturnachweis

- P. N. DEGENS *et al.*, *J. & Proc. Inst. Sewage Purification*, Part 1 (1950) p. 63.  
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 25 (1953) 20.  
 P. N. DEGENS *et al.*, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 54.  
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 26 (1954) 1081.  
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 26 (1954) 1494.  
 P. N. DEGENS *et al.*, *Sewage Ind. Wastes* 27 (1955) 10.  
 H. W. HUYSER, *Proceedings of the Third International Congress on Surface Activity, Cologne 1960*, III, S. 295.  
 C. HAMMERTON, *J. Appl. Chem.* 5 (1959) 517.  
*Interim Report of The Committee on Synthetic Detergents*, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1954.  
*Report of The Committee on Synthetic Detergents*, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1956.  
*Progress Reports of The Standing Technical Committee on Synthetic Detergents*, Ministry of Housing and Local Government, Her Majesty's Stationery Office, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962 und 1963.  
 J. LONGWELL und W. D. MANIECE, *Analyst* 80 (1955) 167.  
 C. BORSTLAP und P. L. KOOLJMAN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 78.  
*Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln*, 1962.  
 Einschlußverbindungen, *Chem. Rdsch.* 1962, Nr. 21, S. 851.  
 Unveröffentlichte Berichte des Shell-Laboratoriums, Shell-Berre (Frankreich).

### 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

## Etude thermique de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés *in vitro*\*

### Zusammenfassung

Um den Unterschied der chemischen Zusammensetzung der Phosphate im Knochengewebe und analoger, *in vitro* gefällter Substanzen festzustellen, genügen röntgenographische Untersuchungen und chemische Analysen nicht. Die Thermogravimetrie und die differentielle Thermoanalyse zeigen dagegen verschiedenes Verhalten. So geben die Präparate von hydratisiertem Tricalciumphosphat zwischen 700 und 750°C ein halbes Molekül Wasser ab, was mit einer Änderung der kristallinen Struktur verbunden ist. Beim Hydroxylapatit tritt dagegen dieses Verhalten nicht auf. Die Präparate, welche einen

niederen Ca/P-Faktor aufweisen und mit den zwei andern Substanzen Mischkristalle eingehen, weisen thermogravimetrische und thermoanalytische Kurven auf, welche von den vorhergehenden sehr verschieden sind.

### Summary

X-ray diffraction patterns and chemical analyses are insufficient to differentiate chemically between the phosphates of bone tissue. But thermogravimetry and differential thermic analysis provide evidence of distinct properties: thus hydrated tricalcium phosphate suddenly loses half a molecule of water of crystallization between 700 and 750 °C, accompanied by a change in crystalline structure, while hydroxyapatite do not

\* Communication présentée le 10 octobre 1964 à la session d'hiver de la Société Suisse de Chimie à Zurich.

undergo this phenomenon. Lastely, preparations with a low Ca/P ratio, which still syncrystallize with the two preceding substances, give rise to thermogravimetric curves and differential thermic analysis which are quite distinct from them.

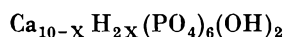
### 1. Introduction

Dans un précédent travail<sup>1</sup>, la méthode de préparation et quelques-unes des propriétés d'hydroxylapatites microcristallines et d'autres orthophosphates calciques ont été décrites. Le présent travail expose les résultats obtenus en vue de préciser la constitution de ces phosphates de calcium.

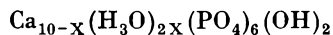
La constitution chimique des phosphates du tissu osseux demeure encore incertaine; en particulier, trois substances<sup>2-5</sup>:

- a)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  hydroxylapatite (HYAP)  
 b)  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, 2\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )  
     phosphate tricalcique hydraté (TCPH)  
 c)  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 6\text{H}_2\text{O}$  (ou  $4\text{H}_2\text{O}$ )  
     phosphate octocalcique (OCP)

peuvent être présentes dans l'os; leurs rapports Ca/P sont respectivement 2,15, 1,94 et 1,72 et elles cristallisent toutes avec la même maille hexagonale de type  $\text{C6}_3/\text{m}$ . Or, les substances tirées de l'os ou préparées *in vitro* ont des rapports Ca/P qui varient continûment entre 1,60 et 2,20. Comme elles présentent la même structure cristalline, certains pensent qu'il s'agit de syncrystallisés des trois substances précédentes; d'autres estiment qu'une seule substance – HYAP ou TCPH – existe dans l'os qui, par adsorption de cations  $\text{Ca}^{++}$  ou d'anions  $\text{PO}_4^{---}$ , donne des rapports Ca/P variés; enfin, les trois substances pourraient dériver d'une forme unique à l'hydratation près<sup>6</sup> ( $0 \leq X \leq 2$ ):



ou même:



Or, la quantité d'eau des diverses formes est encore controversée, de même que son comportement au cours des traitements thermiques. A cause de l'importance des phénomènes d'adsorption, les petites dimensions des cristaux du tissu osseux compliquent les tentatives de mieux connaître les rapports respectifs réels de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{PO}_4^{---}$  dans la maille cristalline. L'étude thermique de nos préparations microcristallines nous est apparue susceptible de palier aux insuffisances des autres méthodes d'investigation. En effet:

a) A cause de la similitude des mailles de HYAP, TCPH et OCP, les diagrammes de diffraction aux rayons X diffèrent trop peu. La variation de la longueur  $c$  ne peut être mise en évidence à cause de l'élargissement des raies: même pour des cristaux longs de quelques  $\mu$ , la différenciation doit être encore très difficile, car les variations signalées des dimensions de la maille cristalline sont faibles<sup>7</sup>:

$$a = 9,42 \text{ à } 9,49 (\sim 1\%) \quad c = 6,81 \text{ à } 6,89 (\sim 1\%)$$

b) La détermination du rapport Ca/P par analyse chimique est un moyen global, incapable de distinguer entre ions internes et ions adsorbés. Des méthodes plus fines, radiochimiques ou électrochimiques, sont nécessaires; encore à l'étude, elles feront l'objet de travaux futurs. Nous avons résolu d'étudier simultanément les courbes thermogravimétriques (TG) et celles de l'analyse thermique différentielle (DTA) et de les compléter par des diagrammes de diffraction aux rayons X après calcination à différentes températures.

Par surcroît, cette étude de nos préparations microcristallines doit être complétée par celle de cristaux plus gros, afin de mieux apprécier le rôle de l'adsorption. Le mode préparatoire de ces cristaux sera exposé ailleurs. Les surfaces spécifiques, de  $105 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les microcristaux, atteignent  $10 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$  pour ces nouvelles préparations.

### 2. Mode opératoire

La détermination des rapports Ca/P est effectuée par les méthodes analytiques décrites<sup>1</sup>; pour les ions  $\text{PO}_4^{---}$  cependant, la méthode spectrophotométrique au bleu de molybdène est remplacée par une autre, plus précise: après dissolution en milieu acide, la solution des phosphates est passée sur un échangeur d'ions, puis  $\text{H}_3\text{PO}_4$  titré potentiométriquement.

Les courbes thermogravimétriques sont obtenues avec deux thermobalances Chévenard, construites par Sadamel, l'une à enregistrement photographique, de sensibilité 1 g (type TB 21), et l'autre à enregistreur photo-mécanique, de sensibilité 0,3 g (type PBV-B).

La vitesse de chauffage est  $2,5^\circ\text{C}$  par minute et la température maximum  $1000^\circ\text{C}$ .

Les courbes d'analyse thermique différentielle sont obtenues par un instrument construit à l'institut de Minéralogie de l'Université de Berne\*, composé d'un four vertical atteignant  $1200^\circ\text{C}$ , d'un programmeur Borel (Peseux) pour des vitesses de chauffage de  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  ou  $30^\circ\text{C}$  par minute, d'un porteur d'échantillons à 3 trous équipé d'un couple chrome-alumel pour mesurer la différence de température entre échantillon et étalon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'un couple Pd-Pd/Pt pour mesurer la température de l'échantillon, et d'un enregistreur photo-

<sup>1</sup> P. LERCH et C. VUILLEUMIER, *Chimia* 18 (1964) 20.

<sup>2</sup> J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and Its Compounds*, Interscience Publ., 1958, p. 530.

<sup>3</sup> R. WALLAEYS, Thèses de la Faculté des Sciences, Université de Paris, n° 350 (1952).

<sup>4</sup> M. J. DALLEMAGNE, *Bull. Acad. Roy. Med.* (Belgique) 1 (1961) 749.

<sup>5</sup> P. W. ARNOLD, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 1061.

<sup>6</sup> W. F. NEUMAN et M. W. NEUMAN, *The Chemical Dynamics of Bone Mineral*, University of Chicago Press, 1958, p. 43.

<sup>7</sup> D. CARLSTRÖM, *Acta Radiolog. Suppl.* 121 (1955) 12.

\* Nous remercions le Professeur NIGGLI, directeur de cet institut, pour avoir mis à notre disposition l'une des thermobalances et l'analyseur thermique différentiel.

3. Résultats obtenus

Les figures 1 et 2 concernent respectivement les microcristaux ( $d_c \approx 300 \text{ \AA}$ ) de HYAP ( $\text{Ca/P} = 2,10 \pm 0,05$ ) et de TCPH ( $\text{Ca/P} = 1,90 \pm 0,05$ ). Au bas, les courbes de TG sont la moyenne de six préparations différentes, les lignes traitillées donnant la fluctuation observée, lorsque toutes les courbes coïncident à  $100^\circ\text{C}$ . En haut, les courbes de DTA sont aussi la moyenne des six préparations; comme les valeurs mesurées sont essentiellement relatives et dépendent de facteurs expérimentaux de contrôle malaisé (tassement, masse), l'indication de la fluctuation a été jugée superflue; les pics dirigés vers le haut indiquent des effets exothermiques, ceux vers le bas, des effets endothermiques. La courbe inférieure concerne le premier chauffage et la supérieure, un second chauffage de l'échantillon qui doit faire apparaître les mouvements de la courbe indépendants du comportement chimique ou dus à des transformations réversibles.

Jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ , les courbes de TG sont les mêmes pour HYAP et TCPH. Dès cette température, la courbe de HYAP reste lentement ascendante alors que celle de TCPH présente un brusque saut entre  $700$  et  $750^\circ\text{C}$  qui correspond sensiblement au départ de  $\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ . Pour les préparations intermédiaires, avec  $\text{Ca/P} \approx 2,0$ , le saut caractéristique de TCPH apparaît, mais sa hauteur est d'autant plus faible que le rapport  $\text{Ca/P}$  est plus élevé.

Les courbes de DTA, de HYAP et de TCPH sont assez semblables jusqu'à environ  $500^\circ\text{C}$ ; au-dessus, alors que la courbe de HYAP est monotone, celle de TCPH montre un pic très net entre  $700$  et  $750^\circ\text{C}$ . Quant aux courbes de DTA de second chauffage, elles coïncident assez bien.

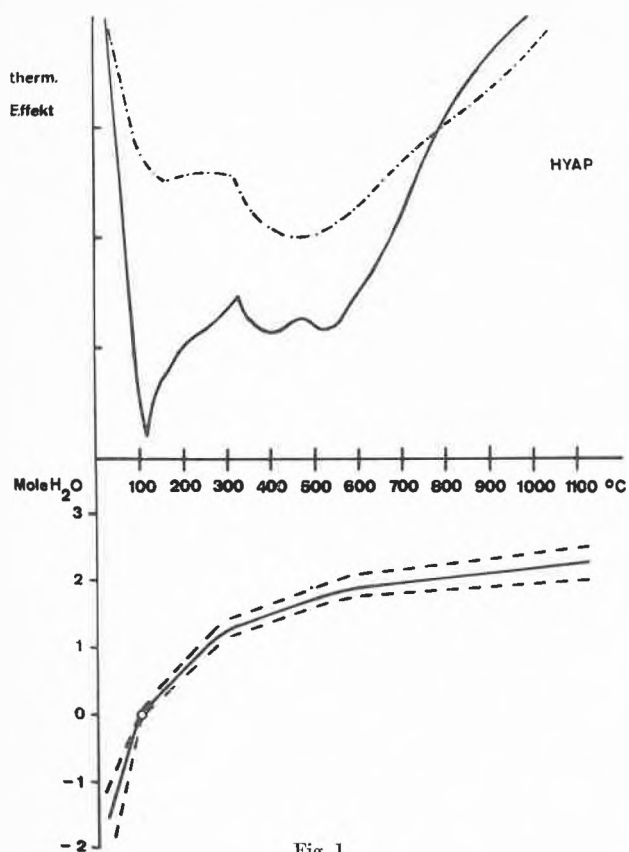


Fig. 1

graphique. La vitesse de chauffage de  $30^\circ\text{C}$  par minute a été choisie.

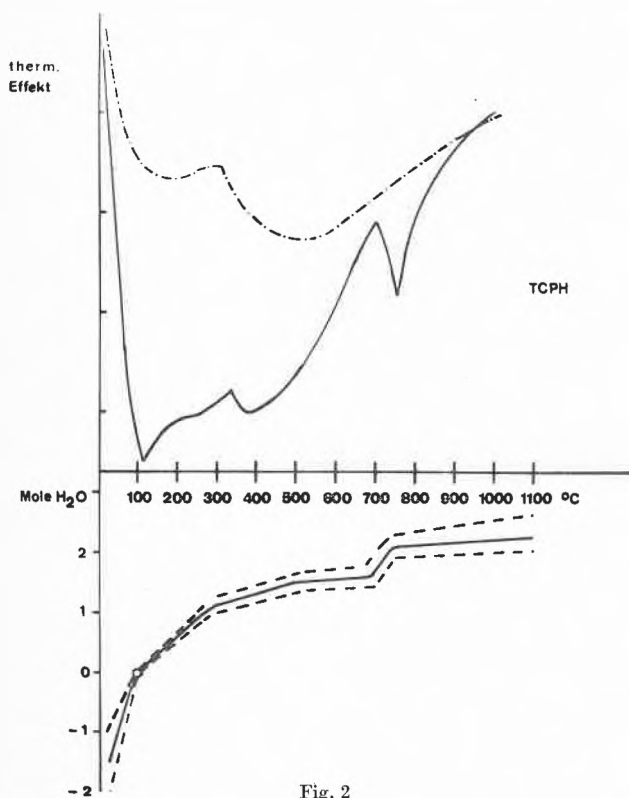


Fig. 2

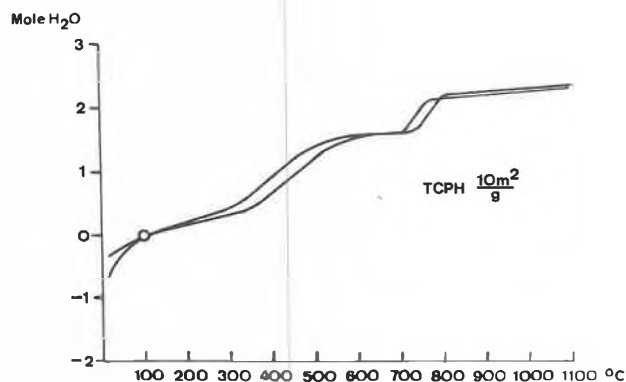


Fig. 3

La fig. 3 concerne deux préparations à cristaux plus gros ( $d_c \approx 2000 \text{ \AA}$ ) de TCPH ( $\text{Ca/P} = 1,95$ ); aux basses températures surtout, les courbes sont plus nettes; un saut prolongé correspondant au départ de  $1,5 \text{ H}_2\text{O}$  apparaît. Le saut entre  $700$  et  $750^\circ\text{C}$  est très brusque.

La fig. 4 concerne quelques microcristaux ( $d_c \approx 300 \text{ \AA}$ ) dont le rapport  $\text{Ca/P}$  est bas ( $1,78 \pm 0,05$ ). Les courbes de TG et de DTA se distinguent déjà des précédentes

dès 300°C, avec un saut assez net qui apparaît entre 400 et 500°C et correspond à  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Au-dessus de 500°C; l'élimination d'eau se ralentit, mais atteint  $1\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à 1000°C, contrairement à HYAP, et à TCPH (saut brusque excepté).

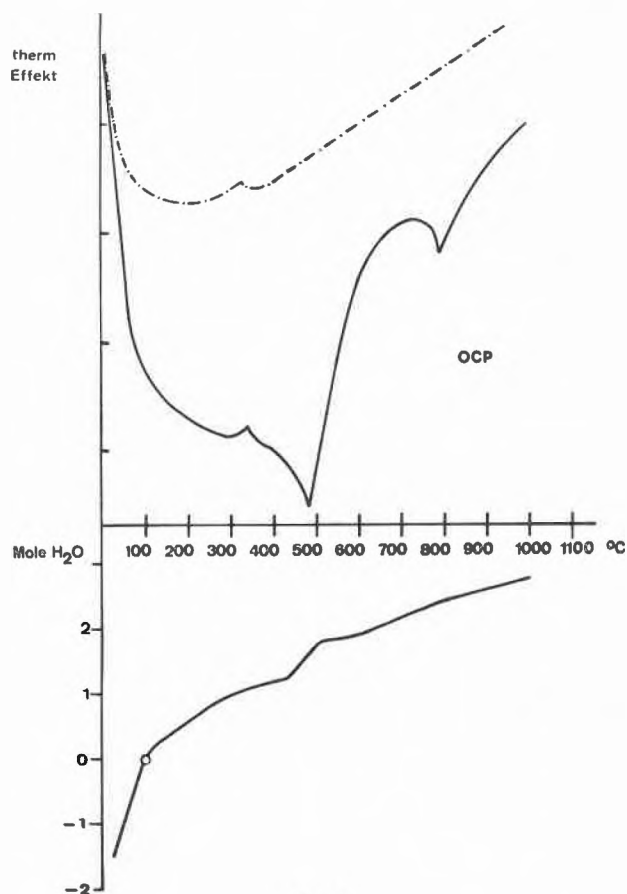


Fig. 4

Ces données expérimentales montrent:

1. Jusqu'à 100°C, 1 à 2  $\text{H}_2\text{O}$  sont éliminés rapidement pour les microcristaux, et seulement  $\sim \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  pour les cristaux plus gros: il s'agit d'eau adsorbée.

2. De 100 à 300°C, les microcristaux dégagent encore rapidement  $\sim 1\text{H}_2\text{O}$ , alors que les plus gros n'en donnent que très peu; c'est encore de l'eau adsorbée.
3. De 300 à 700°C, les microcristaux perdent un peu moins d'une molécule d'eau, de même que les plus gros. Il semble qu'il s'agisse d'eau de constitution et pourrait correspondre à la formation de pyrophosphate dans le cas de TCPH.
4. Pour TCPH, le  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  qui se dégage entre 700 et 750°C est certainement de l'eau de constitution, car le diagramme de diffraction aux rayons X change, la structure est hexagonale avant le saut et au contraire rhomboédrique après: il se forme du phosphate tricalcique anhydre  $\beta$  (TCPB). Au-dessus de 750°C, la perte de poids est très faible.
5. Pour HYAP, dès 700°C, la perte de poids est lente, mais aucune transformation chimique n'est révélée par un changement de diagramme de diffraction; contrairement au cas de TCPH, à 1000°C, la structure est toujours hexagonale.
6. Pour les microcristaux aux rapports Ca/P inférieurs à 1,85, les courbes de DTA et de TG sont différentes de celles obtenues pour HYAP et TCPH, malgré l'identité de structure aux rayons X.

#### 4. Conclusions

La méthode thermique présente l'avantage de permettre de distinguer entre différentes variétés de préparations microcristallines de phosphates calciques de l'os, ce que confirment les diagrammes à rayons X faits à haute température.

Pour formuler un mécanisme, d'autres investigations plus poussées sont encore nécessaires.

Ce travail n'a été possible que grâce aux subventions du Fonds National de la Recherche Scientifique que nous remercions vivement pour son aide.

P. LERCH et C. VUILLEUMIER

Laboratoire de Radiochimie de l'Institut de Chimie Anorganique, Université de Berne

## Darstellung von substituierten 2-Pyrazolinen durch Addition von $\beta$ -Lactonen an Azine\*

$\beta$ -Propiolacton reagiert mit konjugierten Dienen nach Art der Diels-Alder-Addition<sup>1</sup>. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf Azine erwarteten wir Perhydro-pyrazolino[1,2-a]pyrazol-dicarbonsäuren, in Analogie

zur Addition von Maleinimiden<sup>2</sup> und Maleinanhydrid<sup>3</sup> an Benzaldazine.

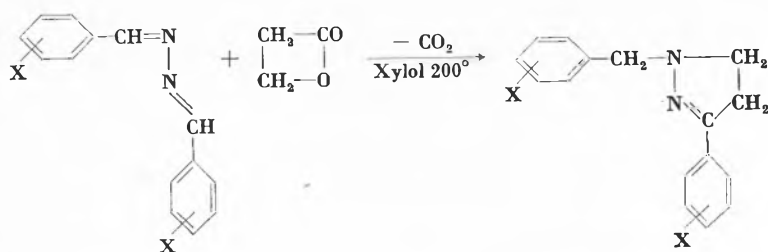
Überraschenderweise gab die Umsetzung von Benzaldazin und kernsubstituierten Benzaldazinen mit  $\beta$ -

\* Vorgetragen auf der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 10. Oktober 1964 in Zürich.

<sup>1</sup> T. L. GRESHAM, J. E. JANSEN und F. X. WERBER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 609.

<sup>2</sup> T. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL; eine Kurze Mitteilung darüber erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

<sup>3</sup> Zusammenfassung: W. L. MOSBY, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen*, Part 1, p. 216 (New York 1961).



X =	Ausbeute in % der Theorie	Smp. unkorrigiert	Umkristallisiert aus
H	37	94,5– 96 °	<i>i</i> -PrOH
<i>p</i> -Cl	15	106 –108 °	CH <sub>3</sub> OH
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	30	119 –120,5 °	Cyclohexan
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	16	109,5–110 °	<i>i</i> -PrOH
<hr/>			
H Hydrochlorid	86,5	155,5– 95 °	<i>i</i> -PrOH

Propiolacton unter den für die Reaktion mit Dienen üblichen Bedingungen, nämlich Erhitzen in Xylol im Rohr auf 200°, Addukte, welche Anlagerungsprodukte einer Äthylengruppe an die betreffenden Azine darstellen, nämlich 1-Benzyl-3-phenyl-2-pyrazoline<sup>4</sup>.

Die angenommene Struktur stützt sich auf das IR-Spektrum, die chemischen Eigenschaften, und für die unsubstituierte Grundsubstanz (X = H), den Identitätsnachweis mit einem Präparat, das in unseren Laboratorien bereits früher durch Pyrolyse des verseiften Additionsproduktes von Acrylester an Benzaldazin erhalten worden war<sup>5</sup>. Dieser Strukturbeweis wurde erhärtet

durch die Identität mit einem aus Benzylsydnon dargestellten Produkt<sup>6</sup>.

Die neue Methode liefert nur mäßig gute Ausbeuten, doch ist dabei zu bedenken, daß auch für die Darstellung der 1-Benzyl-3-phenyl-2-pyrazoline aus Aminosäuren über Sydnone als fünfstufiger Synthese das gleiche gilt<sup>6</sup>.

Die erhaltenen 2-Pyrazoline sind einsäurige Basen; ihre Salze lassen sich leicht kristallin erhalten, sind aber schwer in Wasser löslich. Wir versuchten, unser unsubstituiertes Produkt (X = H) zu hydrieren, was aber weder katalytisch noch mit Lithiumalanat gelang, selbst nicht in siedendem Dioxan. Bei Behandlung mit Wasserstoff in Acetanhydrid am Pd-Kohle-Kontakt wurde nur die Benzylgruppe gegen Acetyl ausgetauscht. Das in 83,9% der Theorie erhaltene 1-Acetyl-3-phenyl-2-pyrazolin (Smp. 131 bis 133,5°; aus Cyclohexan) ist bereits durch Isomerisierung von 3-Phenyl-5-pyrazolin und darauffolgende Acetylierung hergestellt worden<sup>7</sup>.

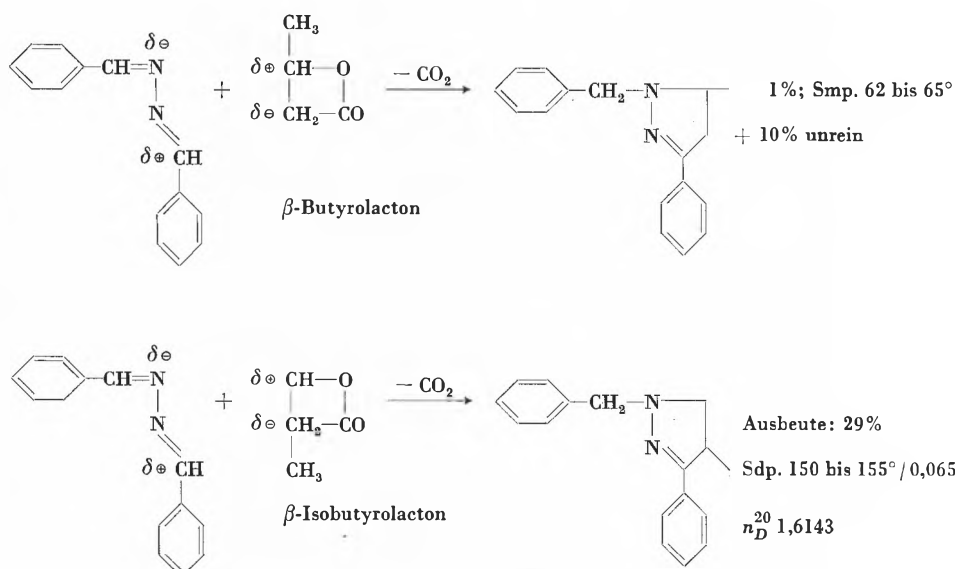
Bei der Anlagerung substituierter  $\beta$ -Lactone an Benzaldazin war die Reaktionsfähigkeit deutlich von der Stellung des Substituenten abhängig.  $\beta$ -Butyrolacton lieferte mit nur 1% Ausbeute reines Methyl-benzyl-phenyl-pyrazolin, neben weiteren 10% eines mit einer sauerstoffhaltigen Substanz verunreinigten Produktes. Das Iso- $\beta$ -butyrolacton gab dagegen das isomere trisubstituierte Pyrazolin in 29prozentiger Ausbeute; ein sauerstoffhaltiges Nebenprodukt konnte leicht durch Säulenchromatographie abgetrennt werden.

<sup>4</sup> Schweizerische Patentanmeldung der Siegfried AG vom 26. Mai 1964, Erfinder: T. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL.

<sup>5</sup> M. HÄRING und T. WAGNER-JAUREGG, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 852.

<sup>6</sup> R. HUISGEN, H. GOTTHARDT, R. GRASHEY und R. SCHMIDT, *Angew. Chem.* 74 (1962) 30. Wir danken Herrn Professor HUISGEN für die Überlassung des Vergleichspräparats.

<sup>7</sup> I. I. GRANDBERG, *Zhurn. Obsh. Khim.* 31 (1961) 2793; *Chem. Abstr.* 56 (1962) 7299a.



Diese Daten lassen sich damit vereinbaren, daß beim  $\beta$ -Isobutyrolacton die Polarisierung im Sinne einer erhöhten negativen Ladung am  $\alpha$ -C durch den induktiven Effekt des Methyls erleichtert wird und ebendieses  $\alpha$ -C sich in einem nucleophilen Angriff an das positivierete Kohlenstoffatom des Benzaldazin anlagert. Diese Polarisierung ist beim  $\beta$ -Butyrolacton durch den induktiven Effekt der  $\beta$ -Methylgruppe abgeschwächt, was die Anlagerung erschwert. Daneben spielt wahrscheinlich die sterische Hinderung durch die Methylgruppe bei der Addition bezüglich der Ausbeute eine Rolle.

Die angenommene Stellungsanordnung der Methylgruppe in unseren trisubstituierten Pyrazolinen bedarf allerdings noch der Erhärtung durch eine unabhängige Synthese.

Die hier mitgeteilten Reaktionen stellen unseres Wissens die ersten Additionen von Dienophilen an Azine in deren 1,3-Stellung dar.

L. ZIRNGIBL und T. WAGNER-JAUREGG  
Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen

### Chronique Chronik Cronaca

#### Ehrungen

*Marcel-Benoist-Preis.* Der Jahrespreis 1963 der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung ist Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, Professor für anorganische Chemie an der ETH in Zürich, zuerkannt worden. Professor SCHWARZENBACH hat durch seine grundlegenden Arbeiten über Metallkomplexe zur Deutung des Verhaltens vieler Spurenelemente im biologischen Geschehen beigetragen und der analytischen Chemie durch vielseitig anwendbare Meßverfahren sehr große Dienste geleistet. Eine eingehendere Würdigung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit ist anlässlich seines 60. Geburtstages in *Chimia 18* (1964) 111 erschienen.

*Arnold-Eucken-Medaille und Arnold-Eucken-Preis.* Im Rahmen des Jahrestreffens 1964 der Verfahrens-Ingenieure in Basel wurde die von der Forschungs-Gesellschaft Verfahrenstechnik e. V. gestiftete Arnold-Eucken-Medaille an Prof. Dr.-Ing. H. HAUSEN, Hannover, in Würdigung seiner Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Thermodynamik und Stofftrennung verliehen. Den von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI gestifteten Arnold-Eucken-Preis erhielt Dr. sc. techn. W. STRAUMANN, Basel, in Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung neuer Verfahren zur Messung des Wärmeleitvermögens von Flüssigkeiten und Gasen.

*Der Preis der Schweizerischen Nationalliga für Krebsforschung und Krebsbekämpfung* des Jahres 1964 wurde Professor J. LINDENMANN, Zürich, für seine tierexperimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Tumorummunität zugesprochen. Einen Anerkennungspreis erhielt Dr. H. KÄSER, Bern, für biochemische Untersuchungen von Stoffwechselprodukten bei der Diagnose gewisser menschlicher Tumoren.

*Ernst-Späth-Preis.* Prof. Dr. O. HOFFMANN-OSTENHOF, Wien, wurde für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Enzymologie mit dem Ernst-Späth-Preis 1964 ausgezeichnet.

*Der Physik-Preis 1964* der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurde an PD Dr. J. ZÄHRINGER, Heidelberg, verliehen für seine experimentellen Arbeiten zum massenspektroskopischen Nachweis kleinster Edelmengen.

*Heinz-Karger-Preis.* Die Dr.-Heinz-Karger-Gedächtnisstiftung in Basel hat im letzten Jahr erstmals einen Preis zur Erlangung einer hervorragenden wissenschaftlichen Arbeit ausgeschrieben. Als Thema wurde die Enzymologie leukämi-

scher Zellen gestellt. Der Stiftungsrat hat nun den mit 3000 Franken dotierten internationalen Preis den beiden amerikanischen Wissenschaftlern Dr. J. B. BLOCK und Dr. S. L. BONTING für ihre Arbeit über die Transport-ATPase bei gesunden und leukämischen Zellen zugesprochen.

Die ETH hat Dr. ADOLF KREBSER, Direktor und Mitglied des Geschäftsleitenden Ausschusses der J. R. Geigy AG in Basel, die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber verliehen in Anerkennung seiner großen Verdienste um die wissenschaftliche Forschung in der technischen Chemie, insbesondere seiner Leistungen auf dem Gebiet der synthetischen Farbstoffe und Arzneimittel, und in Würdigung seines steten Einsatzes für die Heranbildung und Förderung des akademischen Nachwuchses. Im vergangenen Jahr hat Dr. KREBSER bereits den Ehrendoktor der Medizinischen Fakultät der Universität Basel erhalten.

Prof. Dr. ALFRED FLEISCH, Universität Lausanne, ist zum Ehrenmitglied der Deutschen Physiologischen Gesellschaft und der Österreichischen Gesellschaft für Ernährungsforschung ernannt worden.

Prof. Dr. H. ZOLLINGER, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH in Zürich, ist zum «George Douglas Lecturer 1965» der Society of Dyers and Colourists ernannt worden. Er hat ferner den Levinstein Memorial Award der Society of Chemical Industry erhalten.

Die Medizinische Fakultät der Universität Basel verlieh die Würde eines Ehrendoktors an WALTER TH. J. MORGAN, Professor der Biochemie in London, für seine Untersuchungen an Blutgruppensubstanzen, die Wesentliches für die praktische Durchführung der Bluttransfusionen beigetragen haben.

*Universität Bern.* Der Lehrauftrag von Prof. Dr. WALTER MINDER, Extraordinarius für medizinische Strahlenphysik, wurde erweitert auf medizinische Strahlenphysik und Strahlenschutz.

*Universität Neuenburg.* Dr. CHRISTOPH ZINSTAGG wurde zum Lehrbeauftragten für industrielle Chemie ernannt.

*Universität Zürich.* Dr. RUDOLF FROESCH hat sich für das Gebiet der klinischen Biochemie habilitiert.

ETH. Dr. O. FLÖRKE, Privatdozent für Kristallchemie, ist zurückgetreten.

## Informations Informationen Notizie

### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 7. Januar: Dr. M. EIGEN (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen), Thema noch unbestimmt. – 21. Januar: Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei.

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 16. Dezember: Dr. I. UGI (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), Anwendungsbereich und Mechanismus von Vierkomponenten-Kondensationen mit Isonitrilen. – 6. Januar: Prof. Dr. W. LÜTTKE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Untersuchungen auf dem Gebiet der Indigo-Farbstoffe. – 20. Januar: Prof. Dr. U. HOFMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei.

*Kolloquium über Makromolekulare Chemie an der ETH, Zürich.* 3. Dezember: Dr. W. FUNKE (Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart), Strukturklärung vernetzter Makromoleküle. – 7. Januar: Dr. Ph. TEYSSE (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison), Structure and Properties of Polymeric Chelates.

*Internationale Farbtagung 1965.* Im Auftrage eines Internationalen Aktionsausschusses bestehend aus den Vertretern von vierzehn Ländern wird eine Internationale Farbtagung vorbereitet, die vom 1. bis 4. Juni 1965 in Luzern stattfinden soll. Sie ist dem Thema «Die Farbe aus wissenschaftlicher und praktischer Sicht» gewidmet und wendet sich an alle, die wissenschaftlich und praktisch an der Farbe interessiert sind. Die Vorträge werden unter den acht folgenden Leitthemen zusammengefaßt: Farbphysiologie, Farbmetrik und Farbsysteme, Farbmeßtechnik, Farbproduktion, Farbgebung, Farbe und Kunst, Farbgestaltung, Farbuunterricht. Ein provisorisches Programm steht bereits zur Verfügung und kann bezogen werden beim Sekretariat des Organisations-Komitees für die internationale Farbtagung 1965, Seefeldstraße 301, 8008 Zürich.

*Kolloquien der IAEO.* Die Internationale Atomenergie-Organisation in Wien führt die beiden folgenden wissenschaftlichen Kolloquien durch, an denen auch schweizerische Fachleute teilnehmen können: *Kolloquium über die Physik und Chemie der Spaltung* vom 22. bis 26. März 1965 in Salzburg. *Kolloquium über die Forschung mit pulsierten Neutronen* vom 10. bis 13. Mai 1965 in Karlsruhe. Für weitere Auskünfte und detaillierte Programme wende man sich an das Bureau des Eidgenössischen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Efingerstraße 55, 3003 Bern, welches auch die Anmeldungen entgegennimmt.

*Euchem-Konferenzen.* Nachdem in den Vereinigten Staaten seit längerer Zeit die Gordon-Research-Konferenzen zur Behandlung spezieller wissenschaftlicher Probleme in kleinerem Kreis mit großem Erfolg durchgeführt werden, sollen ähnliche Veranstaltungen künftig auch in Europa stattfinden. Diese Tagungen, deren Teilnehmerzahl höchstens 100 betragen soll, werden Euchem-Konferenzen heißen. Für 1965 sind zunächst drei solche Konferenzen vorgesehen: 1. Hochtemperaturchemie, vom 26. bis 30. April in Schloß Elmau (Oberbayern). 2. Electron Spin Resonance, vom 28. März bis 2. April im Royal Agricultural College, Cirencester (England). 3. Mass Spectrometry, vom 9. bis 12. September in Sarlat (Dordogne, Frankreich). Interessenten, die an der Konferenz über Hochtemperaturchemie teilzunehmen wünschen, werden gebeten, dies bis spätestens zum 10. Januar 1965 der GDCh-Geschäftsstelle,

Postfach 9075, 6000 Frankfurt am Main, mitzuteilen, wo auch Auskunft über die übrigen Konferenzen erteilt wird. Die Tagungsgebühr beträgt DM 100,-. Für Aufenthalts- und Verpflegungskosten sind für die gesamte Tagung etwa DM 130,- bis 150,- anzusetzen. Da die Teilnehmerzahl begrenzt ist, wird ein Komitee darüber beraten, wer aus dem Kreise der Interessenten zur Tagung eingeladen wird.

*Die London International Engineering Exhibition 1965* findet vom 21. bis 30. April 1965 statt. Auskunft erteilt F. W. BRIDGES, Commonwealth House, 1-19 New Oxford Street, London W. C. 1.

*2. Internationaler Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparatebau und Automatisierung CHISA 1965.* Die Tschechoslowakische Wissenschaftliche und Technische Gesellschaft und die Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften veranstalten diese Tagung vom 12. bis 19. September 1965 in Marienbad. Adresse: Organisationskomitee des 2. Internationalen Kongresses CHISA, P. O. Box 63, Prag (Tschechoslowakei).

*Das Jahrestreffen 1965 der Verfahrens-Ingenieure* wird in der Zeit vom 28. September bis 1. Oktober 1965 in Nürnberg stattfinden. Näheres durch die Verfahrenstechnische Gesellschaft, VDI, 4 Düsseldorf 10, Postfach 10250.

*Der 4. Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen* findet in der Zeit vom 15. bis 24. Juni 1966 in Olympia (London) aus Anlaß der Internationalen Ausstellung für Chemie- und Erdöl-Technik statt. Das Hauptthema des Kongresses, «Technologische und ökonomische Zusammenhänge in Produktionsanlagen» soll in sechs Symposien behandelt werden. Anmeldungen für Vorträge sind bis Februar 1965 zu richten an die Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W. 1, welche die Vorbereitung dieses Kongresses übernommen und soeben eine Vorankündigung herausgegeben hat.

*Trivialnamenkartei.* Die Redaktion des *Chemischen Zentralblattes* gibt im Verlag Chemie, Weinheim, in Karteiform eine Sammlung von Trivialnamen organischer Verbindungen mit definierter Summenformel und geklärter Struktur heraus. Jede Karte enthält: 1. den deutschen Trivialnamen, 2. den entsprechenden englischen Namen, 3. gegebenenfalls weitere übliche Trivialnamen der Verbindung, die jedoch auch ihre eigenen Karten haben, 4. Strukturformel (gegebenenfalls mit Angabe der Stereochemie), 5. Summenformel, 6. Literaturstellen, an denen weitere Informationen über die betreffende Verbindung zu finden sind. Vorläufig sind 8000 Karten im Format Din A7 in acht Kartons zum Preise von DM 280,- erhältlich. Ergänzungslieferungen werden angeboten werden, wenn mindestens 500 neue Eintragungen vorliegen.

*The Encyclopaedic Dictionary of Physics.* Im Verlag Pergamon Press, Oxford, ist dieses neunbändige internationale Werk erschienen, an dem über 3000 Fachgelehrte der ganzen Welt mitgearbeitet haben. Jeder Artikel ist in sich abgeschlossen und enthält Literaturangaben, die dem Leser die wichtigsten Quellen zum eingehenden Studium des betreffenden Begriffes angeben. Über 15000 Stichworte aus der Physik und deren Randgebiete werden behandelt. Das reich illustrierte Werk kostet insgesamt 106 Pfund. Die Herausgabe von Ergänzungsbänden ist vorgesehen.

**Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes**

**Reservieren Sie sich den 6. Februar 1965 für die Generalversammlung und Wintertagung 1965!**

Der Vorstand der Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat beschlossen, die Generalversammlung und Wintertagung 1965 mit Jahresessen am Samstag, den 6. Februar 1965, in Basel durchzuführen. Als Thema der Tagung wurde

**Sicherheit in der Chemischen Industrie**

gewählt. Das detaillierte Programm wird im Januar-Heft bekanntgegeben. Den Mitgliedern wird eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich beim Sekretariat des SChV, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich.

**Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi**

**Basler Chemische Gesellschaft**

Sitzung vom 5. März 1964

A. MEYER (Ciba Photochemie AG, Forschungsdepartement, Fribourg), *Das Silberfarbbleichverfahren und seine Anwendung in der Farbphotographie*

Die heute allgemein üblichen farbphotographischen Verfahren, die auf der chromogenen Entwicklung beruhen, gehen auf FISCHER und SEGRIST (1911) zurück. Sie konnten jedoch erst um die Mitte der dreißiger Jahre soweit verbessert werden, daß eine kommerzielle Einführung möglich war. Bei der chromogenen Entwicklung werden die Farbstoffe während der Entwicklung gebildet. Als Entwickler wird dabei ein Derivat des Paraphenylendiamins verwendet, das in alkalischer Lösung das belichtete Halogensilber zu metallischem Silber reduziert und gleichzeitig zu einem reaktionsfähigen Zwischenprodukt oxydiert wird. Dieses kuppelt mit an sich farblosen Farbkomponenten, die reaktionsfähige Methylengruppen aufweisen, zu den gewünschten drei Farbstoffen Blaugrün, Purpur und Gelb. Die Farbkomponenten sind diffusionsfest je in einer Schicht eines mehrschichtigen Materials eingelagert, so daß die drei Farbstoffe unabhängig voneinander gebildet werden können. Das Halogensilber der einzelnen Schichten ist geeignet sensibilisiert: Die rot empfindliche Schicht enthält eine Farbkomponente für Blaugrün, die grün empfindliche Schicht ergibt ein purpur gefärbtes Teilbild, und die blau empfindliche Schicht registriert den Gelbanteil (subtraktive Farbwiedergabe und komplementäre Sensibilisierung).

Die durch chromogene Entwicklung erzeugten Farbstoffe weisen jedoch eine bescheidene Lichtechtheit auf; außerdem wird die Wiedergabe reiner Farbtöne infolge der Bildung von gefärbten Nebenprodukten erschwert.

Das Silberfarbbleichverfahren bietet die Möglichkeit, diese Nachteile zu vermeiden. Die ersten Versuche in dieser Richtung hat SCHINZEL 1905 veröffentlicht; die technische Realisierung bot jedoch große Schwierigkeiten. Im Prinzip werden an Stelle von Farbkomponenten Azofarbstoffe von hoher Reinheit und Lichtechtheit diffusionsfest in die drei Teilschichten eingelagert. Diese Schichten enthalten wie beim chromogenen Prozeß geeignet sensibilisiertes Halogensilber. Nach der Belichtung folgt die Entwicklung in einem Entwickler, wie er für schwarzweiße Filme üblich ist (z. B. auf der Basis Metol-Hydrochinon). Die in jeder Schicht gebildeten Silberbilder dienen in einer weiteren Verfahrensstufe zum bildmäßigen Ausbleichen der überschüssigen Azofarbstoffe. Dabei werden die Farbstoffe reaktiv gespalten und das Silber oxydiert. Die dazu notwen-

digen Protonen stellt ein stark saures Milieu zur Verfügung (z. B. verd. Salzsäure). Das Redoxpotential

$$E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,799 \text{ Volt}$$

wäre für den Ablauf des Prozesses viel zu positiv; durch Zusatz von Komplexbildnern wie Thioharnstoff (tu) können jedoch lösliche Silberionenkomplexe gebildet werden, die bezüglich des Redoxpotentials wesentlich günstiger liegen, wie:

$$E^0_{\text{Ag}/(\text{Ag tu}_3)^+} = 0,027 \text{ Volt.}$$

Die Bleichreaktion wird durch kleine Mengen organischer Katalysatoren wesentlich beschleunigt. Wirksam sind besonders Azine, die Leukoformen bilden können, z. B. 2,3-Dimethylchinoxalin, 2-Amino-3-oxy-phenazin oder substituierte Naphthazine. Diese werden entweder dem Bleichbad oder dem Entwickler zugesetzt. Die Berücksichtigung der Diffusionsverhältnisse ist wesentlich; wenn die Leukoverbindung zu leicht diffundiert, ergeben sich Farbverfälschungen infolge Bleichung der benachbarten Schichten.

Brauchbare Azofarbstoffe müssen zahlreiche, teilweise einander widersprechende Bedingungen erfüllen, wie: geeignete spektrale Absorption, leichte Bleichbarkeit und gute Löslichkeit, Diffusionsfestigkeit und Lichtechtheit. Für Gelb und Purpur können Disazofarbstoffe verwendet werden, die aus zwei über eine Harnstoffbrücke verbundenen Molekülen eines Monoazofarbstoffes bestehen. Die so bewirkte Molekülvergrößerung erhöht die Diffusionsfestigkeit. Blaugrüne Disazofarbstoffe von geeigneter Konstitution sind ohne weitere Maßnahmen diffusionsfest.

Die Verarbeitung eines Silberfarbbleichmaterials umfaßt neben der Entwicklung und der Farbbleichung noch die Entsilberung. Dabei wird zunächst das überschüssige Silber oxydiert (z. B. in einem Bad auf der Basis von Kupfersalzen, kombiniert mit Salzsäure und Alkalihalogenid); anschließend werden die Silbersalze mit Thiosulfat ausfixiert. Die Dauer der Naßverarbeitung beträgt z. B. bei Ilchome-Print, das kürzlich in den Handel gebracht wurde, etwa 45 Minuten bei 24 °C.

Das Silberfarbbleichverfahren stellt einen Direktpositivprozeß dar, d. h. von einer positiven Vorlage wird ein positives Bild erhalten. Infolge der hohen Lichtabsorption der Azofarbstoffe ist der Prozeß nur für Kopiermaterial verwendbar, da für Aufnahmezwecke die Lichtempfindlichkeit ungenügend wäre.

Andererseits absorbieren die Farbstoffe das an den Halogensilberkörnern gestreute Licht. Dies erhöht die Schärfelistung beträchtlich. Messungen der Kontrastübertragungsfunktion

durch Miss STAPLETON, Ilford Limited, haben ergeben, daß Cilchrome-Print in dieser Hinsicht ungefähr einem schwarzweißen Bromsilberpapier entspricht. Chromogen entwickelte Schichten liegen in dieser Hinsicht wesentlich ungünstiger.

Auffällig ist der Gewinn bezüglich der Lichtechtheit, die besonders für Bilder in Schaufenstern und Ausstellungen wichtig ist. Cilchrome-Print weist bei der Bewertung nach dem Blaumaßstab, wie er in der Textilindustrie verwendet wird, die Lichtechtheitsnote 6 auf (Xenotest). Dabei ist 1 die schlechteste und 8 die beste Note. Chromogene Verfahren erreichen bei diesem Test nur etwa die Lichtechtheitsnote 2.

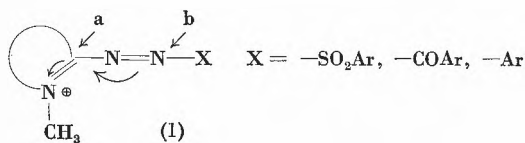
Das Silberfarbbleichverfahren kann auch zum Kopieren von Farbnegativen eingesetzt werden. Dabei wird das primär erhaltene Silberbild in einer Umkehrstufe in der Gradation gekehrt.

Autoreferat

Sitzung vom 25. Juni 1964

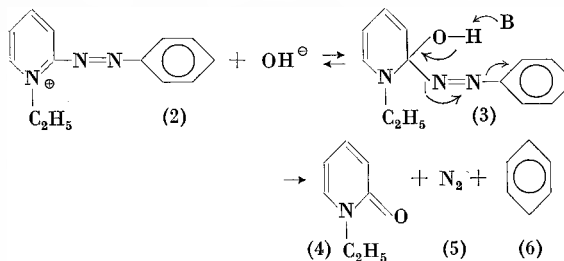
S. HÜNIG (Chemisches Institut der Universität Würzburg), Neues aus der Azochemie

Heterozyklische Azoquartärsalze vom Typ (1) werden leicht von Nucleophilen auf Weg a) oder b) angegriffen.



Nucleophiler Angriff auf Weg a)

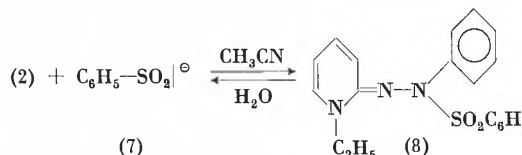
ist am Beispiel (2) mit Hydroxyionen studiert worden<sup>1</sup>.



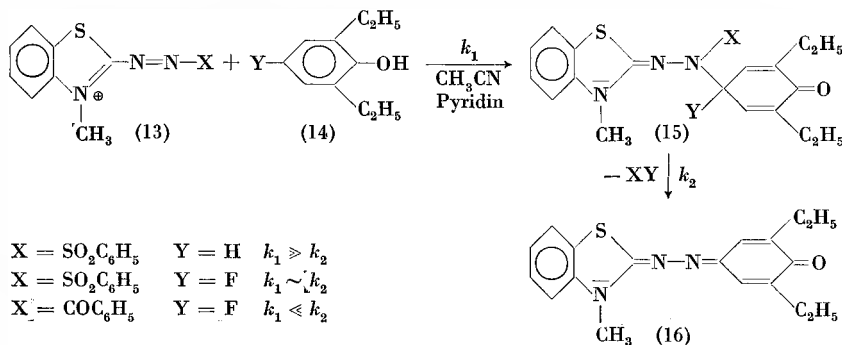
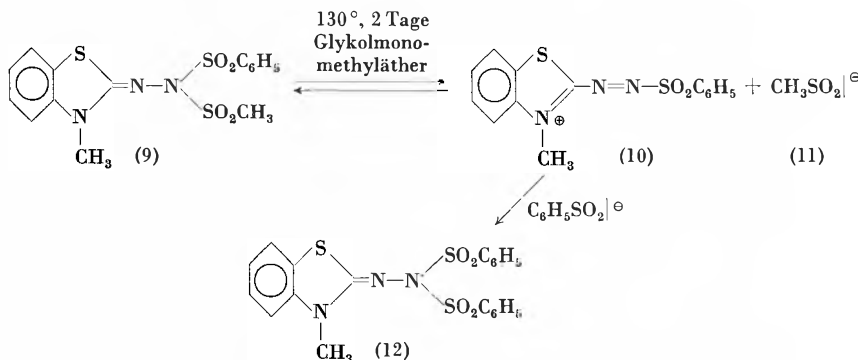
Die Produkte (4), (5) und (6) entstehen – wahrscheinlich in einer Fragmentierungsreaktion – im Verhältnis 1:1:1.

Nucleophiler Angriff auf Weg b)

erfolgt mit Sulfit- und Sulfinatanionen. In Abhängigkeit vom Heterozyklus und von X werden die Addukte mit verschiedener Leichtigkeit wieder rückläufig gespalten<sup>1</sup>. So liegt das



Gleichgewicht zwischen (2) und (7) in Acetonitril praktisch ganz auf der Seite des Adduktes (8). Zusatz von 5 bis 20% Wasser bewirkt weitgehende Dissoziation zu (6) und (7), wofür wahrscheinlich die spezifische Solvatation von (7) verantwortlich ist. Selbst die außerordentlich stabilen Addukte<sup>2</sup> vom Bissulfonyltyp (9) und (12) stehen mit den Komponenten (10) und (11) im Gleichgewicht, wie der Austausch der Sulfinatreste verrät [vgl. auch Reaktion von (12) mit aromatischen Aminen (s. u.)].



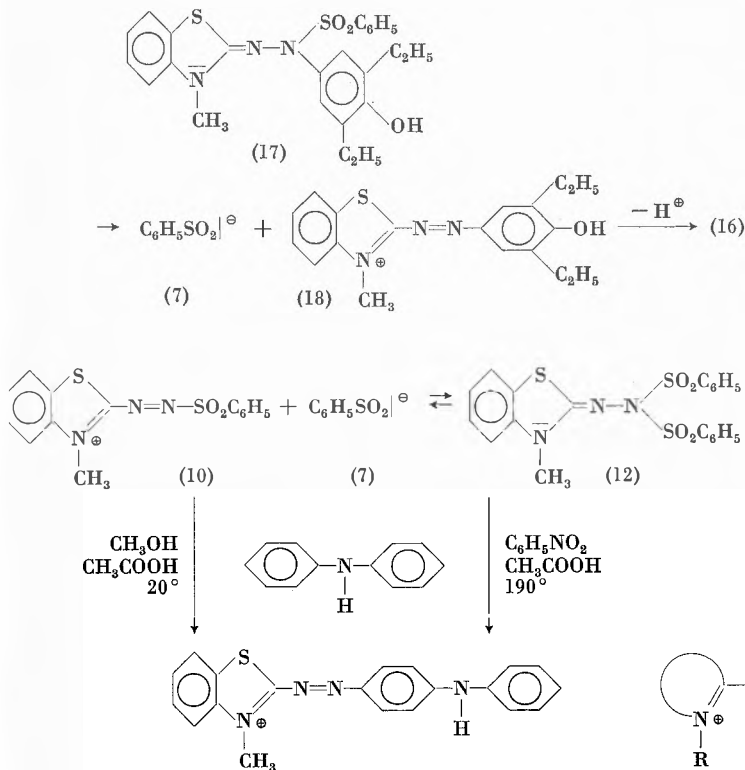
X = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    Y = H    k<sub>1</sub> ≫ k<sub>2</sub>  
 X = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    Y = F    k<sub>1</sub> ~ k<sub>2</sub>  
 X = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    Y = F    k<sub>1</sub> ≪ k<sub>2</sub>

<sup>1</sup> W. KNEISE, Dissertation Universität Marburg 1963.

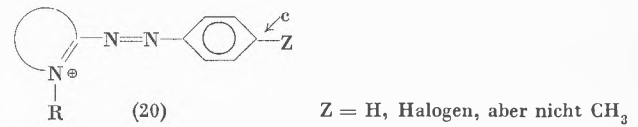
<sup>2</sup> G. KAUPP, Diplomarbeit Universität Würzburg 1964 und unveröffentlichte Versuche.

Von besonderer Bedeutung sind Additionen auf Weg b) mit nachfolgender Verdrängung von X. Diese ist möglich, wenn ein neues mesomeres System entsteht. Hierzu gehört die oxydative Kupplung von heterozyklischen Sulfonylhydrazonen auf Phenole und Amine<sup>3</sup>, die an den Azoquartärsalzen vom Typ (1), X = SO<sub>2</sub>R, angreift. Eine genaue kinetische Studie zeigt<sup>2</sup>, daß die Zweistufenreaktion zwischen (13) und (14) über das Addukt (15) mit sehr unterschiedlichen Teilgeschwindigkeiten verläuft, obwohl stets das gleiche Diazamerocyanin (16) entsteht.

Im Falle von X = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Y = H verwandelt sich das Primäraddukt (15) sehr rasch in das isolierbare (17), das über (18) den Farbstoff (16) liefert.



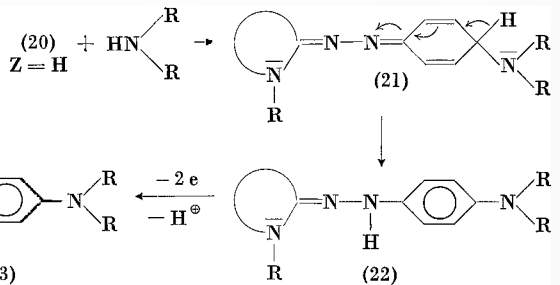
Die glatte Kupplung quartärer Diazosulfone, wie z. B. (10), mit aromatischen Aminen<sup>4</sup> bleibt unter den gleichen Bedingungen mit den Sulfinataddukten [z. B. (12)] völlig aus. Beim Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel kuppelt auch das Addukt (12) glatt, ein Zeichen für die thermische Spaltung zu (10)<sup>1</sup>.



Eine Sonderstellung nehmen Arylazoquartärsalze (20) ein, die im aromatischen Kern von primären oder sekundären Aminen nucleophil angegriffen werden können<sup>5</sup>. Dieser

*nucleophile Angriff auf Weg c)*

ist besonders für Z = H bemerkenswert. Die Reaktion verläuft so glatt, weil aus dem «Addukt» (21) der Wasserstoff nicht als Hydridion, sondern als Proton abgespalten wird («Reduzierende p-Substitution», vgl. Phenylhydroxylamin → p-Aminophenol). Damit entsteht die Hydrazinstufe (22), die spielend zum Farbsalz (23) dehydriert wird. Die Bildung tiefblauer Farbsalze bei der Oxydation von z. B. (24) in neutralem oder basischem Medium folgt dem gleichen Weg. Das zunächst entstehende Azoquartärsalz (25) kuppelt mit (24) zum Leukofarbstoff (26), der sogleich zu (27) dehydriert wird<sup>1</sup>. Auch die «Dimerisierung» von (25) mit Basen zu (27) gelingt, aber nur bei Anwesenheit von wenig (24), d. h. auf dem gezeigten Weg.

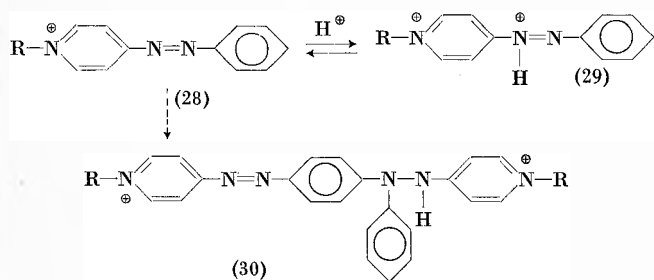


<sup>3</sup> S. HÜNIG, R.-D. RAUSCHENBACH und A. SCHÜTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 623 (1959) 191.

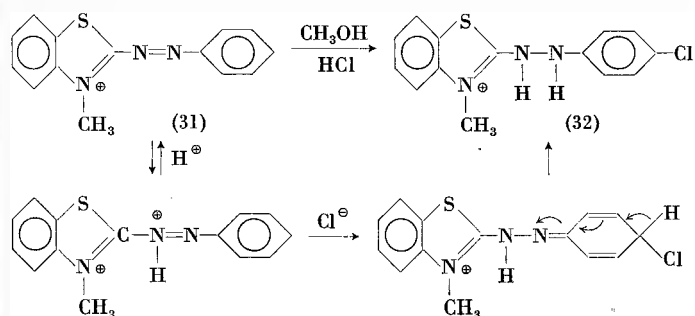
<sup>4</sup> H. GEIGER, Dissertation Universität Marburg 1961.

<sup>5</sup> H. BAUMANN und J. DEHNERT, *Chimia* 15 (1961) 163.

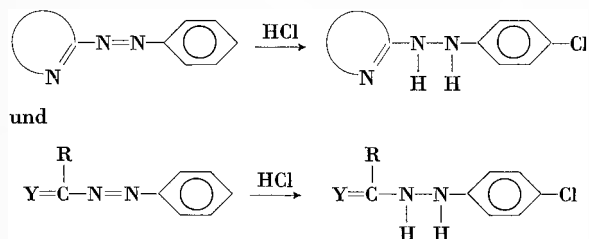
Entsprechend erfolgt die «Dimerisierung» von (28) in stark saurer Lösung. Hier steigert die Protonierung zu (29) die Nucleophilie des Phenylrestes so stark, daß mit Spuren der reduzierten Stufen schließlich (30) entsteht<sup>1</sup>. Die Dimerisierung von 4-Phenylazo-pyridin zu (30) (R = H) ist bekannt<sup>6</sup>.



Selbst das in protischen Solventien schwach nucleophile Chloridion wird vom protonierten Azoquartärsalz (z. B. 31) aufgenommen



men, wobei (32) entsteht<sup>1</sup>. Auf diese Weise sind die bekannten Reaktionen nach



Y: =O; =NOH; =NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
R: -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; -CH<sub>3</sub>; -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; -NH<sub>2</sub>

zu interpretieren<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> A. HANTZSCH und A. BURAWOY, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63 (1930) 1775.

<sup>7</sup> Literatur siehe Lit. 1.

Autoreferat

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 10. Oktober 1964 in Zürich

#### Geschäftlicher Teil

Das vollständige Protokoll des geschäftlichen Teils kommt in einem Supplementum zu *Helvetica Chimica Acta* zum Abdruck. Die nächste Winterversammlung findet am 20. Februar 1965 in Bern statt mit einem *Symposium über Reaktionsmechanismen*.

#### Wissenschaftlicher Teil

##### Hauptvortrag

W. SIMON (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Methoden der modernen organisch-chemischen Analytik*.

##### Kürzere Vorträge

L. MAIER (Monsanto Research S.A., Zürich), *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Thiophosphonsäuredihalogeniden, Thiophosphinsäurehalogeniden, tertiären Phosphinsulfiden und deren Reduktion zu den entsprechenden 3-wertigen Phosphorverbindungen*

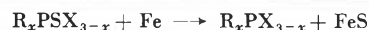
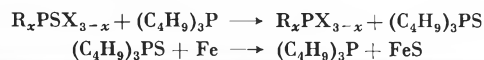
In der Arylierung von PSCl<sub>3</sub> in Gegenwart von Friedel-Crafts-Aktivatoren sind die Ausbeuten und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte stark vom angewandten Molverhältnis der Reaktionspartner, aber auch von der Reaktionszeit und der Temperatur abhängig<sup>1</sup>. Nach der allgemeinen Gleichung:



ist es möglich, sowohl die mono- als auch die di- und trisubstituierten aromatischen Verbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten herzustellen.

Um den Mechanismus dieser Arylierungsreaktion aufzuklären, wurden die Leitfähigkeiten und die <sup>31</sup>P chemischen Verschiebungen der AlCl<sub>3</sub>-Komplexe von PSCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PSCl<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSCl und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen. Die guten Leitfähigkeiten der ersten drei Komplexe (etwa in der Größenordnung von [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) lassen auf eine ionische Struktur schließen, während der Komplex (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS·xAlCl<sub>3</sub> ein Nichtleiter ist. Daraus und aus der Verschiebung der P=S-Bande im IR-Spektrum in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS·xAlCl<sub>3</sub> zu längeren Wellenlängen (von 637 cm<sup>-1</sup> auf 628 cm<sup>-1</sup>) ergibt sich, daß hier das AlCl<sub>3</sub> über den Schwefel an (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS gebunden ist. Die <sup>31</sup>P chemischen Verschiebungen stehen mit diesen Folgerungen im Einklang. So zeigen die ionischen AlCl<sub>3</sub>-Komplexe von PSCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PSCl<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSCl große chemische Verschiebungen im Vergleich zu den Ausgangsprodukten (PSCl<sub>2</sub><sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> - 84,8; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PSCl<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> - 109,1; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PS<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> - 89,9 p. p. m.), während die Additionsverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS·xAlCl<sub>3</sub> im Vergleich zu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS fast keine Verschiebung zeigt.

Die Reduktion der tertiären Phosphinsulfide zu den tertiären Phosphinen erfolgt mit Eisenpulver bei erhöhter Temperatur (250 bis 370°) quantitativ. Besitzen die tertiären Phosphinsulfide reaktive Gruppen, die ebenfalls mit Eisenpulver reagieren, wie z. B. in (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PS, so verwendet man hier mit Vorteil Tributylphosphin als Reduktionsmittel. Auch Thiophosphonsäure- und Thiophosphinsäurehalogenide werden durch Tributylphosphin in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden dreiwertigen Phosphorverbindungen reduziert. Da Tributylphosphinsulfid andererseits wieder mit Eisenpulver reduzierbar ist, ergibt sich folgender Kreisprozeß:



x = 1, 2, 3

<sup>1</sup> L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 120.

Autoreferat

W. SCHNEIDER und A. v. ZELEWSKY (Institut für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *ESR-Spektren von Kupfer-Pyridin-Komplexen\**

Die Elektronenspin-Resonanz-Spektren von Kupfer (II)-Pyridin-Komplexen zeigen eine gut aufgelöste Hyperfeinstruktur

\* Diese Arbeit wird an anderer Stelle in ausführlicher Form veröffentlicht werden.

Tabelle 1

Verbindung	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{Cu} \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$B_{Cu} \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$A_N \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$B_N \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
i	2,236	2,050	192,1	26	12,6	15,7
ii	2,290	2,050	161,5	21	11,2	13,1
iii	2,283	2,055	170,5	23	12,5	13,5
iv	2,283	2,055	166,4	25	12,5	15,1
v	2,274	2,066	173,4	22	11,2	13,5

tur, die einerseits dem Kernspin des Zentralions und andererseits den Kernspins der Stickstoffligandatome zugeordnet werden muß. Besonders übersichtliche und eindeutig interpretierbare Spektren wurden erhalten, wenn die Messungen an magnetisch verdünnten Einkristallen durchgeführt wurden, wobei die entsprechenden Cadmium(II)- oder Platin(II)-Komplexsalze als diamagnetische Verdünnungsmittel verwendet wurden.

In den fünf folgenden diamagnetischen Verbindungen war jeweils etwa 1% der  $Cd^{2+}$ - bzw.  $Pt^{2+}$ -Ionen durch  $Cu^{2+}$ -Ionen ersetzt worden, indem die Einkristalle in schwach kupferhaltigen Lösungen gezüchtet wurden.

- I.  $Pt(PyH)_4(NO_3)_2$
- II.  $Cd(PyH)_4(Ts)_2$
- III.  $Cd(PyCH_2)_4(Ts)_2$        $Ts = \text{Paratoluolsulfonat}$
- IV.  $Cd(PyN[CH_3]_2)_4(Ts)_2$
- V.  $Cd(PyCN)_6(ClO_4)_2$

Alle ESR-Spektren dieser Verbindungen konnten mit den Parametern des Spin-Hamilton-Operators

$$\hat{H}_s = \beta [g_{||} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] + A_{Cu} \hat{S}_z \hat{I}_z + B_{Cu} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) + A_N \hat{S}_z \hat{I}_{Nz} + B_N (\hat{S}_x \hat{I}_{Nx} + \hat{S}_y \hat{I}_{Ny})$$

beschrieben werden.

Es zeigte sich, daß  $A_N \approx B_N$ , d. h. die Stickstoffhyperfeinstruktur ist nahezu isotrop. Bei den Verbindungen II und III ist das Spektrum im allgemeinen aus  $4 \cdot 9 = 36$  Linien zusammengesetzt. Die Verbindungen I, IV und V zeigen kompliziertere Spektren, da die Spektren zweier magnetisch inäquivalenter Komplexe überlagert sind.

Tabelle 1 zeigt die numerischen Werte der Parameter des Spin-Hamilton-Operators.

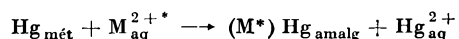
Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beeinflusst eine Substitution der Pyridinliganden in 4-Stellung die Parameter der ESR-Spektren nicht in signifikanter Art und Weise. Nur der Kupferkomplex im Pt(II)-Gastgitter zeigt etwas verschiedene Werte der Parameter.

Eine Berechnung der Koeffizienten der AO's in einem LCAO-MO-Schema aus den ESR-Daten zeigt, daß auch die Bindungsverhältnisse innerhalb des  $CuN_4$ -Chromophores durch eine Substitution des Pyridinrings nicht geändert werden.

#### Autoreferat

E. LOEPFE et D. MONNIER (Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève), *Séparation radiochimique rapide par échange isotopique en vue du dosage sélectif de certains isotopes de courte période*<sup>1</sup>

Une première série de résultats porte sur la cinétique de l'échange isotopique (pour un ion bivalent par exemple):



En effet lorsqu'on introduit dans une solution une petite quantité d'un métal ( $M^{2+}$ ) marqué au moyen d'un isotope radioactif de ce métal et qu'on agite cette solution 2 à 3 min avec un peu de mercure métallique, on constate que certains métaux (Pt, Au, Ag, Hg) passent quantitativement dans le mercure, sous forme d'amalgame probablement. Les métaux dont le potentiel ox-red est plus bas que celui du mercure restent en solution.

Il va donc être possible de séparer les métaux indiqués ci-dessus après irradiation de la quasi totalité des autres éléments en moins de 3 min.

La technique de l'opération consiste à effectuer l'échange dans des ampoules soudées sous azote, la mise en contact des solutions étant assurée par un vibreur spécialement adapté à cet usage. La phase métallique étant formée de 0,05 à 0,3 ml de Hg très pur. La phase aqueuse a 4 ml et renferme des électrolytes; le pH est acide, neutre ou alcalin, selon la nature du cation. L'activité de la goutte de mercure est mesurée au spectromètre gamma, elle est comparée à celle d'un étalon. Pour le mercure, seul l'échange  $Hg_{\text{mét}}/Hg_{\text{aq}}^{2+}$  a été étudié systématiquement. Il est quantitatif et se fait même dans les milieux où l'ion mercure est fortement complexé avec la dithizone et l'EDTA, en quelques minutes.

Des études sont en cours concernant les échanges isotopiques des composés organiques du mercure avec ou sans irradiation.

<sup>1</sup> L'article complet paraîtra prochainement dans *Helv. Chim. Acta.*

#### Autoréfééré

R. HÜMBELIN (Basel), *Hydratationsenergie des NaCl-Ionenpaars* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 18 [1964] 355 veröffentlicht).

PIERRE LERCH et MAURICE COSANDEY (Institut de Radio-physique Appliquée, Université, Lausanne), *Chemical Composition and Quenching Effect of Substances in Liquid Scintillation Counting*\*

The quenching effect of various substances dissolved in a liquid scintillation medium has been studied as a function of their concentration. The mean pulse height varies according to the Stern-Volmer equation, a relationship that is confirmed by these studies. Alcohols, amines, esters and chloride derivatives of the aliphatic series have a weak quenching effect, which is of the order of 0,2 l/mole, and which varies to a small extent with the length of the carbon chain. In the aromatic series, the quenching effect is usually considerably greater, particularly if the molecule contains side-chain groups whose  $\pi$ -electrons can conjugate with the benzene ring. —CO—R and  $NO_2$  groups in particular have a quenching effect which is greater than 30. Many compounds have been studied, but it has not been possible to relate their quenching effect with any molecular constant.

Disubstituted aromatic derivatives have been studied, and it has been found that the quenching effect varies linearly as

\* The complete paper will appear in *Helvetica Chimica Acta.*

a function of that of the monosubstituted hydrocarbons. This finding is in agreement with Hammett's relation for reaction rate constants for the same compounds. Despite certain anomalous points, we believe that this simple explanation is satisfactory, but these methods used have not enabled us to formulate a relationship between quenching effect and molecular structure. Other factors which would be indicated by ultraviolet spectroscopy will probably enable us, in the course of future work, to elucidate any such relation.

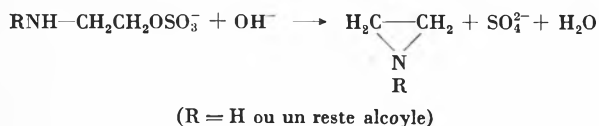
Summarized by the authors

P. LERCH, J. J. GEERING et A. DELAY (Institut de Radiophysique Appliquée, Hôpital cantonal universitaire, Lausanne), *Méthode radiochimique d'analyse du strontium-90 dans les os, en présence de plusieurs contaminants radioactifs* (paraîtra dans *Chimia* 1965).

P. LERCH et C. VUILLEUMIER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität, Bern), *Etude thermique de préparations microcristallines d'hydroxylapatites et d'autres phosphates de l'os préparés in vitro* (publié dans *Chimia* 18 [1964] 391).

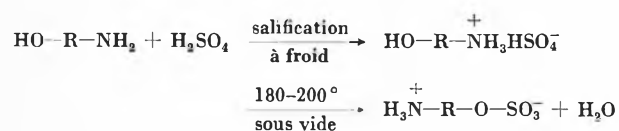
E. CHERBULIEZ et J. RABINOWITZ (Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique de l'Université, Genève), *Monoesters sulfuriques d'aminoalcools*

Les monoesters  $\beta$ -aminoalcoylsulfuriques (à fonction amino primaire ou secondaire) ont fait l'objet de nombreuses recherches, à cause de l'intérêt qu'ils présentent comme produits de départ pour la fabrication des imines cycliques correspondantes; l'éthylène-imine étant le terme le plus important au point de vue industriel.



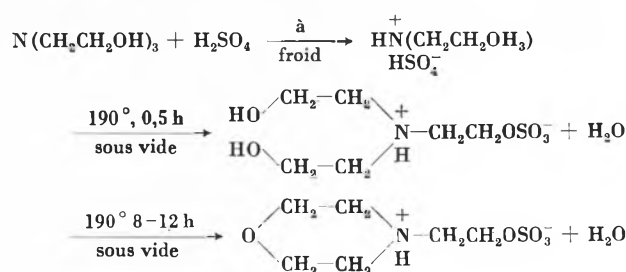
Nous avons mis au point un procédé général très simple permettant d'obtenir avec d'excellents rendements les monoesters sulfuriques d'aminoalcools primaires et secondaires à fonction amino primaire, secondaire et tertiaire, et de bases ammonium quaternaires hydroxylées.

On mélange sous refroidissement des quantités équimoléculaires d'acide sulfurique (à 96%) et d'aminoalcool, et chauffe à 180–200°, sous vide, l'hydrogénosulfate d'aminoalcool obtenu jusqu'à élimination d'un équivalent d'eau (0,5 à 6 h).



Ces monoesters (sels internes) cristallisent bien et sont faciles à purifier (rendement en produit pur 50–95%). Souvent le produit brut est suffisamment pur pour être transformé en imine.

Avec les tri-(hydroxy-2-alcoyl-1)-amines, on obtient d'abord le monoester (perte d'un équivalent d'eau au bout de 0,5 à 1 h.); si on prolonge le chauffage (8 à 10 h), le monoester est transformé en un dérivé de la morpholine par départ d'eau entre les deux groupes –OH restants :



Contrairement aux acides alcoylsulfuriques, très stables en milieu alcalin, les monoesters  $\beta$ -aminoalcoylsulfuriques sont scindés aussi en milieu alcalin. En milieu NaOH 1 N, à 100° et en solution 0,1 M en ester, le monoester diméthylcolaminesulfurique est scindé 600 fois plus rapidement que l'acide éthylsulfurique, et le monoester colaminesulfurique, 40 fois plus rapidement.

Une fonction amino fixée sur le carbone voisin de celui porteur de la liaison ester sulfurique, labilise donc fortement cette dernière fonction en milieu alcalin; l'effet d'une fonction amino tertiaire étant plus marqué que celui d'une fonction amino secondaire, lui-même supérieur à celui d'une fonction amino primaire. Cet effet dépend de la position du groupe –NH<sub>2</sub>; il est négligeable dans le cas de l'acide amino-6-hexyl-1-sulfurique qui, en milieu alcalin, est presque aussi stable que l'acide éthylsulfurique.

Autoréférent

P. BAUDET, C. OTTEN et E. CHERBULIEZ (Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique de l'Université, Genève), *Techniques nouvelles de microspectrophotométrie infrarouge des solides*

Le problème de préparation d'échantillons de l'ordre de 0,01 à 0,1 micromole pour la spectrophotométrie IR a été résolu par les techniques suivantes.

1. *Pour produits facilement solubles dans des solvants organiques.* Incorporation, à une pastille de 4 mg de KBr, d'une solution de la substance dans 40  $\mu$ l au maximum d'un solvant approprié (volatil, exempt d'impuretés non volatiles!), à l'aide d'un appareillage nouveau, suivie d'une homogénéisation optique de la pastille par compression dans le «micro-die» de Perkin-Elmer.

2. *Pour produits peu solubles.* Emploi d'un volume de solvant organique approprié, pouvant atteindre 500  $\mu$ l. A l'aide d'un dispositif spécial, ce volume de solution est incorporé dans une pastille de 4 mg de KBr par apport continu, accompagné d'évaporation simultanée dans le vide au même rythme; homogénéisation optique comme sous 1.

3. *Pour produits solubles dans l'eau.* Dissolution de la prise dans 0,2 ml d'une solution aqueuse de 4 mg de KBr; congélation de cette solution à la surface de 0,35 ml de benzène solidifié; sublimation de l'ensemble des solvants dans le vide; la poudre légère obtenue est introduite quantitativement dans le «micro-die» à l'aide d'un dispositif spécial; homogénéisation optique comme sous 1.

4. *Pour produits insolubles dans l'eau, mais solubles dans un solvant organique miscible à l'eau.* On ajoute à 0,2 ml d'eau contenant 4 mg de KBr, la solution du produit dans 10 à 20  $\mu$ l du solvant organique choisi, puis procède comme sous 3.

5. *Pour dispersions dans le nujol.* Emploi de deux pastilles de 2 mg de KBr; a) avec emploi d'un solvant: sur l'une des pastilles on dépose la solution, p.ex. acétonique (5  $\mu$ l) du produit par petites touches (de manière que seulement le centre de la pastille soit mouillé chaque fois) suivies d'évaporation spontanée; le dépôt et l'évaporation de la solution organique achevés, on ajoute une microgoutte de nujol, recouvre la première pastille de la seconde et homogénéise par frottement à l'aide d'un dispositif spécial; b) sans solvant: sur l'une des

pastilles, on dépose la quantité voulue de produit en substance, ajoute une microgoutte de nujol, et continue comme sous a).

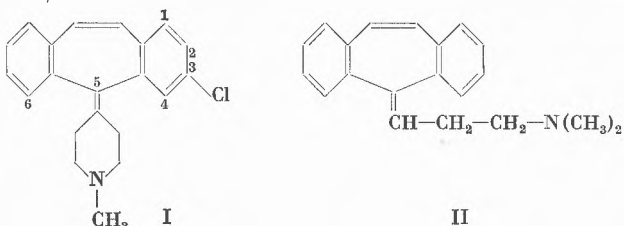
6. *Pour produits utilisés sans solvant ni diluant.* A l'aide d'un dispositif spécial, on prépare une pastille de 4 mg de KBr possédant un creux à l'une de ses faces; dans ce creux, on introduit le produit en substance, recouvre le tout d'un disque en acier, et comprime l'ensemble dans le «micro-die».

Les spectres obtenus (dont des exemples sont donnés) sont aussi nets que ceux obtenus par les techniques habituelles. Un mémoire détaillé va paraître dans *Helvetica Chimica Acta*.

Nous remercions tout particulièrement M. BULLINGER, mécanicien de notre laboratoire, grâce à l'ingéniosité et l'habileté duquel la partie mécanique a pu être réalisée. *Autoréférent*

A. EBNÖTHER, E. JUCKER und A. STOLL (Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien der Sandoz AG, Basel), *Atropisomerie in der Dibenzo-[a, d] cyclohepten-Reihe*

3-Chlor-5-(1-methyl-4-piperidyliden)-5 H-dibenzo [a, d] cyclohepten (I) wurde in optische Antipoden gespalten. Die Aktivierungsenergie für die Racemisierung beträgt 28 kcal/Mol. 5-(3-Dimethylaminopropyliden)-5 H-dibenzo [a, d] cyclohepten (II) gibt mit Di-*p*-toluyl-*D*-weinsäure ein linksdrehendes Salz, das bei 20° mit einer Halbwertszeit von 231 min mutarotiert. Die Aktivierungsenergie für die Racemisierung beträgt 21,1 kcal/Mol.



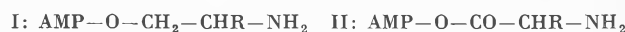
Für diese Verbindungen existieren zwei Konformationen (*butterfly conformations*), die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die Ringspannung des Cycloheptatrienringes im Dibenzo-[a, d] cyclohepten genügt allerdings noch nicht, um bei Zimmertemperatur stabile Konformationen zu erhalten; die Natur der Seitenkette spielt auch eine wichtige Rolle. Ähnlich wie bei den atropisomeren Diphenyl- und Styrylverbindungen durch große *o*-Substituenten die freie Drehbarkeit aufgehoben wird, wird in unserem Fall der Übergang von einer Konformation in die andere durch Wechselwirkung der Seitenkette mit dem in 4- bzw. 6-Stellung haftenden Wasserstoff behindert. Der große Stabilitätsunterschied für die Konformationen der Verbindungen I und II läßt sich qualitativ mit der sterischen Hinderung erklären, da diese bei I gleichzeitig auf beiden Seiten, bei II nur auf einer Seite erfolgt.

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den *Helvetica Chimica Acta*. *Autoreferat*

R. A. BOISSONNAS et E. SANDRIN (Sandoz AG, Basel) et J.-P. WALLER (CNRS, Gif-sur-Yvette, France), *Synthèse d'esters adénosine-5'-phosphoriques d'amino-alcools et leur influence sur les enzymes d'activation des acides aminés*

Les esters adénosine-5'-phosphoriques de divers amino-alcools ont été préparés en condensant au moyen du dicyclohexylcarbodiimide le N<sup>6</sup>, O<sup>2'</sup>, O<sup>3'</sup>-triacétyl-adénosine-5'-phosphate avec le N-benzyloxy-carbonyl-phenylalaninol, le N-benzyloxy-carbonyl-leucinol, le N-benzyloxy-carbonyl-alaninol, le N-benzyloxy-carbonyl-glycinol, le O<sup>Ph</sup>, N-dibenzyloxy-carbonyl-tyrosinol et le N-tert. butyloxy-carbonyl-méthioninol respectivement, et en scindant ultérieurement les groupes protecteurs par un traitement à l'ammoniac, suivi lui-même d'hydrogénation catalytique ou, dans le dernier cas, d'acidolyse. Les esters adénosine-5'-phosphoriques d'amino-alcools ainsi obtenus se sont montrés comme étant des inhibiteurs spécifiques

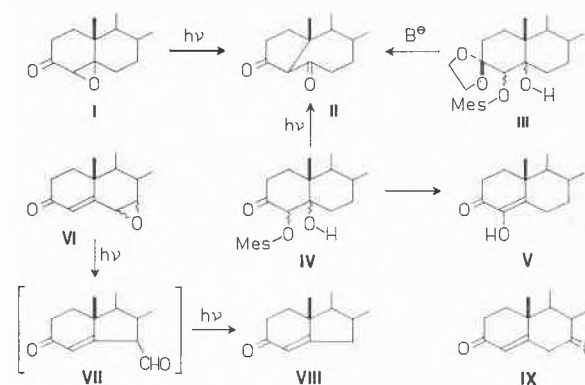
des enzymes d'activation des acides aminés correspondants (mesure de l'échange  $PP_i \rightleftharpoons ATP$  dans le système *E. Coli*). Cet effet inhibiteur s'explique par la parenté de structure de ces dérivés (I) avec celle des aminoacyl-adénylates (II) qui constituent les produits intermédiaires de la fixation des acides aminés sur leurs s-RNA respectifs.



*Autoréférent*

H. WEHRLI, J. J. BONET, G. HÜPPI, P. KELLER, C. LEHMANN, J. A. SABOZ, K. SCHAFFNER und O. JEGER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der photochemisch induzierten Umlagerung von  $\alpha, \beta$ -Epoxyketonen*

3-Oxo-4,5-epoxy-Steroide (I) werden mittels UV-Lichtanregung spezifisch zu (enolisierten)  $\beta$ -Diketonen vom Typus II isomerisiert<sup>1</sup>. Als weitere Herstellungsmethode für diese Produkte bewährte sich einerseits die Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf 3-Äthylendioxy-4-mesyloxy-5-hydroxy-Verbindungen (III) und anschließende alkalische Hydrolyse. Andererseits führt die UV-Bestrahlung von Keto-dihydroxy-monomesylylaten des Typus IV ebenfalls zum  $\beta$ -Diketon II sowie zum  $\alpha$ -Diketon V. Die beiden letzteren Verbindungen entstehen aus dem primär gebildeten Epoxyketon-Zwischenprodukt (I) durch lichtinduzierte ( $\rightarrow$  II) bzw. Methan-sulfonsäure-katalysierte Isomerisierung ( $\rightarrow$  V). Weitere Arbeiten dienen dazu, gewisse stereochemische Aspekte der Umlagerung von 3-Oxo-4,5-epoxy-Steroiden aufzuzeigen<sup>2</sup>, sowie den Anwendungsbereich der  $\alpha, \beta$ -Epoxyketon-Isomerisierung für gezielte Gerüstumlagerungen abzugrenzen. Es zeigte sich u. a., daß das Ausmaß der 1,2-Verschiebung von  $\beta$ -ständigen Ringgliedern zyklischer Epoxyketonen maßgeblich durch die Ringspannung des auszubildenden Systems limitiert werden kann. So wurde z. B. die Ringkontraktion bei einem 16 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -Oxido-20-oxopregnan völlig zugunsten der alternativen Wasserstoffverschiebung zum 16,20-Diketon unterdrückt.



Die lichtinduzierte Umsetzung des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma, \delta$ -Epoxyketons VI führte zu einem Gemisch, bestehend aus O-Acetyl-B-nortestosteron (VIII) und dem Diketon (IX). Diese neue Synthese von B-Nortestosteron zeichnet sich durch präparative Einfachheit und Ergiebigkeit aus. Sie ist offensichtlich das Resultat einer Ringkontraktion zum vinylhomologen  $\beta$ -Aldehydoketon-Zwischenprodukt VII, die von einer photolytischen Decarbonylierung ( $\rightarrow$  VIII) gefolgt wird.

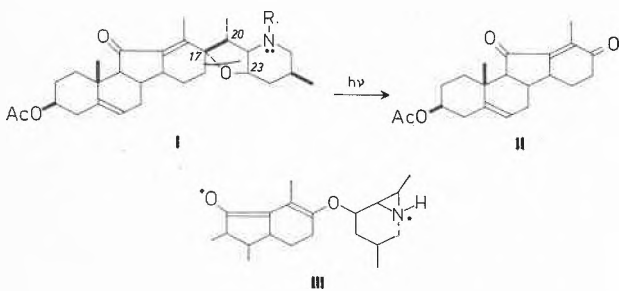
<sup>1</sup> C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1031.

<sup>2</sup> H. WEHRLI, C. LEHMANN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1336.

*Autoreferat*

G. BOZZATO, E. CAVALIERI, K. SCHAFFNER und O. JEGER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Der photochemische Abbau von O-Acetyljervin*

O-Acetyljervin (I, R=H) wird in Dioxanlösung und Abwesenheit von Luftsauerstoff bei der UV-Bestrahlung mehreren parallel ablaufenden Fragmentierungsprozessen unterworfen. Eines der dabei entstehenden stickstofffreien Spaltprodukte wurde als das bekannte Diketon II identifiziert, welches aus I schon früher<sup>1</sup> in einer zweistufigen Folge von Dunkelreaktionen erhalten worden war. N,O-Diacetyljervin (I, R=Ac) hingegen bleibt unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen praktisch stabil. Die Reaktion I (R=H) → II erfordert formell die Spaltung der C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub>- und C<sub>23</sub>-O-Bindungen im Ausgangsstoff, die auf Grund der experimentellen Befunde nur durch ein Zusammenwirken zwischen dem photochemisch angeregten Chromophor und dem basischen Stickstoffatom eingeleitet werden kann. In der Diskussion des Mechanismus dieser photolytischen Fragmentierung wird daher eine Aziridinradikal-Zwischenstufe (III) in Betracht gezogen.



<sup>1</sup> J. FRIED *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1963) 4929.

Autoreferat

G. SEMENZA (Biochemisches Institut der Universität, Zürich), *Kinetik der Darm-Saccharase und Zuckertransport*

Die Kinetik der Darm-Saccharase ist untersucht worden. Wir haben beobachtet, daß die Kationen der ersten Gruppe dieses Enzym entweder aktivieren (Na<sup>+</sup>) oder hemmen. Das K<sub>s</sub> der Saccharase bleibt unverändert; die Aktivierung bzw. die Hemmung ist durch eine Zunahme bzw. eine Abnahme des k<sub>3</sub> charakterisiert. Die entsprechenden Aktivierungs- bzw. Hemmungskonstanten sind auf Grund von *ad hoc* abgeleiteten Formeln bestimmt worden.

Monosaccharide können die Darm-Saccharase kompetitiv, «unkompetitiv» und nichtkompetitiv hemmen. Die allgemeine Formel ist abgeleitet worden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion der Konzentration eines kompetitiven + unkompetitiven + nichtkompetitiven Hemmstoffes ergibt. Es wird gezeigt, daß die Konstante der kompetitiven Hemmung der aktiv resorbierbaren Zucker in Anwesenheit von Na<sup>+</sup> größer ist. Dies ist wiederum mit einer Zunahme des k<sub>3</sub> in Anwesenheit von Na<sup>+</sup> vereinbar.

Diese und andere kinetische Eigenschaften der Darm-Saccharase werden mit Eigenschaften der Glucose-Resorption im Darm verglichen. Bekanntlich wird die Glucose-Resorption durch Na<sup>+</sup> aktiviert (mit einer Konstante, die der Aktivierungskonstante der Saccharase durch Na<sup>+</sup> fast gleich ist) und durch die anderen Kationen der ersten Gruppe kompetitiv (gegen Na<sup>+</sup>) gehemmt; der Glucose-Rest der Saccharose wird besser resorbiert als die freie Glucose; usw.

Die Beobachtungen über die Glucose-Resorption und der enge Parallelismus zwischen Darm-Saccharase und Glucose-Resorption lassen sich leicht erklären, wenn einerseits der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt der Glucose-Resorption

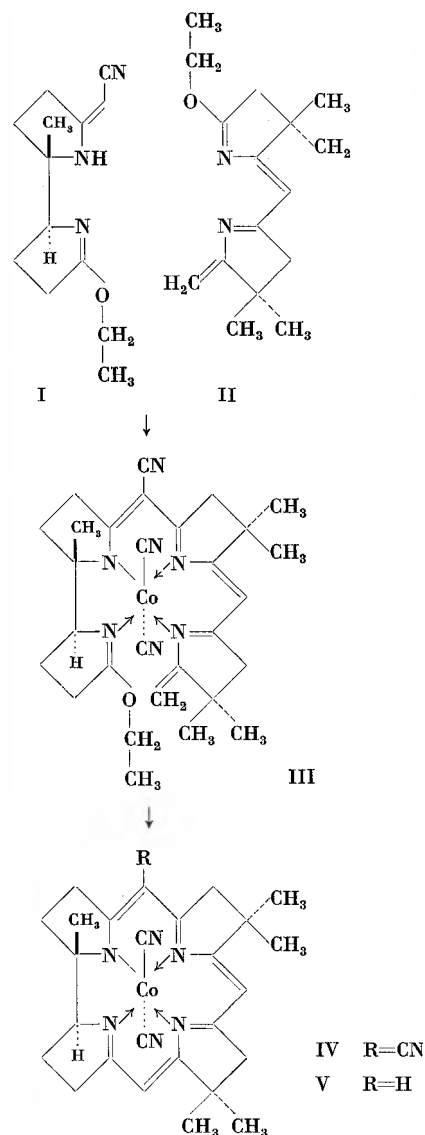
der Eintritt der Glucose in die Glucose-Pumpe ist und andererseits die Saccharase diese langsame Reaktion dadurch beschleunigt, indem sie die Glucose (oder den Glucose-Rest) auf die Pumpe in Anwesenheit von Na<sup>+</sup> überträgt.

Ein Teil dieser Resultate ist inzwischen in einer Arbeit erschienen (SEMENZA *et al.*, *Biochem. Biophys. Acta* 89 [1964] 109), wo auch die Literatur zu finden ist. Wir möchten den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung und Fräulein E. MÜLHAUPT für ihre fähige Mitarbeit herzlich danken.

Autoreferat

R. SCHEFFOLD, E. BERTELE, M. PESARO und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Synthetische Kobalt-Corrin-Komplexe*

Die kürzlich<sup>1</sup> am Beispiel der Darstellung von Nickel(II)-Corrin-Komplexen entwickelte Reaktionsfolge zur Synthese



<sup>1</sup> Vgl. E. BERTELE, R. SCHEFFOLD, M. PESARO, I. FELNER und A. ESCHENMOSER, Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, *Chimia* 18 (1964) 181; E. BERTELE, H. BOOS, J. D. DUNITZ, F. ELSINGER, A. ESCHENMOSER, I. FELNER, H. P. GRIBI, H. GSCHWEND, E. F. MEYER, M. PESARO und R. SCHEFFOLD, *Angew. Chem.* 76 (1964) 393.

des Corrin-systems konnte erfolgreich auf die Darstellung entsprechender Kobaltkomplexe übertragen werden. Dieses Ergebnis interessiert im Hinblick auf die Tatsache, daß die bisher bekanntgewordenen Vertreter der Vitamin-B<sub>12</sub>-Naturstoffgruppe substituierte Corrin-komplexe des Kobalts sind.

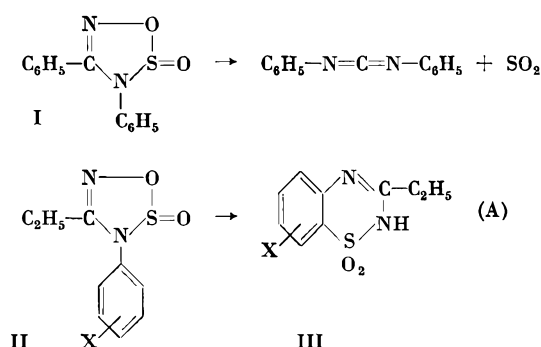
Die Einführung des dreiwertigen Kobalts in das präcorrinoides Ligandensystem der Verbindung III gelingt durch Umsetzung des entsprechenden, durch Kondensation von I mit II entstehenden Natriumsalzes mit Kobalt(II)-perchlorat in wässrig-äthanolischer Lösung und Nachbehandlung mit überschüssiger Kaliumcyanidlösung in Gegenwart von Luft. Unter dem Einfluß von Kalium-tert.-butylat bei Raumtemperatur zyklisiert der offene Komplex III in über 90-prozentiger Ausbeute zum Dicyano-Kobalt(III)-Komplex des 1,8,8,13,13-Pentamethyl-5-cyan-trans-corrins IV. Die chromophore gebundene Cyangruppe läßt sich durch energische Behandlung mit verdünnter Salzsäure entfernen. Die Konstitution der synthetischen Corrin-komplexe IV und V ist durch eingehende analytische und spektroskopische Charakterisierung belegt. (Vgl. Publikation in *Proceedings of the Royal Society*.)

Autoreferat

L. ZIRNGIBL und T. WAGNER-JAUREGG (Siegfried AG, Zofingen), *Addition von Dienophilen an Azine* (erscheint in Form von zwei Kurzen Mitteilungen in *Chimia*, die erste in Band 18 [1964] 394).

F. ELOY (Union Carbide European Research Associates, Bruxelles), *Réarrangement thermique des oxo-2-oxathiadiazoles-1,2,3,5 en dioxo-1,1-benzothiadiazines-1,2,4*

Alors que le diphenyl-3,4-oxo-2-oxathiadiazole-1,2,3,5 (I) se décompose par chauffage en diphenylcarbodiimide et anhydride sulfureux<sup>1</sup>, les dérivés homologues oxathiadiazoliques substitués en position 4 par un radical aliphatique (II) se réarrangent en dioxo-1,1-benzothiadiazines-1,2,4 (III) lorsqu'on les chauffe dans un solvant inerte.



Les dérivés tels que III pour lesquels X = H, OCH<sub>3</sub> et Cl ont été préparés.

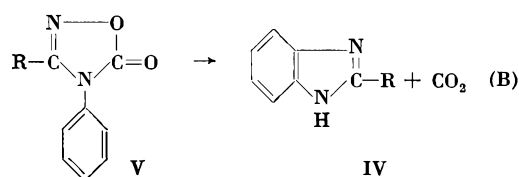
Les oxadiazoles de départ (II) ont été obtenus par la méthode récemment décrite par SCHMITT<sup>2</sup>.

Le mécanisme du réarrangement peut être comparé à celui qui régit la formation des benzimidazoles (IV) par décarboxylation des oxadiazolones (V)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> P. RAJAGOPALAN et H. DAENIKER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 91.

<sup>2</sup> E. SCHMITT, U.S. Pat. 3 118 903 (January 21, 1964); *Chem. Abstr.* 60 (1964) 10 692h.

<sup>3</sup> T. BACCHETTI et A. ALEMAGNA, *Rend. Ist. Lombardo Sci. Classe Sci. Nat.* 94 A (1960) 242.



Dans les deux cas, il y a transposition d'un atome d'hydrogène benzénique en position *ortho* sur un atome d'azote et condensation simultanée benzohétérocyclique.

Les deux réarrangements se différencient par l'élimination de CO<sub>2</sub> dans la réaction B et l'incorporation du SO<sub>2</sub> dans l'hétérocycle formé dans la réaction A. Ceci peut s'expliquer par le caractère insaturé de l'atome de soufre qui, grâce à sa capacité de former des liaisons coordinatives, peut prendre part à la constitution du cycle dioxothiadiazine, alors que la formation comparable des benzimidazoles implique nécessairement le départ de CO<sub>2</sub>.

Les dioxo-benzothiadiazines appartiennent à une classe de médicaments bien connus pour leurs propriétés diurétiques et hypotensives. Leur accessibilité par la voie qui vient d'être décrite constitue une nouvelle méthode de synthèse de ces composés d'intérêt pharmacologique.

Autoréfé

K. VOGLER und R. O. STUDER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), *Synthesen in der Polymyxin-Reihe (Synthese von Colistin A)*

Von HAUSMANN und CRAIG<sup>1</sup> sind für das Peptid-Antibiotikum Polymyxin B<sub>1</sub> vier mögliche Strukturen vorgeschlagen worden. BIZERTE und DAUTREVAUX<sup>2</sup>, welche diese Resultate etwas später bestätigen konnten, fanden zusätzlich, daß die der Fettsäure benachbarte α,γ-Diaminobuttersäure in der D-Form vorlag. Diese vier Isomeren wurden in den letzten Jahren synthetisiert, jedoch stimmte keines von ihnen mit dem natürlichen Polymyxin B<sub>1</sub> überein<sup>3</sup>. Neuere Untersuchungen von T. SUZUKI *et al.*<sup>4</sup> ergaben für Polymyxin B<sub>1</sub> die Struktur 7a, wobei aber die α,γ-Diaminobuttersäure in Nachbarstellung zur Fettsäure die L-Konfiguration aufweist. Mit etwas anderer Methodik kam WILKINSON<sup>5</sup> zu ähnlichen Ergebnissen. Dieses Resultat konnte nun durch Synthese bestätigt werden<sup>6</sup>.

Fast gleichzeitig wurde von T. SUZUKI *et al.*<sup>7</sup> auch die Struktur des zur Polymyxin-Gruppe gehörenden Antibiotikums Colistin A aufgeklärt. Es unterscheidet sich von Polymyxin B<sub>1</sub> nur dadurch, daß D-Phenylalanin durch D-Leucin ersetzt ist (Formel). Die Synthese wurde analog zu derjenigen des Polymyxin B<sub>1</sub><sup>6</sup> durchgeführt unter Ersetzung von D-Phenylalanin durch D-Leucin. Das Endprodukt, welches als Orthophosphat kristallisiert werden konnte, erwies sich als vollkommen identisch mit dem Orthophosphat des natürlichen Colistin A.

<sup>1</sup> W. HAUSMANN und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4892; W. HAUSMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3663.

<sup>2</sup> C. BIZERTE und M. DAUTREVAUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 39 (1957) 795.

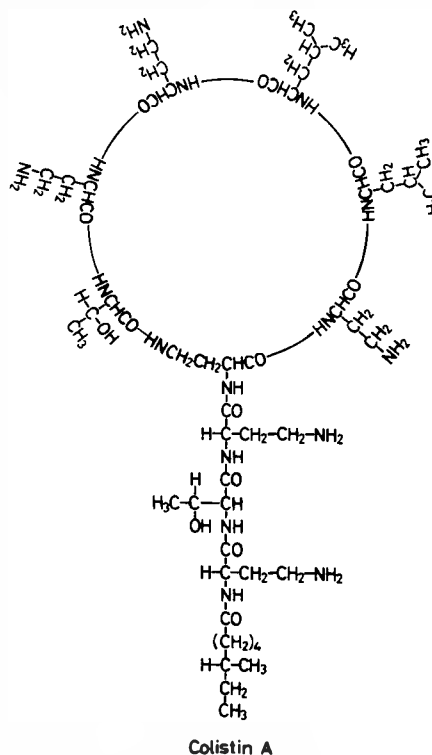
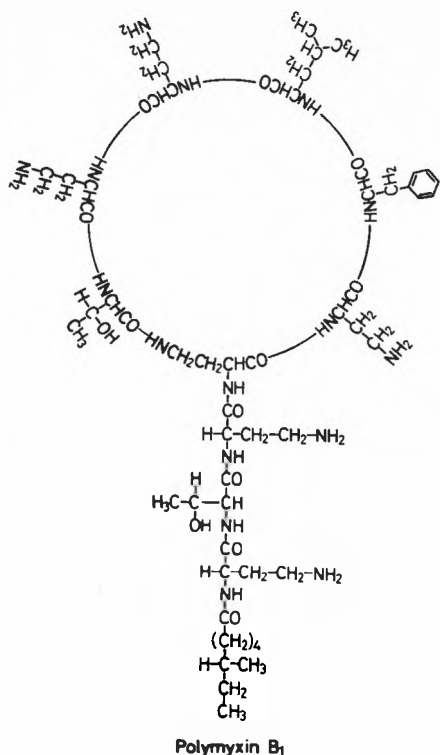
<sup>3</sup> K. VOGLER, R. O. STUDER, P. LANZ, W. LERGIER, E. BÖHNI und B. FUST, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2823.

<sup>4</sup> T. SUZUKI, K. HAYASHI, K. FUJIKAWA und K. TSUKAMOTO, *J. Biochem.* 54 (1963) 555.

<sup>5</sup> S. WILKINSON und L. A. LOWE, *Nature* 202 (1964) 1211.

<sup>6</sup> K. VOGLER, R. O. STUDER, P. LANZ, W. LERGIER und E. BÖHNI, *Experientia* 20 (1964) 365.

<sup>7</sup> T. SUZUKI, K. HAYASHI und K. FUJIKAWA, *J. Biochem.* 54 (1963) 412.



Autoreferat

**J. KISS (F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel), *Synthese einiger Intermediärer des Thiaminstoffwechsels***

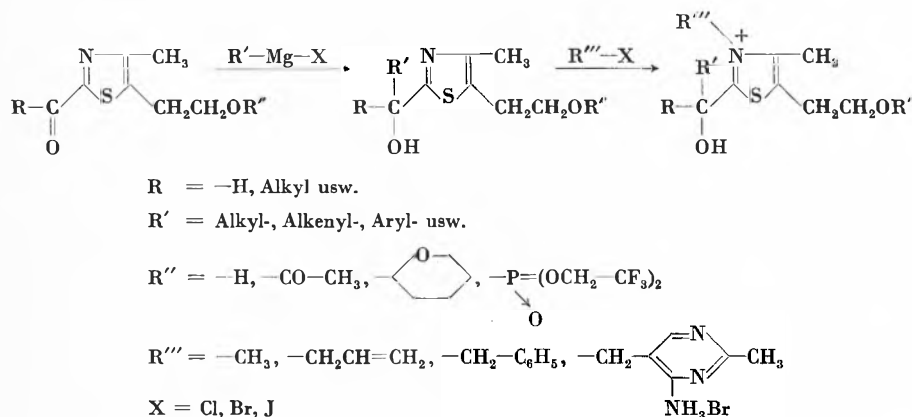
Das aktive Zentrum des Thiamins bzw. seines Pyrophosphats ist das C-Atom-2 im Thiazoliumring (BRESLOW, KRAMPITZ, HOLZER). An dieses Kohlenstoffatom werden die Substratmoleküle (Brenztraubensäure, Fructose-6-phosphat usw.) chemisch gebunden («aktive Oxoverbindungen») und unter enbolsäure-thioamide usw.) wurden mit 3-Acetyl-3-brom-pro-

panol-Derivaten zu 2,4,5-trisubstituierten Thiazolen kondensiert. Die 2-Hydroxymethyl- und 2-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-4-methyl-5-( $\beta$ -acetoxyäthyl)-thiazole können zum 2-Formyl- bzw. 2-Acetyl-Derivat oxydiert werden. Letztere Verbindungen geben mit Grignard-Komplexen Thiazol-2-carbinole, welche die Thiazolanteile der «aktiven Oxoverbindungen» darstellen.

Das 2-Acetyl-4-methyl-5-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-thiazol (Smp. 75°) stellt sich als der Thiazol-Anteil des «aktiven Acetats» dar.

Die Quaternisierung der obigen Thiazol-Derivate mit Halogenverbindungen führt zu den «aktiven Oxoverbindungen».

Autoreferat



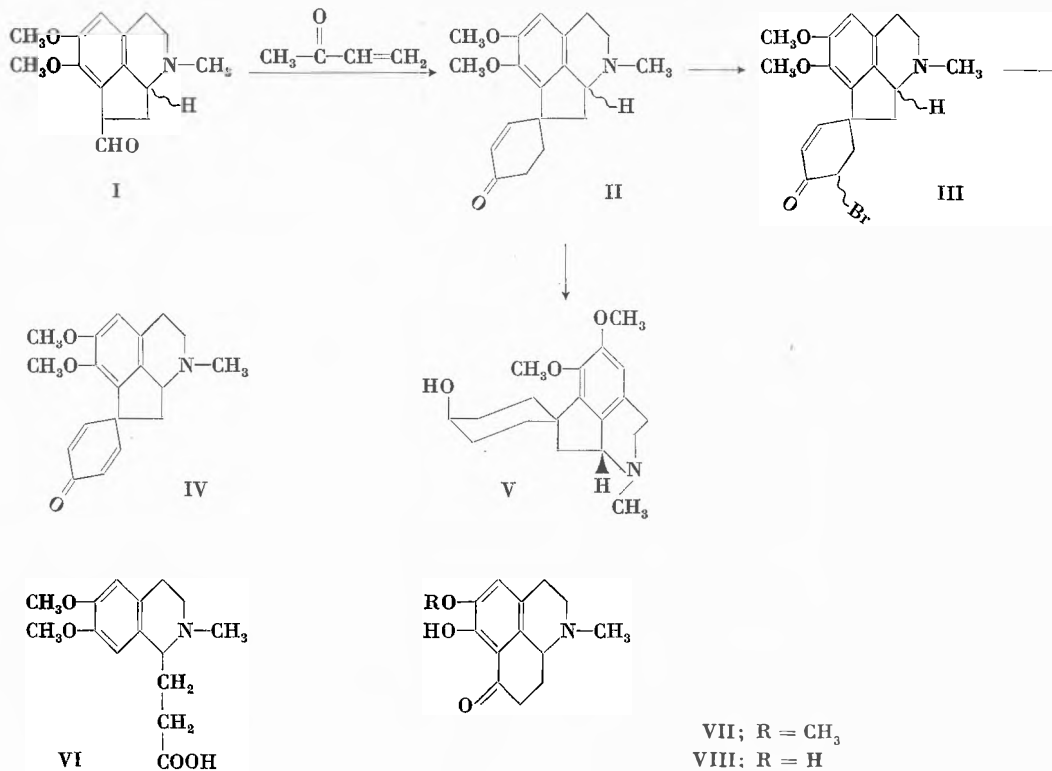
ergetisch günstigen Bedingungen abgebaut (Coccarboxylase-, Transketolase-, Phosphoketolase-Reaktionen).

Wir haben einige Thiazolabkömmlinge totalsynthetisch aufgebaut, die als Intermediäre des obgenannten Thiaminstoffwechsels betrachtet werden können.

Substituierte Thioamide (z.B. Tetrahydropyranyläther der  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure-thioamide,  $\alpha$ -Carboäthoxyäthyl-car-

bonol-Derivaten zu 2,4,5-trisubstituierten Thiazolen kondensiert. Die 2-Hydroxymethyl- und 2-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-4-methyl-5-( $\beta$ -acetoxyäthyl)-thiazole können zum 2-Formyl- bzw. 2-Acetyl-Derivat oxydiert werden. Letztere Verbindungen geben mit Grignard-Komplexen Thiazol-2-carbinole, welche die Thiazolanteile der «aktiven Oxoverbindungen» darstellen.

<sup>1</sup> K. BERNAUER, *Experientia* 20 (1964) 380.



$\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des Pronuciferins (IV) entstehende Dienole<sup>2</sup> korreliert werden, woraus sich ihre Konfiguration ableiten läßt.

Bei Versuchen, das Aporphingerüst auf neuem Wege aufzubauen, wurden durch Zyklisierung der Tetrahydro-isochinolinpropionsäure VI mit Phosphorsäure 1,2,3,8,9,9a-Hexahydro-6-hydroxy-5-methoxy-1-methyl-7H-benzo [de] chinolin-7-on (VII)<sup>3</sup> und die entsprechende 5,6-Dihydroxyverbindung VIII erhalten.

<sup>2</sup> K. BERNAUER, *Chimia* 17 (1963) 392.

<sup>3</sup> Diese Verbindung ist kürzlich auch von G. C. MORRISON und J. SBAVEL jr. synthetisiert worden (*J. Org. Chem.* 29 [1964] 2486).

Autoreferat

R. BUYLE (European Research Associates S. A., Bruxelles), *Sur les esters activés*

I. *Aminolyse des dérivés acylés des oximes et amidoximes*: Les amidoximes et les oximes acylées peuvent être considérées comme des «esters activés» et sont de ce fait de bons agents acylants. En présence d'amine, ces dérivés donnent aisément et à température ambiante l'amide correspondante avec des rendements quantitatifs. – L'étude cinétique de cette réaction d'aminolyse a été effectuée sur différentes amidoximes et oximes acylées par divers acides carboxyliques. De plus les constantes de vitesse de l'aminolyse de ces divers «esters» ont été comparées à celles des «esters» correspondants du *p*-nitrophenol, de l'alcool cyanométhylé et de l'alcool éthylique.

De l'examen des résultats obtenus nous pouvons conclure que l'acidité de l'alcool formé dans cette réaction d'aminolyse a une influence prépondérante sur la vitesse de la réaction. Les esters *p*-nitrophenylés sont les plus réactionnels. Les «esters» provenant des oximes sont plus actifs que ceux dérivant des amidoximes et de l'alcool cyanométhylé. Ces derniers ont d'ailleurs une réactivité comparable.

II. *Préparation et hydrolyse basique des mono-, di- et trichloracétylhydrazides*. La grande réactivité des esters *p*-nitrophenylés vis-à-vis de l'hydrazine nous a permis d'effectuer la synthèse de la monohydraside des acides mono-, di- et trichloracétiques. Ces hydrazides très instables n'avaient jamais été isolées auparavant, ces dérivés se décomposant spontanément avec libération d'azote. Toutefois, les chlorhydrates de ces hydrazides sont des composés cristallins et stables. – La diimine ( $\text{NH}=\text{NH}$ ) formée par l'hydrolyse basique des chlorhydrates des chloracétyl-hydrazides permet d'utiliser ces derniers comme agents réducteurs.

Autoréfééré

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

Sitzung vom 19. November 1964

WILHELM STÜRMER (Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen), *Bildwandlung mit Halbleitern*

Dem menschlichen Auge ist von den vielen Zehnerpotenzen, welche der Bereich der elektromagnetischen Schwingungen umfaßt, nicht einmal eine solche Zehnerpotenz zugänglich. Das liegt vor allem an der Konstruktion des menschlichen Auges, das im Infrarotbereich unempfindlich sein muß, damit es nicht von der eigenen Körperwärme von innen her belichtet und damit jeglicher Kontrast vernichtet würde, während von der anderen Seite durch das ultraviolette Licht eine Schädigung des Auges hervorgerufen würde, wie sie ja jedem Experimentator, der einmal unvorsichtig in eine Ultraviolettlampe hineingesehen hat, als «Sandkorneffekt» bekannt ist. Der von Neugierde getriebene Naturwissenschaftler möchte natürlich gerne wissen, wie es in den Bereichen außerhalb des sichtbaren Gebietes «aussieht». Es hat sich gezeigt, daß der eine oder andere Bereich für medizinische oder technische Zwecke sehr nutzbringend verwendet werden kann. Anhand von einigen Ex-

perimenten wird aufgezeigt, wie man mit verschiedenen Hilfsmitteln aus der Vakuum- und Festkörperphysik in diese unsichtbaren Bereiche eindringen und so das nicht zugängliche Strahlungsbild in ein sichtbares Bild umwandeln kann. Mit Hilfe von verschiedenartigen Leuchtstoffen werden derartige Strahlungsbilder aus den Bereichen Infrarot, Ultraviolett und Röntgen demonstriert. Als weitere bildwandelnde Hilfsmittel werden Vakuum-Bildwandlerröhren, Röntgen-Bildverstärkerrohre und spezielle Fernsehaufnahmeröhren gezeigt und vorgeführt. Als neueste Entwicklung wird ausführlich auf das Prinzip und den Aufbau des sogenannten Festkörperbildwandlers eingegangen, der ebenfalls für den Infrarot- und Röntgenbereich im Experiment gezeigt wird. Beim Festkörperbildwandler wird von der 1936 von DESTRIAU entdeckten Elektrolumineszenz Gebrauch gemacht, die sich verhältnismäßig leicht steuern läßt. Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe haben die Eigen-

schaft, Licht auszusenden, wenn sie in ein elektrisches Wechselfeld gebracht werden. Die Lichtemission ist etwa proportional einer höheren Potenz der anliegenden Wechselspannung. Die Steuerung der Elektrolumineszenz kann mit Hilfe eines geeigneten Photohalbleiters erfolgen, der bei Auftreffen der unsichtbaren, umzuwandelnden Strahlung seine elektrischen Eigenschaften, insbesondere seinen Widerstand, reversibel ändert. Bringt man flächenförmig auf eine Elektrolumineszenzleuchte eine Halbleiterschicht auf, die z. B. bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ihren Widerstand zu ändern vermag, dann liegt in diesem Gebilde ein Festkörperbildwandler für Röntgenstrahlen vor. Ein solcher Festkörperbildwandler wird ebenfalls vorgeführt. Bei den Experimenten wird jeweils auch auf die praktische Verwendung des jeweiligen Bildwandlers in Wissenschaft und Technik eingegangen, und anhand von Diagrammen werden einige Anwendungsbeispiele gezeigt.

Autoreferat

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export/Import

*Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1964, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen:*

Warenbezeichnung	Export				Import				
	Beträge in 1000 Franken								
	Kapitel	September 1964	Total Jan.-Sept. 1964	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963	September 1964	Total Jan.-Sept. 1964	September 1963	Total Jan.-Sept. 1963
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen .....	28	3604	27194	2204	21178	13254	117755	12169	104705
Organische chemische Erzeugnisse .....	29	59331	501202	44668	451251	44894	353383	30144	275105
Pharmazeutische Erzeugnisse .....	30	47640	361661	34983	317161	5844	60831	5102	53313
Düngemittel .....	31a	633	2977	397	1898	3731	35984	4906	34374
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte und Tinten .....	32	46983	459042	39779	382570	10377	91570	7164	61354
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel .....	33	7313	69525	6643	58288	4513	41081	4459	36310
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse; Modelliermassen und Dentalwachs	34	4619	40258	4143	37248	3793	28801	2634	24218
Eiweißstoffe und Klebstoffe .....	35	634	5910	671	6350	1113	10851	941	10122
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren; Zündhölzer, Zündmetallegerungen; leicht entzündliche Stoffe .....	36b	208	1740	105	1312	330	3192	340	2727
Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke .....	37c	8	110	7	148	537	3719	513	2709
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	8562	96521	6303	82241	7810	60363	5911	48798
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester .....	39d	9924	89604	9736	81687	19256	183935	16789	163884
Diverse Chemikalien nicht aufgeführter Kapitel ...	div. e	3594	33259	3393	30008	16471	152478	16609	141917
<b>Total</b>		<b>193053</b>	<b>1689003</b>	<b>153032</b>	<b>1471340</b>	<b>131923</b>	<b>1143943</b>	<b>107681</b>	<b>959536</b>

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:

+ 26,1% + 14,8%

+ 22,5% + 19,2%

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.

## Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1964, kumulativ für Januar bis September 1964, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	September 1964	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1964	September 1963	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan.-Sept. 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	219 032	21,6	1 876 702	194 712	22,0	1 767 812
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	54 332	5,4	465 493	52 752	6,0	430 661
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 154	4,4	350 062	37 564	4,2	313 524
Diverse Fahrzeuge . . . . .	4 210	0,4	44 803	3 827	0,4	40 308
Diverse Metalle . . . . .	56 208	5,6	453 775	46 847	5,3	371 609
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	35 778	3,5	262 608	36 459	4,1	265 432
Uhren . . . . .	151 654	15,0	1 113 626	136 073	15,4	1 028 494
Chemische Erzeugnisse . . . . .	193 053	19,1	1 689 003	153 032	17,3	1 471 340
Textilien* . . . . .	109 868	10,9	896 395	98 455	11,1	830 865
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	143 042	14,1	1 054 789	125 587	14,2	930 025
<b>Total</b>	<b>1 011 331</b>	<b>100,0</b>	<b>8 207 256</b>	<b>885 308</b>	<b>100,0</b>	<b>7 450 070</b>

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:  
\* Ohne Position 5910.01

+ 14,2%

+ 10,2%

## Einfuhr

Warengruppen	Beträge in 1000 Franken					
	September 1964	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1964	September 1963	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan.-Sept. 1963
Maschinen und Apparate . . . . .	129 697	10,3	1 302 420	114 345	10,1	1 231 330
Elektrotechnische Maschinen und Apparate . . . . .	59 288	4,7	492 431	47 465	4,2	410 247
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	21 867	1,7	200 247	18 717	1,6	172 881
Diverse Fahrzeuge . . . . .	90 094	7,2	1 139 305	86 175	7,6	1 035 931
Diverse Metalle . . . . .	158 682	12,7	1 298 001	131 033	11,5	1 201 978
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen . . . . .	37 786	3,0	324 076	48 282	4,2	313 747
Uhren . . . . .	5 358	0,4	42 534	3 593	0,3	33 831
Chemische Erzeugnisse . . . . .	131 923	10,5	1 143 943	107 681	9,5	959 536
Textilien* . . . . .	138 893	11,1	1 121 188	114 669	10,1	964 813
Erzeugnisse übriger Industrien . . . . .	481 260	38,4	4 481 782	464 911	40,9	3 988 933
<b>Total</b>	<b>1 254 848</b>	<b>100,0</b>	<b>11 536 927</b>	<b>1 136 871</b>	<b>100,0</b>	<b>10 313 227</b>

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr:  
\* Ohne Position 5910.01

+ 10,4%

+ 11,9%

## Chile

Die chilenische Vorschrift, daß Deviseneindeckungen per Termin bis zu 90 Tagen jederzeit für Einfuhren zulässig sind, für welche das Einfuhrdepot 10% des cif-Wertes nicht überschreitet, ist gemäß Zentralbankzirkular Nr. 420 insofern geändert worden, als nunmehr auch für Einfuhren Termineisen erworben werden können, die mit einem Einfuhrdepot von 50% belastet sind.

## Ceylon

Gemäß Bekanntmachung Nr. 20 der Außenhandelskontrollbehörde sind u. a. auch für Düngemittel und Chemikalien für die Landwirtschaft zusätzliche Einfuhrkontingente gebilligt worden.

## Mexiko

Gemäß einer Anweisung des Wirtschaftsministeriums von Mexiko ist mit sofortiger Wirkung Teobromin und seine Salze (Pos. 501. 22.20) der Einfuhrlicenzpflicht unterworfen.

## Dominikanische Republik

In der Dominikanischen Republik wurde mit sofortiger Wirkung für alle Einfuhren ein Vorausdepot von 40% auf den fob-Wert dekretiert, das von den Importeuren für sechs Monate hinterlegt werden muß.

## Kolumbien

Kolumbien will die geplante Umstellung des Zolltarifs auf das Brüsseler Schema nunmehr beschleunigen. Voraussichtlich soll der neue Tarif 1965 in Kraft treten. Er wird nunmehr reine Wert-Zollsätze enthalten.

## Argentinien

Argentinien hat die Erhebung der bis zum 31. Oktober 1964 befristeten Sonderaufschläge bei der Einfuhr von fast allen Waren von 5% bis zum 31. Oktober 1965 verlängert. Dies gilt auch für den 15prozentigen Sonderaufschlag, dem verschiedene chemische Produkte unterworfen sind.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Crystalline Olefin Polymers.* Von R. A. V. RAFF und K. W. DOAK. High Polymers, Vol. XX, Part II. XIV + 675 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1964. Gebunden 169 s. – Während der noch nicht erschienene erste Teil des vorliegenden Werks die Polymerisation und Struktur der Hochpolymeren behandeln wird, sind in dem soeben erschienenen zweiten Teil die Eigenschaften und die Technologie der kristallinen Olefinpolymeren beschrieben. Bei den Eigenschaften werden die Sprödigkeit, die Spannungskorrosion, die elektrischen Eigenschaften von Polyolefinen, die Gas- und Dampfdurchlässigkeit sowie die chemische Beständigkeit und ihre praktische Prüfung diskutiert. In dem Kapitel über die Technologie der Olefinpolymeren werden die chemische Modifikation, z. B. durch Halogenierung, die Kopolymerisation mit verschiedenen anderen Monomeren sowie die Pfropfpolymerisation beschrieben. In besonderen Kapiteln werden die Eigenschaftsänderungen durch Bestrahlung, der Licht- und Wärmeabbau und die Stabilisierung behandelt. Die letzten Kapitel beschreiben die praktische Verarbeitung nach den verschiedenen Verfahren, das Extrudieren, die Filmherstellung, Kabelisolierung und den Spritzguß. Dabei werden eine ganze Reihe von wertvollen Hinweisen für den Praktiker gegeben. In dem Kapitel über die Anwendung werden die wichtigsten Einsatzgebiete mit ihren statistischen Unterlagen über die Produktion von verschiedenen Firmen und die Entwicklung der Produktion dargestellt. Das Buch schließt mit einem Überblick über die bisherige und einer Vorausschau über die zukünftige Entwicklung von H. MARK. – Zusammen mit dem ersten Teil wird das vorliegende Werk die bisher umfassendste Darstellung des Gebiets der Olefinpolymeren darstellen. Durch die Bearbeitung der einzelnen Kapitel durch hervorragende Fachleute aus Hochschulen und der Industrie ist eine einwandfreie Darstellung des einschlägigen Stoffes gegeben, so daß das Buch in keiner Kunststoffbibliothek fehlen darf.

H. Hopff

*Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum.* Von G. JANDER und E. BLASIUS. 6., neubearbeitete Auflage. XX + 483 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1964. Gebunden DM 19,80. – Jedes chemische Unterrichtslaboratorium hat neben den angehenden Chemikern noch eine Zahl von Studenten zu betreuen, die Chemie als Nebenfach betreiben. Die Zusammenstellung eines angemessenen Arbeitsprogrammes für die «Nebenfächler» bringt manchen Chemiedozenten in Verlegenheit, weil der praktische und theoretische Unterricht gesamthaft auf die Ausbildung der «Vollchemiker» ausgerichtet ist. Es war deshalb ein verdienstvolles Unternehmen von GERHARD JANDER und seinen Mitarbeitern, unmittelbar nach dem Zweiten Weltkrieg eine *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum* zu verfassen, die im wesentlichen den (damaligen) Bedürfnissen der Geologen, Mineralogen, Physiker und Biologen angepaßt und daneben zum Unterricht von Chemotechnikern und Laboranten geeignet war. Der Erstauflage war denn auch ein voller Erfolg beschieden. Anhand der folgenden Neuauflagen läßt sich das typische Schicksal von Praktikumsanleitungen verfolgen. Zunächst werden offensichtliche Fehler eliminiert, später, bei «Neubearbeitungen», wird der Stoff durch neue Erkenntnisse ergänzt, wobei in der Regel auf das «Altbewährte» nicht verzichtet werden kann. Damit steigt die Seitenzahl von Auflage zu Auflage, und die ursprüngliche Einheit wird zum Flickwerk. – Das Ziel des ersten «quantitativen und präparativen» Teils ist, materiell: einen Überblick über das chemische Verhalten der wichtigsten Elemente zu vermitteln, didaktisch: den Studierenden anzuleiten, «aus dem Experiment die theoretischen Zusammenhänge zu erarbeiten». Dieses Ziel wird kaum erreicht. Dadurch, daß die präparativen und analytischen Experimente streng nach dem Periodensystem ausgerichtet sind, führt der Studierende schon in den ersten Stunden im Laboratorium Reaktionen aus, die er zu diesem Zeitpunkt gar nicht verstehen kann (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnSO}_4$ ). Da helfen auch theoretische Einschaltungen und die zahlreichen Hinweise auf spätere Abschnitte nicht. Daneben fällt auf, daß zahlreiche Vorschriften und Aussagen – vermutlich im Bemühen um Raumersparnis – unpräzise und mangelhaft formuliert sind. Wir zitieren einige Beispiele und fügen, in Klammer, unsern Kommentar bei: S. 121, Reaktion von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{NH}_3$ : «Wie bei anderen Elementen (besser: Metallen) in der Oxydationsstufe + 2 nur Fällung (besser: vollständige Fällung) bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen. Ein Überschuß löst zu  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Man muß

aber unter strengstem Ausschluß von  $\text{O}_2$  arbeiten (wie macht man das?), sonst tritt Oxydation zu  $\text{Fe}^{3+}$  und Fällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ein. (Warum eigentlich?)» – S. 31: «Unter Molalität versteht man dagegen die Konzentration eines Moles Substanz in 1000 g Lösungsmittel.» – Gerechtigkeitshalber muß erwähnt werden, daß der «qualitative» Teil auch viele sorgfältig ausgearbeitete Vorschriften zum qualitativen Nachweis im Halbmikromaßstab enthält. – Der zweite, «quantitative» Teil umfaßt sowohl die klassischen gravimetrischen und volumetrischen Verfahren als auch die modernen elektroanalytischen und optischen Methoden. Die große Zahl von Beispielen vermittelt dem Studierenden einen guten Überblick über die Möglichkeiten der quantitativen chemischen Analyse. Indessen sind auch hier die Vorschriften zu knapp gehalten, ihre erfolgreiche Anwendung erfordert eine beträchtliche Erfahrung. Damit wird just das, was sich der Anfänger aneignen soll, zur notwendigen Voraussetzung. – Wir fragen uns zum Schluß, für welche Gruppe von Studenten dieses, ursprünglich für Nebenfachchemiker geschriebene Buch bestimmt ist. Für den «Nebenfächler» ist es zu umfangreich und für den Vollchemiker, zumindest im ersten Teil, vollständig antiquiert. Wir können deshalb die gegenwärtige Fassung des «Jander-Blasius» nicht empfehlen, besonders weil inzwischen GEROLD SCHWARZENBACH und CARL MAHR gezeigt haben, wie ein anorganisch-analytisches Grundpraktikum heute – 1964 – gestaltet werden kann.

Paul Schindler

*pH-Meßtechnik.* Von K. SCHWABE. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage. X + 312 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1963. Gebunden DM 25,-. – Die vorliegende Monographie gibt nach einer knappen Darstellung der Möglichkeiten und Grenzen einer theoretischen Fixierung des pH-Begriffs und seiner Erfassung als physikalische Kenngröße eine eingehende Beschreibung (etwa 700 Zitate) der momentanen Situation auf dem Gebiet der pH-Meßtechnik, wobei dank ihrer praktischen Bedeutung naturgemäß die elektrometrischen Methoden im Vordergrund stehen. Das Werk ist unter bewußtem Verzicht auf manches theoretische Detail (beispielsweise sind der umfangreichen Literatur zur Deutung der Wirkungsweise von Glaselektroden nicht mehr als sieben Seiten gewidmet) als Hilfsmittel für den Praktiker in Betrieb und Forschung konzipiert und vermag in dieser Form einen breiten Interessentenkreis anzusprechen, so daß es innerhalb von knapp zehn Jahren drei Auflagen erleben konnte und heute zumindest im deutschen Sprachbereich als Standardlektüre für Fragen der Aciditätsmessung anzusehen ist. – Der Verfasser hat textliche Veränderungen gegenüber der vorausgegangenen Ausgabe im wesentlichen auf Erweiterungen unter Berücksichtigung der Literatur der Jahre 1958–1962 beschränkt, die insbesondere den Kapiteln über Glas- und Referenzelektroden beigelegt wurden. Leider hat man es unterlassen, die Auswahl der im meß- und regeltechnischen Teil erwähnten bzw. beschriebenen kommerziellen Geräte zu modernisieren; wenn auch, abgesehen von der Transistorisierung niederohmiger Meßeinrichtungen, in den letzten Jahren kaum prinzipiell neue Schaltungen entwickelt wurden, so würde es der Leser doch begrüßen, wenn die angeführten Apparatebeispiele den neuesten Typen führender Hersteller entsprächen. – Ausstattung und Redaktion des Buches sind als angemessen zu bezeichnen.

E. Schmidt

*Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1.* Von E. CLAR. XXVIII + 488 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg und Academic Press, London/New York 1964. Gebunden DM 70,-. – Nach 12 Jahren ist E. CLARs bekannte Monographie über polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in neuer Auflage erschienen. Von den beiden früheren Auflagen unterscheidet sich die vorliegende dadurch, daß sie in englischer Sprache und zudem in zwei Bänden erscheint. Diese Volumenvergrößerung spiegelt das Anwachsen des Stoffes auf diesem technisch und theoretisch bedeutenden Gebiet wider. In Band I werden in einem ersten Teil auf 198 Seiten allgemeine Probleme der polyzyklischen Aromaten behandelt. Dazu gehören Nomenklatur, theoretische Aspekte des aromatischen Charakters, Beziehungen zwischen Konstitution und Elektronenspektren, elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie Bindungslängen, ferner ein Kapitel über allgemeine Darstellungsmethoden für aromatische Kohlenwasserstoffe. Ein Beitrag von R. SCHOENTAL über die Carcinogenese mehrkerniger aromatischer Systeme und einiger anderer krebs-

erregender Verbindungen ergänzt den allgemeinen Teil. Der zweite Teil beginnt mit der Systematik der Verbindungen, die in Band II fortgesetzt werden soll. Im ersten Band sind die kata-annellierten Kohlenwasserstoffe behandelt. Dabei wird jeweils der Grundkörper in seinen Eigenschaften und Reaktionen eingehend dargestellt und in Tabellenform auf verschiedene Substitutionsprodukte verwiesen. Außerordentlich wertvoll sind die abgebildeten Spektren der Grundkörper. Die Nomenklatur der Systeme folgt nicht den IUPAC-Regeln, sondern der für die betreffende Verbindung in der Literatur am meisten verwendeten. Das hat den Vorteil, daß ein Vergleich mit den Originalarbeiten einfacher ist, den Nachteil, daß eine saubere Systematik fehlt und daß eine Orientierung in den Standard-Referatenwerken erschwert ist. Es ist schade, daß nicht, analog wie beim Kapitel über die Carcinogenese, auch über die Theorie des aromatischen Charakters und ihre Bedeutung für polyzyklische Aromaten ein Spezialist referiert, was der Klarheit des Textes sicher nicht abträglich wäre. Während ein Autorenregister vorhanden ist, fehlt ein Sachregister. Hoffentlich findet sich ein solches für das ganze Werk in Band II. Der vorliegende Band ist drucktechnisch ausgezeichnet ausgestattet, und jeder, der sich für dieses Gebiet interessiert, wird diese Neuauflage als das Standardwerk über polyzyklische Kohlenwasserstoffe sehr begrüßen.

O. Stamm

*Cours de chimie organique.* Par P. ARNAUD. 327 pages. Gauthier-Villars Editeur, Paris 1964. Broché 25 F. – Cet ouvrage constitue une introduction à la chimie organique destinée en principe aux étudiants français des années propédeutiques (M.P.C., P.C.B., etc.); il correspond ainsi à peu près au programme du Cours général donné en Suisse aux étudiants de première année. L'auteur, qui est professeur à l'Université de Grenoble, a le grand mérite d'avoir introduit dès le début les conceptions «électroniques» modernes, mais succinctement, et seulement dans la mesure où elles facilitent la compréhension des faits expérimentaux. Le manuel comporte deux parties, l'une dite Chimie organique générale, l'autre intitulée Chimie organique descriptive. La première partie (6 chapitres, 70 pages) présente avec beaucoup de clarté les principales notions théoriques fondamentales: structure des molécules organiques, éléments de stéréochimie, isomérisation et effets électroniques, types de réactions et de mécanismes, analyse et détermination des structures. La seconde partie, également très claire et bien présentée, comprend 13 chapitres (180 pages) où sont étudiées les principales fonctions, puis 2 brefs chapitres sur la série hétérocyclique et la chimie organique appliquée; enfin, dans un dernier chapitre, l'auteur reprend d'une manière plus précise et plus complète l'étude des principaux types de mécanismes ainsi que des diverses méthodes mises en œuvre pour leur détermination. Une série d'exercices judicieusement choisis termine chaque chapitre; le livre comprend également un certain nombre de tableaux récapitulatifs très utiles où sont regroupées les méthodes de préparation et les propriétés des diverses fonctions. – Le Professeur ARNAUD peut être félicité pour avoir ainsi comblé une importante lacune dans la littérature chimique de langue française en procurant aux débutants un excellent manuel, original et parfaitement adapté à leur niveau.

R. Jaunin

*Infrared Spectroscopy of High Polymers.* Von R. ZBINDEN. XII + 264 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 9.50. – Bei der großen Bedeutung der Infrarotspektroskopie für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen hat diese Methode auch für das Gebiet der makromolekularen Verbindungen steigende Bedeutung erlangt. In dem vorliegenden Werk von ZBINDEN wird die vorhandene Literatur in fünf Kapiteln ausführlich behandelt. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Charakteristik von Polymerspektren wird die Struktur der Polymeren, der Unterschied zwischen Niedrig- und Hochpolymeren, die molekulare Orientierung, die Kristallinität und die analytische Anwendung besprochen. Ein weiteres Kapitel stellt die Grundzüge der Gruppentheorie mathematisch dar und beschreibt die Raumgruppen mit den verschiedenen Arten der Schwingungen. Als Beispiele werden die Äthylen- und Propylenspektren beschrieben. Weitere Kapitel behandeln die numerischen Berechnungen der Schwingungen in Kettenmolekülen, die Schwingungszustände in Kettenmolekülen und die Bestimmung der Orientierung. Hier werden als Beispiele das lineare Polyäthylen und das isotaktische Polystyrol näher beleuchtet. – In einem Anhang findet sich für die einzelnen Monomere ein ausführliches Literaturregister, das dem Benutzer des Buches die Auffindung der Originalliteratur sehr erleichtert. – Das Werk behandelt die IR-Spektroskopie von Hochpolymeren mehr vom theoretischen als vom praktischen Standpunkt aus, gibt jedoch dem Praktiker insbesondere in

bezug auf die analytische Anwendung der IR-Spektroskopie wertvolle Hinweise über die Endgruppen, den Grad der Unge sättigtheit und die Stereoisomerie. Das Werk wendet sich in erster Linie an den Wissenschaftler, dem es sehr empfohlen werden kann. H. Hopff

*Selected Experiments in Organic Chemistry.* Von G.K. HELMKAMP und H.W. JOHNSON jr. 151 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1964. Broschiert 22s. – Das Buch richtet sich an den Anfänger im organischen Praktikum, der aber bereits die wesentlichen Grundlagen der theoretischen organischen Chemie gehört haben sollte. – An Hand von selbst auszuführenden Versuchen lernt der Student zunächst die Grundoperationen im organischen Labor (Kristallisieren, Destillieren, Verteilung zwischen zwei Phasen) und die Bestimmung physikalischer Konstanten. Über zum Teil mehrstufige Synthesen werden sodann etwa fünfzig einfache organische Verbindungen hergestellt. Jeder Vorschrift geht eine theoretische Betrachtung voraus, wobei die geläufigen Reaktionen, wie Substitution, Addition, Elimination, Kondensation, Umlagerung und das Auftreten freier Radikale, behandelt werden. Andere Versuche erlauben die Diskussion chemischer Gleichgewichte und demonstrieren einfache Verfahren zur Erfassung kinetischer Konstanten. Stereochemie, Heterozyklen und die Isolierung von Naturstoffen werden mit wenigen typischen Versuchen gestreift. Der Praktikant hat die Reaktionen zum Nachweis der wichtigsten funktionellen Gruppen durchzuführen und erlernt einfache Verfahren zur Auftrennung von Reaktionsgemischen. Alle Versuche lassen sich mit den im üblichen Labor zur Verfügung stehenden Geräten ausführen; in mehreren Fällen allerdings sind gaschromatographische Auftrennung und spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsgemische für die Diskussion Voraussetzung. – Der Student erhält einen recht breiten Einblick in die präparative organische Chemie und lernt gleichzeitig, wie Theorie und Praxis sinnvoll verknüpft werden können. Die jedem Versuch angeschlossenen Fragen vermitteln dem Praktikumsleiter wertvolle Anregungen für Seminare und Kolloquien. Das weit über den Rahmen einer Vorschriftensammlung hinausgehende Büchlein wird zweifellos jede Praktikumsbibliothek bereichern. Hans Moll

*Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers IV, 1959–1960.* Ausgearbeitet von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung. Imprimerie de la Cour Victor Buck, Luxembourg 1963. Broschiert. – Die Internationale «Rheinschutzkommission» führt seit Mitte des Jahres 1953 regelmäßig chemisch-physikalische Untersuchungen des Rheinwassers durch. Nun liegt der vierte Band der Veröffentlichungen der Kommission vor, der die Ergebnisse der Jahre 1959 und 1960 enthält. Wie schon die früheren Publikationen gezeigt haben, werden dem Rhein längs seiner Stromstrecke von Jahr zu Jahr größere Mengen an Verunreinigungen zugeführt, so daß z.B. die Gewinnung einwandfreien Trink- und Brauchwassers besonders in Gebieten des Niederrheins immer mehr in Frage gestellt wird. Der Bericht ist mit vielen Tabellen und eindrucksvollen graphischen Darstellungen ausgestattet. Sie sprechen eine deutliche Sprache und rufen nach großzügigen Sanierungsmaßnahmen. Möge die Kommission den Weg finden, im Rhein das Wasser wieder sauberzuhalten. F. Zehender

*Die chemische Bindung.* Drei Vorlesungen für Chemiker. Von H. HARTMANN. Zweite, verbesserte Auflage. VI + 109 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 9,80. – «Verstehen ist schwieriger als rechnen und erst recht schwieriger als einfach zur Kenntnis nehmen», sagt HARTMANN im Vorwort zu seinen «Drei Vorlesungen», in denen er sich nichts Geringeres zum Ziel gesetzt hat, als das Phänomen der chemischen Bindung zu begreifen und ohne den üblichen Formelapparat der Quantenmechanik dem mathematisch ungebildeten Chemiker näher zu bringen. Für den Anfänger freilich, der eben erst mit den experimentellen Fakten der Chemie Bekanntschaft gemacht hat, ist das Büchlein nicht geschrieben. Der Fortgeschrittene aber, der bereits eine Einführung in die theoretische Chemie hinter sich hat, wird diese Vorlesungen mit Genuß und Gewinn lesen können. – In der ersten Vorlesung wird versucht, das Verhalten des Elektrons im Zentralfeld, ausgehend von der klassischen Wellenmechanik, zu verstehen. In der zweiten Vorlesung macht uns der Autor am Beispiel des  $H_2^+$ , immer mit dem anschaulichen Bild schwingender Systeme operierend, mit der chemischen Bindung bekannt, und in der dritten Vorlesung schließlich wendet er die gewonnene Erkenntnis auf verschiedene molekulare Systeme an. Relativ eingehend wird hierin die Hückel-Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme behandelt. – Der Autor bleibt seiner eingangs

zitierten Absicht bis zum Ende treu. Immer wieder führt er uns die fundamentalen Zusammenhänge vor Augen und vermag uns mit der knapp und äußerst klar geschriebenen Abhandlung das Bindungsphänomen in neuem Licht sehen und verstehen lassen. S. Fallab

*Atlas d'équilibres électrochimiques.* Von M. POURBAIX und Mitarbeitern. 644 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1963. Gebunden 140 F. – 1945 veröffentlichte MARCEL POURBAIX seine Dissertation *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*. In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie das (thermodynamisch mögliche) Verhalten eines Elementes gegenüber wässrigen Lösungen mit variablem pH und Redoxpotential anschaulich präsentiert werden kann. Das «Pourbaix-Diagramm» fand in der Fachwelt großen Anklang: Anorganiker und Analytiker, Elektrochemiker, Spezialisten in Korrosionsfragen, aber auch Geologen erkannten seine grundlegende Bedeutung. Das vielseitige Interesse erforderte bald eine englische Übersetzung der französischen Originalarbeit. Der mit der Dissertation eröffnete Weg wurde in den fünfziger Jahren systematisch ausgebaut: unterstützt von Mitarbeitern im CEBELCOR und namhaften Mitgliedern des CITCE veröffentlichte POURBAIX in rascher Folge die Diagramme von über neunzig Elementen. Der vorliegende Atlas enthält das gesamte Material mit ausführlichen Hinweisen auf Anwendungsmöglichkeiten und ist so gewissermaßen die Krönung einer sich über zwanzig Jahre erstreckenden intensiven Arbeit. – Wir haben die Entstehungsgeschichte des Buches etwas ausführlich geschildert, um seine charakteristischen Mängel teilweise verständlich zu machen. Zahlreiche Kapitel waren schon einige Jahre vor Erscheinen der Sammlung abgeschlossen; die entsprechenden Diagramme basieren auf Angaben, die durch die rasche Entwicklung teils überholt, in vielen Fällen widerlegt sind. Fehler dieser Art sind natürlich bei einer begrenzten Zahl von Mitarbeitern nicht zu vermeiden. Was wir indessen nicht verstehen, ist die Art und Weise, in der die zur Konstruktion der Diagramme benutzten chemischen und thermodynamischen Informationen ausgewählt wurden. So stützt sich das Berylliumdiagramm ausschließlich auf LATIMER (1952), CHARLOT (1957) und PASCAL (1958); die 1956 erschienenen Arbeiten von GILBERT und GARETT (Löslichkeit von  $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ ) und KAKIHANA und SILLÉN (Hydrolyse des  $\text{Be}^{2+}$ -Ions) wurden offenbar übersehen. Damit resultiert ein Diagramm, in dem die Existenzgebiete der Berylliumhydroxide vollständig falsch eingezeichnet und die Hydroxokomplexe des Berylliumions unrichtig formuliert sind. Beispiele für solche Unterlassungen ließen sich in großer Zahl aufzählen: von den über fünfzig Arbeiten von SILLÉN und Mitarbeitern über die Hydrolyse der Metallionen wurden deren zwei (dazu noch falsch) zitiert. – Trotzdem! Es scheint ein Vorrecht der Autoren vom Rang eines MARCEL POURBAIX zu sein, daß sie Bücher schreiben können, die zahlreiche, ins Auge springende Fehler aufweisen und dennoch schlechthin großartig sind, denn daß der «Pourbaix-Atlas» dieses Prädikat verdient, wird niemand bestreiten, der sich die Mühe nimmt, Anlage, Konstruktion und Anwendungsmöglichkeiten der Diagramme zu studieren.

Paul Schindler

*Recent Progress in Surface Science*, Vol. 1. Herausgegeben von J. F. DANIELLI, K. G. A. PANKHURST und A. C. RIDDIFORD. XII + 414 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 16.00. – Wohl mehr, als man bei einer unvermittelten Fragestellung vermuten würde, treten auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften beim experimentellen Arbeiten immer wieder Probleme auf, welche mit den Phänomena der Grenz- und Oberflächen in einem Zusammenhang stehen. Sicher wird aus diesem Grunde das Erscheinen der vorliegenden Serienpublikation, von welcher nun der erste Band herausgekommen ist, nicht nur von Spezialisten auf dem Gebiet der Oberflächenerscheinungen begrüßt werden. Wie zahlreich die Gebiete sind, die der im Vol. 1 zur Sprache kommende Stoff berührt, zeigt eine kurze Übersicht des Inhaltes. Eine ausführliche Darstellung findet die Oberflächenviskosität. Allgemeine Methoden und die Anwendung der Oberflächenrheologie sowie die Viskosität verschiedener Typen von monomolekularen Schichten kommen zur Sprache. Das Kapitel Schäume und freie Flüssigkeitsfilme enthält eine Theorie des Schäumens, eine Klassifizierung der Schäume und eine Beschreibung der Technik von Untersuchungen an freien Flüssigkeitsfilmen. Interessant ist der Van-der-Waals-Druck in Lamellen. Übersichtlich und ausführlich ist auch die Darstellung der Phänomene an elektrischen Doppelschichten. Die theoretischen Betrachtungen werden auf Untersuchungen von elektrischen Doppelschichten an Grenzflächen zwischen Luft-Wasser und Kohlenwasserstoff-Wasser, von Doppelschichten erzeugt durch anorganische und oberflächenaktive Ionen und von Doppelschichten an Silberhalogenid-

Lösungsgrenzflächen angewendet. Auch elektrokinetische Phänomene sind diskutiert. Im Kapitel Elektrodenprozesse sind moderne Meßmethoden und die Fortschritte der elektrochemischen kinetischen Theorie unter besonderer Berücksichtigung der elektrolytischen Wasserstoffreaktion beschrieben. Daß auch bei der Korrosion von Metallen die Grenzflächenphänomene eine bedeutende Rolle spielen, kommt in einem diesem Problem gewidmeten Kapitel zum Ausdruck. In Hinsicht auf Grenzflächenerscheinungen sind die oberflächenaktiven Substanzen dargestellt. Sehr interessant ist das Kapitel über die Chemie von Halbleiteroberflächen. Interessanten biologischen Aspekten im Zusammenhang mit Ober- und Grenzflächenerscheinungen sind drei Kapitel gewidmet, in welchen die sogenannte aktivierte Diffusion durch Zellmembranen, die interzellulären Kontakte sowie die äußere Oberfläche der Zelle und die interzelluläre Adhäsion beschrieben werden. Es dürfte interessieren, daß in diesen biologischen Kapiteln die folgenden Themata zur Sprache kommen: Kriterien für die aktivierte Diffusion; Systeme mit aktivierter Diffusion; ihre Eigenschaften; Mechanismus der aktivierten Diffusion; chemische und physikalische Eigenschaften der Zelloberfläche; Morphologie, Feinstruktur und dynamische Aspekte der Zellkontakte; gewebeähnliche Artefakte sowie Gewebekonstruktion und interzellulärer Kontakt. Auch der Bildung und den Eigenschaften biomolekularer Lipidmembranen ist ein Kapitel gewidmet. – Die Darstellung des Stoffes ist in allen Kapiteln, welchen ausführliche Literaturangaben anhängen, durchwegs gut. Wegen der umfassenden Bedeutung der Grenz- und Oberflächenerscheinungen darf diese Serienpublikation einem weiten Kreis von Naturwissenschaftlern empfohlen werden.

M. Thürkaf

*Positronium Chemistry.* Von J. GREEN und J. LEE. XII + 105 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 5.50. – Dies ist ein sehr stimulierendes Buch. Es behandelt in knapper und präziser Form die Ergebnisse im neuen Forschungsgebiet des Positrons ( $e^+$ ) und des Positroniums ( $e^+e^-$ ), zusammen mit den vielfältigen Aspekten aus Physik und Chemie. Es betont im Speziellen die Eigenart des Positroniums, ein sehr einfaches «Atom» zu sein (das im periodischen System die gleiche Stelle wie Wasserstoff einnimmt), auch im Triplett-Zustand vorzukommen und ein elementares freies Radikal darzustellen. Da die Lebenszeit des Positroniums verhältnismäßig lange ist (im Bereich von nano-Sekunden), kann eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen untersucht werden. Das Buch hat deshalb neben Kapiteln über experimentelle Methoden und theoretische Chemie des Positroniums wesentliche Abschnitte über die Positroniumchemie in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern. Es werden interessante Vergleiche mit strahlungschemischen Prozessen angeführt. – Die Literatur ist bis 1964 berücksichtigt. Vom Zitieren der Originalliteratur wird reichlich Gebrauch gemacht, was allerdings bei so knapp geschriebenen Texten eine unbedingte Notwendigkeit darstellt. Das Buch vermittelt eine Menge guter Ideen und dürfte für längere Zeit wegweisend sein.

Rolf E. Bühler

*Die Zusammensetzung der Lebensmittel.* Nährwerttabellen. Lieferung II. Von S. W. SOUČI, W. FACHMANN und H. KRAUT. 200 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Mit Ringbuchdecke DM 40,-. – Das längst fällig gewordene und grundlegende neue Werk über die Zusammensetzung der Lebensmittel wurde in *Chimia* 17 (1963) 286 anlässlich des Erscheinens der ersten von vorläufig drei vorgesehenen Lieferungen eingehend in seiner großen Bedeutung gewürdigt. Heute ist nun von dem in Ringbuchform angelegten Werk bereits die zweite Lieferung erschienen, welche diese Sammlung um die Zusammensetzung wichtiger Lebensmittel in wesentlicher Weise ergänzt. Zwar sind die noch vorhandenen, aber an sich durchaus verständlichen Lücken in den Angaben der 30 bis 40 vorgesehenen Komponenten im praktischen Gebrauch gelegentlich recht fühlbar. Dafür schätzt man um so mehr die Gesicherheit der angegebenen Werte und deren Schwankungsbreiten. Damit indessen diese Werte stets auf das gemeinte Lebensmittel bezogen werden können, scheint es uns, daß die Bezeichnung und Definition vor allem der verarbeiteten Lebensmittel mindestens die Genauigkeit erfordere, wie sie für die Zahlenwerte aufgewendet wird. So fehlt unseres Erachtens bei den Eierteigwaren die Angabe des Eigehaltes, welcher je nach Herkunft 1 bis 5 Eier pro kg Grieß betragen kann. Ebenso müßten die Mehlsortenbezeichnungen durch eine entsprechende Definition ergänzt werden, desgleichen die Brotsorten, deren Ausgangsprodukte und Herstellungsverfahren nicht ohne weiteres bekannt sind, wie z. B. das Kommißbrot, das Schlüterbrot u. a. Beim Blütenhonig wäre sodann von Interesse, ob die produktionsmäßig bedeutenden außer-europäischen Honige ebenfalls berücksichtigt worden sind. Da das

Erdnußmus ein industrielles Produkt darstellt, dessen Zusammensetzung infolge von Zusätzen nicht mehr ohne weiteres mit derjenigen der Erdnüsse selbst übereinstimmt, wäre auch hier eine genaue Angabe des untersuchten Produktes zu begrüßen. Diese noch fehlenden Angaben sind nicht nur für den Diätetiker, sondern auch für den Lebensmittelchemiker bedeutsam, welcher die angegebenen Zahlenwerte jeweils als gesicherte Beurteilungs- und Vergleichsbasis benutzen möchte. Die im Vorwort betonte Bedeutung des Werkes für die Praxis der Nahrungsmittelzubereitung und der Diätetik legt den Gedanken nahe, bei Abschluß des Werkes eine Zusammenstellung vorzusehen, welche die Lebensmittel in Abhängigkeit ihrer Bestandteile einreihet. Damit würde z. B. den Diätikern das Auffinden derjenigen Lebensmittel ohne weiteres ermöglicht, die sich durch einen besonders hohen Gehalt an einer gewünschten Komponente auszeichnen. Ebenso würde auf diese Weise die Aufwertung einzelner Lebensmittel durch die Kombination mit solchen erleichtert, die eine ernährungsphysiologisch ergänzende Zusammensetzung aufweisen. In der jetzigen Form dürfte das Werk in dieser Hinsicht der systematischen Auswertung etwas Mühe bereiten. *E. Baumgartner*

*Advances in Food Research*, Vol. 12. Von C. O. CHICHESTER, E. M. MRAK und C. P. STUART. X + 433 Seiten. Academic Press, New York/London 1963. Gebunden \$ 14,00. – Binnen Jahresfrist ist ein neuer – der 12. – Band dieser interessanten Übersichtsberichte aus dem gesamten Gebiet der Lebensmittelchemie erschienen. Im ersten der insgesamt sieben Beiträge befaßt sich T. M. REYNOLDS eingehend mit einer Basisreaktion des sehr komplexen Vorgangs der nichtenzymatischen Bräunung, zu welcher auch die Maillard-Reaktion gehört. Er beschreibt die mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten zwischen Aldehyden und primären Aminen und weist am Schluß auf viele konkrete Fragen hin, die noch der Beantwortung harren. Über osmophile Hefen, die eine nützliche Anwendung bei der Herstellung der schmackhaften Sojasaucen finden, jedoch andererseits zu unerwünschter Verderbnis von Lebensmitteln führen können (Honig, Fruchtsaftkonzentrate u. a.), berichtet HIROSHI ONISHI. Deren physiologische Adaptationsfähigkeit und die Stoffwechselprodukte (u. a. Polyalkohole) werden eingehend beschrieben. – Die vielfältigen Probleme der Lebensmittelkonservierung und Reifungskontrolle von Früchten über weite Transportwege mittels Kühlung und Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre werden in zwei Arbeiten von W. HUGH SMITH bzw. K. C. HALES mit vielen Einzeldaten dargelegt. – Über Physiologie, Chemie und Technologie der Passionsfrucht, deren Anbau in großem Maßstab erst seit etwa zehn Jahren erfolgt, berichtet mit erstaunlicher Ausführlichkeit J. S. PRUTHI. Diese Frucht gewinnt dank ihrem besonders ansprechenden und neuartigen Aroma eine stets zunehmende Bedeutung als Ausgangsprodukt für die Getränkeindustrie. – Viele wertvolle Angaben findet der Lebensmittelchemiker über die Eigenschaften von synthetischen hochmolekularen Stoffen in bezug auf ihre Eignung und Anwendung als Zusatzstoffe zu Lebensmitteln und Pharmazeutika (MARTIN GLICKSMAN). – Ein letztes Kapitel befaßt sich mit einer neuen Art der Verarbeitung von Fischfleisch zu «Würsten» und «Schinken», wie sie in Japan in letzter Zeit großen Aufschwung erlebt. Es wird nicht verschwiegen,

daß die Haltbarkeit dieser Produkte nicht ohne Konservierungsmittel erreicht werden kann, wobei einige neuartige Konservierungsmittel erwähnt werden (EICHI TANIKAWA). – Die zahlreichen Angaben in diesem periodisch erscheinenden Werk erhalten ihren Wert nicht zuletzt dadurch, daß sie vielfach Quellen entstammen, die nicht ohne weiteres zugänglich sind. Die Quellen sind zudem reichlich belegt. Für nichtamerikanische Leser sind gelegentliche Temperaturangaben in Fahrenheitgraden immer etwas mühsam zu übersetzen. Bei der internationalen Bedeutung der Buchreihe wäre die konsequente Verwendung der Celsius (Centigrade)-Skala wie überhaupt des metrischen Systems wünschenswert. *E. Baumgartner*

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Zonenschmelzen*. Von H. SCHILDKNECHT. XII + 226 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1964. Gebunden DM 26,-.
- Synthetische Fasern*. Herstellung und Verarbeitung. Von F. FOURNÉ. XXII + 956 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964. Gebunden DM 185,-.
- Recent Progress in Surface Science*, Vol. 2. Von J. F. DANIELLI, K. G. A. PANKHURST und A. C. RIDDIFORD. XIV + 541 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 18,00.
- Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives*, Vol. IV. Von G. ZWIG. XIV + 269 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 12,00.
- Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. Von W. HUBER. XII + 280 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964. Gebunden DM 35,-.
- Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et biomatologique*. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MAILLANGEAU. 11<sup>e</sup> série. 240 pages. Masson, Paris 1964. Broché 60 F.
- Acides, bases et chimie de la liaison covalente*. Par C. A. VANDERWERF. 120 pages. Masson, Paris 1964. Broché 20 F.
- Einführung in die Physik der Atome*. Von K. H. HELLWEGE. 2., erweiterte Auflage. Heidelberger Taschenbücher. VIII + 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964. Steif geheftet DM 8,80.
- Bituminous Materials: Asphalt, Pars and Pitches*, Vol. 1. Von A. J. HOIBERG. XIV + 432 Seiten. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, London/New York/Sydney 1964. Gebunden 132 s.
- Comparative Biochemistry*. A Comprehensive Treatise. Vol. VII. Supplementary Volume. Von M. FLORKIN und H. S. MASON. XX + 476 Seiten. Academic Press, New York/London 1964. Gebunden \$ 15,00.
- Purines, Pyrimidines and Nucleotides and their Chemistry of Nucleic Acids*. Von T. L. V. ULBRICHT. VIII + 79 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/Paris/Frankfurt 1964. Broschiert 12 s 6d.
- Vie de Berthelot*. Von L. VELLUZ. 249 Seiten. Verlag Plon, Paris 1964. Broschiert.

#### Mitteilungen aus Industrie und Handel

##### Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanonblau F 4 G Mikropulver granuliert für Färbung bzw. Mikrodispers Granulat*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine grünstichige, nach Verfahren C II färbbare, gut egalisierende Blaumarke. Das Produkt ist chloritecht, vorzüglich lichtecht und für den Buntbleichartikel geeignet. Cibanonblau F 4 G dient als Selbstfarbstoff und besonders als Kombinationskomponente für C II-Mischungen, ferner als Nuancierungsprodukt für blaustichige Graunuanen. Für die Continuefärberei empfehlen wir die mikrodisperse Granulat-Handelsform.

Der Farbstoff weist außerdem eine günstige Infrarotremission auf, ist weiß ätzbar und für Kunstharzausrüstungen, Gummierungszwecke und PVC-Beschichtungen geeignet. Tote Baumwolle wird gut gedeckt, Mischgewebe aus 50/50 Baumwolle/Viscose lassen sich sehr gut Ton-in-Ton einfärben.

Cibanonblau F 4 G ist für Wasch-, Innendekorations- und Allwetterartikel geeignet.

® *Cibacrondunkelbraun B-D*, ein Originalprodukt der CIBA, ist eine einheitliche Braunmarke für den Druck von Cellulosefasern, Wolle, Halbwolle und Naturseide. Der neue Farbstoff ist eine ideale Ausgangskomponente für die verschiedensten Dunkelbraunnuancen. Der Farbstoff hat sehr gute applikatorische Eigenschaften: er ergibt sehr beständige Druckpasten, ist sehr farbkraftig, baut sehr gut auf, und die nichtfixierten Farbstoffanteile sind sehr leicht auswaschbar. Die Drucke zeichnen sich aus durch gute Echtheiten und sind für Kunstharzappreturen, PVC-Beschichtungen und Gummierungszwecke geeignet.

*Egalisierungsmittel PAW* ist ein hochwirksames Produkt beim Färben von Polyamidfasern – Kräuselmateriale, Webtrikot – mit ausgewählten Säure- und ® Cibalabrillant-Farbstoffen, wobei es das materialbedingte Streifigfärben bestmöglich verhindert. Das neue Mittel kann auch erfolgreich zusammen mit ® Univadin W angewendet werden.

® Registrierte Marke.

96 C 103